PNC TJ1602 96-002

地下水化学に対する放射線影響に関する研究 (II)

（動力炉・核燃料開発事業団　研究委託内容報告書）

1996 年 2 月

東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

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。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 (II)

（動力炉・核燃料開発事業団　研究委託内容報告書）

1996 年 2 月

東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

PNC TJ1602 96-002
1996年 2月

地下水化学に対する放射線影響に関する研究 (II)

勝村庸介*

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。塩素イオンは地下水の溶存イオンの重要な成分の一つと考えられるため、水溶液中の塩素オキソ酸の放射線反応の検討を行った。水の分解で生ずる化学種とこれらイオンとの素反応の速度定数をパルスラジオリシス、レーザーフォトリシス法で決定した。酸化・還元反応の結果生成する各種イオンの収量を分光測定やイオンクロマトグラフィー法を分析手法として用い、水溶液中の塩素イオン、塩素オキソ酸の放射線誘起反応を追跡した。計算による実験結果の再現性を検討することから、水溶液中の塩素イオン、塩素オキソ酸の放射線誘起酸化還元反応の現状と課題を整理した。

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。
*: 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

PNC TJ1602 96-002
February, 1996

Study on Radiation Induced Reactions in Groundwater (II) *

Yosuke Katsumura**

Abstract

Since a chloride ion is assumed to be one of the predominant solutes dissolved in groundwater, a study of the radiolysis of chloride ion and oxychlorides in aqueous solutions has been carried out in order to obtain the reliable and predictable data for the understanding the radiation induced reactions taking place in groundwater, relevant to the geological radioactive waste repository. The rate constants of the reactions between water decomposition products and different oxychlorides were determined by means of pulse radiolysis and laser photolysis methods. By using the techniques of photometry and ion-chromatography, the products formed by irradiation were analyzed and the overall reactions were summarized. After the comparison between the simulation and the experimental results, the redox reactions of the oxychloride compounds in aqueous solution were summarized and future work to be done has been pointed out.

---

*: 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, The graduate school 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

ページ

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　塩素オキソ酸の放射線効果実験の重要性　…3
　2.1　はじめに　…3
　　2.1.1 放射線照射実験の必要性　…3
　2.2　水溶液中の塩素オキソ酸とその反応　…4
　2.3　地下水化学における塩素オキソ酸の放射線酸化還元反応の重要性　…5

第３章　パルスラジオリシス及びレーザーフォトリシス法による塩素オキソ酸のレドックス反応の速度定数の測定　…10
　3.1　はじめに　…10
　3.2　実験　…11
　　3.2.1　パルスラジオリシス測定　…11
　　3.2.2　レーザーフォトリシス測定　…11
　　3.2.3　測定データの処理　…11
　　3.2.4　速度定数の評価 - 減衰法と競合法　…13
　3.3　結果と議論　…14
　　3.3.1　パルスラジオリシス実験　…14
　　3.3.1.1　水和電子との反応　…14
　　3.3.1.2　OH ラジカルとの反応　…15
　　3.3.1.3　NO_3, SO_4^- ラジカルとの反応　…17
　　3.3.2　レーザーフォトリシス測定　…17
　　3.3.2.1　硝酸、硫酸ラジカルの生成　…17
　　3.3.2.2　NO_3, SO_4^- ラジカルとの反応　…18
　　3.3.2.3　その他　…19
　3.4　まとめ　…19

第４章　Co - 60 γ線照射による塩素オキソ酸水溶液の放射線反応　…29
　4.1　はじめに　…29

4.2 実験 … 29
4.2.1 各種塩素オキソ酸の吸収スペクトル … 29
4.2.2 吸収測定による各成分の濃度評価 … 29
4.2.3 イオンクロマトグラフィー検量線の作成 … 30
4.2.4 低濃度 ClO^- 濃度の測定（KI 法） … 40
4.2.5 ClO_2 (chlorine dioxide) の合成と試料の調整 … 32
4.2.6 Co-60 γ 線照射 … 33
4.3 実験結果 … 33
4.3.1 非照射実験 … 33
4.3.1.1 $HClO + ClO_2^-$ の反応 … 34
4.3.1.2 アルカリ性での ClO_2 の分解反応 … 35
4.3.1.3 H_2O_2 と ClO_2^-, ClO^- の反応 … 36
4.3.2 Co-60 γ 線照射実験 … 36
4.3.2.1 Cl^- 系照射 … 36
4.3.2.2 ClO_2^- 水溶液照射実験 … 37
4.3.2.3 ClO_2 水溶液照射実験 … 39

第5章 純水系の放射線反応のシミュレーション … 61
5.1 はじめに … 61
5.2 計算値と実験値の比較 … 61
5.2.1 計算値と実験値の比較 (1) … 61
5.2.2 計算値と実験値の比較 (2) … 62
5.2.1 計算値と実験値の比較 (3) … 63
5.3 まとめ … 63

第6章 ClO_2 水溶液の放射線反応のシミュレーション … 69
6.1 はじめに … 69
6.2 反応リストの検討 … 69
6.3 想定反応と計算機シミュレーション … 70
6.4 計算機シミュレーションと実験値の比較 … 72
6.5 まとめ … 72

第7章 ClO_2^- 水溶液の放射線反応のシミュレーション … 88
7.1 はじめに … 88
7.2 反応リストの検討 … 88

7.3　計算機シミュレーションと実験値の比較 … 89
7.4　まとめ … 89

第8章　ClO^- 及び Cl^- 水溶液の放射線反応のシミュレーション … 96
8.1　はじめに … 96
8.2　反応リストの検討 … 96
8.3　計算機シミュレーションと実験値の比較 … 97
8.4　まとめ … 97

第9章　まとめと今後の研究の提案 … 105
9.1　本年度研究のまとめ … 105
9.1.1 本研究で設定した目的 … 105
9.1.2 本研究で得られた成果 … 106
9.1.3 本研究で残された課題 … 106
9.2　今後の研究の課題 … 106

参考文献 … 107

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、必然的に放射線の照射効果が現われると想定され、安全性が確保されていることを保証するには放射線効果の評価を十分に実施する必要がある。特に、放射性核種の移行は地下水を介して進むと想定されているため、固化体と地下水との相互作用の評価とそれに与える放射線の効果についての検討が進められてきている。この観点から、1980 年代からの放射線の地下水環境にかかわる問題を論じた文献を調査した [1-48]。これらの報告で議論している課題は以下のように分類できるようである。

I ガラス固化体自体の効果 [34, 48]

α -radiolysis (self-radiolysis)、構造変化、非晶化、displacement、溶出量

II ガラス固化体、使用済燃料、オーバーパック - 地下水相互作用下での放射線効果

マクロ的、工学的

① H_2、H_2O_2 生成、ガス圧力 [3, 6, 9, 12, 15, 29, 32]

② UO_2 溶出 [5, 25, 43, 44]

③ 溶出量、pH、Eh 変化、Fe^{2+} 効果 [4, 17, 18]

④ 新材料、腐食防止策 [45]

ミクロ的

⑤ N_2- O_2 - H_2O 系の硝酸生成 [1]

⑥ 炭酸の放射線効果とギ酸、シュウ酸の形成 [7, 13]

⑦ 食塩水への放射線の効果 [10, 11]

⑧ CH_4 溶存、ガス効果 - 高分子形成 [14, 27]

III 基礎実験とデータベース

① 種々ガラス材料のパルスラジオリシス [24]

② 粘土溶離液の放射線化学 [38]

③ 計算機モデリング [16, 20, 28, 33, 37, 39, 47]

国によって、廃棄物の対象がガラス固化体であったり、使用済燃料そのものであったりするため、課題とする対象が異なる点もある。さらに、処分候補地特有の問題、地下水の溶解メタン (CH_4) 濃度が高いとか、食塩濃度が高いといった点を検討対象として取り上げていることも判る。

これらの報告から判ることを述べると、I の固化体や緩衝材そのものの放射線効果は、

想定している条件下では有意な影響を与えないだろうとの共通の認識が得られているようである。IIの固化体と地下水の相互作用に関しては、マクロ的には実際の固化体候補材料と模擬地下水を用いて、放射線存在下での溶出実験も行われてきている。工学的見地からの実験と解析が中心で、多くの場合において顕著な放射線効果は見い出されていない場合が多い。ミクロ的には放射線照射により固化体成分の地下水へ溶出を加速する現象、たとえば硝酸生成、炭酸の影響など、検討すべき項目が摘出されている。

さらに、IIIの基礎実験とデータベースという観点では、放射線反応のモデル化、放射線反応用シュミレーションコードの整備が最も重要な点であるが、報告されているモデルを詳細に検討して見ると、データとして古いものを使用しているなど問題は多い。一方で、十分な研究がされていないことから、対象とする反応を無視したり、近似したり、想像により仮定せざるを得ない場合もある。この点は、モデル作成において回避できない側面であり、精度高く予測するにはもっと深い理解、それに伴う基礎実験が必要という方向と、工学的な観点から実質的な評価が実行できれば十分という考えの、二つの方向の異なるベクトルが存在することである。放射線効果のシナリオを検討する上ではこの二つのベクトルを合理的に融合する考え方が提案されて行く必要があろう。

本報告では、地下水中の Cl^- イオンに関連する種々の塩素オキソ酸に関連する実験をパルス照射、レーザーパルス照射による時間分解測定による反応素過程の速度定数評価、γ 線照射による反応生成物の収量変化の追跡、さらにこれらのシミュレーションを行った結果を述べる。

第２章　塩素オキソ酸の放射線効果実験の重要性

2.1はじめに

昨年度の研究では、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、反応を調べる際に用いる溶質は、研究者により選択されるため、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る。又、実験を行っても反応が起こら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はいないことを考慮すべきである。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 $M^{-1}s^{-1}$ 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、このような反応は必ずしも把握できていない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。

2.1.1放射線照射実験の必要性

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シュミレーションによる評価と比較して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過程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、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である。これらの報告では、古いものは

1950年代から報告があるが、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（昨年度報告書、第8章）。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、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られる。

2.2 水溶液中の塩素オキソ酸とその反応 [1 - 160]

水溶液中の塩素イオン、及び各種塩素オキソ酸は多くの種類が知られ、酸化状態に従って、これらを分類すると図2-1のようになる。通常単離することが可能な化学種としてはCl^-、$HClO$、ClO^-、$HClO_2$、ClO_2^-、ClO_2、$(HClO_3)$、ClO_3^-、$(HClO_4)$、ClO_4^-である。ここで、$HClO_3$と$HClO_4$は非常に強い酸であるため、地下水環境での挙動を考える場合にはイオンの形態のものを対象とするだけで十分で、分子形については考慮の必要はない。さらに、このうちClO_2はこれ自体がラジカルである。

さて、塩素オキソ酸は近年多くの化学者の興味を集めている対象である。その理由の1つは大気化学、特に、ハロカーボンの光分解によるオゾン破壊の問題で、ClO_x（クロックス）と総称される塩素オキソ酸化合物が重要な役割を果たしているからである。従来の気相中のClO_xの化学挙動の議論から、最近では雲中、雨滴中の挙動も注目され、水溶液中の塩素オキソ酸の反応研究も急速に進められている。もう1つの理由は、殺菌や漂白に塩素オキソ酸が用いられているからである。さらに、放射線を用いた水溶液中の塩素化合物、例えば、トリクロロエタンや農薬の分解、除去についても実用化が期待されているからである。

各種、塩素オキソ酸の吸収スペクトルと酸化還元電位についてまとめたものが表2-1である。各種イオン及びラジカルのいずれも大部分の酸化還元電位は決定されているといえよう。表2-2は、水の放射線分解で生じるe^-_{ag}、H、OH、O^-、HO_2、O_2^-と塩素オキソ酸の反応速度定数を表にまとめたものである。ClO_3^-、ClO_4^-は反応性が低いことがわかる。さらに、いくつかの化学種については、未だ反応速度が決定されていなかったり、報告により、1桁も数値が異なる場合もあって十分ではないと思われる。表2-2では反応によって生ずる生成物については明確でないので、反応の方向については図2-1も参照されたい。これから分かるように、反応によっては生成物が明確に同定されてなく、不明の点もある。

2.3 地下水化学における塩素オキソ酸の放射線酸化還元反応研究の重要性

先に述べたような背景を踏まえ、本年度の研究対象として水溶液中の塩素オキソ酸の放射線誘起酸化還元反応を実験と計算で進めることとした。この理由は、塩素イオンは地下水含有成分の１つであること。特に、地下水には pH、Cl^- の有無により、下の表に示すような四つのタイプに分類できる（前年度報告書、第九章）。このうち、海水型地下水は主要溶解成分が NaCl であるとともに 50-60 mM もの高濃度である。このうちナトリウムイオンは安定で放射線化学的に不活性であるが、塩素イオンは酸化されると塩素オキソ酸に変換されることが予想され、その放射線反応は重要となる。又、日本では想定されてないが、高レベル放射性廃棄物処分のシナリオの１つである岩塩層への処分を考えた場合、高濃度塩化ナトリウム水溶液の放射線効果の評価は重要であり、実験的な先行研究があること。各種酸化状態が存在しており、放射線反応により相互の変換が生ずると考えられ、興味深い対象である。水溶液中の反応の検討が比較的進められており、選択して実験研究を進め、整理する対象として適当と考えられる。この研究で得られる成果が直ちに地下水化学のみならず、大気化学や水処理分野へ反映することも可能であると考えたからである。

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
CO_2 /M^{-1}	3.27×10^{-2}	2.47×10^{-5}	1.16×10^{-2}	2.81×10^{-4}
H_2CO_3 /M^{-1}	3.26×10^{-2}	2.47×10^{-5}	1.14×10^{-2}	2.74×10^{-4}
HCO_3^- /M^{-1}	8.86×10^{-3}	6.61×10^{-3}	1.50×10^{-2}	1.73×10^{-2}
CO_3^{2-} /M^{-1}	3.12×10^{-7}	2.23×10^{-4}	3.75×10^{-6}	2.07×10^{-4}
Cl^- /M^{-1}	-	-	5.75×10^{-1}	5.76×10^{-1}
Br^- /M^{-1}	-	-	8.75×10^{-4}	8.77×10^{-4}

次に、実験の目標を次のように設定した。

第１に一部は従来の研究と重複するが、個々の反応の素過程の反応速度定数を決定し、従来の評価、報告が妥当であるか判定するとともに、未報告の反応については、本研究で明確にすること。

第２は、個々の素過程の積み上げでもたらされる全体の反応の流れを定性的に、かつ定量的に精度よく実験的に把握する。

第３は、第２で得られた結果を現在我々のもっている知識で、どの程度再現することが可能かを判断することである。

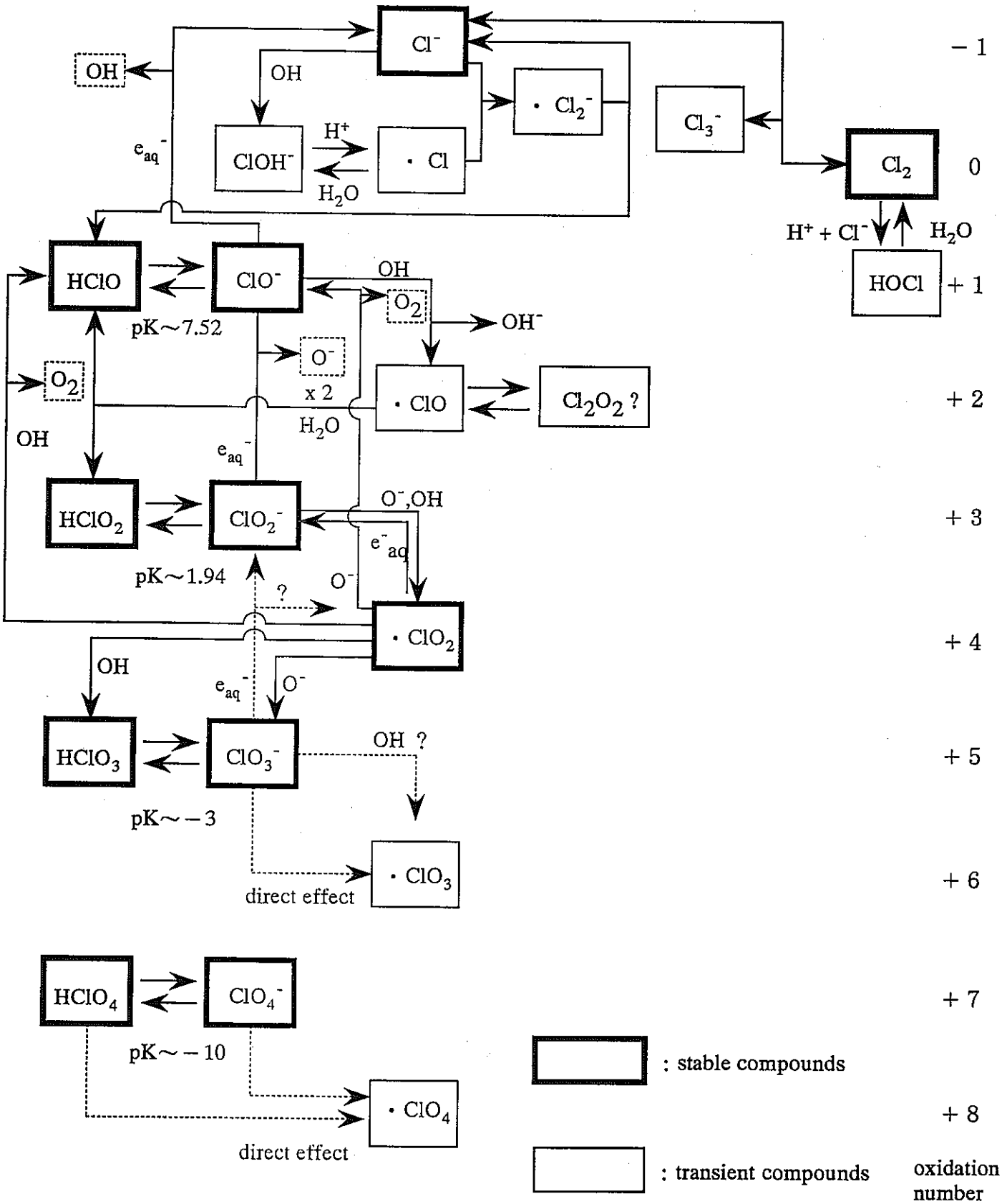
第４は、現在の我々のもつ知識が十分か、否か、不十分とすればどのような項目を今後整備してゆくべきかを抽出すること。

この目標を達成するため次のような研究手段を採用することとした。個々の反応素過程を決定するため、パルスラジオリシス法、レーザーフォトリシス法を用いて、水の分解生成物と各種塩素オキソ酸の反応速度定数を測定する。

一方、Co-60 γ線照射反応を光吸収、イオンクロマトグラフィーを用いて、放射線量と生成物濃度の関係を実験的に決定する。さらに、これらを最近のデータセットを用いた計算機シュミレーションとの比較検討で検討してゆく。

以上に述べた目標と研究手法によって得られた成果を以下の章に報告する。

図 2-1　塩素オキソ酸の酸化還元図



Thermodynamic and spectroscopic charscteristics of oxychlorine compounds in aqueous solution

	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	Redox Potential *
Cl	-	-	$E^0(Cl/Cl^-)=2.41$
Cl_2^-	340	8800	$E^0(Cl_2^-/2Cl^-)=2.3$
ClO^-	292	420	$E^0(HClO/Cl^-, OH)=-0.4$
ClO	280	890	$E^0(ClO/OCl^-)= 1.41$
ClO_2^-	260	150	$E^0(ClO_2/ClO_2^-)=0.934$
ClO_2	360	1200	$E^0(ClO_2,H^+/HClO_2)=1.277$
ClO_3^-	>215	-	$E^0(ClO_3^-,2H^+/ClO_2,H_2O)=1.15$
ClO_3	330	4700	$E^0(ClO_3/ClO_3^-)=1.66\text{-}2.41, 2.1$
ClO_4^-	<185	-	
ClO_4, $HClO_4^+$?**	450?	12500?	
Cl_2	333	65	$E^0(Cl_2/Cl_2^-)=0.600$

* P. Wardman; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1637-1755 (1989)
** M. Domae *et al.*; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* in press

表 2-1　塩素オキソ酸の吸収スペクトルと酸化還元電位

List of reaction rates for oxychlorine compounds in aqueous solution

	e^-_{aq}	H	OH	O^-	HO_2	O_2^-
Cl^-	$<1x10^6$	$<1x10^5$	$4.3x10^9$	-	-	<140
Cl_2	-	-	-	-	$1x10^9$ $H^+ + Cl_2^- + O_2$	-
HOCl	-	-	-	-	-	-
ClO^-	$7.2x10^9$	-	$8.8x10^9$ $OH + ClO$	$2.3x10^8$ $OH^- + ClO$	-	$7.5x10^6$ $O_2+OH+Cl^-$ pH 8.5-12.3
ClO_2	-	-	$4.0x10^9$	$2.7x10^9$	$<1x10^6$	$3.3x10^9$
ClO_2^-	$2.5x10^9$ $O^- + ClO^-$	-	$6.6x10^9$	$1.9x10^8$ $ClO_2 + OH^-$	-	<0.4
ClO_3^-	$<1x10^6$	-	$<1x10^6$	-	-	<0.003
ClO_4^-	$<1x10^6$	-	-	-	-	-
Cl_2^-	-	$7x10^9$	$1x10^9$	-	$1x10^9$ $H^+ + 2Cl^- + O_2$	-
Cl_3^-	-	$3x10^{10}$ $H^+ + Cl_2^- + Cl^-$	-	-	-	-

表 2-2　塩素オキソ酸と水の分解生成物との反応の速度定数

第３章　パルスラジオリシス及びレーザーフォトリシス法による塩素オキソ酸のレドックス反応の速度定数の測定

3.1 はじめに

水の放射線分解により、下に示すような生成物、反応中間体が生ずる。

$$H_2O \text{—}\wedge\wedge\wedge\rightarrow e^-_{aq},\ H_3O^+,\ H,\ OH,\ H_2,\ H_2O_2$$

このうち e^-_{aq}（水和電子）、H（水素原子）、OH（OHラジカル）は反応性に富み、水溶液中に存在する溶質と反応し、溶質を酸化あるいは還元したり、付加あるいは水素原子の引き抜き等を引き起こす（昨年度報告書第２章参照）。通常は、水溶液中に溶存している化学種の濃度は高くなく、放射線と物質の相互作用は、通常、電子との相互作用が主であることから、溶質が低濃度であれば吸収エネルギーの大部分は水分子に吸収され、水の分解から生ずる反応中間体と溶質の反応を考えればよいことになる。通常、これを間接効果 (indirect effect) という。溶質濃度が増大し、0.1M 以上になれば、放射線の溶質への直接のエネルギー付与も無視できなくなる（直接効果 direct effect ）と考えられている [1]。

放射線が水溶液中で引き起こす反応は、水分解で生じた活性種の反応が引き金となって進行する。従って、放射線誘起反応の全容を理解する上でこれら活性種の反応を正しく把握することは不可欠である。これら反応素過程において反応の進む速度、即ち、反応速度定数が反応を特徴付ける重要な指標となるため、これまで多くの反応の速度定数の測定が進められてきた [2-8]。塩素オキソ酸についても例外ではなく、表 2-2 にまとめたように幾つかの報告がある。これからわかるように報告値の中には場合によって、一桁以上の差があったり、未測定であるものも残っている。そこで、これら素過程の速度定数を測定することにより、報告値のあるものについては確認実験を、これまで報告のないものについては、数値を決定することとした。

パルスラジオリシス (pulse radiolysis) による吸収実験は、パルス状放射線、通常は数 MeV 以上の電子線パルスを試料に照射し、試料中に生成した化学種の吸収を時々刻々追跡することのできる、時間分解能をもった吸収測定法で、次項にまとめたように反応の速度定数を評価する強力な手段である。全く同様に、光パルスやレーザーパルスを用いて、光誘起反応で所定の化学種を発生させる手法があり、フラッシュフォトリシス (flash photolysis) あるいはレーザーフォトリシス (laser photolysis) と呼ばれている。ここでは、パルスラジオリシス法とレーザーフォトリシス法を用いて水の分解生成物と各種塩素オキソ酸の反応、SO_4^-、NO_3 ラジカルとの反応について検討した。

3.2 実験

3.2-1 パルスラジオリシス

パルスラジオリシス実験は東京大学工学部付属原子力工学研究施設（東海村）電子線形加速器（ライナック）において行った [9]。このライナックは 28MeV の電子線を発生でき、10～100ns のパルスを実験に用いた。パルスラジオリシスシステムの概要を図 3-1 に示す。加速器から発生された電子線パルスで水溶液試料を含む試料セル（高純度石英製）を照射する。放射線により生成した化学種の吸収量は、フラッシュランプからの同期した発光を参照光として水溶液セルを透過させ、分光器を用いて所定の波長に分光した後、フォトダイオードで検出し、オシロスコープ（ oscilloscope 或いは transient digitizer）でその時間挙動をディジタル化して記録する。このデータはコンピュータに転送され、後に述べるような計算を行う。ここで参照光を電子線の下流から上流に向かって透過させるのは、電子線パルス照射により発生するチェレンコフ光による妨害効果を抑制するためである。通常、このシステムで波長は 300-800nm、時間分解能として、最短、数 ns までの実験が可能である。

線量測定は 10mM KSCN 水溶液を N_2O ガスで飽和して用いた。生成する $(SCN)_2^-$ ラジカルアニオンの吸収ピーク 472nm を測定し、$G((SCN)_2^-) = 6.1$、$\varepsilon((SCN)_2^-)_{\text{at 472nm}} = 7580 M^{-1}cm^{-1}$ から算出した。測定は室温（～18℃）である [10]。

3.2.2 レーザーフォトリシス実験

レーザーフォトリシス実験は東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻で所有のエキシマーレーザー (Lambda Physik 社 LEXTRA 100) を励起光源に用いた。発振波長は 351nm (XeF) で、半値幅は～ 20ns である。測定システムはパルスラジオリシスのシステムとほぼ同じであるが、レーザーフォトリシスでは定常ランプを使用しているので、光検出器の保護のため、シャッターを配し、必要なタイミングで on-off するように組み上げている。本システムの概略図は図 3-2 に示す。

3.2.3 測定データの処理

パルスラジオリシスあるいはレーザーフォトリシスにしても、放射線やレーザー光を照射したりという差はあるが、いずれも時間分解能をもった吸収測定法である。既に、両システムについては示したが、試料に光源からの参照光を通すことにより、試料内で生成、減衰、反応してゆく化学種による光吸収から反応の情報を得るものである。

光の吸収量と対象する化学種の濃度との間には、よく知られている Lambert-Beer 則が成りたつ。

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cl}$$

即ち、ある波長λにおいて、強度 I_0 の光が試料に入射し、試料中を長さ l だけ進んだ時の強度を I とする。この時の溶質の濃度を c、モル吸光係数を ε とする。この Lambert-Beer 則はよく知られているように本質的には単調指数減少と同じで、歴史的に基底として 10 を採用しているだけである。指数関数で表現すれば、

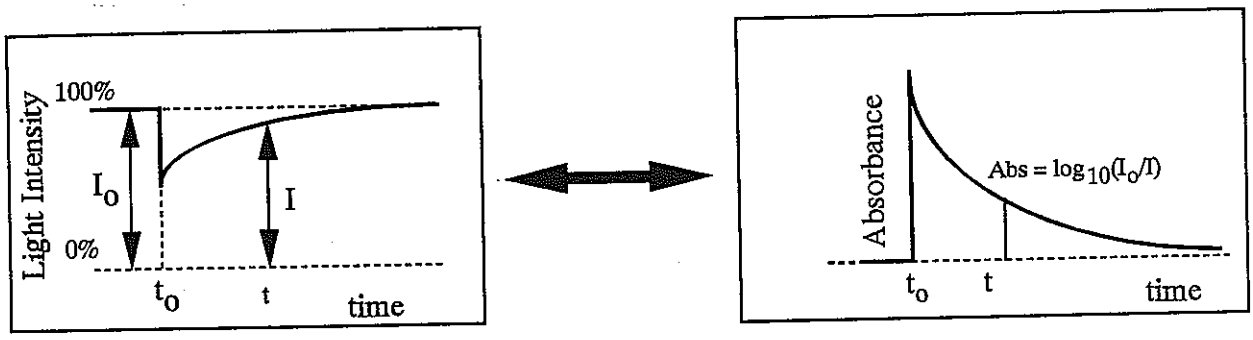
$$I = I_0 10^{-\varepsilon cl} = I_0 e^{-2.303\,\varepsilon cl}$$

となる。我々の測定では I/I_0 の変化（透過率の変化）を測定するので、これを化学種濃度に比例する量に変換する必要がある。

$$\varepsilon cl = \log_{10}(I_0/I)$$

ここで $\log_{10}(I_0/I)$ あるいは εcl を吸光度 (absorbance) あるいは光学密度 (optical density) と呼び、濃度に比例した量である。

簡単に、実験手順を紹介すると



オシロスコープ上の信号　　コンピュータで吸光度に変換後

上図、左のような測定結果がオシロスコープ上に得られる（t_0 の点でパルスが打ち込まれ、その結果として反応中間体が生成し、これがある波長で光を吸収すれば、この中間体がない時の光の強度 I_0 よりは減少し、I となるであろう。時々刻々と I は変化するので、各時間毎に $\log_{10}(I_0/I)$ を計算してやれば右図のような吸光度に変換でき、これは化学種濃度に比例した量である。この過程は、オシロスコープ（あるいはディジタイザー）上のデータを計算機に転送し、計算機上ですばやく変換するわけで、この吸光度に変換したデータを解析することになる。

3. 2. 4 反応速度の求め方－減衰法と競合法 [1, 11]

(1) 減衰法

一般に着目している化学種Aは、溶質として存在する反応相手Sと反応して減衰してゆくと考えられ、この場合は

$$A + S \rightarrow C$$

と反応し、Aの変化量は

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

[A], [S] : A, S の濃度、k : 反応速度定数 / $M^{-1}s^{-1}$

ここで Aがパルスによって生成し、その生成量 [A] が S の濃度と比較して小さく、[A] << [S] となる場合、反応中の [S] の濃度の変化は一定とみなせるので、[A] の変化は

$$[A] = [A_o] \exp(-k[S]t)$$

$[A_o]$: t = 0 における A の濃度

と表現できる。指数関数で減衰することがわかる。[S] の濃度を増すと、[A] の減衰は加速され減衰速度を縦軸、横軸に [S] をとれば、直線が得られ、傾きが反応速度 k を与える。

一般には [S] が存在しなくても、[A] は減衰する場合が普通で、

$$[A] = [A_o] \exp[-(k_o + k[S]t)]$$

と記述され、[S] → 0 すなわち、先のプロットの切片が k_o を示す。

この手法はAを直接観測できる場合に用いられる。Aが吸収を持たないか、吸収を持っていてもそれが弱く、観測困難な波長領域にある場合には、次に述べる競合法を用いる。

(2) 競合法

競合法は対象とする反応が直接見ることが困難である場合、よくわかっている反応をプローブとして用い、間接的に決定する手法である。

$A + S_S \rightarrow P_S$; observable　　速度定数 ; k_S

$A + S \rightarrow P$; unobservable　　速度定数 ; k

上の反応でAと S_S の反応はよくわかっており、P_S の吸収を測定できるとする。化学種AとSの反応を測定の対象とし、S_S とSが混在する場合のSによる P_S 生成への効果を観測する。S_k、Sの濃度が、各々、$[S_k]$ と [S] であり、Aを瞬間的に生成した時、P_S が観測時間内で安定であれば、P_S の生成量は次のように表現できるはずである。

$$[P_S] = [A_0](k_S[S_S] / \{k_S[S_S] + k[S]\}) \times [1 - \exp\{-(k_S[S_S] + k[S])\}t]$$

ここで、2つの評価の仕方がある。

(I) 収量法

化学種Aが全て反応した時の P_S の収量、$[P_S]$、は次の関係を満たす。

$$[P_S] = [A_o]\,(k_S[S_S] / k_S[S_S] + k[S])$$

これを変形すると

$$\frac{[P_o]}{[P_s]} = \left\{1 + \frac{k[S]}{k_s[S_s]}\right\}$$

この式で $[P_S]$ と $[P_o]$ は実験で決定できる。$[P_o]$ は $[S] << [S_S]$ で評価できるので、$[S_S]$ を一定値にして、$[S]$ を変化させた時、左辺の $[P_o]/[P_S]$ をプロットすればその傾きが k/k_S となり k_S が既知であれば、未知の k が評価できる。

(II)立ち上がり法

A_S の立ち上がりの速度は $k_S[S_S]+k[S]$ となるので、$[S_S]$ を一定にして $[S]$ の濃度を変化させれば、速度の変化分が $k[S]$ に対応するので、k を評価できる。

3.3 実験結果

3.3.1 パルスラジオリシス測定

3.3.1.1 水和電子（e^-_{aq}）との反応

水和電子は可視光領域（吸収ピーク 725nm ）に強い吸収を持ち、適当な条件であれば数 μs の比較的長い寿命をもつため測定は簡単である。水和電子は Cl^-、ClO_3^-、ClO_4^- とは反応性が低いことが知られており[12]、ここでは ClO^-、HClO、ClO_2^- との反応性を調べることとした。ClO_2^- は強い酸で pK ～ 2 と評価され、地下水条件下では HClO は考慮する必要はないと思われる。また、同時に、強い酸性下では $e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H$ の反応が支配的となり、水和電子の寄与は小さくなると思われる。一方、ClO^- は pK ～ 7.5 [13] で地下水条件下では、場合により HClO と ClO^- の2つの化学形が存在されると想定される。従って、各々の化学形との反応を区別して測定する必要があると考えた。

これまでに、ClO^- と水和電子についての報告は ～ $7 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ といった値が2例報告されている。しかし、HClO との反応については報告はない。ClO_2^- については 4.5×10^{10} [12]、$2.5 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ [14] と1桁異なった報告もあり、正しい評価が必要とされて

いる。ClO_2 については報告もない。

a) e^-_{aq} + HClO

この反応を測定するには HClO の化学形を保持する条件に設定する必要がある。ここでは照射時の OH ラジカルの寄与を抑えるため t-ブタノールを捕捉剤として加え、$HClO_4$ を適当に加えて Ar 脱気 pH ～ 5 に維持した。加える NaClO の濃度を変化させて測定を行うが、この ClO^- の pKa は 7.5 であるからこの条件下では 99% 以上は HClO で、ClO^- の化学形は無視できる。図 3-3 に HClO を加えないときと、0.1, 0.5 mM 加えたときの 600 nm で測定した、吸光度の時間依存性を重ねて示す。明らかに、水和電子の寿命は HClO 添加に従って、短くなっている。添加濃度と水和電子の寿命の逆数の関係（図 3-4 ）から反応速度（6.5 ± 0.4）× 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ を導出した。これはこの反応の初めての評価である。

b) e^-_{aq} + ClO^-

この反応では Ar 脱気下 1mM の NaOH を含むアルカリ水溶液を用い、水和電子は 600nm を用いた。NaClO を 0.1 ～ 1mM 添加した時の水和電子の寿命が短くなる、減衰法を用いた。同様に、NaClO の添加量と水和電子の寿命の逆数プッロト（図 3-5 ）から反応速度を評価し、（8.3 ± 0.5）× 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ を算出した。これは従来の報告とよい一致を示している。

c) e^-_{aq} + ClO_2^-

この反応は、これまで 2 つの報告 [12, 14] があり 1 桁以上のくい違いがある。1 mM NaOH 下、$NaClO_2$ 濃度を変化させ Ar 脱気下での測定を行った。同様の実験結果をもとに、先の関係（図 3-6 ）から反応速度定数（4.4 ±0.3）× 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ を算出した。

3. 3. 1. 2 OH ラジカルとの反応

OH ラジカルの吸収は紫外領域では弱く、可視光領域には吸収がないので、減衰法は適用できない。そこで競合法を用いるが、OH ラジカルとの反応の実験では捕捉剤として、SCN^-、$Fe(CN)_6^{4-}$ 等がよく用いられているが、今回の系では ClO^- と反応したり、光で分解したりして、測定が困難であることがわかったため、5mM 炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）5mM と炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を混ぜて用いた。同時に生成する水和電子は溶存酸素と反応させるようにしているが、オキソ酸との反応もオキソ酸の濃度が高くな

ると進む。しかし、測定上は問題にならない。OH ラジカルと炭酸水素ナトリウム及び炭酸ナトリウムの反応は、

$$OH + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{-} + OH^{-} \qquad 3.9 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$$

$$OH + HCO_3^{-} \rightarrow CO_3^{-} + H_2O \qquad 8.5 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$$

であるから [12]、条件の濃度では大部分 CO_3^{2-} と反応し、その速度は $3.9 \times 10^8 \times 5 \times 10^{-3} = 1.95 \times 10^6\ s^{-1}$ である。CO_3^{-} の収量はこのラジカルのピーク 600nm（$\varepsilon = 1900\ M^{-1}cm^{-1}$）を用いる。添加物なしの場合の収量を Y_o、添加物を濃度 [s] 含む場合の収量を Y_s とすると、

$$\frac{Y_s}{Y_o} = \frac{1.95 \times 10^6}{1.95 \times 10^6 + k\,[s]} = \frac{I}{I_o}$$

であるので、収量を測定で決定できる吸光度で示せば I/I_o に等しい。ここで、k は OH ラジカルと添加物の速度定数である。即ち、s の存在により OH の炭酸水素イオンとの反応が減少してゆくことを示す。逆数をとれば

$$\frac{I_o}{I} = 1 + \frac{k}{1.95 \times 10^6}[s]$$

と書け、添加物なしの場合の吸光度を基準として、添加物存在下の吸光度の逆数を添加物濃度 [s] に対してプロットすれば、その傾きから k を決定できる。

図 3-7 に OH と ClO^{-} との反応の結果を示す。この傾きから（7.9 ± 0.8）× $10^8\ M^{-1}s^{-1}$ と評価される。

・pH の影響

HCO_3^{-}、CO_3^{2-} は以下のような平衡を形成する。

$$H^{+} + HCO_3^{-} \Leftrightarrow CO_2 + H_2O \qquad pK = 6.4$$

$$H^{+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow HCO_3^{-} \qquad pK = 10.3$$

これより $[NaHCO_3] = 5mM$、$[Na_2CO_3] = 5mM$ の溶液を作ったとき、$[CO_3^{2-}] : [HCO_3^{-}] : [CO_2] \fallingdotseq 48 : 52 : 0$、pH = 10.26 という計算結果になる。

また、OH ラジカルは

$$OH + OH^{-} \rightarrow O^{-} + H_2O$$

の反応により O^{-} ラジカルになる。この反応の平衡定数は pK = 11.9 であるから、pH =

10.0 では [OH] : [O^-] ≒ 100 : 1 となり、大部分が OH 化学の形で保っていると考えてよい。

効率よく OH ラジカルとの競合を行うには、CO_3^{2-} の濃度が高いほどよいが、そうすると pH が高くなってしまい、O^- の影響が大きくなる。そのため上記条件で pH ≒ 10 で測定した。次亜塩素酸、亜塩素酸を加えると pH が変化すると考えられるので、各々の試料毎に pH を測定した。OH と ClO_2^- についての反応の結果は、図 3-8に示してある。この傾きより（3.1 ± 0.3）× 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ と求まる。

ここで用いた方法は、アルカリ中であるので、HClO の化学形を維持できないため、HClO との反応測定にはこのまま利用できない。このため、OH と HClO の反応速度定数の決定は今後の課題である。

3. 3. 1. 3　NO_3, SO_4^- ラジカルとの反応

NO_3 と SO_4^- はいずれも強い酸化性のラジカルであることが知られている [15]。NO_3 は硝酸中で以下の反応により生成し、640 nm に吸収ピーク、ε = 1300 $M^{-1}cm^{-1}$ [16] を持つ。

$$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O \qquad 1.4\text{x}10^8\ M^{-1}s^{-1}$$

このピークの減衰が添加物によって加速される度合から、反応 NO_3 + S → を評価できる。

一方、SO_4^- ラジカルは $S_2O_8^{2-}$ （ペルオキソ二硫酸）イオンと水和電子との反応により生成できる。

$$S_2O_8^{2-} + e^-_{aq} \rightarrow SO_4^- + SO_4^{2-} \qquad 1.2\text{x}10^{10}\ M^{-1}s^{-1}\ [17]$$

SO_4^- は 450 nm に吸収ピーク、ε = 1600 $M^{-1}cm^{-1}$ をもつ。このピークの減衰が添加物によって加速される度合から、反応 SO_4^- + S → を評価できる。図 3-9 に 0.5M HNO_3 中に生成する NO_3 ラジカルの減衰への HClO 添加濃度依存性を示した。これから（1.5 ± 0.2）× 10^7 $M^{-1}s^{-1}$ と求まる。図 3-10 に 10 mM $K_2S_2O_8$ 水溶液中に生成する SO_4^- ラジカルの減衰への ClO_2^- 添加濃度依存性を示した。これから（2.6 ± 0.3）× 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ と求まる。

3. 3. 2 レーザーフォトリシス測定

3. 3. 2. 1 硝酸及び硫酸ラジカルの生成

光反応もラジカル反応の研究手段として広く用いられている。光反応は光吸収により引

き起こされる化学反応である。ここでは、光パルスやレーザーパルスを用いて所定の短寿命の反応化学種を瞬間的に生成し、それに添加物を加えたときの反応挙動解析より、ラジカルと添加物との反応を追跡する、いわゆる、レーザーフォトリシス法を利用している。

硝酸ラジカル (NO_3) は濃厚硝酸の放射線反応によって生成する他、光反応では、$Ce^{IV}(NH_4)_2(NO_3)_6$, cerium ammonium nitrate の紫外光による光分解で生成できることは、1970 年代初頭より知られていた。この方法は効率的で、簡便な NO_3 の生成の手段として、最近では大気化学研究分野で積極的に利用されている [18, 19]。

$$Ce(IV)(NH_4)_2(NO_3)_6 + h\nu \rightarrow Ce^{IV}NO_3^* \rightarrow Ce^{III} + NO_3$$

上に示すような反応で、NO_3 が生成するとしている。最近の研究では、この量子収率は 60-80 % であると評価されている。一方で、30 年もの研究の歴史があるにもかかわらず、NO_3 のモル吸光係数については信頼できる値が得られてなかった。しかし、現在では放射線化学、さらに光化学的な研究で $\varepsilon_{640nm} = 1200 - 1300\ M^{-1}cm^{-1}$ という値が受け入れられている [15, 16, 20, 21]。

NO_3 の減衰挙動についても多くの議論がなされ、以前は

$$NO_3 + NO_3 \rightarrow N_2O_6$$

の二次的な反応で消滅すると提案されていたが、最近の注意深い実験において、低濃度の NO_3 を用いると、NO_3 は ms の時間領域で一次で減衰することが観測されており、上の反応は非常に遅いとされている [18]。

NO_3 は強い酸化剤であるものの、長い間その酸化還元電位は不明であったが、最近の実験では $E^0(NO_3/NO_3^-) = 2.67, 2.45$ V [20, 22] と評価されている。

硫酸ラジカル (SO_4^-) は ペルオキソ二硫酸イオン $S_2O_8^{2-}$ の光分解で生成する。

$$S_2O_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2SO_4^-$$

SO_4^- は 450 nm をピークとして $\varepsilon = 1600\ M^{-1}cm^{-1}$ のモル吸光係数を持ち、測定しやすいラジカルである [15]。SO_4^- も強い酸化剤で、$E^0(SO_4^-/SO_4^{2-}) = 2.43$ V [20] と報告されている。図 3-12 と 3-12 に NO_3 と SO_4^- の吸収スペクトルを示す。

3. 3. 2. 2 NO_3, SO_4^- ラジカルとの反応

空気溶存系 1 mM $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 硝酸水溶液中で、レーザーパルス光照射により NO_3

を作成した。NO_3 は 640 nm で観測し、NaClO の添加による寿命の変化を測定した。NaClO が存在しない条件下では NO_3 は二次反応で消滅していると判断される。NaClO を添加すると一次反応で消滅するとともに寿命が短くなる。その結果を図の 4- 13 に示す。フィッティングによれば、明らかに縦軸とは負で交わるような直線が得られる。この様な挙動については現在、説明はできず、今後の検討課題である。このフィッティングを受け入れ、速度定数を算出すると $(3.2 \pm 0.2)\ x10^7\ M^{-1}s^{-1}$ となり、パルスラジオリシスから求められた値の約二倍を示す。両者の不一致についての検討は今後の課題である。

SO_4^- ラジカル生成には 0.5 M $(NH_4)_2S_2O_8$ を溶解した空気溶存水溶液を用いた。$NaClO_2$ の添加にともない、SO_4^- の寿命は短くなり、これらの結果を図 4-14 にまとめる。$(2.8 \pm 0.1)\ x10^9\ M^{-1}s^{-1}$ なる速度定数が算出された。これはパルスラジオリシスの結果と良い一致を示している。

3. 3. 2. 3 その他

H 原子の反応性についても競合法を用いて測定を試みた。しかし、酸性で通常使用できるメチレンブルーは HClO と反応してしまう。さらに、$Fe(CN)_6^{3-}$ の還元反応を利用することを試みた。この系では溶質の吸収の退色を利用する。H 原子との反応により、Fe^{3+} が還元され Fe^{2+} に変換される。この時の光吸収の減少分を測定すればよいが、透過光の設定に困難がともなうこと、さらに、参照光であるフラッシュ Xe ランプの光の照射のみで光反応による退色が進行することから、測定はできなかった。競合法により適切な溶質を選択する必要がある。

ClO_2 についても実験を試みた。この試料は光分解しやすいため、遮光下での脱気などの作業がうまくできなかったこと。濃度評価に問題があったことで、信頼性の高いデータは得られなかったが、水和電子との反応は $1x10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$ 程度であることがわかった。次回のマシンタイムを利用し、測定を進めたい。

3. 4 まとめ

パルスラジオリシス、レーザーフォトリシスを利用して、水の放射線分解で生成する化学種と各種オキソ酸との反応を測定し、反応速度定数を決定した。これを表 3-1 に報告値とともにまとめる。これまでの報告は概ね信頼できそうであるが、一、二の報告については本実験の結果に従い訂正が必要である。すべての組み合わせの反応が決定されていないこと、H 原子との反応性評価が十分でないこと等が今後の課題である。

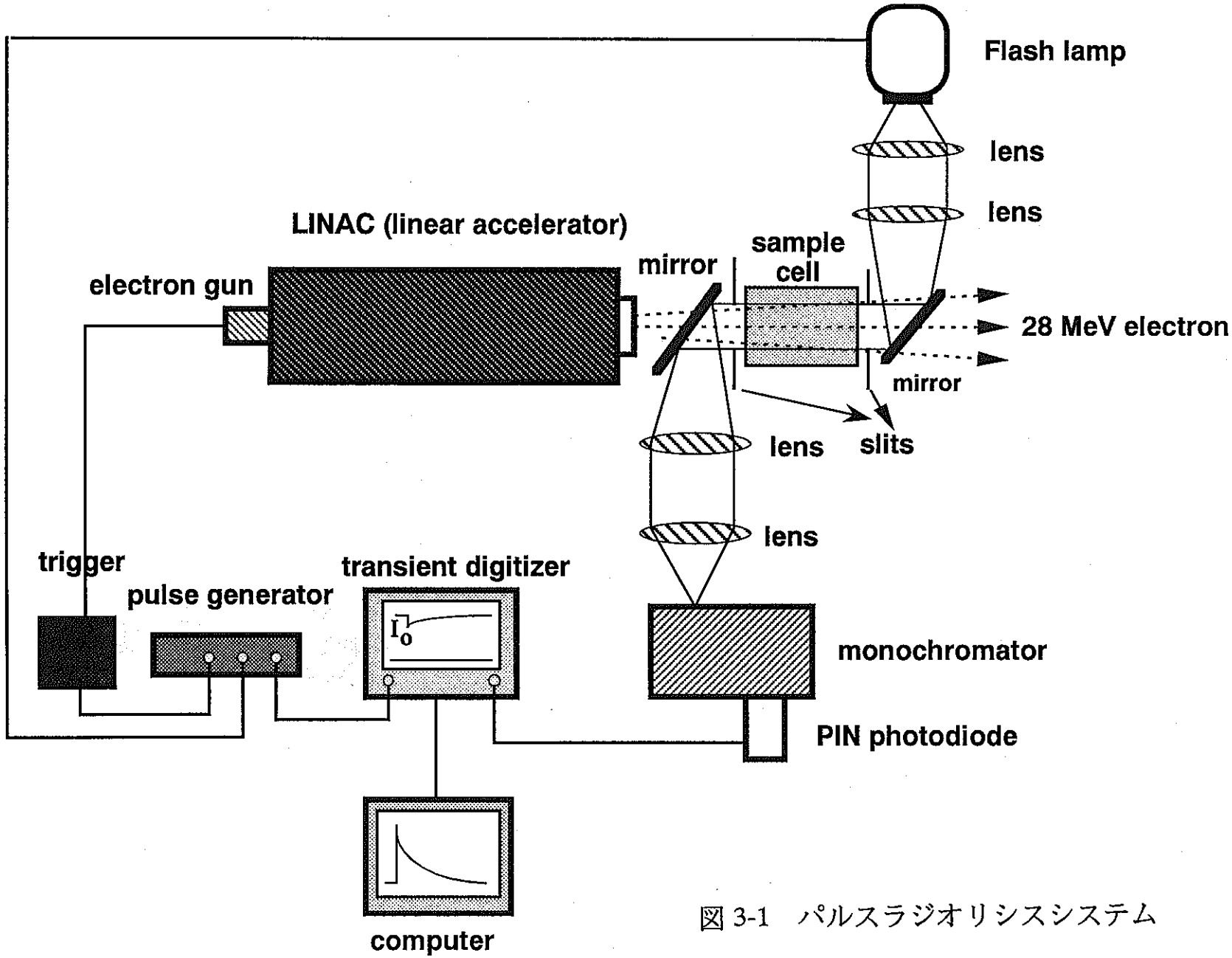


図 3-1　パルスラジオリシスシステム

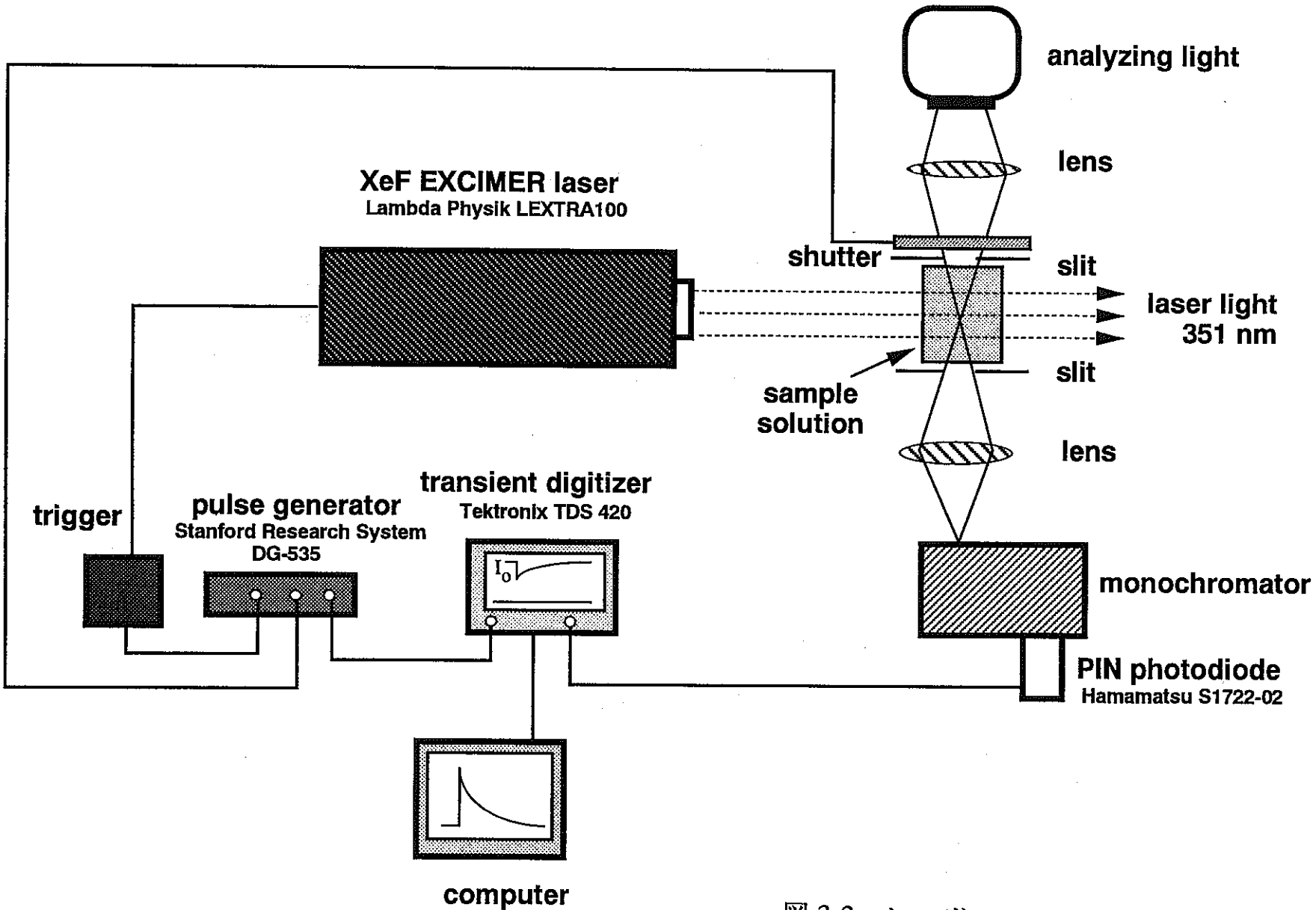
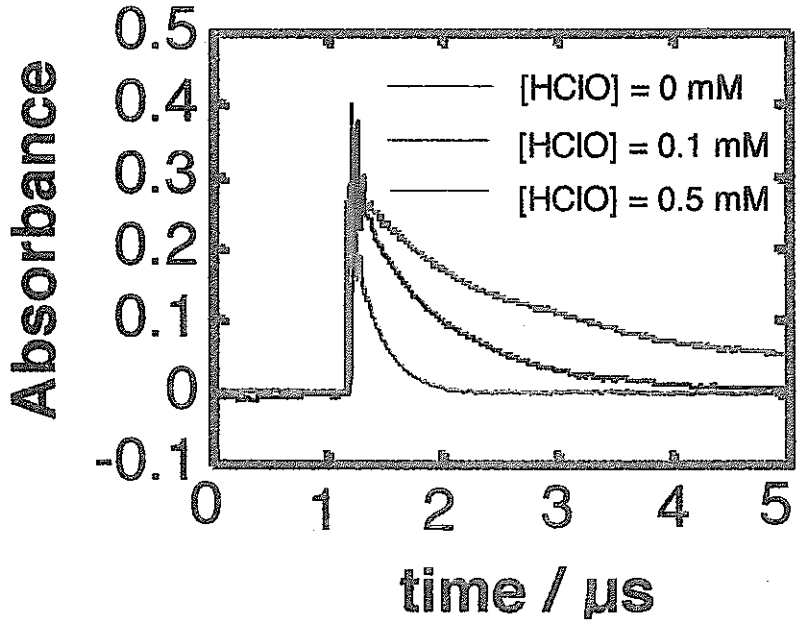


図 3-2　レーザーフォトリシスシステム



Change of the decay of e^-_{aq} in the presence of HClO

図 3-3　水和電子に基く吸光度変化の HClO 添加濃度依存性

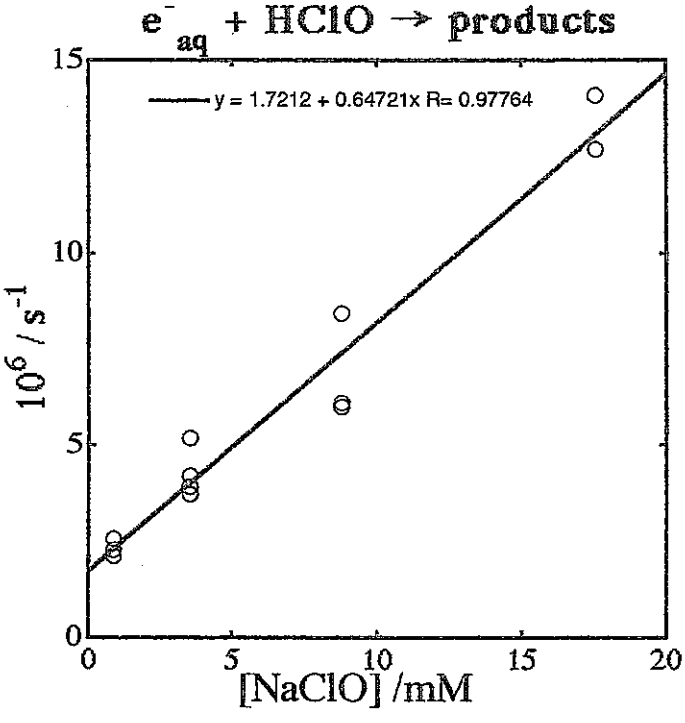


図 3-4　HClO 添加濃度 vs. 水和電子の減衰速度

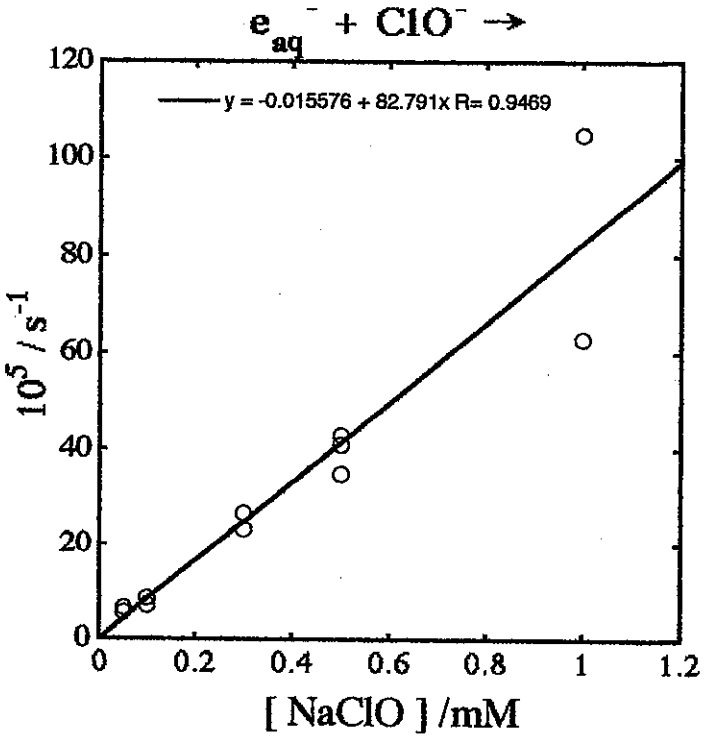


図 3-5　ClO^- 添加濃度 vs. 水和電子の減衰速度

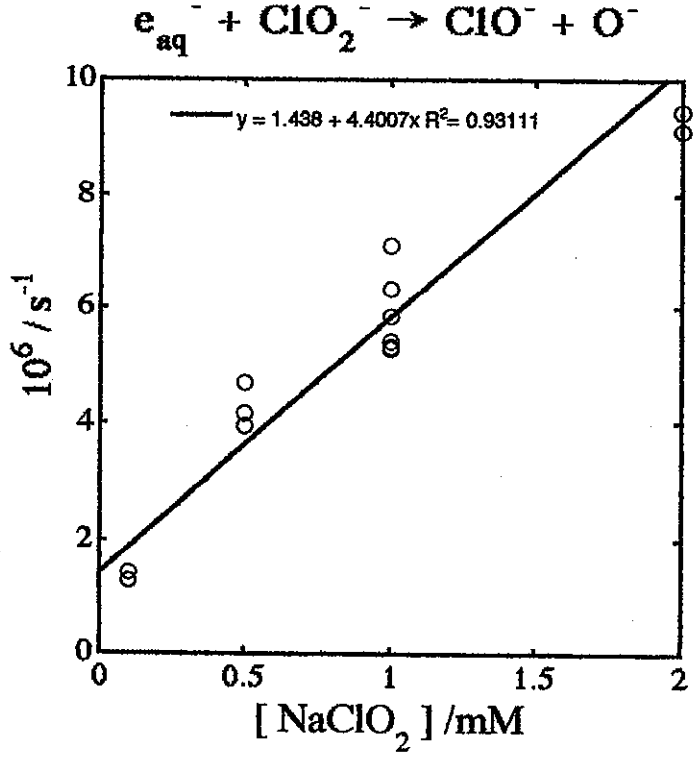


図 3-6　ClO_2^- 添加濃度 vs. 水和電子の減衰速度

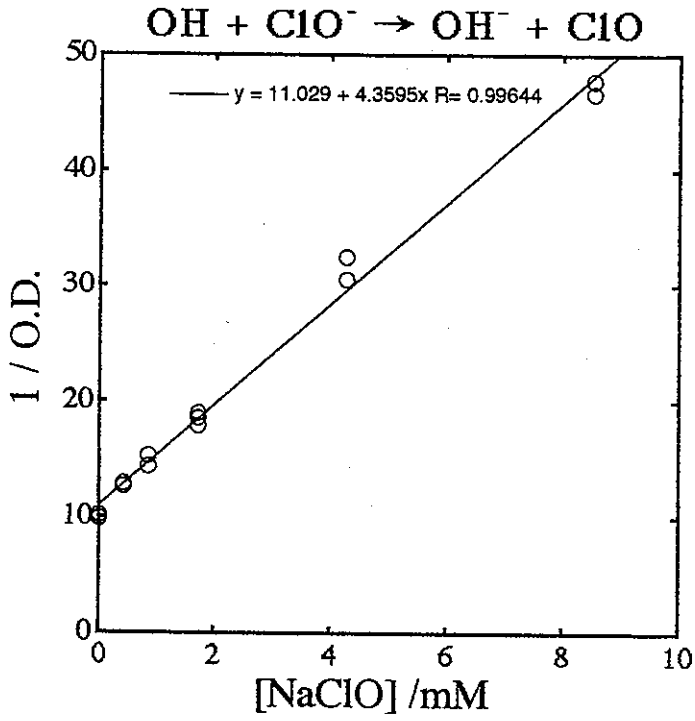


図 3-7　ClO^- 添加濃度と（ CO_3^- ラジカル収量）$^{-1}$ のプロット

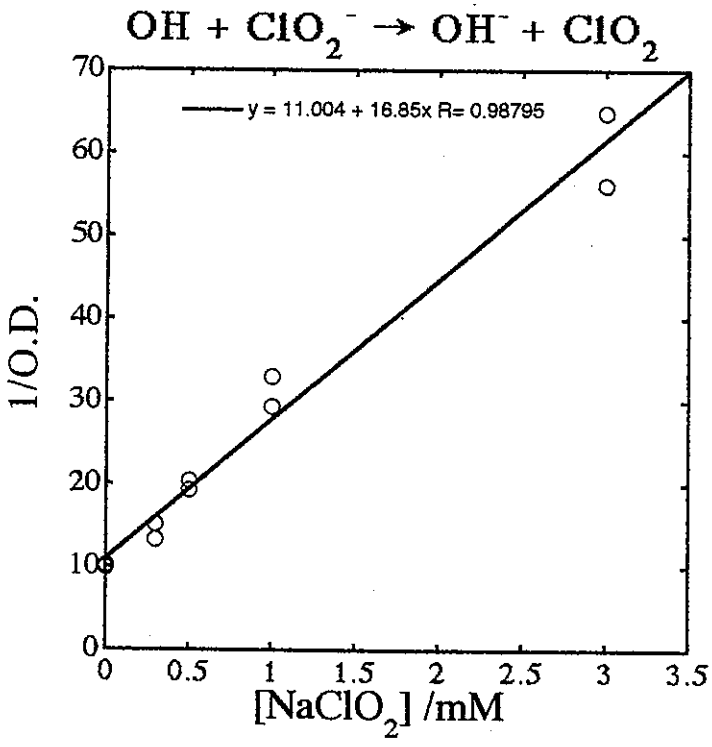


図 3-8　ClO_2^- 添加濃度と（ CO_3^- ラジカル収量）$^{-1}$ のプロット

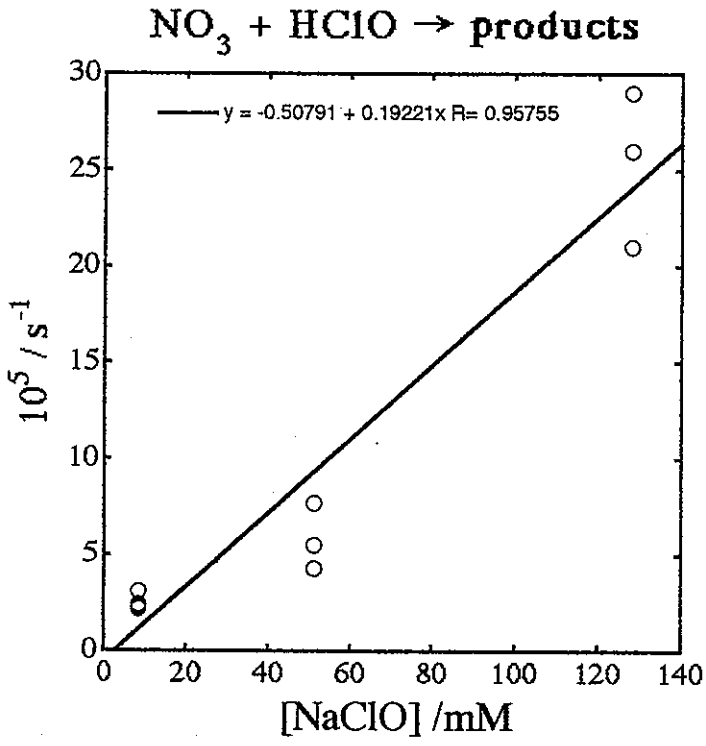


図 3-9　HClO 添加濃度 vs. NO_3 ラジカルの減衰速度

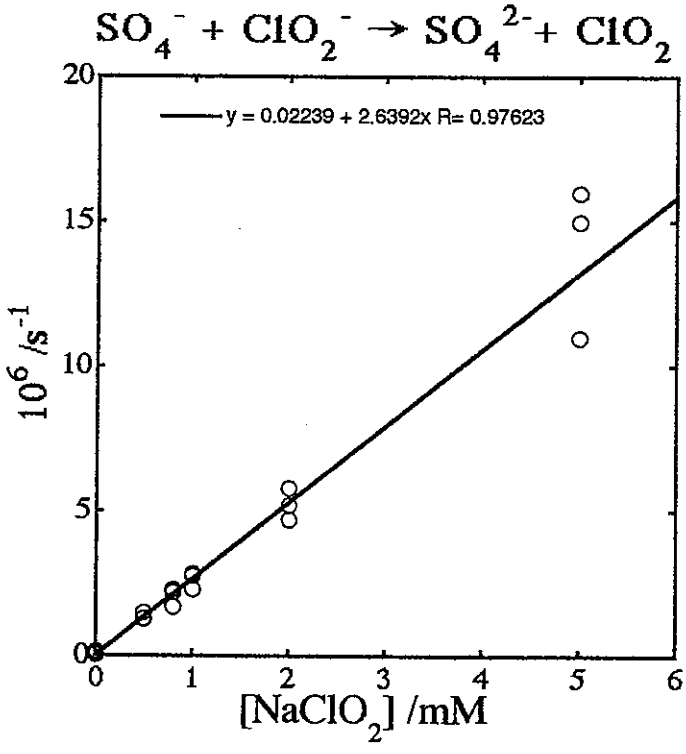
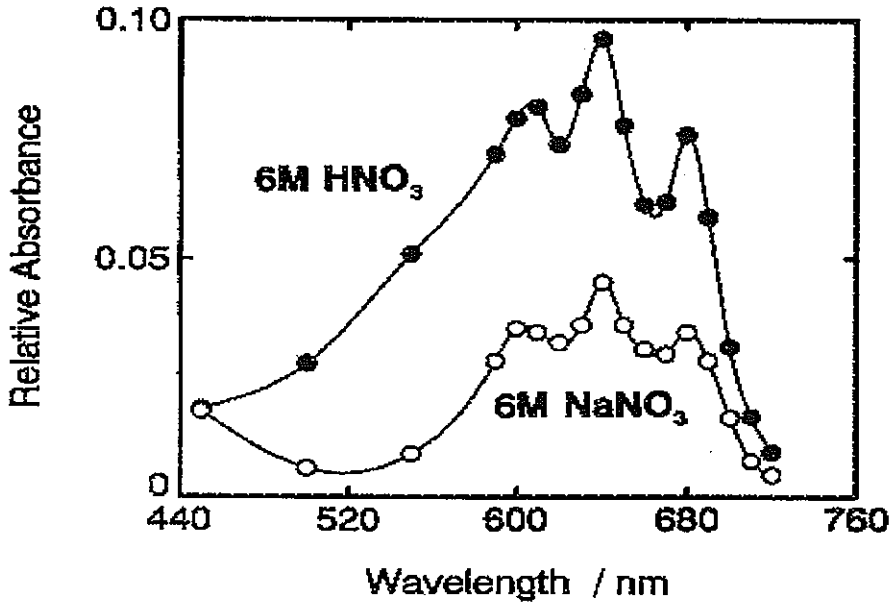
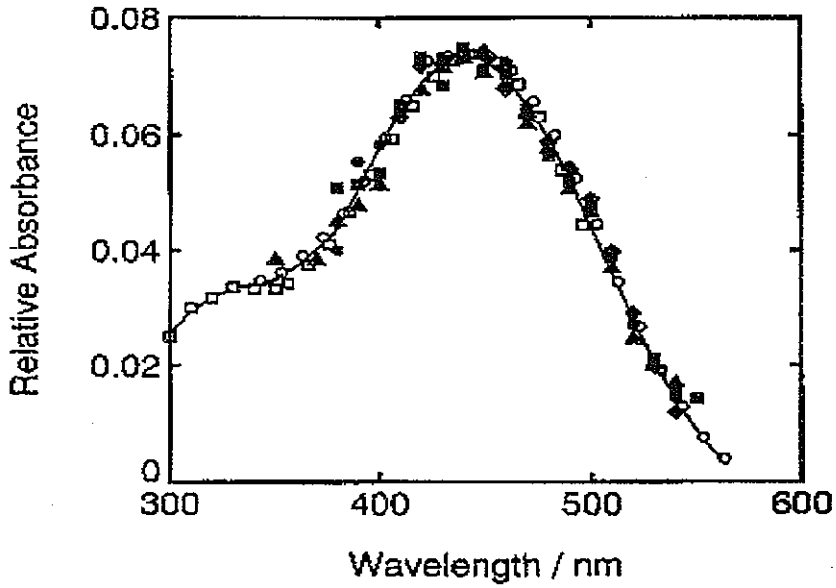


図 3-10　HClO 添加濃度 vs. SO_4^- ラジカルの減衰速度



Spectra of NO_3 in 6M HNO_3 (●) and 6M $NaNO_3$ (○)

図 3-11　NO_3 ラジカルの吸収スペクトル



Spectra of SO_4^- radical.

In H_2SO_4: (◆) 2.2 M; (▲) 5 M; (●) 7.4 M; (■) 10.9 M.
At neutral pH (□) McElroy et al.; at pH=1-5 (○) Tang et al.

図 3-12　SO_4^- ラジカルの吸収スペクトル

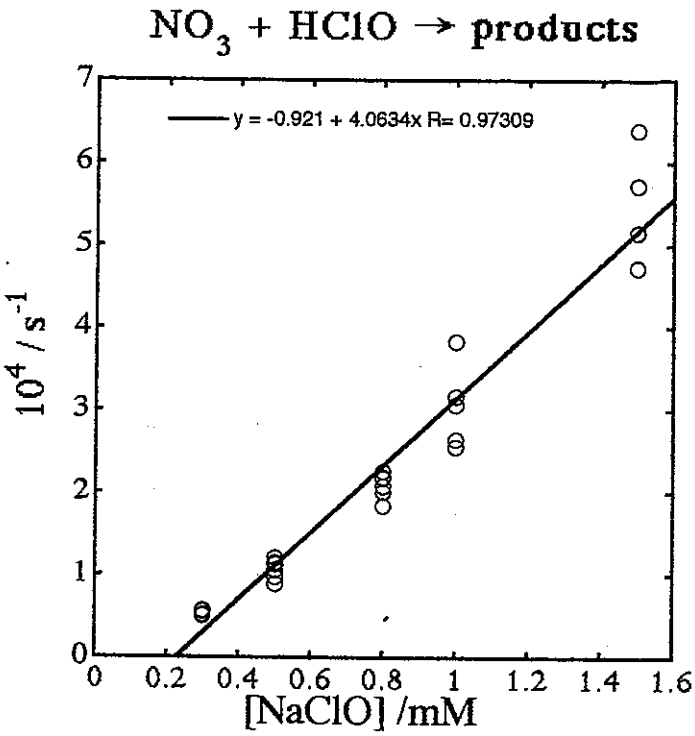


図 3-13　HClO 添加濃度 vs. NO_3 ラジカルの減衰速度

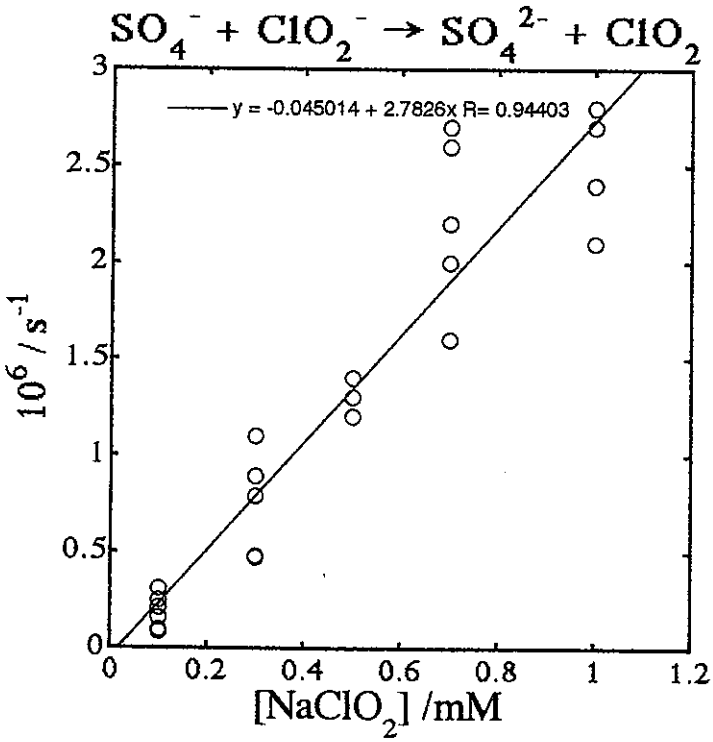


図 3-14　HClO 添加濃度 vs. SO_4^- ラジカルの減衰速度

List of the reaction rates determined in the present experiment by pulse radiolysis and laser photolysis measurements

oxychlorines	e^-_{aq} / $M^{-1}s^{-1}$	OH / $M^{-1}s^{-1}$	NO_3 / $M^{-1}s^{-1}$	SO_4^- / $M^{-1}s^{-1}$
ClO^-	$7x10^9$, $7.3x10^9$ ***$(8.3\pm0.5)x10^9$R***	$8.8x10^9$ ***$(7.9\pm0.8)x10^8$R***		
HClO	***$(6.5\pm0.4)x10^8$R***		***$(1.5\pm0.2)x10^7$R*** ***$(3.2\pm0.2)x10^7$P***	
ClO_2^-	$4.5x10^{10}$, $2.5x10^9$ ***$(4.4\pm0.3)x10^9$R***	$6.1x10^9$, $7.0x10^9$ ***$(3.1\pm0.3)x10^9$R***		***$(2.6\pm0.1)x10^9$R*** ***$(2.8\pm0.1)x10^9$P***
ClO_3^-	$< 10^6$	$< 10^6$	***$k_{forward}=1x10^4$ **P*** ***$k_{backward} = 1x10^3$***	***$k_{forward} = 4x10^6$ **P*** ***$k_{backward} = 5x10^5$***
ClO_4^-	$< 10^6$	$< 10^6$		

plain smaller number: reported, ***Bald Italic number: present***
R: Pulse radiolysis method, ***P:*** Laser photolysis method
** Z. Zou, Y. Katsumura, T. Ueda and K. Ishigure: to be published

表 3-1　本実験で評価された、水分解で生ずる活性種と硝酸、硫酸ラジカルと塩素オキソ酸の反応速度定数

第４章　Co - 60 γ線照射による塩素オキソ酸水溶液の放射線反応

4.1はじめに

塩素オキソ酸の酸化還元反応は、水処理での滅菌、殺菌、漂白の他、大気化学においてクロックス（ClO_x）が特にオゾン破壊に深くかかわっていることから、最近多くの注目を集めている。高レベル廃棄物の地層処分においては、地下水に含まれるイオンとして塩素イオンは典型的なものである。地下水化学への放射線の効果といった観点からは、所定の条件で Cl^- が酸化され高酸化状態の塩素オキソ酸が生成するか否か、塩素オキソ酸は酸化還元反応でどのような生成物が生じるか、といった知見を整理することは不可欠である。この観点より、本章では、塩素オキソ酸間の反応、Cl^-、ClO_2^-、ClO_2 水溶液の放射線分解反応を実験的に検討し、反応過程を明らかにすることを目的とする。

4.2実験

4.2.1各種塩素オキソ酸の吸収スペクトル

塩素オキソ酸の吸収スペクトルについてはよく知られている。図 4-1 から 4-5 に、各々、HClO, ClO^-, ClO_2^-, ClO_4^- と ClO_2 の吸収スペクトルを示す。ここに示していない Cl^- と ClO_3^- は 250 nm 以下に弱い吸収があるのみで、これらのイオンの濃度を吸収測定で決定することは、他のイオンが共存する場合には実際的でないことがわかる。ここでは、吸収法、KI 法、イオンクロマトグラフィー法を併用することで、オキソ酸を分類、定量した。以下に、各々の手法について示す。使用した試料は

ClO^- : 市販 NaClO 水溶液（アルカリ性）をそのまま希釈して測定

ClO_2^- : 市販品を水から再結晶して使用

ClO_2 : $NaClO_2$ 1.25mM, NaClO 0.6 mM, $HClO_4$ 2mM 混合溶液で測定した。ClO_2^- はほぼ完全に消費され、HClO はごくわずか残るものの、吸光係数は小さいので無視した。

4.2.2 吸収測定による各成分の濃度評価

塩素オキソ酸の純粋な水溶液では、ClO_2^-、ClO^-、ClO_2 は各々 260、292、358 nm に吸収ピークを持つ。しかし、これらの化学種が混在している水溶液中では、スペクトルは各吸収の重ね合せとなり、これらの化学種の濃度を求めるには、各々の波長の吸光度を読み取り、濃度に換算しなければならない。

3種のオキソ酸の水溶液のスペクトルから260、292、358nmの吸光度を読み取り、モル吸光係数を算出した。ここで260nmの $\varepsilon(ClO^-) = 150\ M^{-1}cm^{-1}$ [1], 292nmでの $\varepsilon(ClO_2^-) = 420\ M^{-1}cm^{-1}$ [2], 358nmの $\varepsilon(ClO_2) = 1200\ M^{-1}cm^{-1}$ [3] とした。

波長＼モル吸光係数	ClO_2^- / $M^{-1}cm^{-1}$	ClO^- / $M^{-1}cm^{-1}$	ClO_2 / $M^{-1}cm^{-1}$
260nm	150	126	44.2
292nm	92.2	420	195
358nm	1.6	11.8	1200

即ち、A_{260}、A_{292}、A_{358} を各波長での吸光度、$[ClO_2^-]$、$[ClO^-]$、$[ClO_2]$ を各化学種の濃度とすると、次の関係式が成りたつはずである。

$$\begin{bmatrix} A_{260} \\ A_{292} \\ A_{358} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 150 & 126 & 44.2 \\ 92.2 & 420 & 195 \\ 1.6 & 11.8 & 1200 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [ClO_2^-] \\ [ClO^-] \\ [ClO_2] \end{bmatrix}$$

これを解くと

$$\begin{bmatrix} [ClO_2^-]/mM \\ [ClO^-]/mM \\ [ClO_2]/mM \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8.17 & -2.45 & 0.096 \\ -1.80 & 2.93 & -0.41 \\ 0.0068 & -0.025 & 0.837 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{260} \\ A_{292} \\ A_{358} \end{bmatrix}$$

となる。吸収測定では、260, 292, 358 nmの吸光度を測定し、上の関係式を用いて濃度の算出をした。

4.2.3 イオンクロマトグラフィー検量線の作成

Cl^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^- の測定には日立製イオンクロマトグラフL-7000シリーズを用いた。これらのイオンの濃度測定には、あらかじめ濃度と信号強度との関係を調べる必要がある。ここでは下記の条件のもとで検量線を作成した。

測定条件

カラム　：　アニオン用　#2740、カラム温度40℃
溶離液　：　酒石酸2.5mM ＋ トリメシン酸1mM (pH = 2.9)
流量　：　1.5ml /min

測定点　　：　10 μM～0.5 mM の間で 5, 6点

信号強度はピーク高さ (mm) をアッテネータ 6、フルスケール 20 μS に換算

この条件からわかるように、ClO^- は、室温状態で pH 7.5 以下では HClO の化学形で、イオンではないため、カラムによる分離は不可能である。実際のクロマトグラムを図 4-6 に示す。

上記条件下で得られたクロマトグラムから、イオン種と保持時間の関係をまとめると次のようになる。

イオン種	保持時間（分）
ClO_2^-	4.5
Cl^-	5.3
ClO_3^-	8.6
NO_3^-	9.7
SO_4^{2-}	18.8
ClO_4^-	40～45

上記条件下では、以下のイオン種が同定されており、得られた検量線（図 4-7 から 4-10）より換算係数 k (M / mm) を求めた。

$k(Cl^-) = 5.94 \times 10^{-7}$

$k(ClO_2^-) = 8.50 \times 10^{-7}$

$k(ClO_3^-) = 9.59 \times 10^{-7}$

$k(ClO_4^-) = 6.93 \times 10^{-6}$

本実験においてイオンクロマトグラフィーによってこれらの濃度を測定する場合は、上の値を用いた。

4. 2. 4 低濃度 ClO^- 濃度の測定（ KI 法）

ClO^- 濃度を測定するには、mM レベルであれば、前記の分光器を用いた直接測定をすればよいが、μM レベルになるとそれは困難である。またイオンクロマトグラフでは溶離液は pH = 2.9 なので、$ClO^- + H^+ \rightarrow HClO$ (pKa ≈ 7.5) [1] の反応が起こり測定できない。そこで、次の反応で生じた I_3^- （λ = 352 nm) を分光器で測定することにより ClO^- 濃度を換算すればよい [4]。

$$2I^- + ClO^- + H^+ \rightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$$

$$I^- + I_2 \leftrightarrow I_3^-$$

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I^-][I_2]} = 710\ M^{-1}$$

1M の KI を 2ml と 1M の $NaHCO_3$ を 2ml に 0.1 mM 程度のClO^- を1～4 ml 加え、全量を 20ml とした 4 種類の試料を用意し、検量線を作製した。（図 4-11 ）

この時、$[ClO^-] = [I_2] + [I_3^-]$ であるが、測定するのは I_3^- の吸光度のみであり、上の試料溶液中では、$[I^-] \fallingdotseq 0.1M$ なので、

$$\frac{[I_3^-]}{[I_2]} = K[I^-], \quad [I_2] = \frac{1}{71}[I_3^-]$$

より

$$\frac{[I_3^-]}{[I_2] + [I_3^-]} = \frac{71}{72} = 0.986$$

また、$[ClO^-] = 0$ の ときも I_3^- が存在するため、吸光がある。（吸光度 = OD_0)

この値をさしひいた吸光度 net OD (= OD - OD_0) を用いて モル吸光係数 ε を求める。

これらを考慮すれば、次の関係が得られる。

$$[ClO^-]/M = 0.986 \times \text{net OD} / \varepsilon$$

$$= 3.27 \times 10^{-5} \times \text{net OD}$$

ただし net OD = OD (λ =352nm) - OD_0, $\varepsilon = 3.02 \times 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$

OD_0 は気温などの影響で日によって異なるので、その度に測定した。

4. 2. 5 ClO_2 (chlorine dioxide) の合成と試料の調整

ClO_2 は赤黄色の気体で、水溶液に非常に高濃度で溶解し、その気液の分配係数は約 23（液／気）[5] である。ClO_2 は、30°C で > 8 g/l の高濃度では爆発性となるため、取り扱いには注意しなければならない [3]。既に何度か指摘したように、最近 ClO_2 の種々の物質との反応、光分解についての研究が精力的に無進められている。そのために、種々の制御された条件下で合成する方法が採用されてきた。

① 硫酸存在下でのシュウ酸と塩素酸ナトリウムとの反応 [6]

$2ClO_3^- + H_2C_2O_4 \rightarrow 2OH^- + CO_2 + 2OClO$

ClO_2 の水溶液への溶解度は CO_2 より 2 桁大きい。

② ペルオキソ二硫酸と次亜塩素酸との反応 [3, 7]

$S_2O_8^{2-} + 2ClO_2^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2OClO$

③ 亜塩素酸ナトリウムと塩素ガスとの反応 [6]

$2ClO_2^- + Cl_2 \rightarrow 2Cl^- + 2OClO$

ここでは、共存ガスの影響を受けない。② の方法で単体の ClO_2 を準備した。図 4-12 に示すように、次亜塩素酸ナトリウムとペルオキソ二硫酸アンモニウムの混合で生成する。60℃で 4 時間反応させる。水溶液中に生成した ClO_2 はガスを流通させることにより、容易に追い出すことができる性質を利用し、実験の種類に応じて Ar あるいは N_2O ガスをバブリングし、不純物除去のため、水トラップを一回通した後、ClO_2 保存用洗気ビンに回収する。これをさらに、バブリングし純水を入れた石英セルに ClO_2 を適当な濃度になるよう移し、栓をした状態のまま γ 線照射を行う。照射後は再度バブリングして ClO_2 を追い出せば、反応により生成した、他のオキソ酸は水溶液中に残留するのでこれをイオンクロマトグラフィー、KI 法を用いて分析する。ただし、ClO_2 は容易に光分解するので遮光して光分解を回避しながら行う。

4. 2. 6 Co-60 γ 線照射

γ 線照射は、東京大学原子力研究総合センターのCo-60 γ 線照射装置を用いて行った。線量測定は 10 mM Fe^{2+} を溶存させた Fricke 線量計を使用し、線量は、G = 15.6, $\varepsilon(Fe^{3+})_{304nm} = 2164\ M^{-1}cm^{-1}$ [8] を用いて算出した。得られた線量率から照射時間を変えることにより線量の調整を行う。照射は全て室温で行った。用いた線量率は、0.3Mrad/hr、即ち、3kGy/hr 程度である。

4. 3 実験結果

4. 3. 1 非照射実験

塩素オキソ酸では条件により、幾つかの異なる塩素オキソ酸同士の反応が起こることが古くから知られ、長い研究が進められたものの、素反応の過程が全て明らかにされてはい

ない。最近は化学振動 Chemical oscillation 研究の立場からの報告も多い [9]。

4. 3. 1. 1 HClO + ClO_2^- の反応

$$HClO + 2ClO_2^- + H^+ \rightarrow 2ClO_2 + Cl^- + H_2O$$

と言われている。$NaClO_2$ 溶液 (25mM) と NaClO 溶液 (5.8 mM, pH 11.3) を混合し、$HClO_4$ (10 mM) を加えて酸性 (pH 3-4) とし、ClO_2 の生成を測定した。

混合した濃度			反応後の濃度		
$NaClO_2$ / mM	NaClO / mM	$HClO_4$ / mM	ClO_2^- /mM	ClO_2 / mM	ClO^- / mM
1.3	0.29	1.0	0.38	0.66	-
1.3	0.15	1.0	0.67	0.41	-
1.3	0.29	0	1.3	0	0.27
1.3	1.2	1.0	0	1.03	-
同上、KOH	7mM 添加	し、45 分後	0.50	0.04	0.58
1.3	0.58	1.0	0	0.97	-
1.3	0.29	1.0	0.35	0.63	-
1.3	0.15	1.0	0.63	0.39	-
1.25	0	2.0	1.2	0	-
1.25	0.029	2.0	1.045	0.112	-
1.25	0.057	2.0	0.929	0.195	-
1.25	0.086	2.0	0.814	0.269	-
1.25	0.114	2.0	0.722	0.342	-
1.25	0.143	2.0	0.654	0.388	-
1.25	0.285	2.0	0.334	0.640	-
1.25	0.570	2.0	0	0.969	-
1.25	1.26	2.0	0	1.05	-

確かに酸性下で HClO と ClO_2^- が反応して ClO_2 を生成する。しかし、HClO 濃度が低い場合、ClO_2^- の減少量、ClO_2 の生成量とも上式で予想されるものより大きい。ClO_2 の生成量、ClO_2^- の減少量と添加した NaClO の量の比を図 4-13 に示す。特に、NaClO 低濃度側

で、これらの比が2よりも著しく大きくなっていることがわかる。高濃度側で2より小さくなっているのはClO_2^-量が不足するからである。

3 < pH < 7.5 では

$$HOCl + 2ClO_2^- + H^+ \rightarrow 2ClO_2 + Cl^- + H_2O$$

で効果的に交換されるのでHOClの定量に使用できるとの指摘もある。

ClO_2の吸収スペクトルについては図4-5に示した。ClO_2生成後にKOHを添加してアルカリ性にするとClO_2は分解して行く。ClO_2が大部分分解した段階で測定すると、初めに生成したClO_2のほぼ半分がClO_2^-に戻っていることがわかり、このことはアルカリ性でのClO_2分解が次式で表現されていることと矛盾しない。これについては、次項に述べる。

$$2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

一方、初めからアルカリ性とした場合はClO_2の生成は見られず、ClO_2^-とClO^-との反応は起こらなかった。

4. 3. 1. 2 アルカリ性でのClO_2の分解反応

前項で述べたように、ClO_2はアルカリ性で分解し、その半量のClO_2^-を生ずる。ここでは、ClO_2分解反応の動力学について測定した結果を記す。

測定方法は$NaClO_2$ (25mM) 1ml + NaClO (5.7mM, pH 11.3) 2ml + $HClO_4$ (10mM) 4ml、約15 mlとして3分間放置してClO_2を生成する。KOH溶液を添加して全量を20 mlとし、直ちに358 nmで吸収の時間変化、スペクトルを各時間で測定する。

ClO_2^- 1.25 mM, HClO 0.57mM, $HClO_4$ 2mMを用いると、約1mMのClO_2が生成する。その後、KOHを0.7 mM, 0.58M, 3.4M添加してClO_2の分解を測定した。そのClO_2の減衰を時間にたいして　濃度の一次、及び、逆数プロットの関係を図4-14から4-21に示す。図から、明らかなように、減衰は一次と二次の中間であるように見える。いずれの結果も単純な形では表現できないことから、反応自体は複雑な素反応から構成されているように思われる。

ClO_2のアルカリ性での分解の式を前項で示したように、

$$2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

である。ClO_2 を KOH 42 mM で分解し、生成物を分光器とイオンクロマト分析すると、次のようになった。

初期濃度	分光器 / mM		イオンクロマト / mM	
$[ClO_2]$ / mM	$[ClO_2^-]$ / mM	$[ClO_2]$ / mM	$[ClO_2^-]$ / mM	$[ClO_3^-]$ / mM
1.47	0.74	0.002	0.62	0.71
0.59	0.30	0.06	0.25	0.24

イオンクロマト分析した試料は分光器用試料を希釈したためか、ClO_2^- 濃度の一致は良くないが、大体 ClO_2^- と ClO_3^- が ClO_2 の約半分生成していることが確認できる。

4.3.1.3　H_2O_2 と ClO_2^-, ClO^- の反応

NaClO 1.2 mM + H_2O_2 5.2 mM, pH = 10.1 試料では ClO_2^- の吸収は観測できないことから、ClO^- + H_2O_2 反応は進む。混合により、気泡が発生することからも確認できる。

$$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + Cl^- + O_2 \qquad k = 3.4 \times 10^3\ M^{-1}s^{-1}$$

との報告から、発生するガスは酸素と考えられる。

NaClO 1.2 mM + H_2O_2 5.2 mM, pH = 4.1 ($HClO_4$) 試料では同様に気泡が発生することから反応しているものと思われる。

$$HClO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H^+ + Cl^- + O_2$$

$NaClO_2$ 2.5 mM + H_2O_2 5.2 mM, pH =7.2 試料では ClO_2^- と H_2O_2 の吸収スペクトルの和が観測されることから、反応しない。

Cl^-, ClO_3^-, ClO_4^- は H_2O_2 とは反応しない。

さらに、ClO_2 と H_2O_2 の反応は pH 依存性であることが知られており、留意すべきであろう。

4.3.2　Co-60 γ 線照射実験

4.3.2.1　Cl^- 系照射

地下水中での塩素の化学形態は Cl^- と考えられている。放射線照射により Cl^- の酸化が

生じなければもっと酸化状態の高い塩素オキソ酸の放射線挙動を議論することは意味がない。まず、最初に、Cl^- のみを含む水溶液の照射実験を行い、照射により Cl^- の酸化が起こることを高酸化数の塩素オキシ酸の生成を観測することで確認することとした。

まず、最初に 5M, 0.1M, 10mM, 1mM の Cl^- 水溶液に N_2O ガス飽和下 100kGy の線量を照射して生成物を分析した。1cm の光路長をもつセルを用いての分光器による吸収測定では ClO_2^-, ClO^-, ClO_2 の生成量は微量のため測定できなかった。イオンクロマトグラフィーを用いた実験では Cl^- の強度が強過ぎて、その裾野に覆われてしまい測定が困難で、10mM, 1mM 試料でのみ ClO_3^- の観測ができた。この時の濃度を表にして記す。ClO_4^- はいずれの Cl^- 水溶液試料においても、有意な量は測定されなかった。これは ClO_3^- が水の分解生成物との反応性が低いことから説明できる。さらに、ClO_2^-, ClO^-, ClO_2 が観測できないことも、これらは反応性が高いため選択的に反応し定常濃度は低く、最終的には ClO_3^- を形成すると思われる。

Cl^- 濃度 / N_2O 飽和下	生成 ClO_3^- 量
10 mM	10.8 μM
1 mM	3.12 μM

次に、測定の比較的容易と考えられる 10mM の Cl^- 溶液を選び、Ar 脱気、N_2O 飽和試料のそれぞれについて、線量を変えて生成物 ClO_3^- 濃度を測定した。結果を下の表にまとめる。

線量	ClO_3^- 生成量	
	Ar	N_2O
30 kGy	15.1 μM	36.8 μM
45 kGy	16.4 μM	54.3 μM
90 kGy	18.6 μM	86.9 μM

4. 3. 2. 2 ClO_2^- 水溶液照射実験

ClO_2^- 水溶液の γ 線照射実験を行った。中性付近では生成物としての ClO^-(HClO) の挙動

が複雑なので、$HClO_4$ を pH の調整に用いた pH = 3.5 程度の弱酸性と、KOH を調整に用いてPH = 10.8 程度の弱アルカリ性で照射を行った。弱酸性で Ar 系、N_2O 系を各々、図 4-22, 23 に示す。弱アルカリ pH = 10.8 での Ar 系、N_2O 系をそれぞれ図 4-24, 25 に示し、中性系は図 4-26 に掲げる。

これらの結果を解析すると、酸性系ではアルカリ性に比べ ClO_2^- の減少が大きく、20 krad までの $G(-ClO_2^-)$ は Ar 脱気系で 11.92、N_2O 系で約 7.3 である。また、$G(ClO_2)$ は Ar 系で 6.84、N_2O 系で 6.77 程度である。同様に、アルカリ性では $G(-ClO_2^-)$ は Ar 系 5.3、N_2O 系 4.4、$G(ClO_2)$ は Ar 系 3.0、N_2O 系で 3.9 で、$G(ClO^-)$ は Ar 系で 1.54 ある。中性では $G(-ClO_2^-) = 7.4$、$G(ClO_2) = 4.7$ であった。$G(ClO^-)$ はアルカリ性 Ar 系以外は挙動が複雑で評価できない。

これらの結果を解釈するためには、以下の 3 つを考慮しなければならない。

①過酸化水素と次亜塩素酸との反応

$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2$　　$3.4\times10^3\ M^{-1}s^{-1}$

$HClO + H_2O_2 \rightarrow HCl + H_2O + O_2$　　反応するが速度不明

②酸性であれば、生成した ClO^- は、非照射で起こる反応

$HClO + 2ClO_2^- + H^+ \rightarrow 2ClO_2 + Cl^- + H_2O$

により、HClO と ClO_2^- が消費され 2 倍量の ClO_2 が生成することである。

③ClO_2 のアルカリ領域での H_2O_2 との反応

$ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow ClO_2^- + HO_2 + H^+$　　$0.1,\ <4\ M^{-1}s^{-1}$

$ClO_2 + HO_2^- \rightarrow ClO_2^- + HO_2$　　$1.3\times10^5,\ 8\times10^4\ M^{-1}s^{-1}$

$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$

であるから、全体では

$2ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2ClO_2^- + O_2 + 2H^+$

となり ClO_2 収量は H_2O_2 収量だけ減少する。

さらに、水の分解生成物と ClO_2^- との反応は次のように整理できる。

$ClO_2^- + e^-_{aq} \rightarrow ClO^- + O^-$　　$2.5\times10^9,\ 4.5\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$

$ClO_2^- + H \rightarrow ClO^- + OH$　　未報告

$ClO_2^- + OH \rightarrow ClO_2 + OH^-$ 7.1×10^9, 6.3×10^9 $M^{-1}s^{-1}$

$N_2O + e^-_{aq} \rightarrow N_2 + O^-$ 9.1×10^9

ここで重要なことは、e^-_{aq} と ClO_2^- の反応で ClO^- とO^- が生成することである。O^- は OH として酸化剤と働くので、水和電子の反応を検討する時に留意する必要がある。

これらを考慮した、実際の実験値とシミュレーションとの比較は次章以下で行う。

4. 3. 2. 3 ClO_2 水溶液照射実験

ClO_2 試料水溶液は図 4-12 に示すような手順で作製した。1cm の光路長を持つ光学セルを利用しているので、数mM、特に 1mM を中心に調べた。二種のガス Ar あるいは N_2O を利用している。γ線照射後は試料中の残存 ClO_2 をガスをバブリングして追い出した後、各種の定量をおこなった。

まず、放射線照射にともなう ClO_2 の減少を調べた。その結果を図 4-27 から 4-30 に示す。pH = 4 Ar 系、pH = 3 Ar 系、pH = 7 N_2O 系のいずれの場合も線量に対し直線的に減るのが特徴である。これらの結果で線量が 50krad 以下の部分を解析し、次の値が算出できた。

試料	$G(-ClO_2)$
pH = 4, N_2O	7.15
pH = 4, Ar	6.53
pH = 3, Ar	5.26
pH = 7, N_2O	7.40
pH = 7, N_2O	7.51

Bjergbakke（昨年度報告書参照）のG値を用い、$G_{e^-aq} + G_H + G_{OH} + G_{H2O2} = 2.67 + 0.51 + 2.67 + 0.72 = 6.6$ で pH = 4, Ar 系はうまく説明できる。pH = 3 では生成した ClO^-、ClO_2^- が反応して ClO_2 を再生する効果が無視できず、過小に評価されるのであろう。N_2O 飽和系は前説で想定した $G_{e^-aq} + G_{OH} = 6.1$, $G_H = 0.4$, $G_{H2O2} = 0.4$ では $(G_{e^-aq} + G_{OH}) + G_H + 2G_{H2O2} = 7.3$ とほぼ実験値に対応することから、$2ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2ClO_2^- + O_2 + 2H^+$ の反応が起きていることで説明は可能である。

次のステップとして生成物の収量と線量の関係を測定した。この場合は、ClO_2 を追い

出すので照射後の ClO_2 量は評価していない。図 4-31 と 4-32 に各々 Ar、N_2O 雰囲気下での 80 krad までの照射挙動を示している。最も収量の高い生成物は ClO_3^- である。ClO_2^- の生成は照射当初観測されるものの、30krad を超えると定常濃度は非常に低くなることが認められる。ClO^-、Cl^- は ClO_3^- 収量の約半量であるが、Ar 系と N_2O 系で挙動は異なっている。これらの中で Cl^- が生成している。酸化数 +4 の ClO_2 から酸化数 -1 の Cl^- が生成していることを意味し、これは、とても一回の反応で生ずるとは困難であり、一度生成した生成物がさらに反応するという二次的な反応が生じていると考えざるを得ない。この様な結果をもとに、二次的な反応を考慮する必要のない、さらに低線量での測定も試みた。その結果を図 4-33 と 4-34 に示す。

これらの実験結果は以下の章でシミュレーションとの比較により検討を加える。

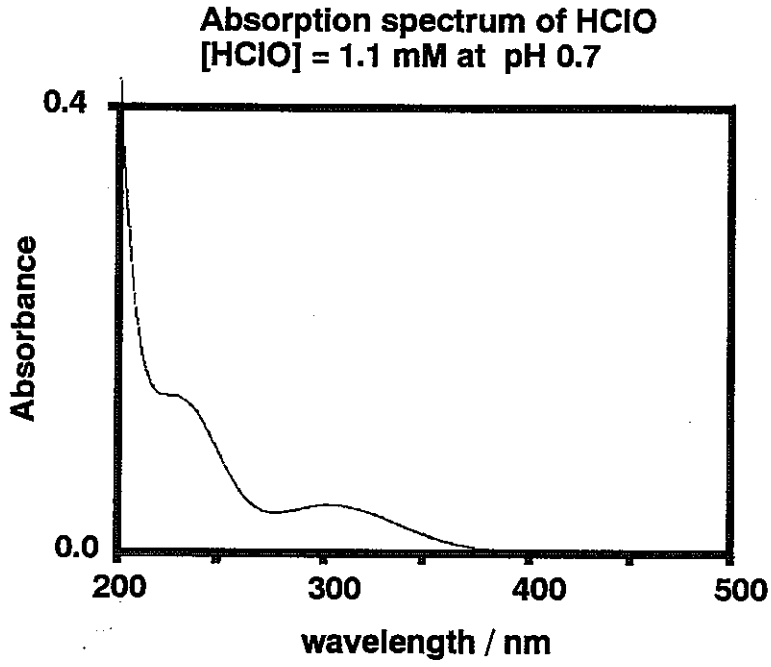


図 4-1　HClO の吸収スペクトル

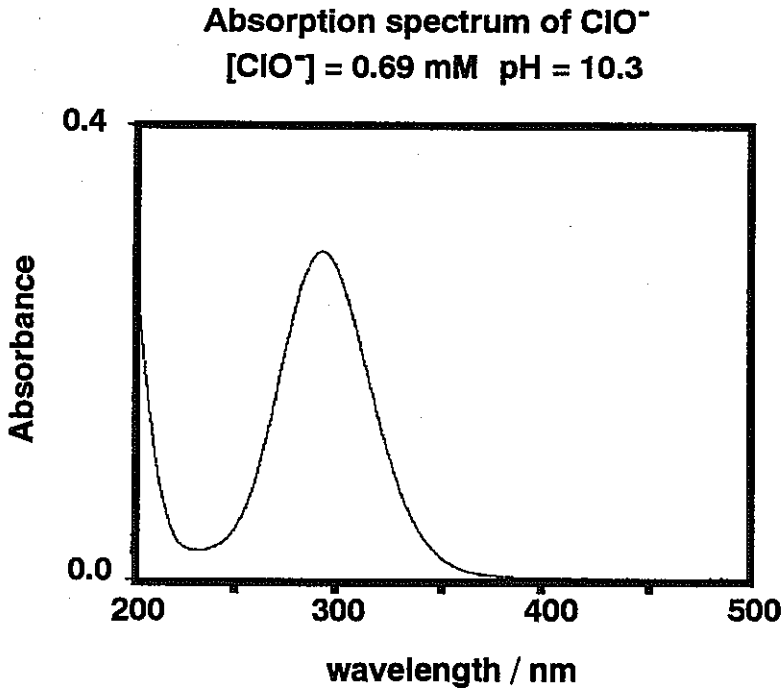


図 4-2　ClO^- の吸収スペクトル

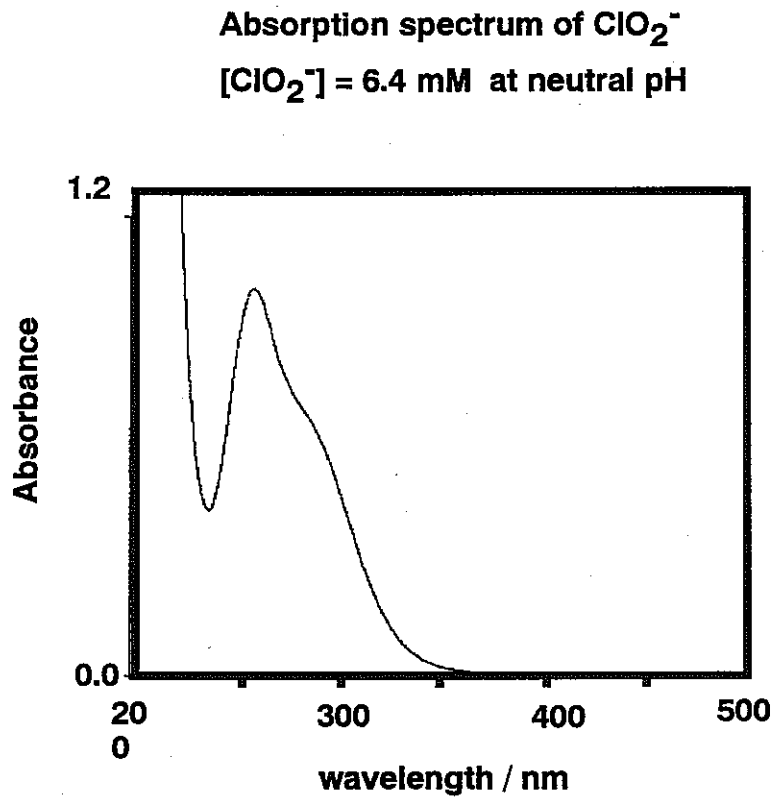


図 4-3　ClO_2^- の吸収スペクトル

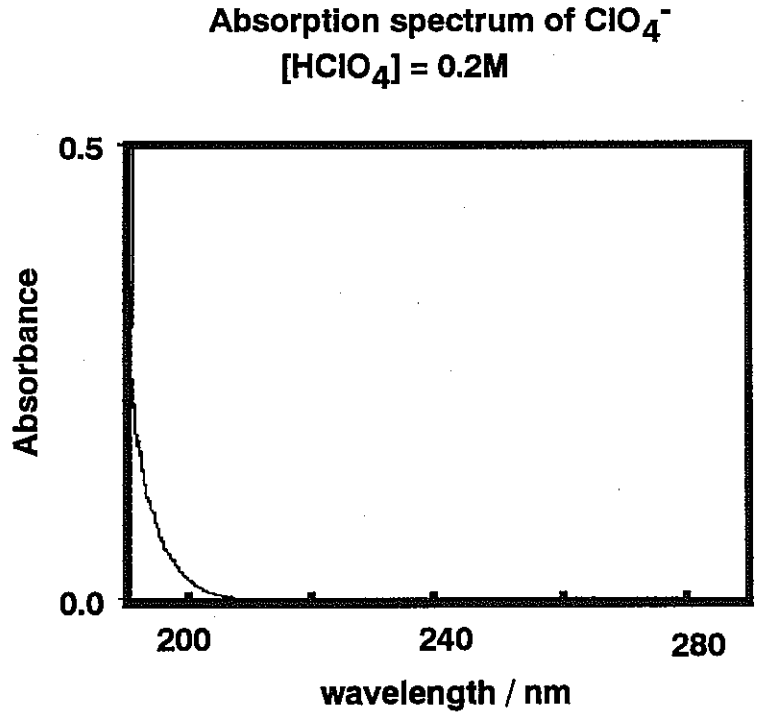


図 4-4　ClO_4^- の吸収スペクトル

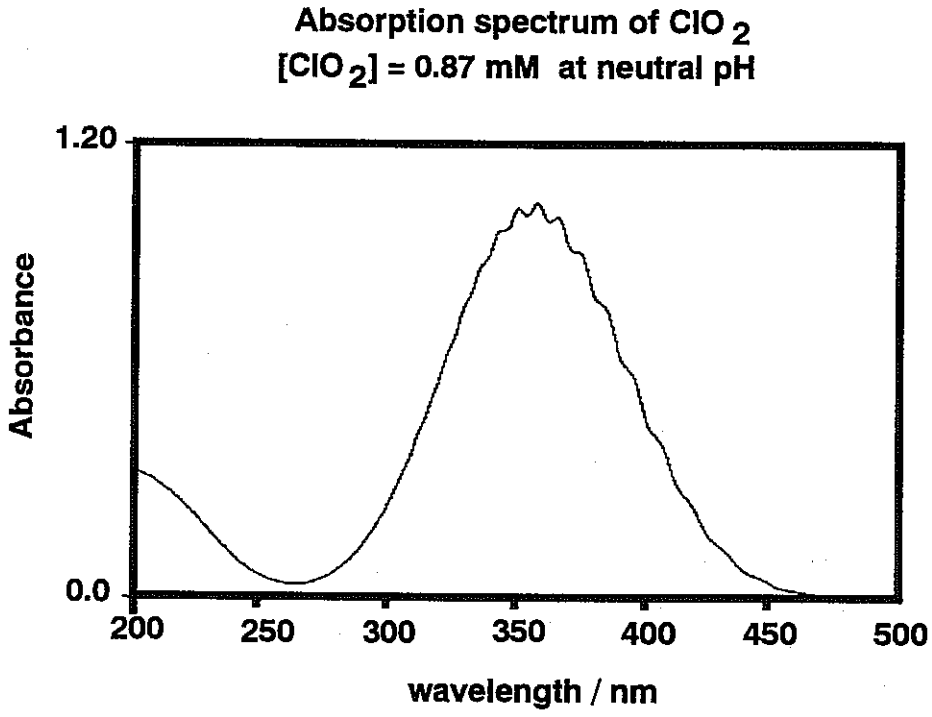


図 4-5　ClO_2 の吸収スペクトル

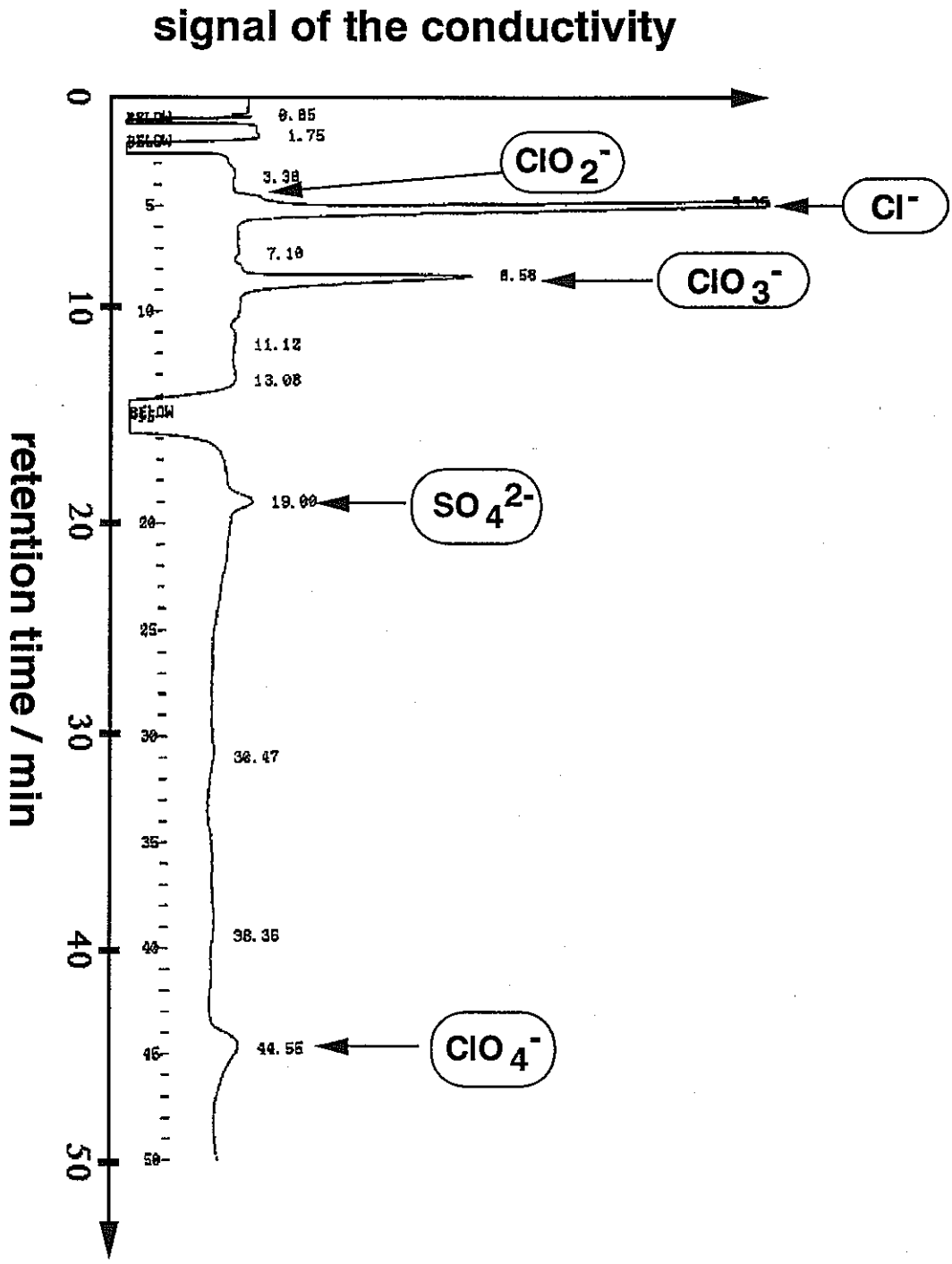


図 4-6　典型的イオンクロマトグラム

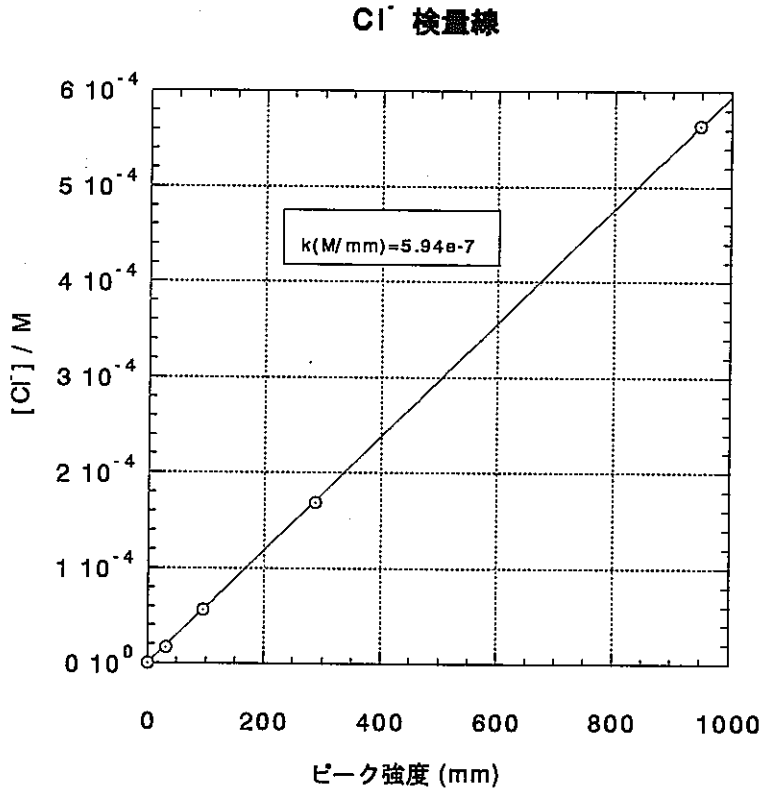


図 4-7　イオンクロマトグラフィーでの Cl^- 濃度決定のための検量線

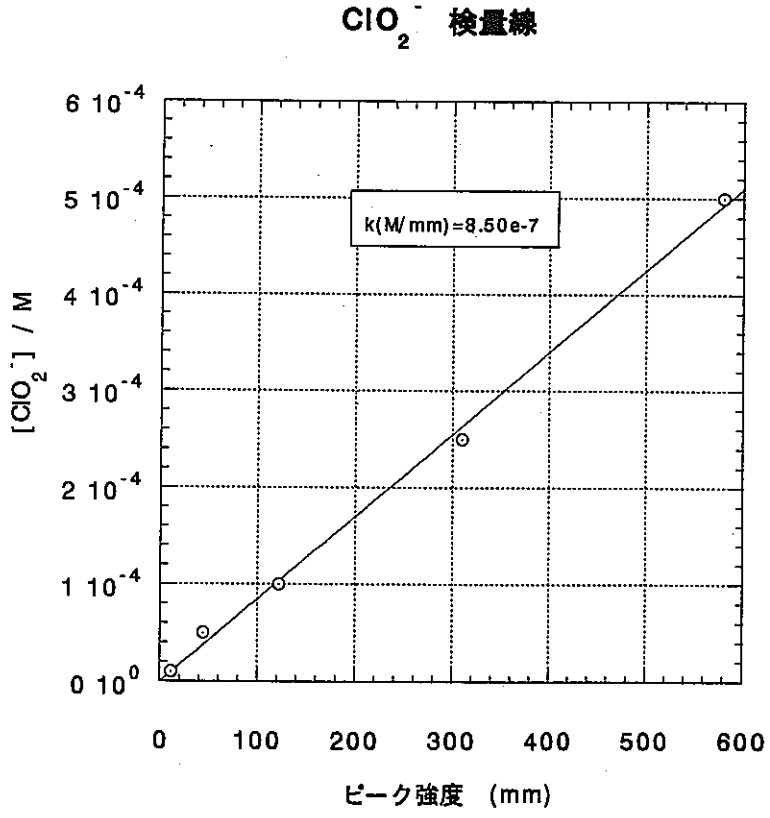


図 4-8　イオンクロマトグラフィーでの ClO_2^- 濃度決定のための検量線

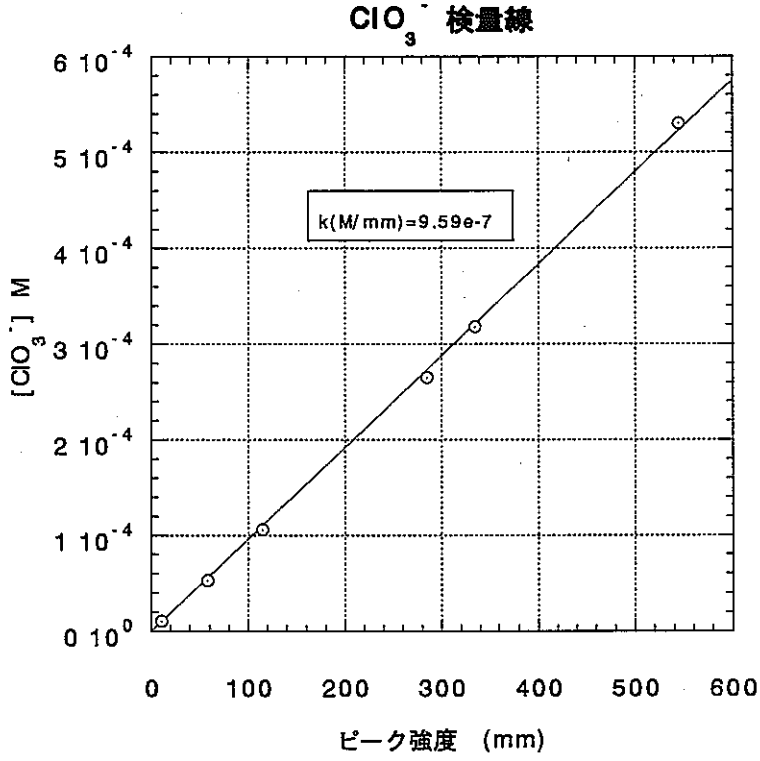


図 4-9　イオンクロマトグラフィーでの ClO_3^- 濃度決定のための検量線

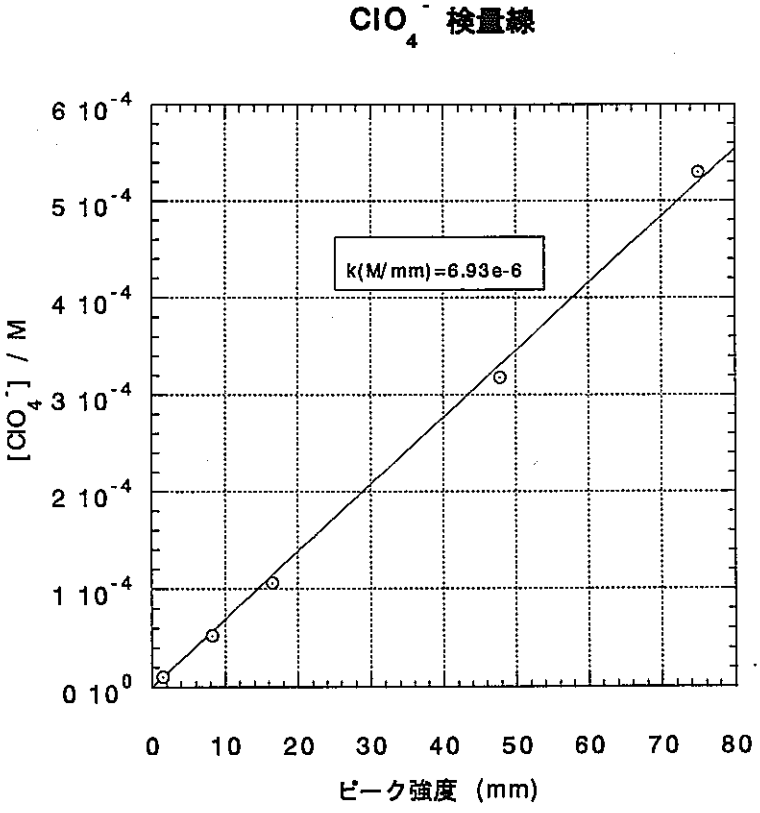


図 4-10　イオンクロマトグラフィーでの ClO_4^- 濃度決定のための検量線

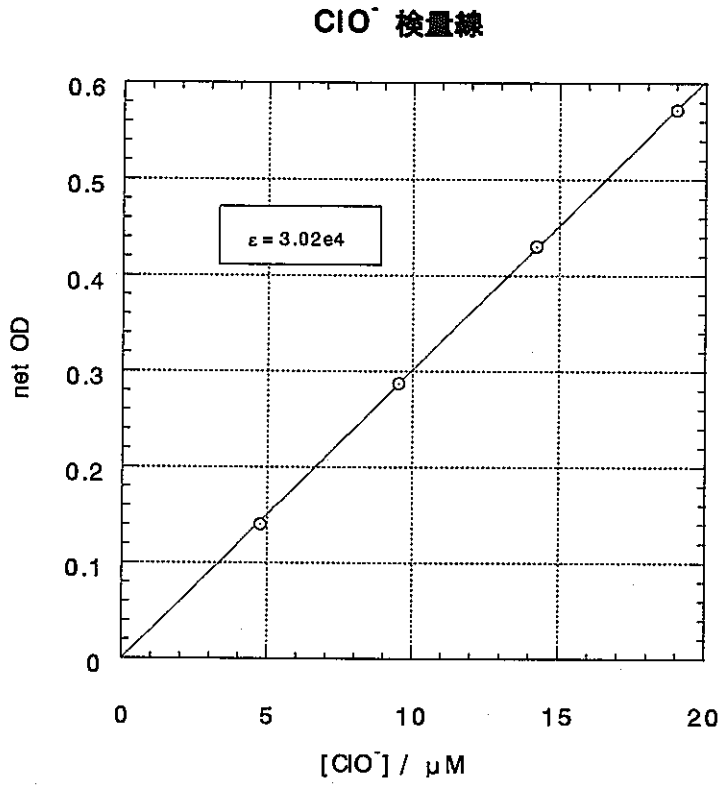


図 4-11　KI 法による ClO^- 微量濃度決定のための検量線

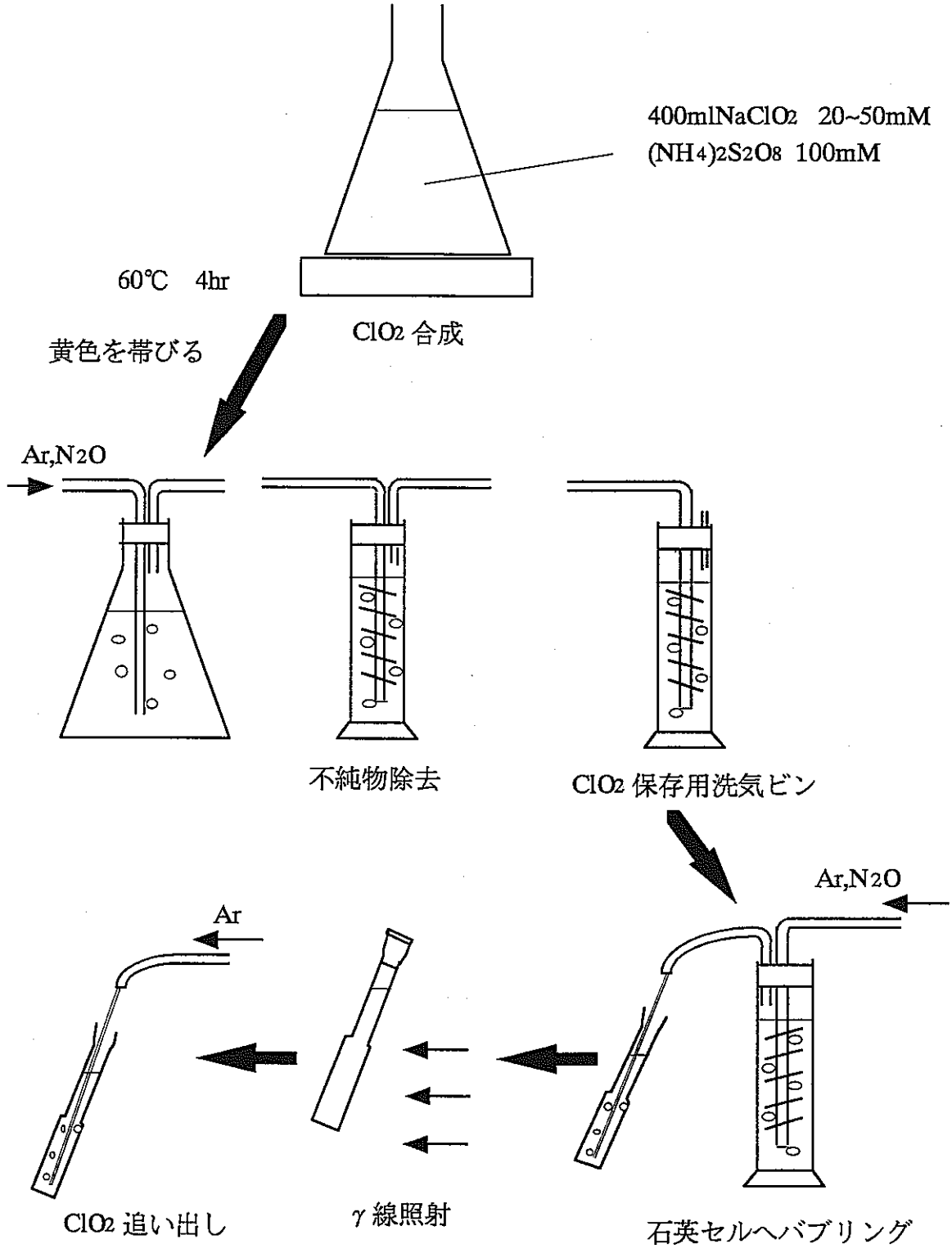


図 4-12 ClO_2 の合成と試料作製法

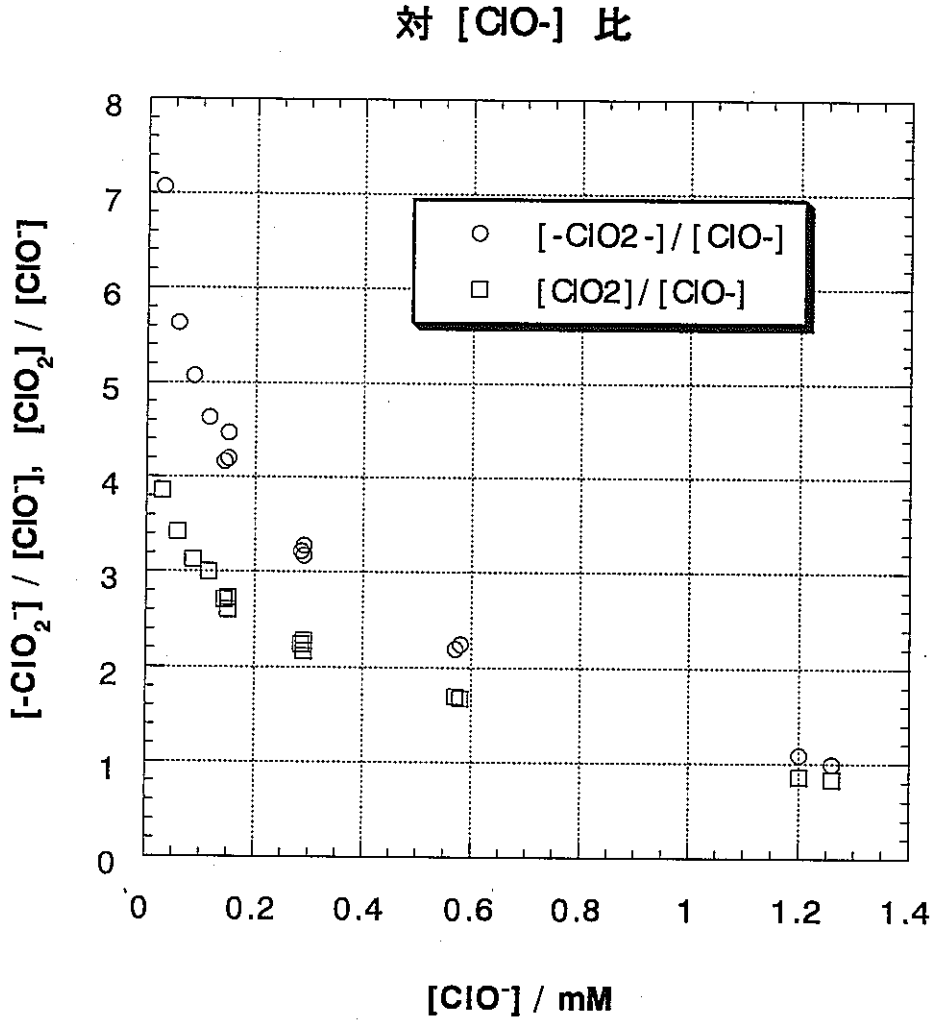


図 4-13　HClO + ClO_2^- 反応での、ClO_2 生成量、ClO_2^- 減少量と添加したNaClO 量の比

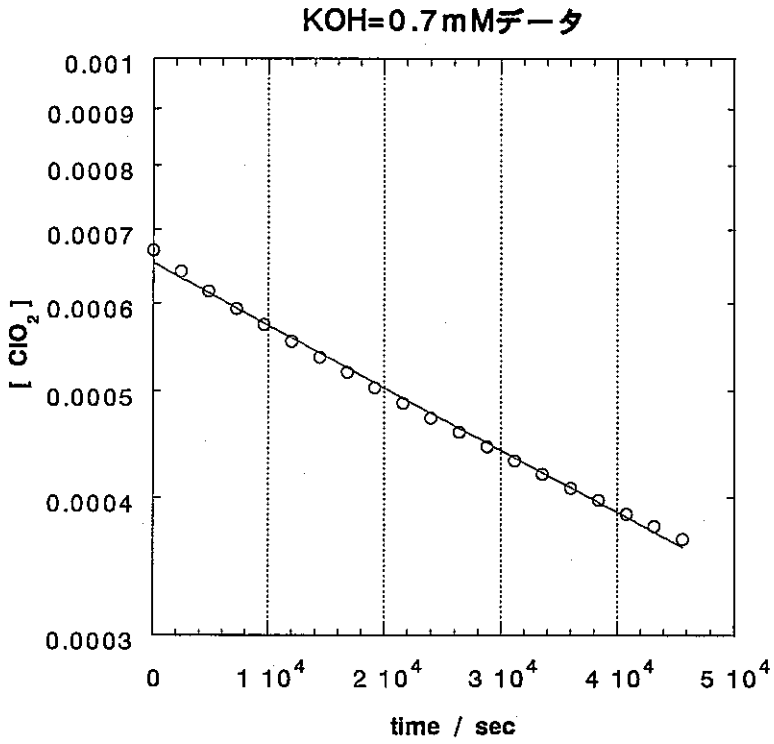


図 4-14　アルカリ性での ClO_2 の分解の log プロット KOH = 0.7 mM

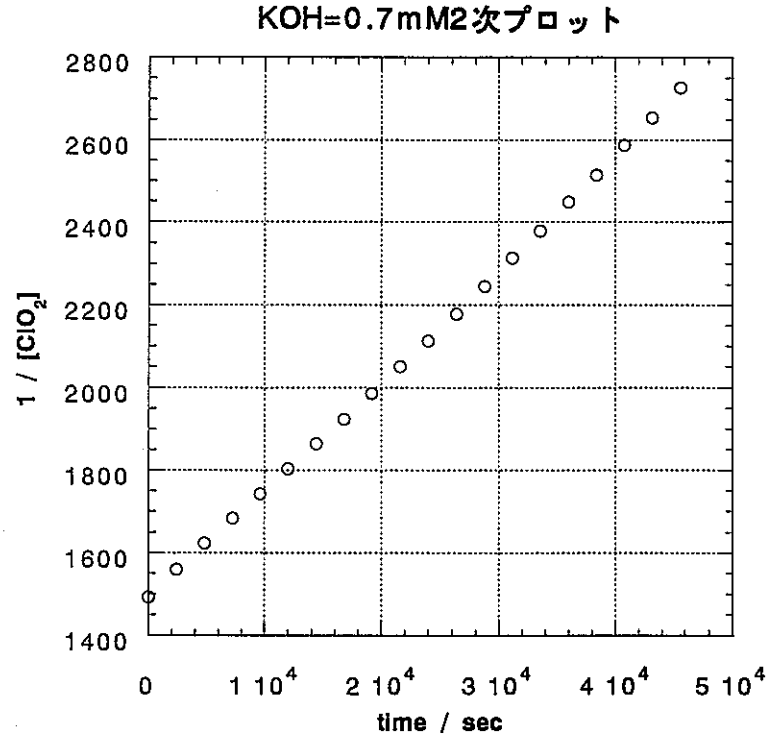


図 4-15　アルカリ性での ClO_2 の分解の逆数プロット KOH = 0.7 mM

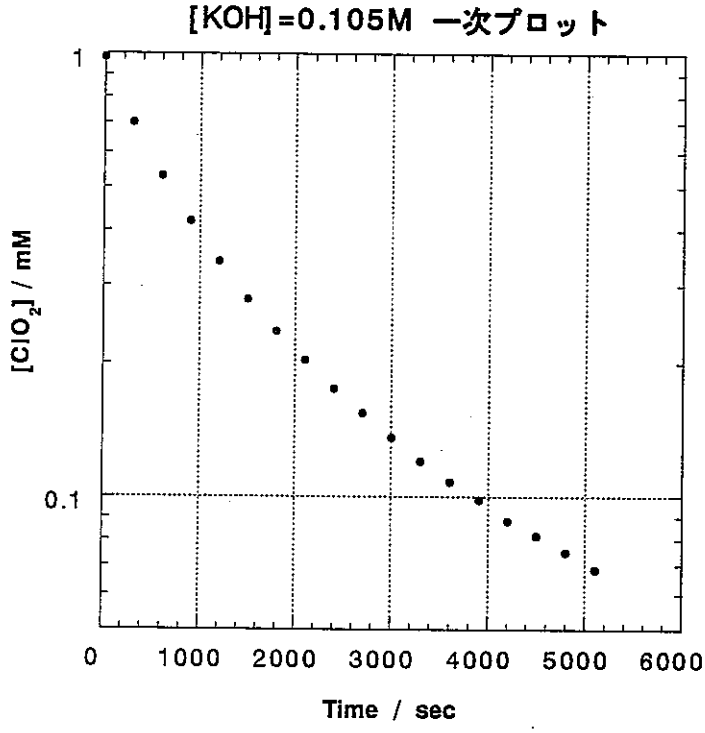


図 4-16　アルカリ性での ClO_2 の分解の log プロット KOH = 0.105 M

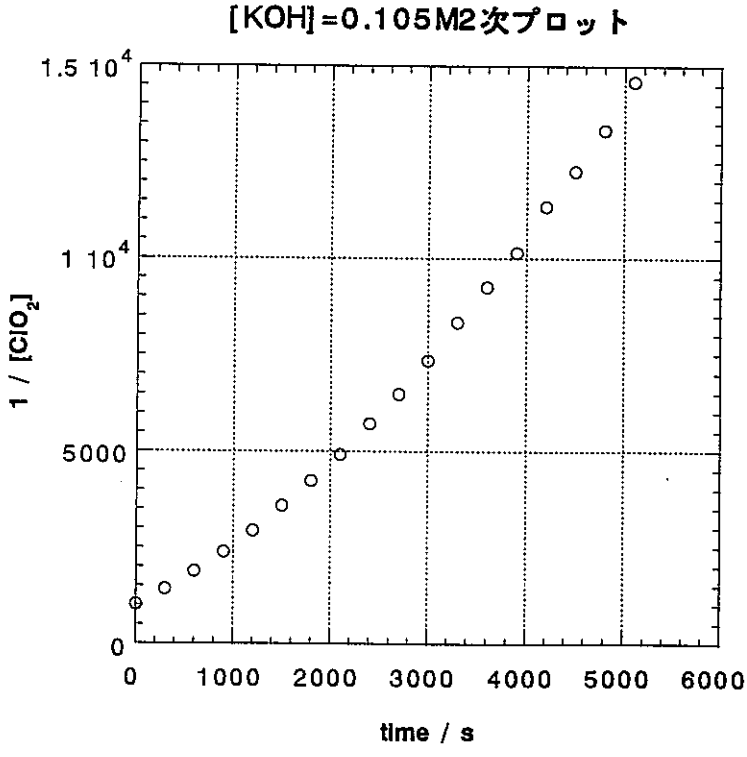


図 4-17　アルカリ性での ClO_2 の分解の逆数プロット KOH = 0.105 M

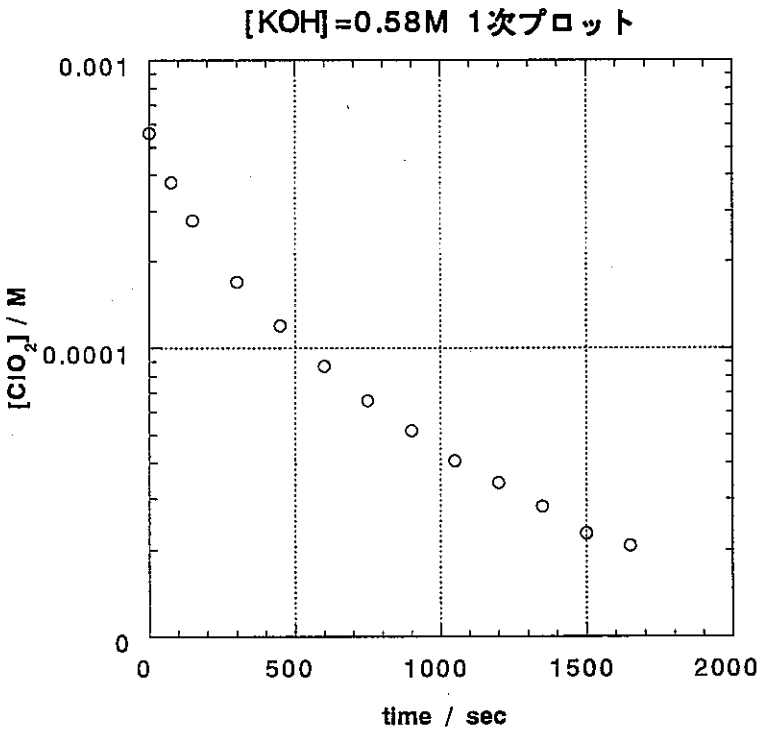


図 4-18　アルカリ性での ClO_2 の分解の log プロット KOH = 0.58 M

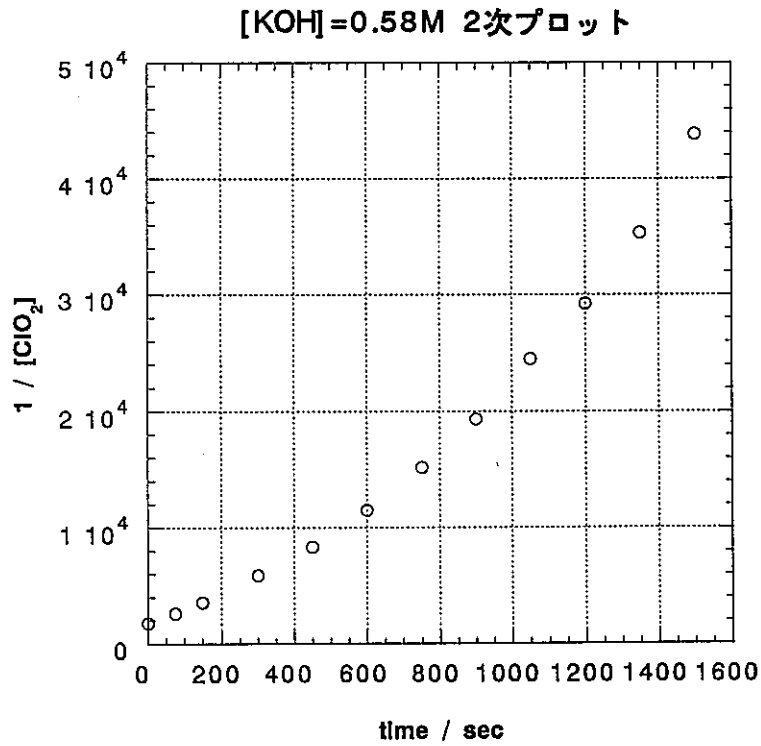


図 4-19　アルカリ性での ClO_2 の分解の逆数プロット KOH = 0.58 M

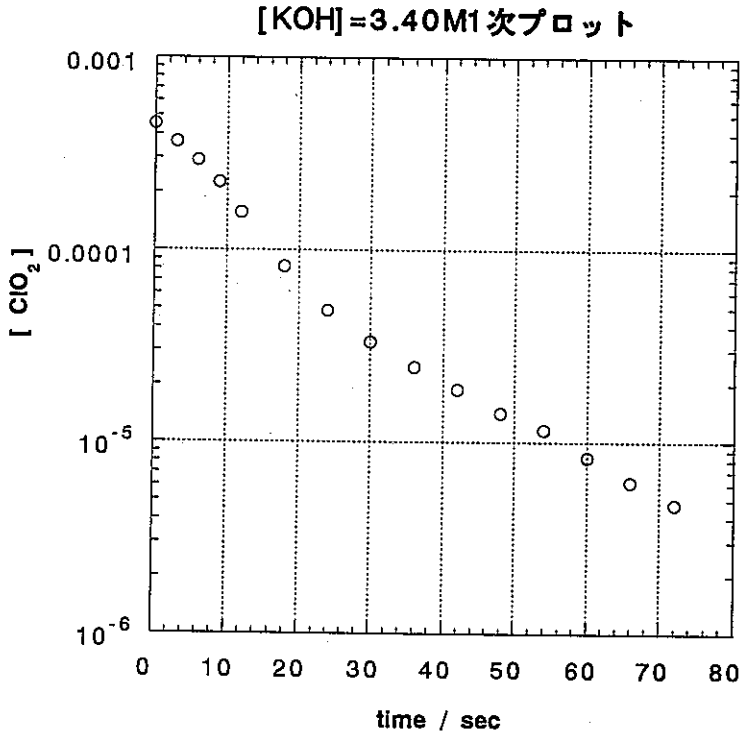


図 4-20　アルカリ性での ClO_2 の分解の log プロット KOH = 3.40 M

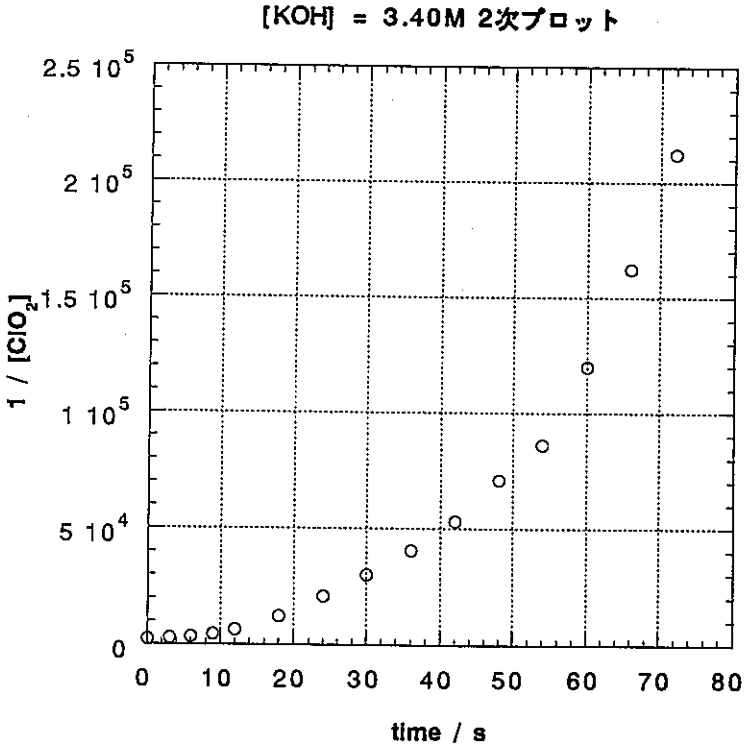


図 4-21　アルカリ性での ClO_2 の分解の逆数プロット KOH = 3.40 M

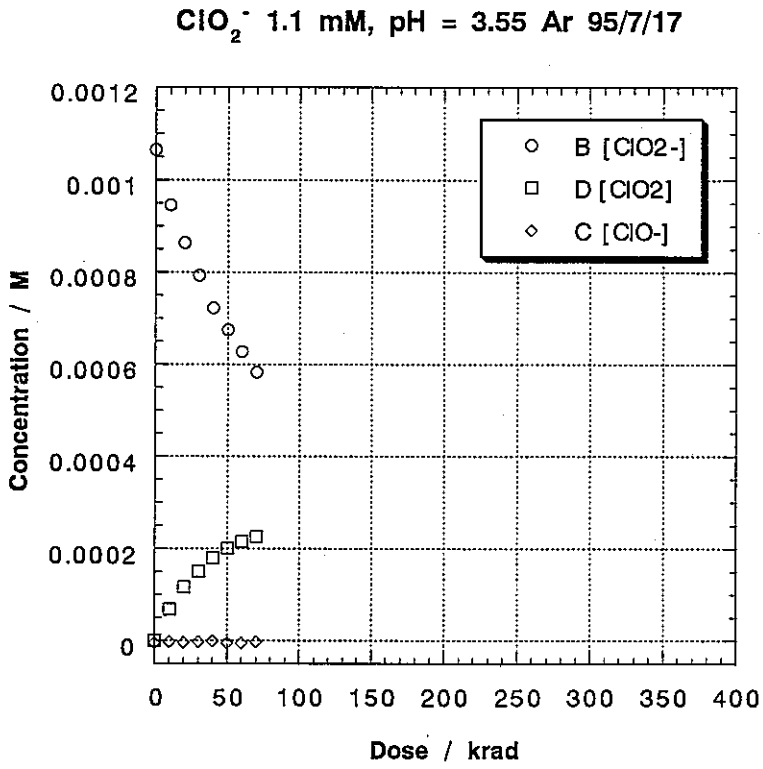


図 4-22　pH = 3.55、Ar 系、ClO_2^- 水溶液の放射線分解

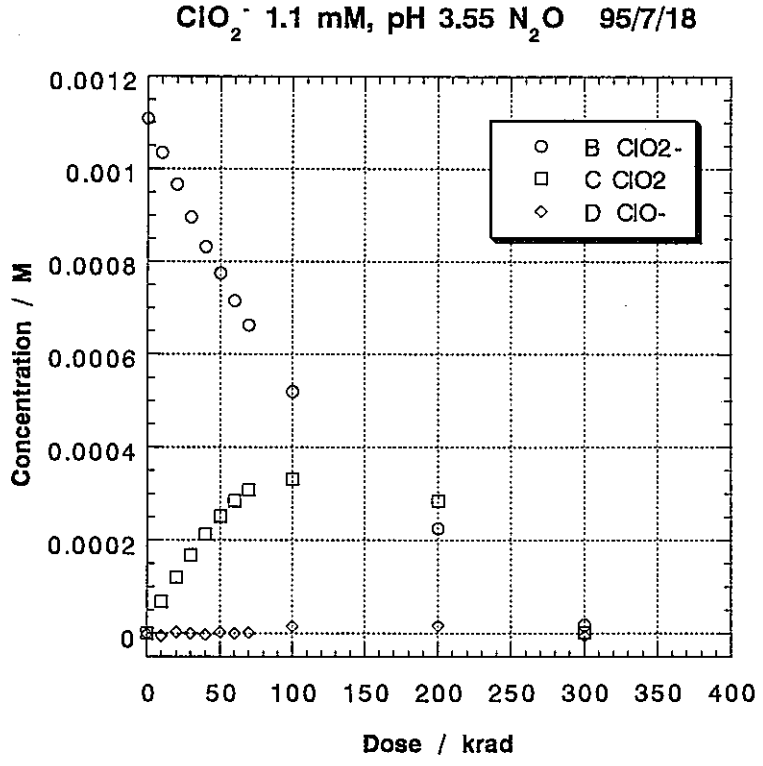


図 4-23　pH = 3.55、N_2O 系、ClO_2^- 水溶液の放射線分解

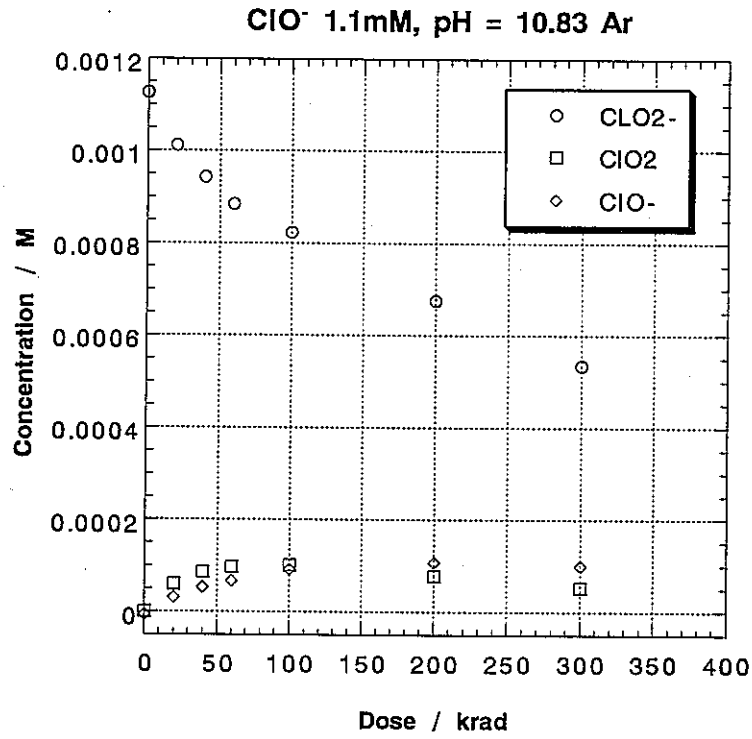


図 4-24　pH = 10.83、Ar 系、ClO_2^- 水溶液の放射線分解

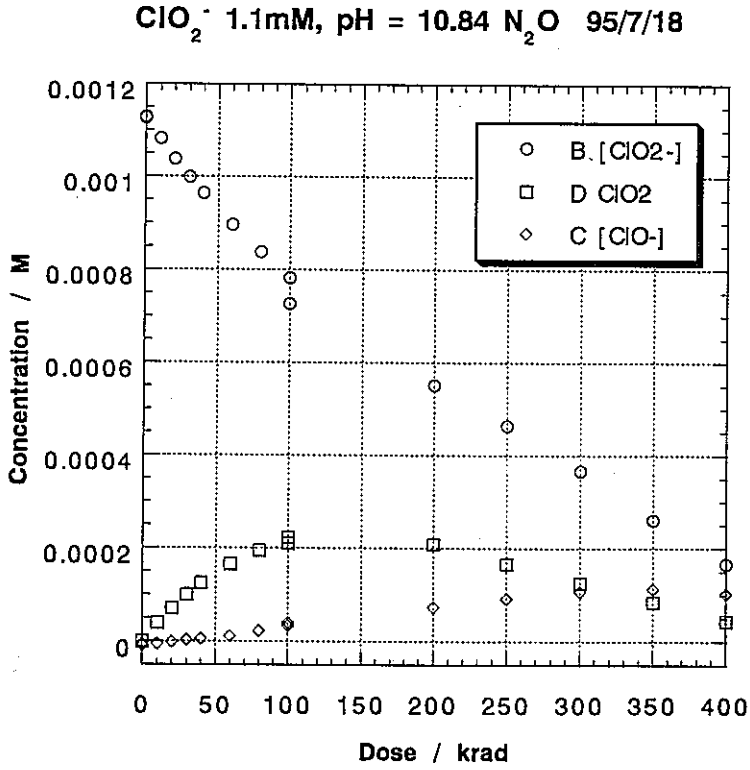


図 4-25　pH = 10.84、N_2O 系、ClO_2^- 水溶液の放射線分解

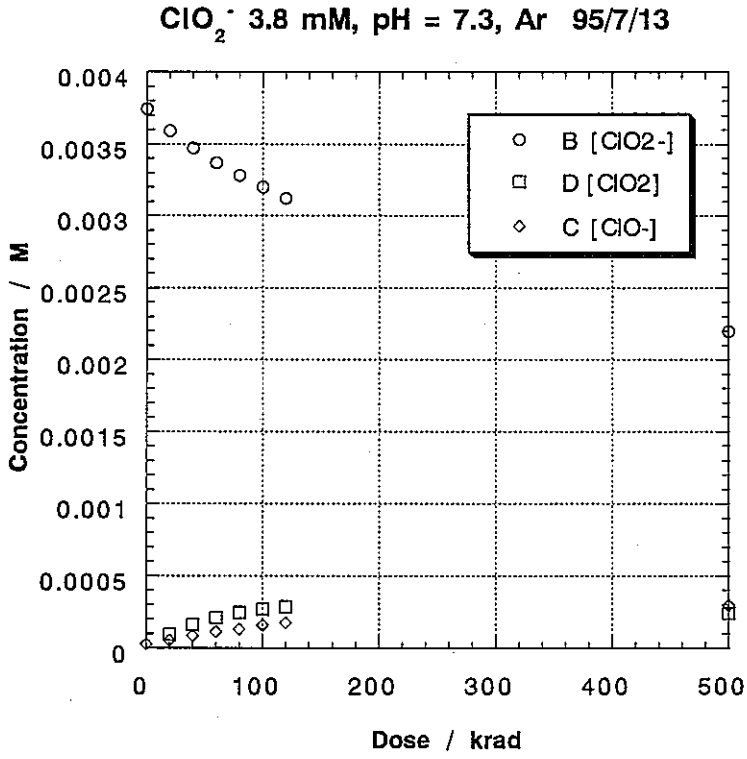


図 4-26　pH = 7.3、Ar 系、ClO_2^- 水溶液の放射線分解

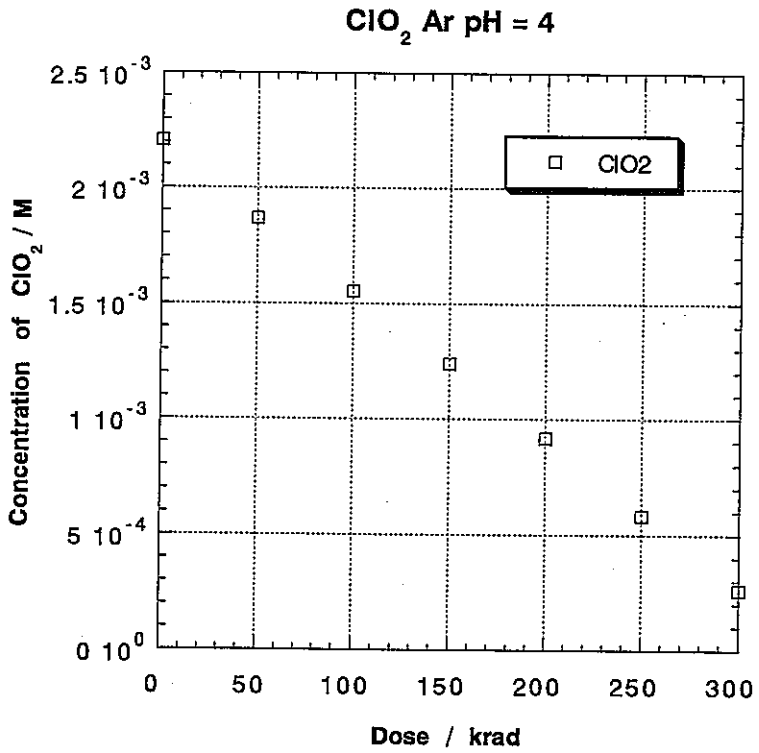


図 4-27　pH = 4、Ar 系、ClO_2 水溶液の放射線分解（高線量）

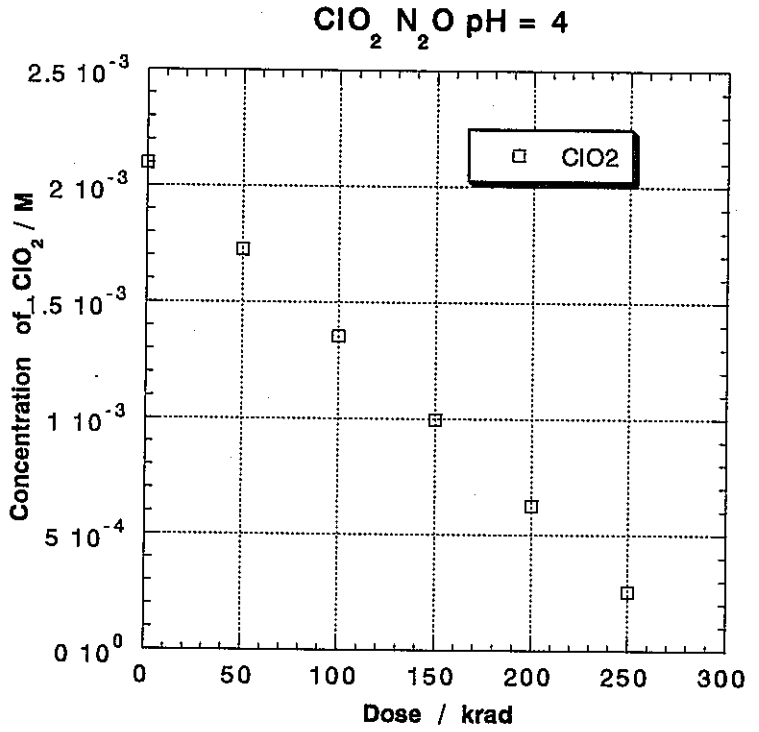


図 4-28　pH = 4、N_2O 系、ClO_2 水溶液の放射線分解（高線量）

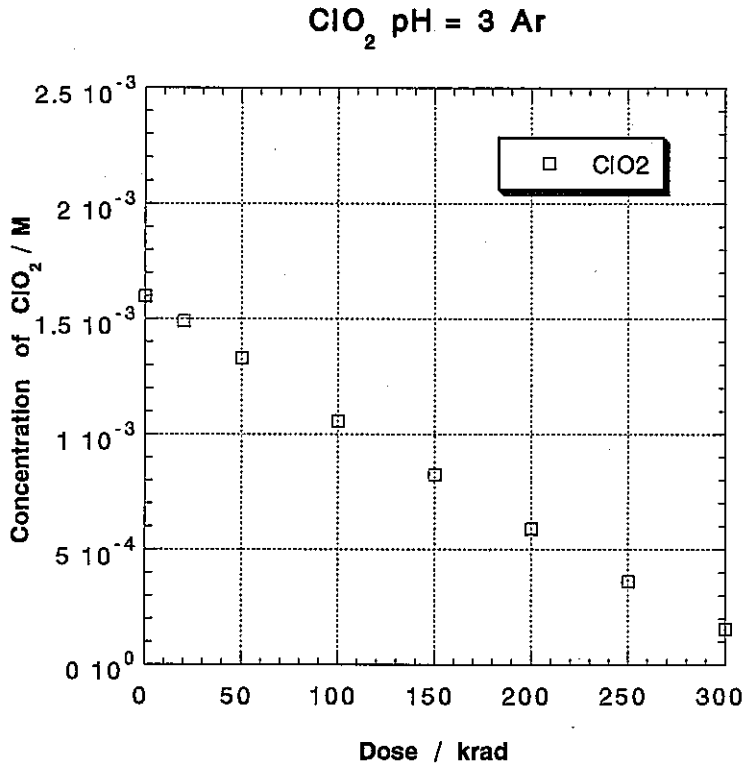


図 4-29　pH = 3、Ar 系、ClO_2水溶液の放射線分解（高線量）

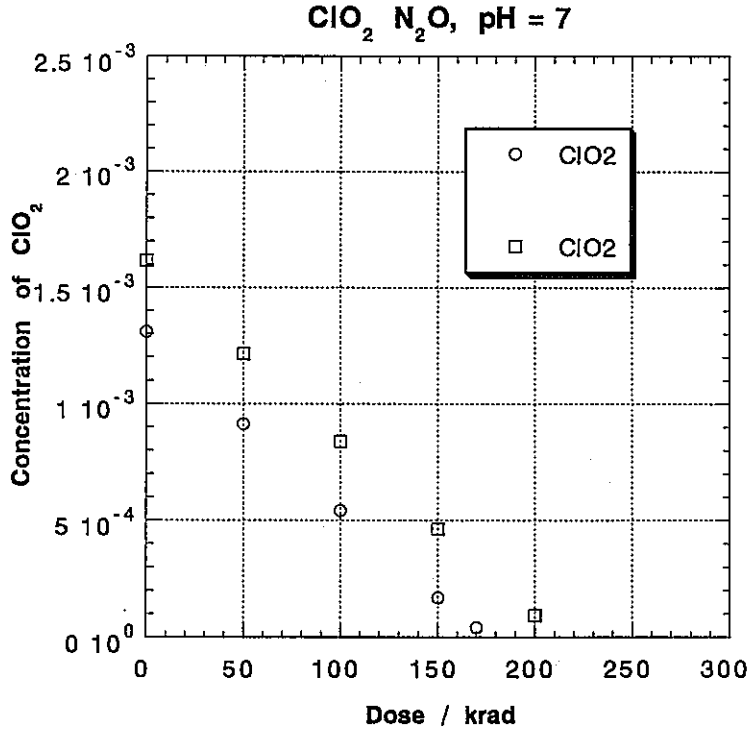


図 4-30　pH = 7、N_2O 系、ClO_2水溶液の放射線分解（高線量）

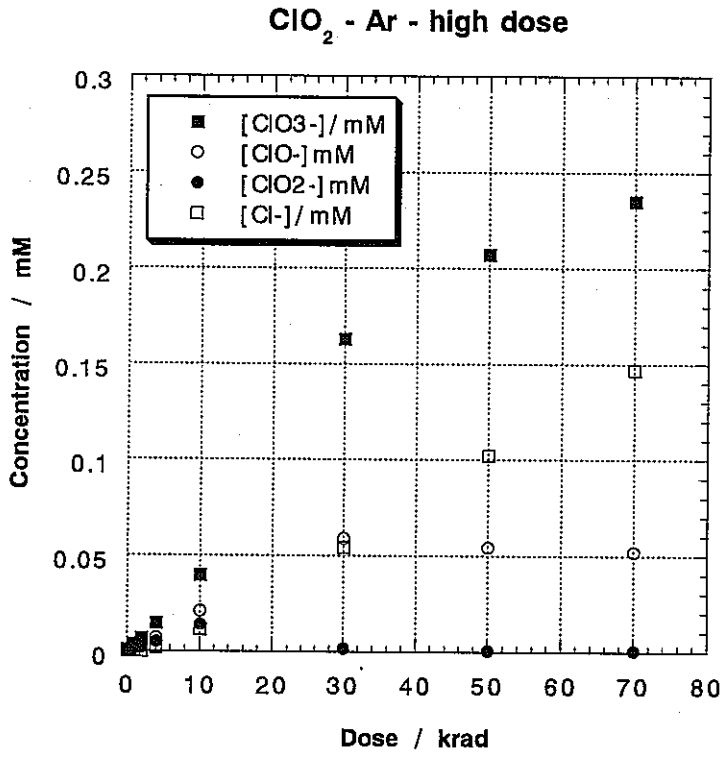


図 4-31　neutral (pH≒7)、Ar 系、ClO_2 水溶液の放射線分解（中線量）

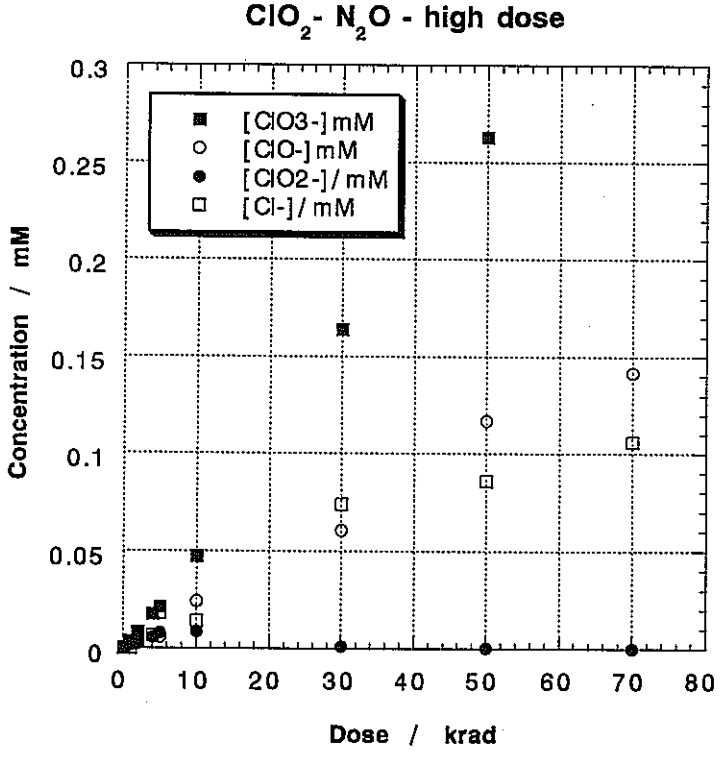


図 4-32　neutral (pH≒7)、N_2O 系、ClO_2 水溶液の放射線分解（中線量）

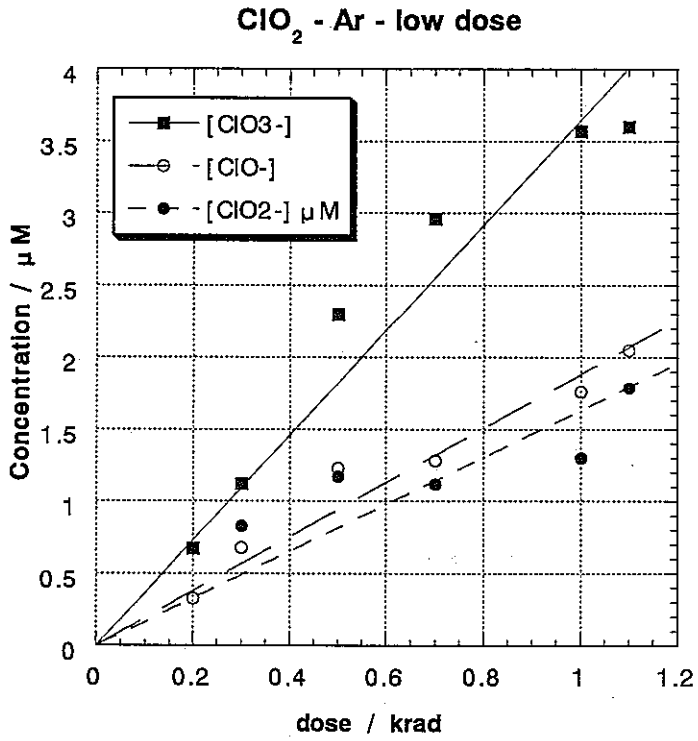


図 4-33　neutral (pH≒7)、Ar 系、ClO_2 水溶液の放射線分解（低線量）

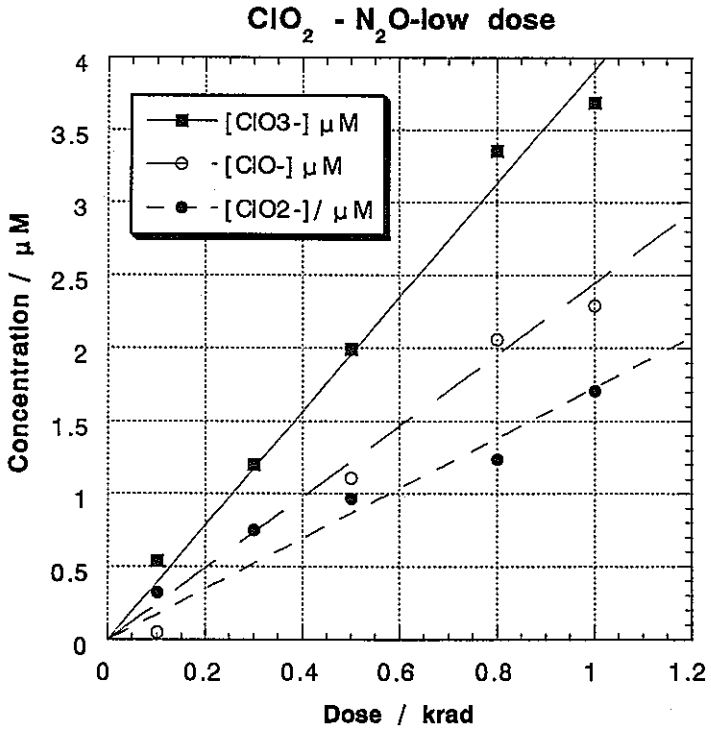


図 4-34　neutral (pH≒7)、N_2O 系、ClO_2 水溶液の放射線分解（低線量）

第５章　純水系の放射線反応のシミュレーション

5.1 はじめに

水溶液中における放射線反応のシミュレーションを行う前段階として、その基礎となる純水系のシミュレーションが実験結果を再現することを確かめなければならない。そこでFACSIMILEを用いて純水系の放射線分解のシミュレーションを行い、実験報告値との比較を行った。

FACSIMILEは英国Harwell研究所で開発された化学計算専用のコードである。これ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ことができる（前年度報告書、第３章）。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。

純水系の反応セットとしては、これまでの報告のあったセットを相互比較した後、提案されたKatsumuraのセット（表１。前年度報告書、第４章）を用いた。またChristensenのセット（表２）[1]も用いて計算を行い、この２つの計算結果とC.J.Hochanadelによる長時間γ線照射の実験報告値[2]との比較を行った。シミュレーションのＧ値にはBjergbakke [3]らのものを用いた。N2O飽和系では、Draganicの報告を参考にして以下の値を用いる[4]。

	G_{-H2O}	$G_{e\text{-}aq}$	G_H	G_{OH}	G_{H2}	G_{H2O2}
脱気系	4.11	2.7	0.51	2.67	0.45	0.72
N_2O飽和系	4.5	3.2	0.5	2.9	0.4	0.8

5.2　計算値と実験値との比較

5.2.1　計算値と実験値との比較（１）（H_2O_2、H_2含有、O_2の初期値０）

まず、O_2の溶存していない系におけるH_2O_2濃度の計算値と実験値の比較を行った。この時のH_2初期濃度は7.8×10^{-4} Mである。結果は図5-1 a)のようであり、KatsumuraのセットではchristensenのセットよりさらにH_2O_2の減衰が速いことが分かる。

放射線分解で生成したOH、e^-_{aq}、H のラジカルは O_2 が存在しない場合、次のように H_2O_2 と反応する。

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2^- + H^+ \qquad (A)$$

$$e^-_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH \qquad (B)$$

$$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH \qquad (C)$$

このように e^-_{aq}、H の両者とも H_2O_2 と反応し OH ラジカルを生成している。このため H_2O_2 の減衰という観点から見ると OH ラジカルの反応式が重要な意味を持ってくる。次に OH の主な反応相手を考えると H_2O_2 と H_2 が挙げられる。この２つとの反応は

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2^- + H^+ \qquad (A)$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \qquad (D)$$

となる。この（D）式で生成する H は（C）式により H_2O_2 を壊した後、再び OH ラジカルを生成することになる。従って（A）式と（D）式の反応速度の比により H_2O_2 の分解量が大きく左右されることが分かる。今の場合、H_2O_2 の減衰速度を遅くしたいので（A）式の速度定数を大きくし、（D）式の速度定数を小さくすることが望まれる。（D）式の速度定数を小さくして計算した結果は図 5-1 b) のようである。これにより反応速度定数を 4.2×10^7 から 3.15×10^7 $M^{-1}s^{-1}$ にする方が望ましいと言える。しかしそれでも H_2O_2 の初期濃度が小さい場合は完全には実験値と一致はしない。

5. 2. 2　計算値と実験値との比較（２）（H_2O_2、H_2 含有、O_2 の初期値 0）

次に更に長い照射時間の実験値を用いて、H_2O_2 だけでなく H_2、O_2 の比較もおこなった。図 5-2 a) は H_2O_2 の Katsumura の反応セット、（D）式の反応速度定数を 3.15×10^7 $M^{-1}s^{-1}$ に変えたKatsumura のセット、Chiristensen のセットの３つ計算結果を示したものである。３つのモデルとも大きな差はみられないが、Katsumura のセットが多少 H_2O_2 の減衰が速いようである。しかし、反応速度定数を 3.15×10^7 $M^{-1}s^{-1}$ に変えるとほぼ実験値に近い値をとっていることが分かる。

図 5-2 b) は図 5-2 a) のそれぞれの場合に対する H_2 の濃度である。Katsumura のセット、Chiristensen のセットともに H_2 の減衰が速いことが分かる。しかしこの場合も（D）式の反応速度定数を 3.15×10^7 $M^{-1}s^{-1}$ にし、H_2の分解を少し遅くすることにより実験値に近い値をとることができる。

図 5-2 c) は図 5-2 a) のそれぞれの場合に対するO_2の濃度である。（D）式の反応速度定数を3.15×10^7 に変えることにより、O_2 の増加のしかたが速くなるが最終的に一定となる値は変わらない。また、実験データのとっている点が少ないこともあり、計算値の方が大きすぎるとか小さすぎるという共通の傾向を見いだすこともできない。しかし、過渡的な値はとにかく最終的な収束値はほぼ計算結果に近いと言える。

5.2.3　計算値と実験値との比較（3）（O_2、H_2 含有、H_2O_2 の初期値 0）

次に酸素溶存系の計算を行い、H_2O_2 の値で比較した。結果は図 5-3 のようである。これらの図では定性的には実験を再現しているが、定量的には一致しているとは言いがたい。（特に図の中央の実験結果）そこで H_2O_2 の濃度変化が特徴的な結果を対象に、反応速度定数を変化させることにより実験値との一致させることを試みた。反応速度定数を変化させる式は O_2 の生成、消滅に関連する式で、反応速度定数は他に報告のあった値を参考にしておこなった。しかし、いずれの場合も H_2O_2 の曲線にほとんど変化がみられなかった。また、実験値と一致する場合でも、物理的に不自然な程大きな反応速度定数を使わなければならなかった。結論は現在のところ実験結果を再現できるような速度定数のセットを見い出してはいない。Christensen のセットを用いても同様に再現されないことから、実験結果に誤差、或いは何らかの間違いがあることも否定できないので、この点については、今後とも引き続き検討したい。。

5.3　まとめ

今後利用としている純水系での反応セットが信頼できるかどうか、実験結果を再現することで検討した。これまでの反応セットは概ね実験結果を再現することが可能である。このうち、OH ラジカルと H_2 との反応は少し訂正する必要がある。一部は満足できない系もあり、今後の検討課題としたい。これから扱う溶液系の場合には、水分解で生ずる活性種は溶質と選択的に反応するので進行の方向が明確となり、細かい速度定数が問題になることは稀で、計算結果が実験結果の再現に大きな影響を与えないとと判断している。

これらの作業から、純水中での反応リストとして、$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ の速度を修正した Katsumura-95（表 5-1）を以下の計算に使用することとする。

Reaction Set for the Radiolysis of Water at 25°C

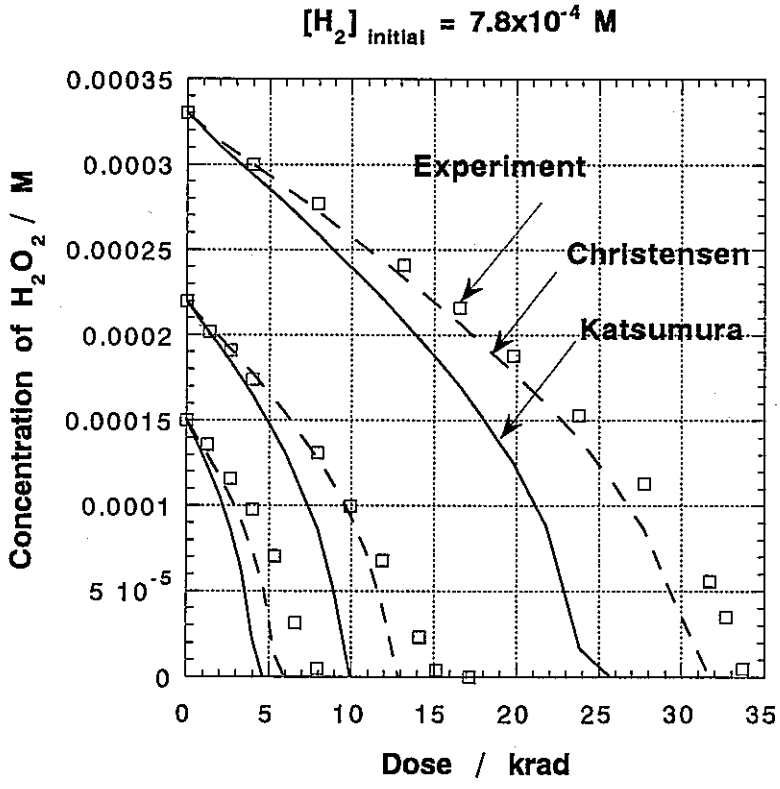
Katsumura-95 (April 18, 1996)

Reactions	Reaction Constants / $M^{-1}s^{-1}$
(1) $OH + OH \rightarrow H_2O_2$	5.5×10^{9}
(2) $OH + e^-_{aq} \rightarrow OH^-$	3.0×10^{10}
(3) $OH + H \rightarrow H_2O$	2.5×10^{10}
(4) $OH + O^- \rightarrow HO_2^-$	1.8×10^{10}
(5) $OH + HO_2 \rightarrow H_2O_3$	6.0×10^{9}
(6) $OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$	8.0×10^{9}
(7) $OH + O_3^- \rightarrow HO_2 + O_2^-$	8.5×10^{9}
(8) $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2^- + H^+$	2.7×10^{7}
(9) $OH + HO_2^- \rightarrow H_2O + O_2^-$	7.5×10^{9}
(10) $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	3.15×10^{7}
(11) $e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$	5.2×10^{9}
(12) $e^-_{aq} + H \rightarrow OH^- + H_2$	2.5×10^{10}
(13) $e^-_{aq} + O^- \rightarrow 2OH^-$	2.2×10^{10}
(14) $e^-_{aq} + O_2^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	1.3×10^{10}
(15) $e^-_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	1.1×10^{10}
(16) $e^-_{aq} + HO_2^- \rightarrow O^- + OH^-$	3.5×10^{9}
(17) $e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H$	2.3×10^{10}
(18) $e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^-$	1.9×10^{10}
(19) $H + H \rightarrow H_2$	5.5×10^{9}
(20) $H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	1.0×10^{10}
(21) $H + O_2^- \rightarrow HO_2^-$	2.0×10^{10}
(22) $H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	9.0×10^{7}
(23) $H + OH^- \rightarrow e^-_{aq} + H_2O$	2.2×10^{7}
(24) $H + O_2 \rightarrow O_2^- + H^+$	2.0×10^{10}
(25) $H + O^- \rightarrow OH^-$	2.0×10^{10}
(26) $O^- + O^- \rightarrow H_2O_2$	1.3×10^{8}

表 5-1　今回の計算機シュミレーションに用いる純水系の反応リスト。
反応 (10) を調整し、最終的に 3.15×10^{7} の値を決定した。

(27)	$O^- + O_2^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	6.0×10^8
(28)	$O^- + O_3^- \rightarrow 2O_2^-$	7.0×10^8
(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)	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$1.1. \times 10^{11}$
(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

図 5-1 a)　十分の溶解 H_2 存在下水溶液での初期溶解 H_2O_2 量の照射による減少とシュミレーション。



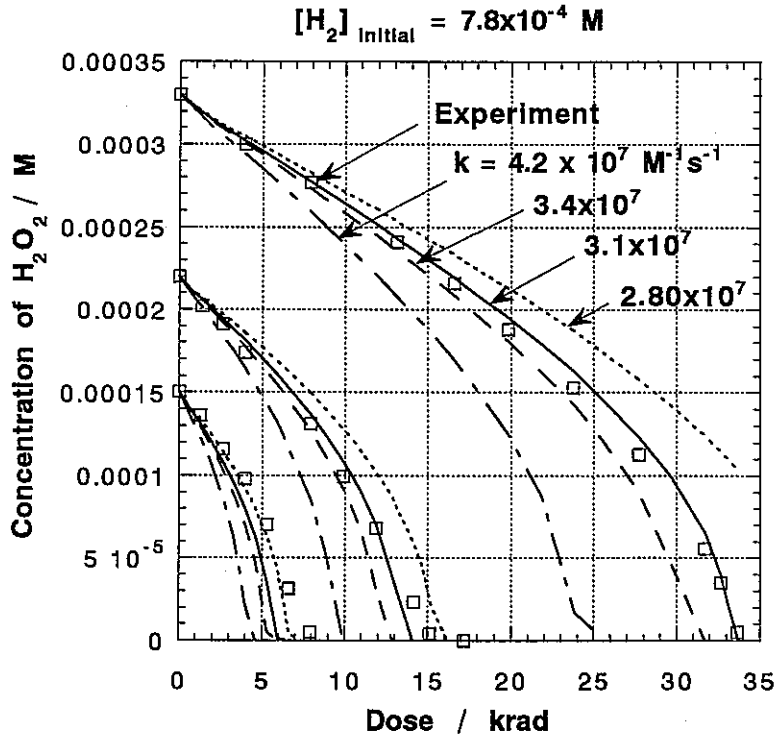


図 5-1 b)　反応 (10) 式 $H_2 + OH \rightarrow$ の反応速度を変えた時のシュミレーション結果

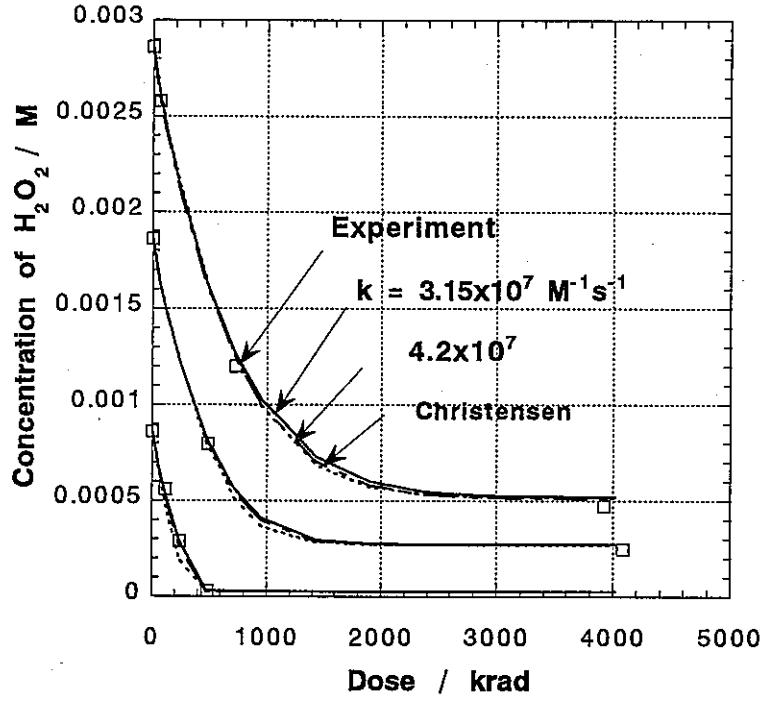


図 5-2 a)　H_2 と過剰 H_2O_2 を含む水溶液の照射による H_2O_2 の減少挙動

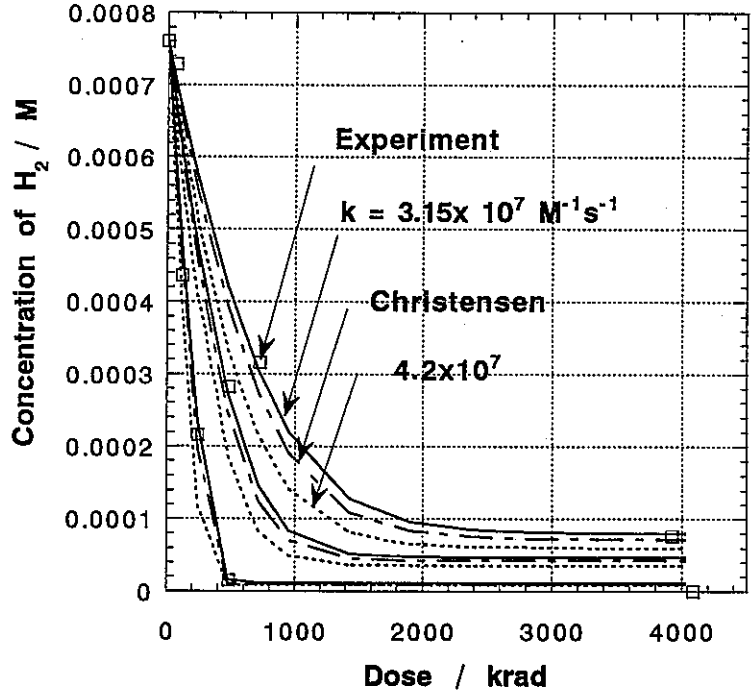


図 5-2 b)　H_2 量の変化

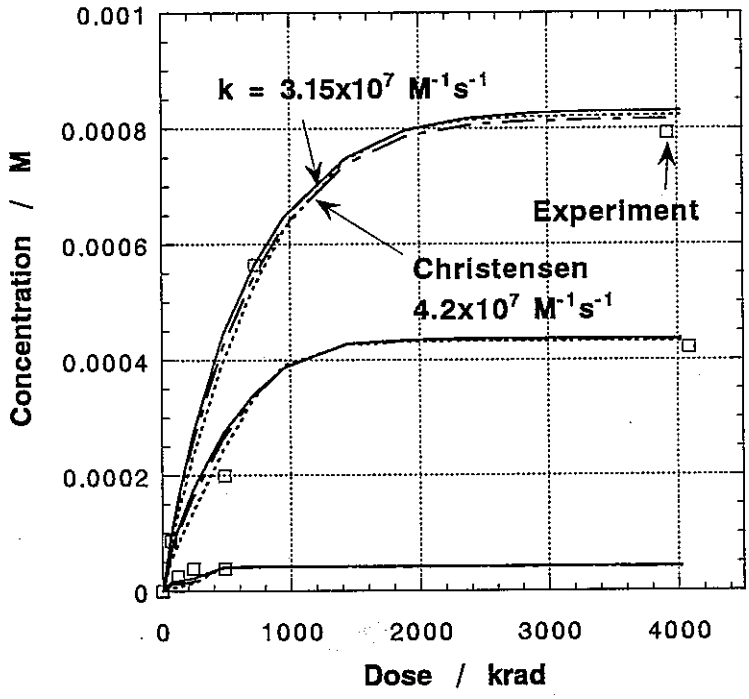


図 5-2 c)　O_2 量の変化

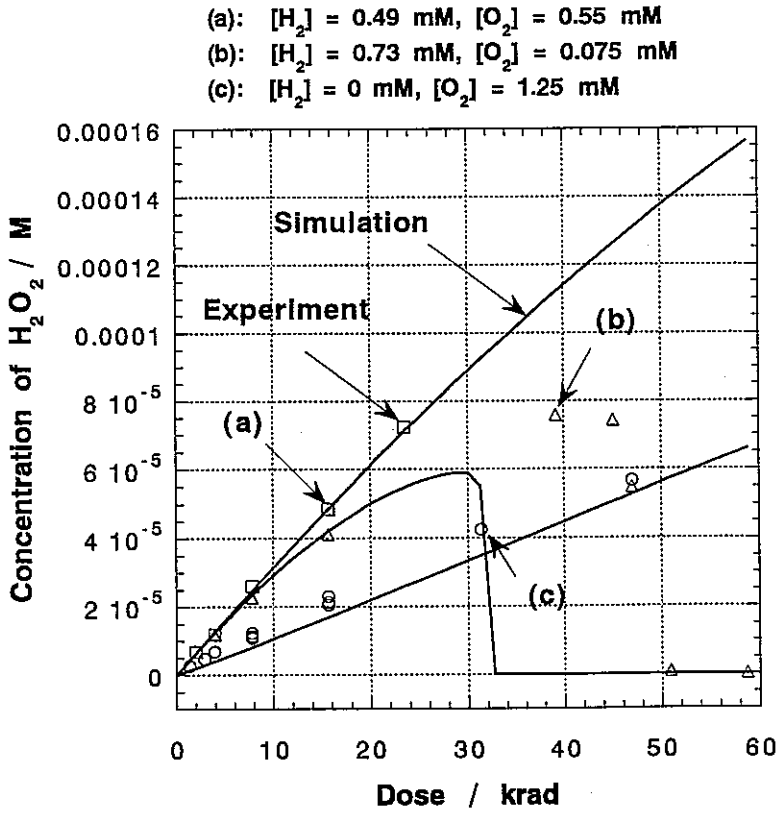


図 5-3　H_2, O_2 混在下水溶液の照射による H_2O_2 の生成減衰挙動

第 6 章　ClO_2 水溶液の放射線反応のシミュレーション

6.1 はじめに

本章では第四章で述べた ClO_2 水溶液の照射実験の結果を再現すべく計算機シュミレーションを実施し、ClO_2 と水の放射線分解生成物との反応について考察する。特に、これまで評価のされていない ClO_2 と e^-_{aq} の反応と関連生成物の挙動について報告する。

まず、最初にこの系の結果を解析対象として選択した理由を述べる。第 2 章図 2-1 に示したように、塩素オキシ酸には多くの酸化状態がある。これまでの知見から ClO_3^-、ClO_4^- は水の放射線分解生成物との反応性は低く、放射線反応では、これ以上の酸化は起こらないと思われる [1]。一方、酸化数の低い Cl^-、ClO^-、HClO についての知見は比較的整理されている。ところが、低酸化状態と高酸化状態間のオキソ酸の酸化還元挙動が整理されていない。そのために、酸化数の大きく異なる状態間の酸化還元挙動の評価、予測のためにはこの整理は不可欠である。ClO_2 はラジカルで比較的に安定であり、反応研究でも興味深い。特に ClO_2 は OH と反応し、下のように反応が分岐することが報告されている [2]。

$ClO_2 + OH \rightarrow HClO + O_2$	35%	$1.4 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$ClO_2 + OH \rightarrow ClO_3^- + H^+$	65%	$2.6 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$

このような分岐の存在は放射線反応評価に大きな影響を与え、OH の反応は酸化反応であるといった通常の考え方が通用しないことになる。

実験結果は既に 4 章に図 4-27 から 34 にかけて、高線量、中線量及び低線量に分類して示してある。このうち、高線量データは ClO_2 の減少のみの追跡であるため情報が少ないこと、低線量実験は 1krad 照射量で μmole の生成物分析で実験、分析誤差の効果が大きいと思われ、最初に扱う対象といては適当でないと判断し、中線量の図 4-31 と 32 の結果を再現するべく検討を進めた。

6.2 反応リストの検討

ClO_2 の水の放射線分解生成物との反応はごく一部しか明確にされていない。OH については分岐が知られている。H_2O_2 との反応については、以下の反応が起こり、アルカリでは速やかに、中・酸性領域では反応は遅い。

$ClO_2 + HO_2^- \rightarrow ClO_2^- + HO_2$　　8.4×10^5, 1.3×10^5 $M^{-1}s^{-1}$

$ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow ClO_2^- + HO_2 + H^+$　　<4, 0.1 $M^{-1}s^{-1}$

H と e^-_{aq} の反応については報告されていない。従って、H、e^-_{aq} との反応について幾つかの可能性の高い経路を仮定し、計算することになる。

反応リストは、昨年、整理したもの以外に、オキソ酸同志の反応（第 4 章参照）の報告値も取り込み、今年度パルスラジオリシス等の時間分解能測定法で評価した反応速度定数を採用することとした。以上をまとめたものを表 6-1 に示す。これを計算機シュミレーション用反応リストの version 1 とする。

計算においては $<10^4$ 等、「以下」の表示のあるものについては反応は遅いとして無視している。水の反応は前章の最新のものを用い、実験と同じ線量率下で計算を行った。

6.3 想定反応と計算機シュミレーション

水の放射線分解生成物の OH、e^-_{aq}、H についての反応を次のように考えた。

<u>OH の反応</u> [2]

$ClO_2 + OH \rightarrow HClO + O_2$　　35%　　1.4×10^9 $M^{-1}s^{-1}$

$ClO_2 + OH \rightarrow ClO_3^- + H^+$　　65%　　2.6×10^9 $M^{-1}s^{-1}$

全反応速度定数：4×10^4 $M^{-1}s^{-1}$ (assumed)

<u>e^-_{aq} の反応</u>

$ClO_2 + e^-_{aq} \rightarrow ClO^-$　　q：分岐比

$ClO_2 + e^-_{aq} \rightarrow ClO + O^-$　　(1-q)：分岐比

全反応速度定数：5×10^9 $M^{-1}s^{-1}$ (assumed)

<u>ClO の反応</u>

$ClO + ClO_2 \rightarrow Cl_2O_3$　　1×10^9 $M^{-1}s^{-1}$　　(assumed)

$Cl_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HClO_2$　　r：分岐比

$Cl_2O_3 + H_2O \rightarrow HClO + HClO_3$　　(1-r)：分岐比

全反応速度定数：1×10^4 $M^{-1}s^{-1}$ (assumed)

<u>H の反応</u>

$ClO_2 + H \rightarrow HClO_2$　　s: 分岐比

$ClO_2 + H \rightarrow ClO + OH$　　(1-s) : 分岐比

全反応速度定数 : $1 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ (assumed)

<u>H_2O_2 の反応</u>

$HClO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + H^+ + Cl^-$　　$3.4 \times 10^3\ M^{-1}s^{-1}$

以上の反応スキームは幾多の試行錯誤の結果到達したものである。OH の反応は報告されていることは既に述べた。e^-_{aq} の反応については報告がない。ClO^- 、ClO_2^- 系では（次章参照）次のような反応が起こるとされ、我々も他の実験で確認している [1, 3, 4, 5]。速度定数は本実験で測定されたものである。

$ClO^- + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + O^-$　　$8.3 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$

$HClO + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + OH$　　$6.6 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$

$ClO_2^- + e^-_{aq} \rightarrow ClO^- + O^-$　　$4.4 \times 10^9\ M^{-1}s^{-1}$

ClO_2 系でも、このような反応が起こることも想定されるので、分岐比 q を用いて 2 つの反応を仮定した。このような、分岐や還元性ラジカルの代表と考えられている e^-_{aq} が酸化性ラジカルの O^- を生成するというのは非常にめずらしい反応といえよう。水和電子のみでなく、水素原子も同様に考えられるので、分岐比 s を用いた。

ClO ラジカルが反応生成物として発生するが、ClO_2 もラジカルであるので、ClO と ClO_2 の反応を考えるのが自然である。その結果 Cl_2O_3 が形成すると思われる [6]。気相では、ClO、ClO_2 (OclO, ClOO)、Cl_2O (ClClO)、ClO_3、Cl_2O_2、Cl_2O_3 といった種々の塩素酸化物が近年観測されるようになっている（表 6-1 ）が [7-11]、ClO_2 以上は、水溶液中では見られないことが多く、ClO [1]、ClO_3 [4, 5] が短寿命中間体として観測例があるにとどまっている。従って Cl_2O_3 も水中では不安定で加水分解により変換されると考えるのは自然であるが、どのように不均化するかは 2 つの可能性があり、分岐比 r でパラメータとすることとした。

我々が調べた範囲で H_2O_2 とClO^- の反応の値はあるが、H_2O_2 とHClO の反応の報告値はない。しかし、酸性系でも HClO と H_2O_2 はアルカリ領域同様気泡を発生して反応するこ

とから、酸性領域の反応として取り入れることにした。この反応を取り入れなければ、H_2O_2が蓄積し、実験結果を再現しがたいと判断されたためである。

以上の考察をもとにした反応リストを version 2 として表 6-2 にまとめておく。

6.4 計算機シミュレーションと実験値との比較

色々と試行を重ねた結果、再現性の高いものについて図 6-2 から 6-5 に結果を示す。実験では ClO_2 の減少量、Cl^-、ClO^-、ClO_2^- と ClO_3^- の収量を測定しているが、これらと計算値の比較を上段に、下段には H_2O_2、O_2 さらに pH 変化の計算結果をまとめておいた。

実験で共通して見られる特徴は、ClO_3^- の収量が最も大きく、ClO^-、Cl^- は Ar、N_2O 系で挙動は異なるものの生成量は大きい。ところが、ClO_2^- は照射初期には収量が増すものの、10-20 krad 以降は再び減少し、以後の定常濃度は非常に低いという挙動を示し、Ar、N_2O 系に共通して見られる。

計算は、先に述べた幾つかの反応の分岐を想定して計算している。q=r=0 のときは s=1 が実験結果を概ね説明できるのに対し、q=0.5、r=0 の時は s=0 の方が一致の度合が高いことがわかった。しかし、共通して、N_2O 飽和溶液中での実験結果は、計算結果より大きな値を示している。一方、Ar 飽和系の実験結果はいずれの計算でもその特徴、収量をかなり正確に反映している。

実験では詳細に追跡していない pH 変化であるが、ClO_2 の分解により ClO_3^-、ClO_2^- といったアニオンが生成し、これらは強い酸であるため、照射前にほぼ中性であった溶液が pH 3 程度まで減少してゆくのが特徴的である。これらは、実験的にも確認できている。

6.5 まとめ

以上、実験結果の特徴は幾つかの反応を適切に評価してやれば、概ねそれらは再現できることがわかった。しかし、定量的にはまだ十分と言い難く、この点の詰めの検討作業が今後必要と考えている。

表 6-1　塩素オキソ酸系の反応リスト (Version 1) 報告値の整理

Rate constants of important radiolysis products in chlorine solution

(April 3, 1996); **version 1**

Reaction	Rate Constants / $M^{-1}s^{-1}$	
$Cl^- + OH \rightarrow ClOH^-$	4.3×10^9	g
$ClOH^- \rightarrow OH + Cl^-$	$6.1 \times 10^9\ s^{-1}$	g
$ClOH^- + H^+ \rightarrow Cl + H_2O$	2.1×10^{10}	g
$Cl^- + O_2^- \rightarrow$	<0.014	e
$Cl + H_2O \rightarrow ClOH^- + H^+$	$1.6 \times 10^5\ s^{-1}$	j
$Cl + Cl^- \rightarrow Cl_2^-$	2.1×10^{10}	g
$Cl + OH^- \rightarrow ClOH^-$	1.8×10^{10}	j
$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$	8.8×10^7	r
$ClOH^- \rightarrow Cl + OH^-$	$23\ s^{-1}$	j
$ClOH^- + Cl^- \rightarrow Cl_2^- + OH^-$	9×10^4	t
$Cl_2^- \rightarrow Cl + Cl^-$	$1.1 \times 10^5\ s^{-1}$	g
$Cl_2^- + OH^- \rightarrow ClOH^- + Cl^-$	4.5×10^7	m
$Cl_2^- + H \rightarrow 2Cl^- + H^+$	8×10^9, 7×10^9	k, l
$Cl_2^- + OH \rightarrow HClO + Cl^-$	1×10^9	n
$Cl_2^- + H_2O \rightarrow OH + H^+ + 2Cl^-$	7.2×10^3, $1.3 \times 10^3\ s^{-1}$	n
$OH + H^+ + 2Cl^- \rightarrow Cl_2^- + H_2O$	$2.11 \times 10^{11}\ M^{-3}s^{-1}$	n
$Cl_2^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + 2Cl^- + H^+$	1.4×10^5	m
$Cl_2^- + HO_2 \rightarrow 2Cl^- + H^+ + O_2$	1.0×10^9	l
$Cl_2^- + Cl_2^- \rightarrow Cl_3^- + Cl^-$	4.0×10^9	l (2k)
$Cl_2^- + Cl \rightarrow Cl_3^-$	6.3×10^8	r
$Cl_2 + HO_2 \rightarrow Cl_2^- + H^+ + O_2$	1.0×10^9	q
$Cl_2 + Cl^- \rightarrow Cl_3^-$	1.8×10^5	i
$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-$	$11\ s^{-1}$	c
$HClO + H^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2 + H_2O$	$1.8 \times 10^4\ M^{-2}s^{-1}$	c
$Cl_2 + 2ClO_2^- \rightarrow 2ClO_2 + 2Cl^-$	$2.1 \times 10^1\ [Cl_2(aq)]\ [ClO_2^-]$	b
$HClO + 2ClO_2^- + H^+ \rightarrow 2ClO_2 + Cl^- + H_2O$	$1.06 \times 10^6\ [HOCl]\ [ClO_2^-]\ [H^+]$	b
$2HClO + ClO_2^- \rightarrow ClO_3^- + Cl_2 + H_2O$	$2.1 \times 10^{-3}\ M^{-2}s^{-1}$	d
$HClO + Cl \rightarrow Cl^- + ClO + H^+$	3×10^9	j
$Cl_2 + H_2O \rightarrow Cl_2OH^- + H^+$	$6.12 \times 10^2\ s^{-1}$	c
$Cl_2OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$	2×10^{10}	c
$Cl_2OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2 + OH^- + H^+$	2×10^5	c

$Cl_2 + OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2OH^- + H^+$	10^{10}	c
$Cl_3^- \rightarrow Cl_2 + Cl^-$	$1.6x10^6$	i
$Cl_3^- + H \rightarrow Cl^- + Cl_2^- + H^+$	$3x10^{10}$	
$Cl_3^- + HO_2 \rightarrow Cl_2^- + Cl^- + H^+ + O_2$	$1.0x10^9$	q
$ClO^- + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + O^-$	$5.3x10^{10}$, $7.0x10^9$	k, p
	$8.3x10^9$	**present**
$HClO + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + OH$	**$6.5x10^8$**	**present**
$HClO + H \rightarrow HCl + OH$	**$3x10^9$?**	**present**
$ClO^- + OH \rightarrow ClO + OH^-$	$9.0x10^9$	k
	$7.9x10^8$	**present**
$ClO^- + O^- (+H_2O) \rightarrow ClO + 2OH^-$	$2.4x10^8$	k
$ClO^- + Cl \rightarrow ClO + Cl^-$	$8.2x10^9$	j
$ClO^- + O_2^- \rightarrow OH + O_2 + Cl^-$	$7.7x10^6$	e
$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + Cl^- + O_2$	$3.4x10^3$	h
$ClO^- + HO_2^- \rightarrow OH^- + Cl^- + O_2$	$4.4x10^7$	h
$HClO \rightarrow ClO^- + H^+$	$3.0x10^2$	
$ClO^- + H^+ \rightarrow HClO$	10^{10}	$pK_a = 7.53$
$HClO + ClO_2^- + H^+ \rightarrow Cl_2O_2 + H_2O$	$1.12x10^6\ M^{-2}s^{-1}$	d
$Cl_2O_2 + ClO_2^- \rightarrow 2ClO_2 + Cl^-$	$5.4x10^4$-10^5	d
$2Cl_2O_2 \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2$	$6x10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	d
$ClO_2^- + Cl_2 \rightarrow Cl_2O_2 + Cl^-$	$4.0x10^4$	d
$Cl_2O_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + Cl^- + 2H^+$	$1\text{-}10\ s^{-1}$	d
$ClO + ClO + H_2O \rightarrow ClO^- + ClO_2^- + 2H^+$	$2.5x10^9$	j
$ClO + ClO_2^- \rightarrow ClO^- + ClO_2$	$9.4x10^8$	s
$ClO_2^- + e^-_{aq} \rightarrow ClO^- + O^-$	$4.5x10^{10}$, $2.5x10^9$	k, o
	$4.4x10^9$	**present**
$ClO_2^- + OH \rightarrow ClO_2 + OH^-$	$6.3x10^9$, $7x10^9$	k, o
	$3.9x10^9$	**present**
$ClO_2^- + O^- (+H_2O) \rightarrow ClO_2 + 2OH^-$	$1.9x10^8$, $2.0x10^8$	o, k
$ClO_2^- + O_2^- \rightarrow$	<0.40	e
$H^+ + ClO_2^- \rightarrow HClO_2$	$1.0x10^{10}$	b
$HClO_2 \rightarrow H^+ + ClO_2^-$	$3.16x10^7\ s^{-1}$	b pK=2.5
$ClO_2 + OH \rightarrow HClO + O_2$	$1.4x10^9$	a
$ClO_2 + OH \rightarrow ClO_3^- + H^+$	$2.6x10^9$	a
$ClO_2 + O^- \rightarrow ClO^- + O_2$	$4.9x10^8$	a
$ClO_2 + O^- \rightarrow ClO_3^-$	$2.2x10^9$	a
$ClO_2 + HO_2^- \rightarrow ClO_2^- + HO_2$	$8x10^4$, $1.3x10^5$	o, f
$ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow ClO_2^- + HO_2 + H^+$	<4, 0.1	o, f
$ClO_2 + O_2^- \rightarrow ClO_2^- + O_2$	$3.3x10^9$	o

$ClO_2 + HO_2 \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_3^- + e^-_{aq} \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_3^- + OH \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_3^- + O_2^- \rightarrow$	<0.003	e
$ClO_4^- + e^-_{aq} \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_4^- + OH \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_4^- + O_2^- \rightarrow$	no reaction detected	e

a: Kläning and K. Sehested, *J. Phys. Chem.*, **95**, 740-743 (1991)
b: Irving R. Epstein, Kenneth Kustin and Reuben H. Simoyi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5852-5856 (1992)
c: M. Eigen and K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1355 (1962)
d: G. Peintler, I. Nagypál and I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2954-2958 (1990)
e: C. A. Long and B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **84**, 555-557 (1980)
f: J. Hoigné and H. Bader, *Wat. Res.*, **28**, 45-55 (1994)
g: G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **69**, 1597-1607 (1973)
h: A. M. Held, D. J. Halko and J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5732-5741 (1978)
i: R. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1550 (1953)
j: U. K. Kläning and T. Wolff, *Ber. Bunzenges. Phys. Chem.*, **89**, 243-245 (1985)
k: G. V. Buxton and M. S. Subhani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **68**, 947-957 (1972)
l: S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 159-161 (1980)
m: K. Hasegawa and P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **82**, 854-857 (1978)
n: I. Wagner, J. Karthauser and H. Strehlow, *Ber. Bunsengs.Phys. Chem.*, **90**, 861-867 (1986)
o: T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merenyi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2115-2123 (1981)
p: M. Amber and E. J. Hart, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 79-94 (1968)
q: E. Bjergbakke, S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5926-5928 (1981)
r: D. Wu, D. Wong and B. Di Bartolo, *J. Photochem.*, **14**, 303-310 (1980)
s: Z. B. Alfassi, R. E. Huie, S. Mosseri and P. Neta, *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 85-88 (1988)
t: E. Bjergbakke, K. Sehested, L. O. Rusmussen and H. Christensen, Risø-M-2430 (1984)
present: this work

表 6-2　塩素オキソ酸系の反応リスト (Version 2) ClO_2 系計算に使用

Rate constants of important radiolysis products in chlorine solution

(April 22, 1996); **version 2**

Reaction	Rate Constants / $M^{-1}s^{-1}$	
$Cl^- + OH \rightarrow ClOH^-$	4.3×10^9	g
$ClOH^- \rightarrow OH + Cl^-$	$6.1\times10^9\ s^{-1}$	g
$ClOH^- + H^+ \rightarrow Cl + H_2O$	2.1×10^{10}	g
$Cl^- + O_2^- \rightarrow$	<0.014	e
$Cl + H_2O \rightarrow ClOH^- + H^+$	$1.6\times10^5\ s^{-1}$	j
$Cl + Cl^- \rightarrow Cl_2^-$	2.1×10^{10}	g
$Cl + OH^- \rightarrow ClOH^-$	1.8×10^{10}	j
$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$	8.8×10^7	r
$ClOH^- \rightarrow Cl + OH^-$	$23\ s^{-1}$	j
$ClOH^- + Cl^- \rightarrow Cl_2^- + OH^-$	9×10^4	t
$Cl_2^- \rightarrow Cl + Cl^-$	$1.1\times10^5\ s^{-1}$	g
$Cl_2^- + OH^- \rightarrow ClOH^- + Cl^-$	4.5×10^7	m
$Cl_2^- + H \rightarrow 2Cl^- + H^+$	8×10^9, 7×10^9	k, l
$Cl_2^- + OH \rightarrow HClO + Cl^-$	1×10^9	n
$Cl_2^- + H_2O \rightarrow OH + H^+ + 2Cl^-$	7.2×10^3, $1.3\times10^3\ s^{-1}$	n
$OH + H^+ + 2Cl^- \rightarrow Cl_2^- + H_2O$	$2.11\times10^{11}\ M^{-3}s^{-1}$	n
$Cl_2^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + 2Cl^- + H^+$	1.4×10^5	m
$Cl_2^- + HO_2 \rightarrow 2Cl^- + H^+ + O_2$	1.0×10^9	l
$Cl_2^- + Cl_2^- \rightarrow Cl_3^- + Cl^-$	4.0×10^9	l (2k)
$Cl_2^- + Cl \rightarrow Cl_3^-$	6.3×10^8	r
$Cl_2 + HO_2 \rightarrow Cl_2^- + H^+ + O_2$	1.0×10^9	q
$Cl_2 + Cl^- \rightarrow Cl_3^-$	1.8×10^5	i
$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-$	$11\ s^{-1}$	c
$HClO + H^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2 + H_2O$	$1.8\times10^4\ M^{-2}s^{-1}$	c
$Cl_2 + 2ClO_2^- \rightarrow 2ClO_2 + 2Cl^-$	$2.1\times10^1\ [Cl_2(aq)]\ [ClO_2^-]$	b
$HClO + 2ClO_2^- + H^+ \rightarrow 2ClO_2 + Cl^- + H_2O$	$1.06\times10^6\ [HOCl]\ [ClO_2^-]\ [H^+]$	b
$2HClO + ClO_2^- \rightarrow ClO_3^- + Cl_2 + H_2O$	$2.1\times10^{-3}\ M^{-2}s^{-1}$	d
$HClO + Cl \rightarrow Cl^- + ClO + H^+$	3×10^9	j
$Cl_2 + H_2O \rightarrow Cl_2OH^- + H^+$	$6.12\times10^2\ s^{-1}$	c
$Cl_2OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$	2×10^{10}	c
$Cl_2OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2 + OH^- + H^+$	2×10^5	c

$Cl_2 + OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2OH^- + H^+$	10^{10}	c
$Cl_3^- \rightarrow Cl_2 + Cl^-$	$1.6x10^6$	i
$Cl_3^- + H \rightarrow Cl^- + Cl_2^- + H^+$	$3x10^{10}$	
$Cl_3^- + HO_2 \rightarrow Cl_2^- + Cl^- + H^+ + O_2$	$1.0x10^9$	q
$ClO^- + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + O^-$	$5.3x10^{10}$, $7.0x10^9$	k, p
	$8.3x10^9$	**present**
$HClO + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + OH$	**$6.5x10^8$**	**present**
$HClO + H \rightarrow HCl + OH$	**$3x10^9$?**	**present**
$ClO^- + OH \rightarrow ClO + OH^-$	$9.0x10^9$	k
	$7.9x10^8$	**present**
$ClO^- + O^- (+ H_2O) \rightarrow ClO + 2OH^-$	$2.4x10^8$	k
$ClO^- + Cl \rightarrow ClO + Cl^-$	$8.2x10^9$	j
$ClO^- + O_2^- \rightarrow OH + O_2 + Cl^-$	$7.7x10^6$	e
$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + Cl^- + O_2$	$3.4x10^3$	h
$ClO^- + HO_2^- \rightarrow OH^- + Cl^- + O_2$	$4.4x10^7$	h
$HClO \rightarrow ClO^- + H^+$	$3.0x10^2$	
$ClO^- + H^+ \rightarrow HClO$	10^{10}	$pK_a = 7.53$
$HClO + ClO_2^- + H^+ \rightarrow Cl_2O_2 + H_2O$	$1.12x10^6\ M^{-2}s^{-1}$	d
$Cl_2O_2 + ClO_2^- \rightarrow 2ClO_2 + Cl^-$	$5.4x10^4$-10^5	d
$2Cl_2O_2 \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2$	$6x10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	d
$ClO_2^- + Cl_2 \rightarrow Cl_2O_2 + Cl^-$	$4.0x10^4$	d
$Cl_2O_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + Cl^- + 2H^+$	$1\text{-}10\ s^{-1}$	d
$ClO + ClO + H_2O \rightarrow ClO^- + ClO_2^- + 2H^+$	$2.5x10^9$	j
$ClO + ClO_2^- \rightarrow ClO^- + ClO_2$	$9.4x10^8$	s
$ClO_2^- + e^-_{aq} \rightarrow ClO^- + O^-$	$4.5x10^{10}$, $2.5x10^9$	k, o
	$4.4x10^9$	**present**
$ClO_2^- + OH \rightarrow ClO_2 + OH^-$	$6.3x10^9$, $7x10^9$	k, o
	$3.9x10^9$	**present**
$ClO_2^- + O^- (+ H_2O) \rightarrow ClO_2 + 2OH^-$	$1.9x10^8$, $2.0x10^8$	o, k
$ClO_2^- + O_2^- \rightarrow$	<0.40	e
$H^+ + ClO_2^- \rightarrow HClO_2$	$1.0x10^{10}$	b
$HClO_2 \rightarrow H^+ + ClO_2^-$	$3.16x10^7\ s^{-1}$	b pK=2.5
$ClO_2 + OH \rightarrow HClO + O_2$	$1.4x10^9$	a
$ClO_2 + OH \rightarrow ClO_3^- + H^+$	$2.6x10^9$	a
$ClO_2 + O^- \rightarrow ClO^- + O_2$	$4.9x10^8$	a
$ClO_2 + O^- \rightarrow ClO_3^-$	$2.2x10^9$	a
$ClO_2 + HO_2^- \rightarrow ClO_2^- + HO_2$	$8x10^4$, $1.3x10^5$	o, f
$ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow ClO_2^- + HO_2 + H^+$	<4, 0.1	o, f
$ClO_2 + O_2^- \rightarrow ClO_2^- + O_2$	$3.3x10^9$	o

$ClO_2 + HO_2 \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_3^- + e^-_{aq} \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_3^- + OH \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_3^- + O_2^- \rightarrow$	<0.003	e
$ClO_4^- + e^-_{aq} \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_4^- + OH \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_4^- + O_2^- \rightarrow$	no reaction detected	e
$ClO_2 + e^-_{aq} \rightarrow ClO_2^-$	q k_q $k_q = 5x10^9$	
$ClO_2 + e^-_{aq} \rightarrow ClO + O^-$	(1-q) k_q	assumed
$ClO_2 + H \rightarrow H+ + ClO_2^-$	s k_s $k_s = 1x10^9$	
$ClO_2 + H \rightarrow ClO + OH$	(1-s) k_s	assumed
$ClO + ClO_2 \rightarrow Cl_2O_3$	$1x10^9$	assumed
$Cl_2O_3 + H_2O \rightarrow 2H^+ + ClO_2^-$	r k_r $k_r = 1x10^4$	
$Cl_2O_3 + H_2O \rightarrow ClO^- + ClO_3^- + 2H^+$	(1-r) k_r	assumed
$HClO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + H^+ + Cl^-$	$3.4x10^3$	assumed

a: Kläning and K. Sehested, *J. Phys. Chem.*, **95**, 740-743 (1991)
b: Irving R. Epstein, Kenneth Kustin and Reuben H. Simoyi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5852-5856 (1992)
c: M. Eigen and K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1355 (1962)
d: G. Peintler, I. Nagypál and I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2954-2958 (1990)
e: C. A. Long and B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **84**, 555-557 (1980)
f: J. Hoigné and H. Bader, *Wat. Res.*, **28**, 45-55 (1994)
g: G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **69**, 1597-1607 (1973)
h: A. M. Held, D. J. Halko and J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5732-5741 (1978)
i: R. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1550 (1953)
j: U. K. Kläning and T. Wolff, *Ber. Bunzenges. Phys. Chem.*, **89**, 243-245 (1985)
k: G. V. Buxton and M. S. Subhani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **68**, 947-957 (1972)
l: S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 159-161 (1980)
m: K. Hasegawa and P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **82**, 854-857 (1978)
n: I. Wagner, J. Karthauser and H. Strehlow, *Ber. Bunsengs.Phys. Chem.*, **90**, 861-867 (1986)
o: T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merenyi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2115-2123 (1981)
p: M. Amber and E. J. Hart, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 79-94 (1968)
q: E. Bjergbakke, S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5926-5928 (1981)
r: D. Wu, D. Wong and B. Di Bartolo, *J. Photochem.*, **14**, 303-310 (1980)

s: Z. B. Alfassi, R. E. Huie, S. Mosseri and P. Neta, *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 85-88 (1988)
t: E. Bjergbakke, K. Sehested, L. O. Rusmussen and H. Christensen, Risø-M-2430 (1984)
present: this work

J. B. Burkholder, J. J. Orlando and C. J. Howard
J. Phys. Chem., **94**, 687-695 (1990)

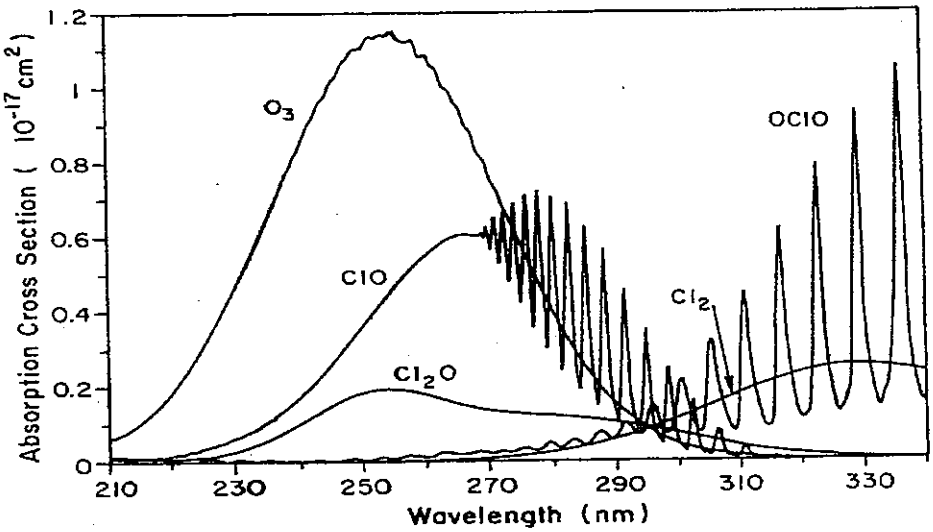


Figure 3. UV absorption reference spectra of O_3, ClO, Cl_2, Cl_2O, and OClO. The Cl_2 spectrum is multiplied by a factor of 10 for clarity.

図 6-1 a)　気相中で報告されている Cl_xO_y の吸収スペクトル

R. C. Dunn, B. N. Flanders and J. D. Simon
J. Phys. Chem., **99**, 7360-7370 (1995)

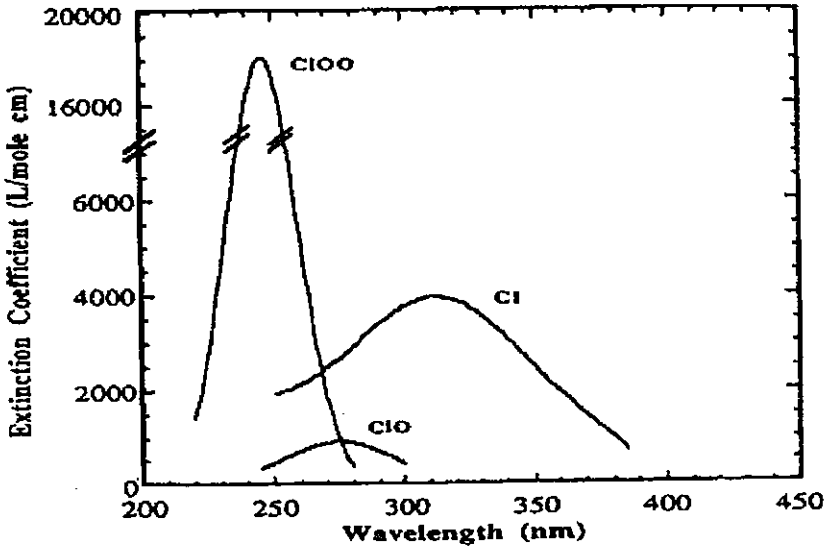


Figure 2. Electronic absorption spectra of aqueous ClO, Cl, and gas-phase ClOO. The spectra are adapted from reported literature results.[23-25]

図 6-1 b)　気相中で報告されている Cl_xO_y の吸収スペクトル

W. B. DeMore and E. Tschuikow-Roux
J. Phys. Chem., **94**, 5856-5860 (1990)

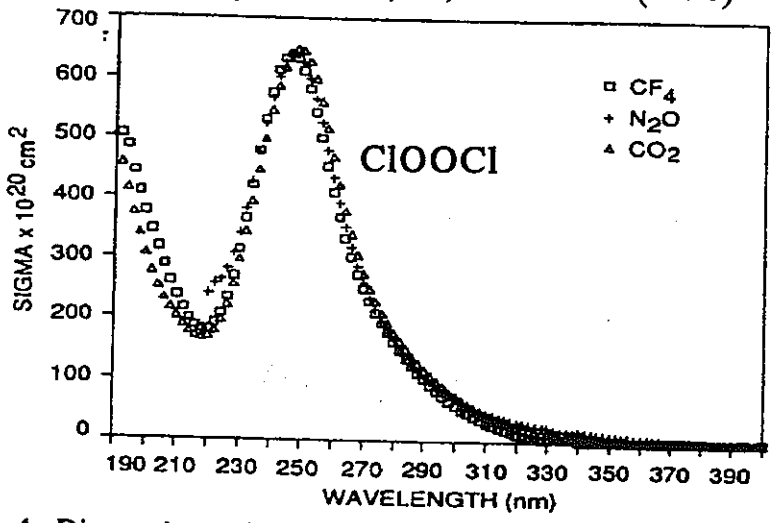


Figure 4. Dimer absorption spectra in liquid CF_4 and N_2O at 195 K and in liquid CO_2 at 217 K.

nm, which contributes most strongly to the *J* value in the Antarctic stratosphere, our cross sections produce a *J* value about one-third smaller than that calculated from the data of Burkholder and

図 6-1 c)　気相中で報告されている Cl_xO_y の吸収スペクトル

J. B. Burkholder, R. L. Mauldin III, R. J. Yokelson, S. Solomon and A. R. Ravishankara *J. Phys. Chem.*, **97**, 7597-7605 (1993)

Burkholder et al.

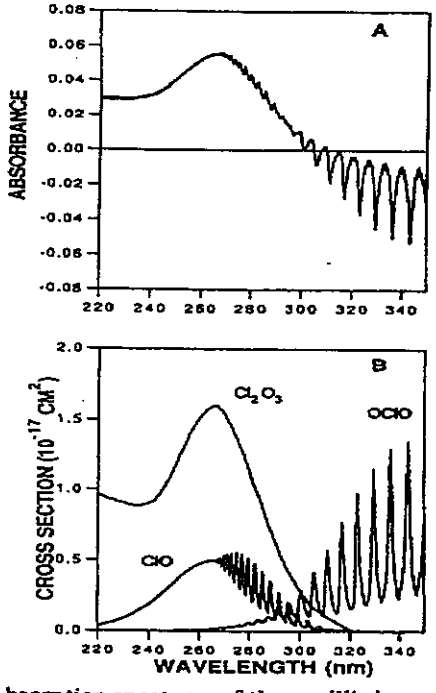


Figure 6. (A) Absorption spectrum of the equilibrium mixture, relative to the prephotolysis mixture, recorded at 242.1 K. The loss of OClO and the presence of ClO and Cl_2O_3 are evident. (B) Reference absorption spectra for ClO, OClO, and Cl_2O_3 used to extract concentrations of these three species in the equilibrium mixture.

図 6-1 d)　気相中で報告されている Cl_xO_y の吸収スペクトル

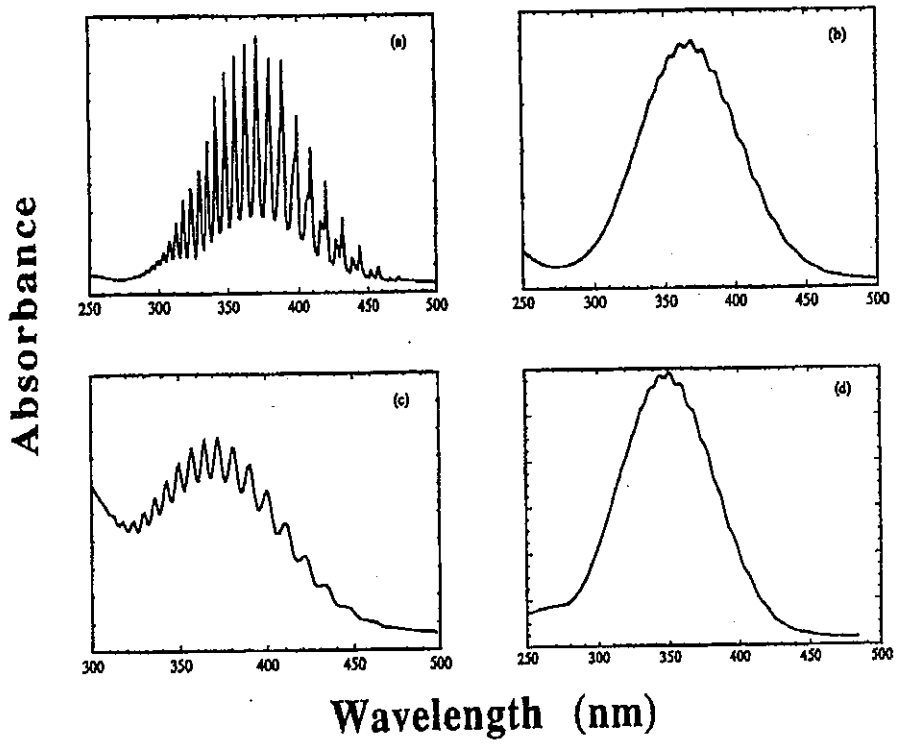


Figure 1. $^2A_2 - {}^2B_1$ absorption spectrum of OClO in (a) the gas phase, (b) water solution, (c) 2-pantanol solution, and (d) sulfuric acid solution.

R. C. Dunn, B. N. Flanders and J. D. Simon
J. Phys. Chem. , **99**, 7360-7370 (1995)

図 6-1 e)　気相中で報告されている Cl_xO_y の吸収スペクトル

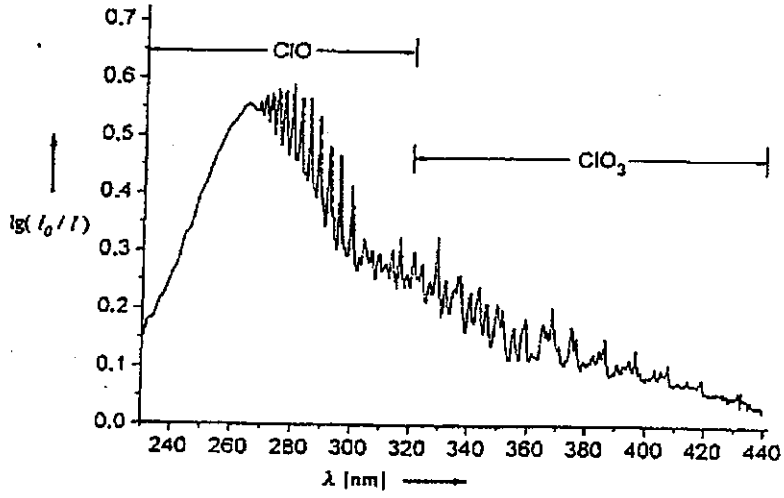


Fig. 1. UV spectrum of the products of the vacuum flash pyrolysis of $ClOClO_3$ in neon matrix. Below 250 nm unchanged $ClOClO_3$ distorts the band profile of ClO in this region.

H. Grothe and H. Willner
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. , **33**, 1482-1484 (1994)

図 6-1 f)　気相中で報告されている Cl_xO_y の吸収スペクトル

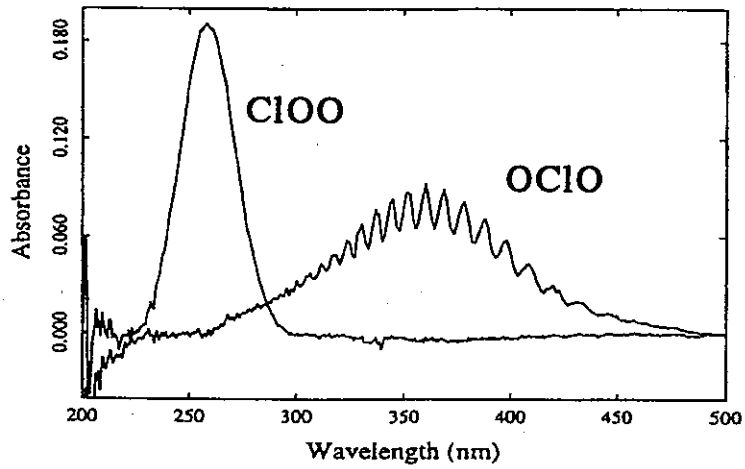
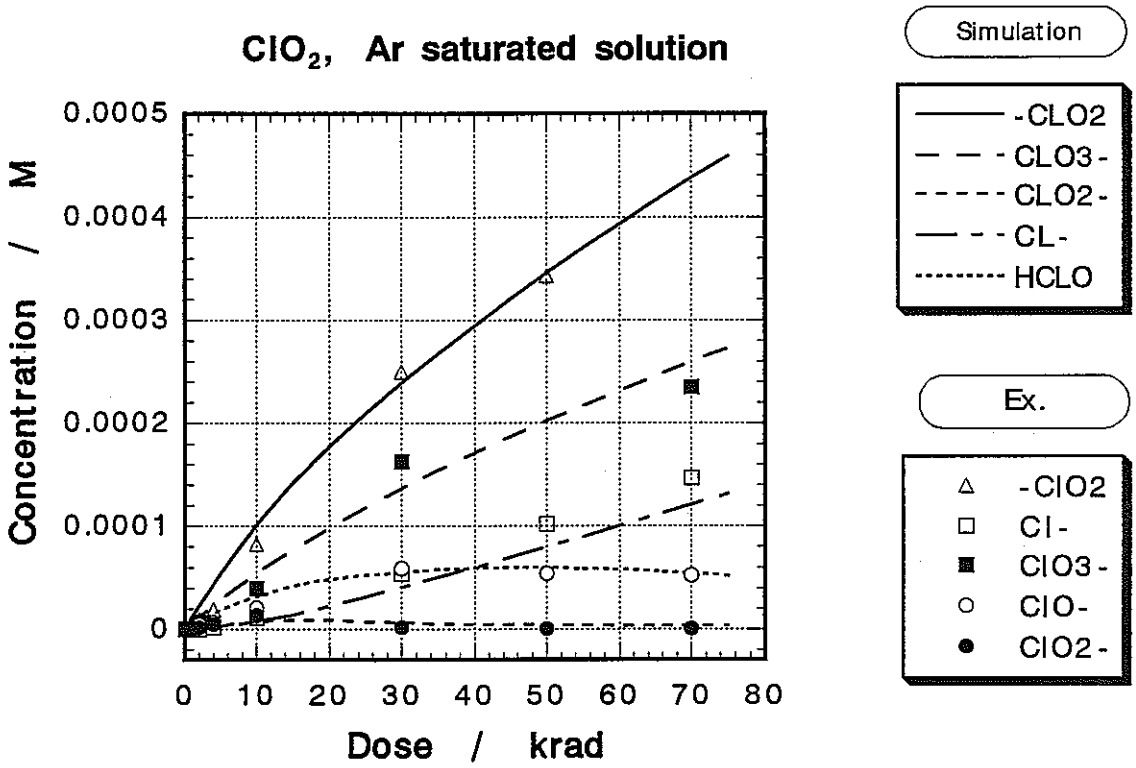


Figure 5. UV−vis spectrum of amorphous ice at 80 K with a small concentration (100:1) of OClO. The spectrum before photolysis, with a peak maximum at 360 nm, is characteristic of OClO. The spectrum taken after ~10 min of 360 nm photolysis has a peak at 260 nm and is characteristic of ClOO. Using the peak absorbances and literature absorption coefficients, the UV−vis spectra confirm the quantitative conversion of OClO to ClOO. (The ringing-like noise near 200 nm is due to the subtraction of the KBr window's absorption profile.)

J. B. Burkholder, J. J. Orland and C. J. Howard
J. Phys. Chem., **94**, 687-695 (1990)

図 6-1 g)　気相中で報告されている Cl_xO_y の吸収スペクトル



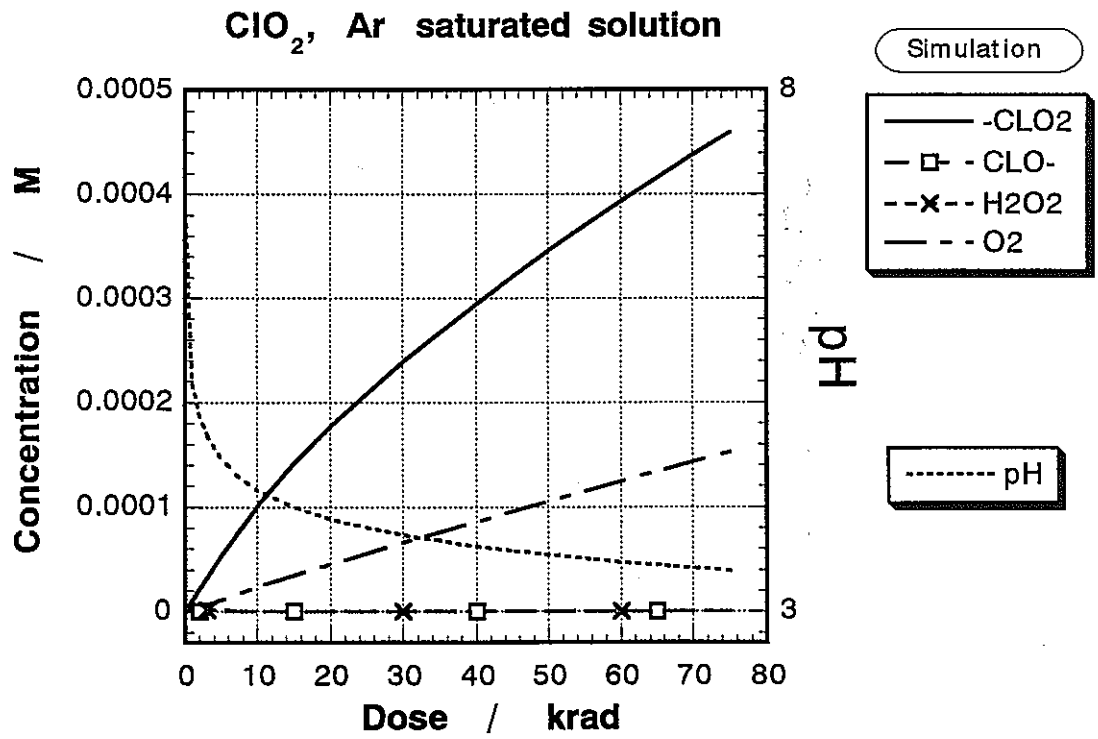
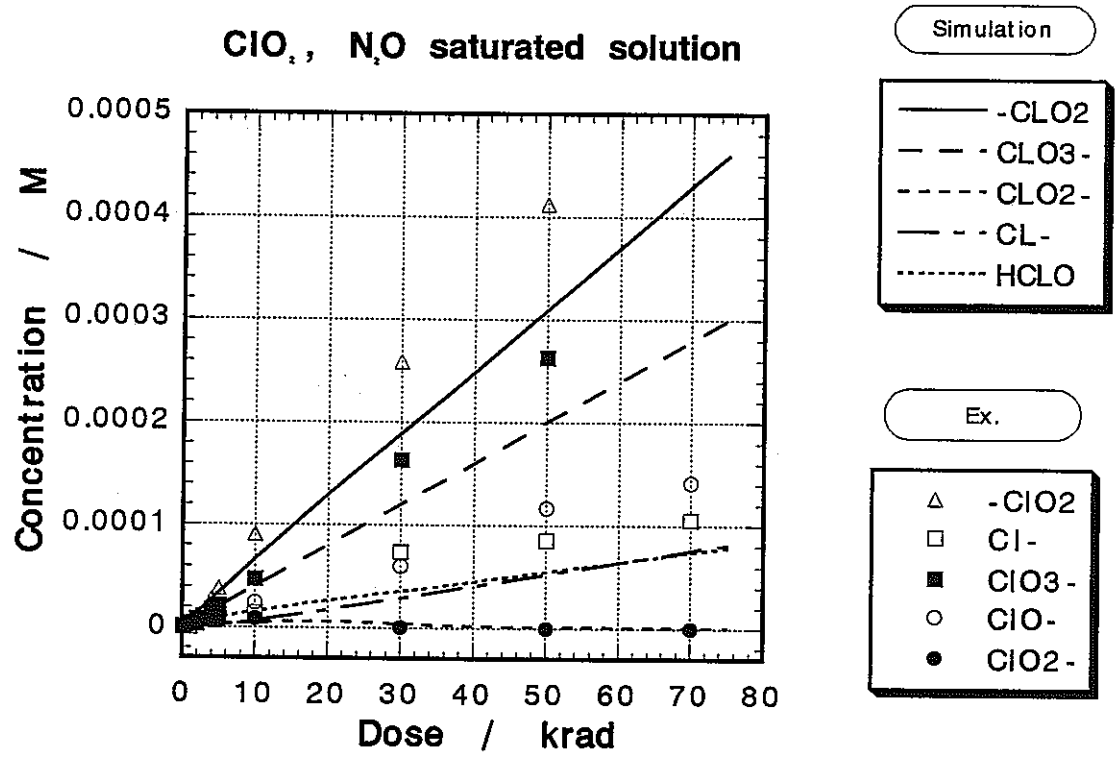


図 6-2　q = r = 0, s = 1 Ar 飽和系の実験値と計算値



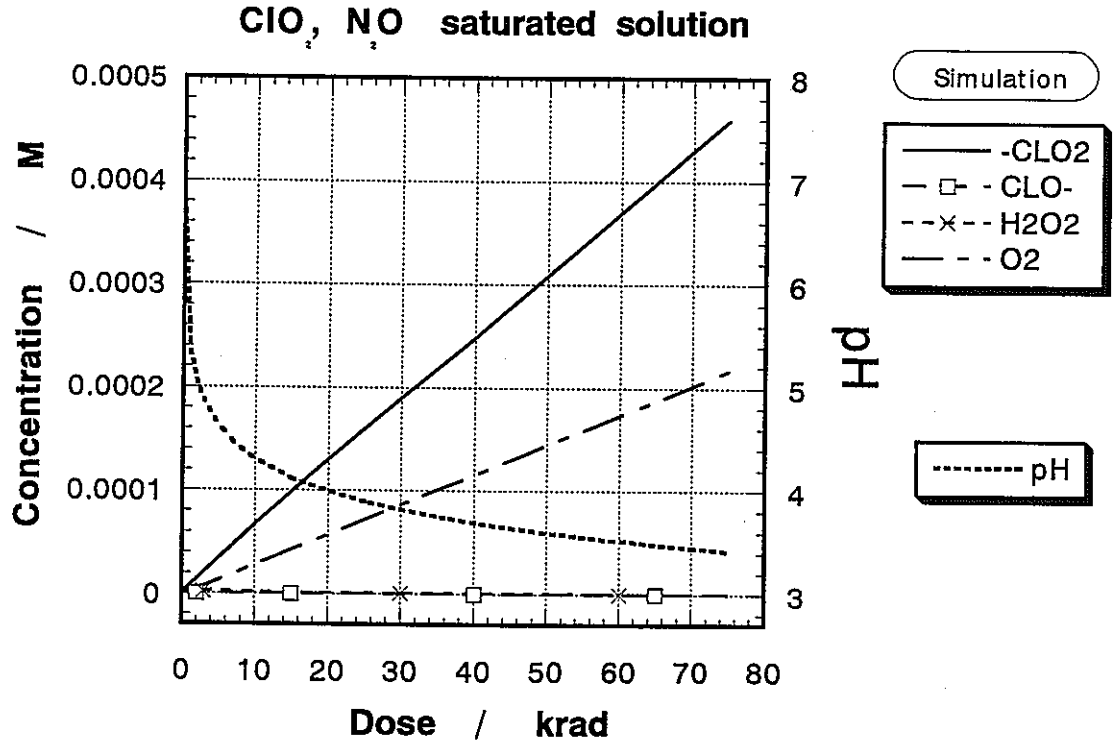
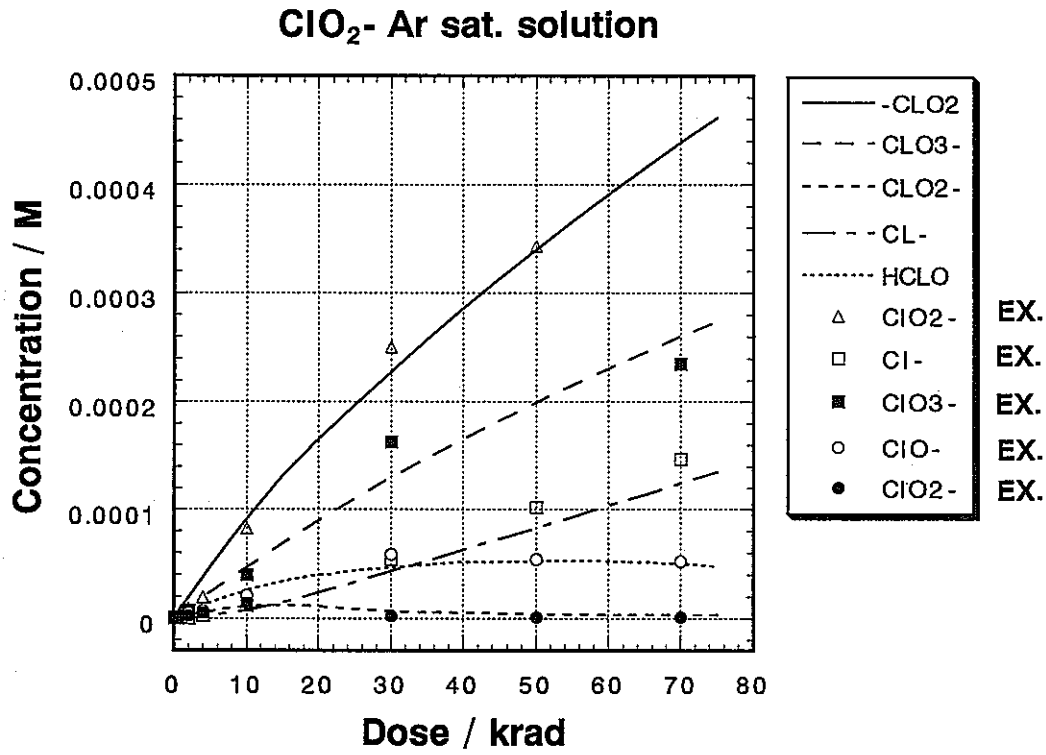


図 6-3　q = r = 0, s = 1 N_2O 飽和系の実験値と計算値



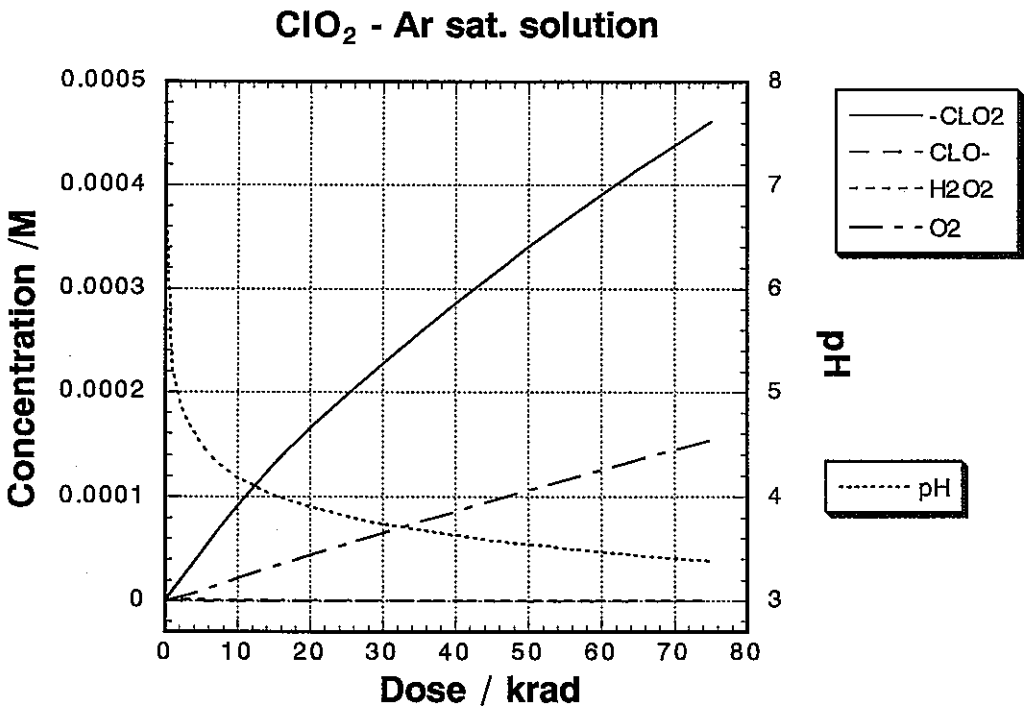
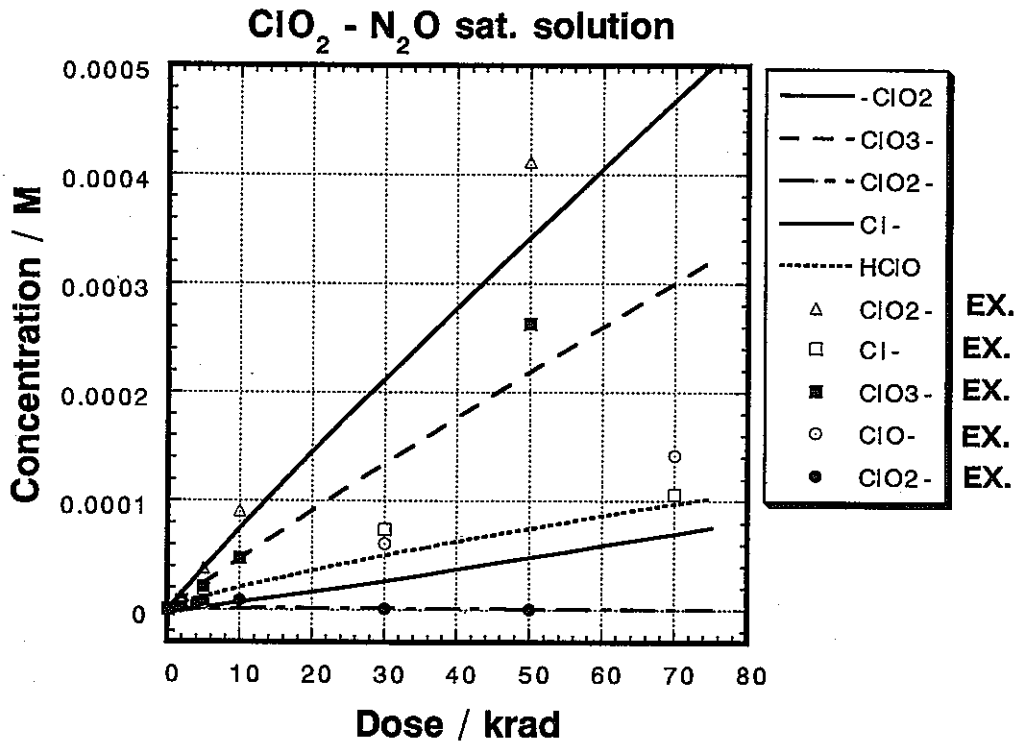


図 6-4　q =0.5, r = 0, s = 0, Ar 飽和系の実験値と計算値



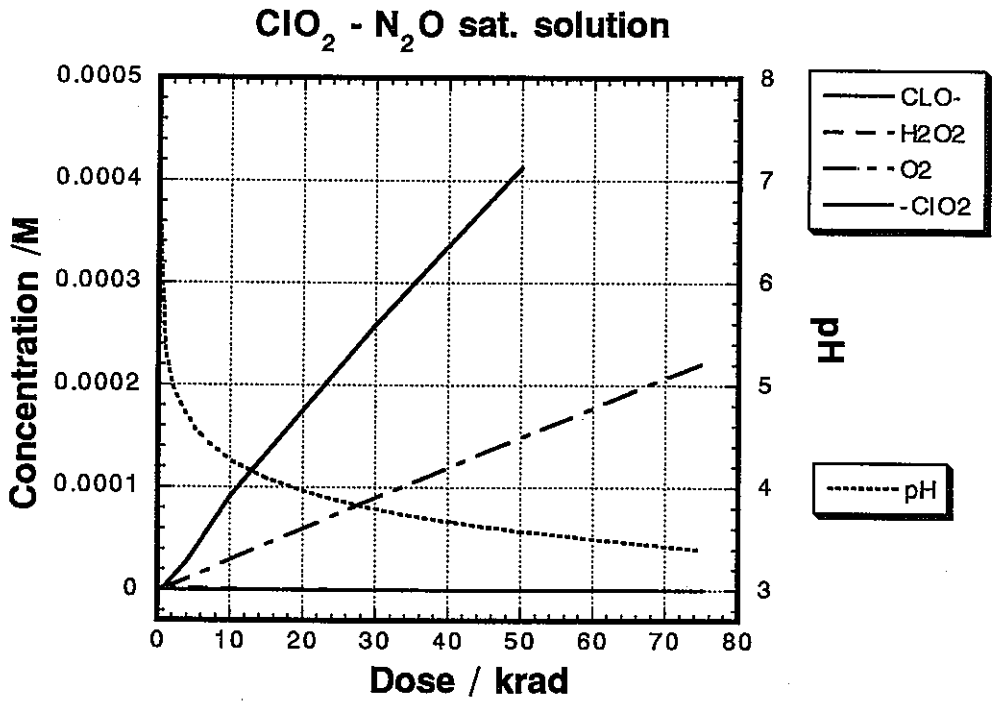


図 6-5　q = 0.5, r = 0, s = 0, N_2O 飽和系の実験値と計算値

第 7 章　ClO_2^- 水溶液の放射線反応のシミュレーション

7.1 はじめに

本章では第四章で述べた ClO_2^- 水溶液の照射実験の結果を再現すべく計算機シミュレーションを実施した。ClO_2^- の pK 値は 1.9 であるので、地下水環境下では、ClO_2^- の化学形を想定しておけばよい。ClO_2^- の初期反応については、Buxton [1]、Eriksen [2] や Domae [3] により比較的よく整理されていると思われる。

7.2 反応リストの検討

水の放射線分解生成物の OH、e^-_{aq}、H と ClO_2^- の反応については、次のようにまとめられる。

<u>OH の反応</u>

$$ClO_2^- + OH \rightarrow ClO_2 + OH^- \qquad 3.9\text{x}10^9\ M^{-1}s^{-1}$$

<u>e^-_{aq} の反応</u>

$$ClO_2^- + e^-_{aq} \rightarrow ClO^- + O^- \qquad 4.4\text{x}10^9\ M^{-1}s^{-1}$$

<u>H の反応</u>

$$ClO_2^- + H \rightarrow ClO^- + OH$$

$$\rightarrow ClO + OH^-$$

反応生成物については明確にされていない。

ここでの特徴は、水和電子が ClO_2^- と反応し、ClO^- と O^- を生成する。この O^- (OH) は酸化により ClO_2 を生成するため、ClO_2 の収量は高く、10 mM ClO_2^- 水溶液で、$G(ClO_2) = 5.3 \pm 0.5$、100 mM で $G = 6.0 \pm 0.5$ と報告されている [2]。H の反応は上の二つのいずれか不明であるが、OH を生成しても、ClO を生成しても、$ClO_2^- + OH \rightarrow ClO_2 + OH^-$、$ClO_2^- + ClO \rightarrow ClO_2 + ClO^-$ の反応が起こり、ClO_2 生成をもたらすと考えてよい。ここでは、H の反応性については特別の考慮を払わず、上式二つとも反応リストには取り入れなかったが、この系で ClO_2 が主生成物であることをを考えると、H の挙動は重要で、この検討は

今後の課題である。

7.3 計算機シミュレーションと実験との比較

図 7-1 から 7-3 に前章で検討した、反応の分岐を q=r=0、s=1 としたばあいの実験値と計算値の比較を示す。弱酸、中性、弱アルカリに対応している。さらに、図 7-4 から 7-6 は、q=0.5、r=s=0 の場合の計算である。使用した反応リストは version 2 である。

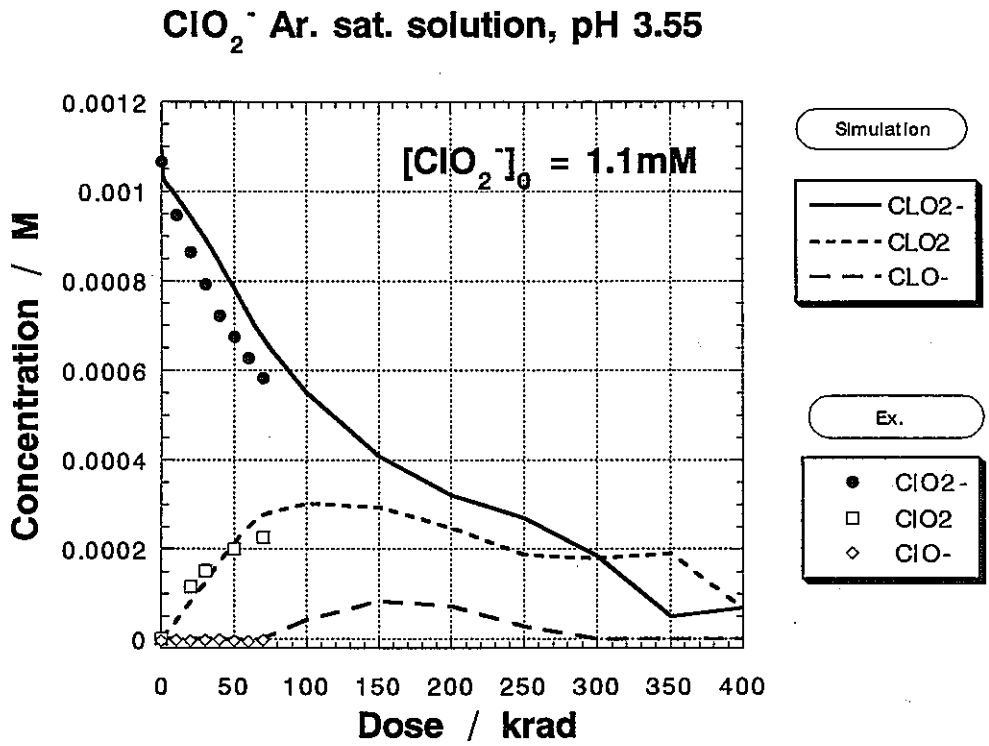
シミュレーションで酸性及び、中性下での反応挙動は比較的うまく再現できている。弱アルカリ系での挙動は、ClO_2 の収量が少ないこと、ClO_2^- の消費が実験値の方が少なくなっており、q、r、s の採り方によらない。これについては、アルカリ領域では長時間の時間スケールで進む、次の熱反応の寄与が無視できないことを示唆していると思われる。

$$2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_3^- + ClO_2^- + H_2O$$

この反応により、生成した ClO_2 が消費されると共に、その半量の ClO_2^- を再生することから、実験結果と計算結果の不一致を説明するのには好都合である。この反応を考慮した検討は今後の課題である。

7.4 まとめ

現在の知識で、ClO_2^- 水溶液の放射線挙動を計算機シミュレーションで比較的うまく再現できる。しかし、H の反応形式、ClO_2 のアルカリ領域での減衰挙動を考慮した細かい検討が今後の課題である。



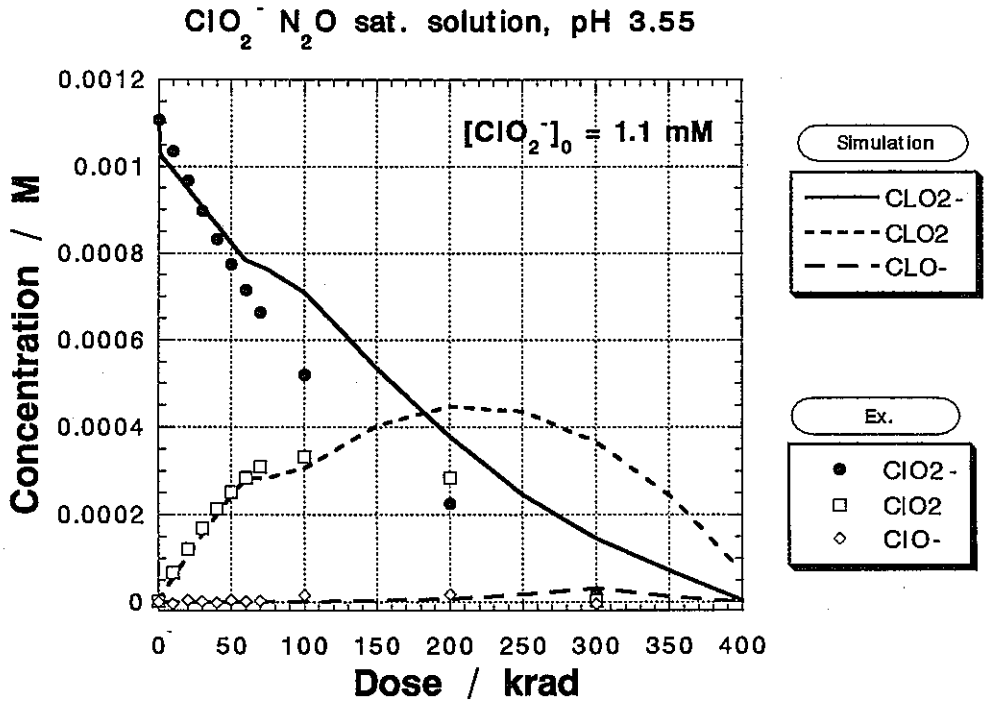


図 7-1　ClO_2^- 水溶液の放射線分解 Ar 飽和 pH 3.55 (a) と
N_2O 飽和 pH 3.55 (b) の実験値と計算値　q = r =0, s =1

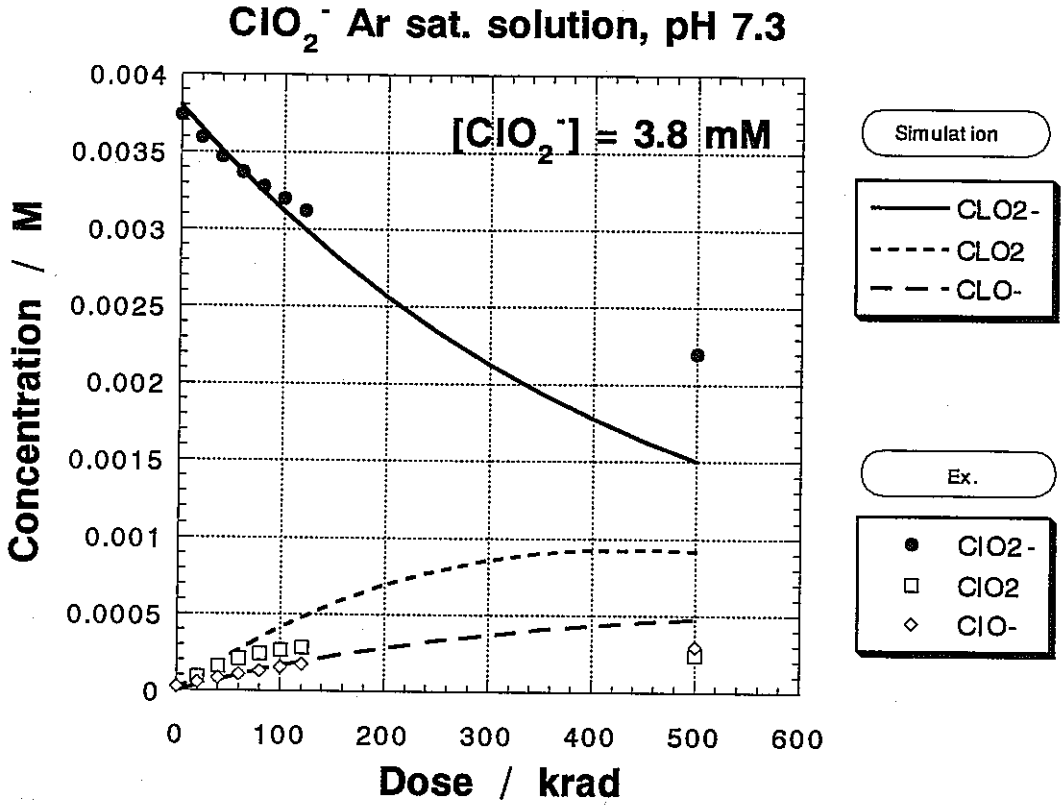
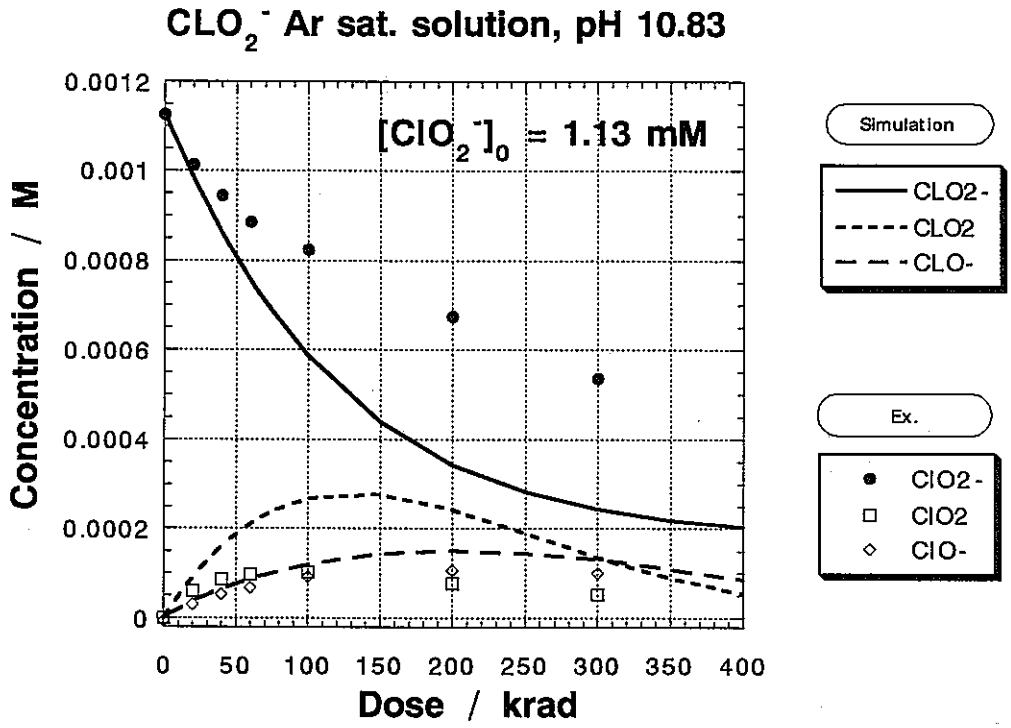


図 7-2　ClO_2^- 水溶液の放射線分解 Ar 飽和 pH 7.3 の実験値と計算値　q = r =0, s =1



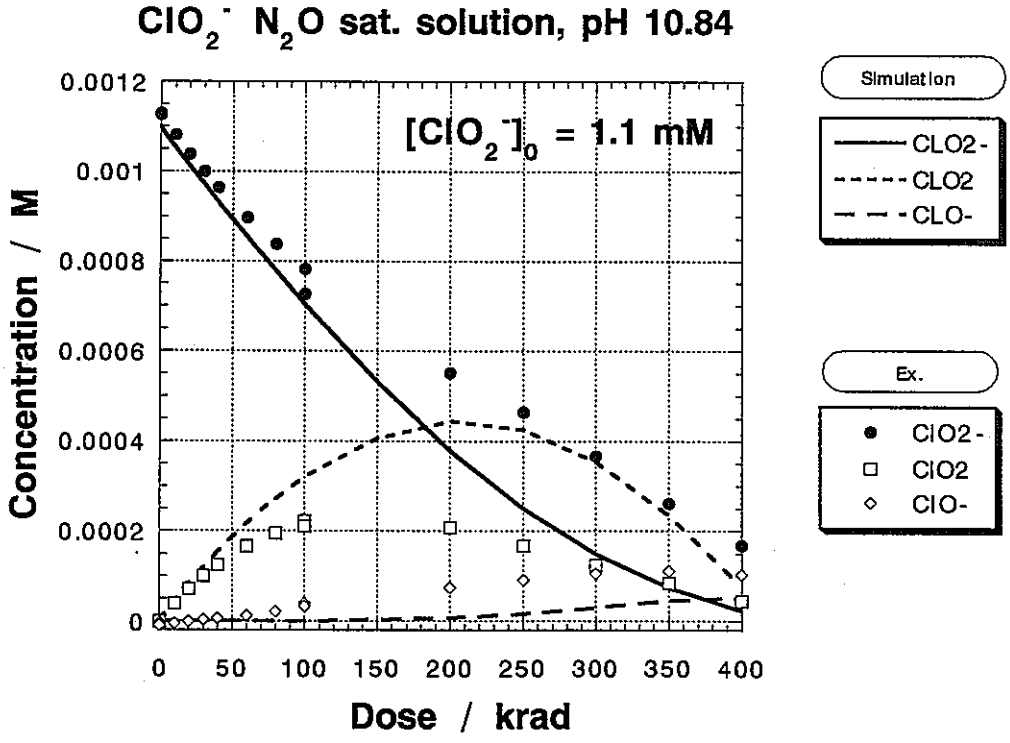
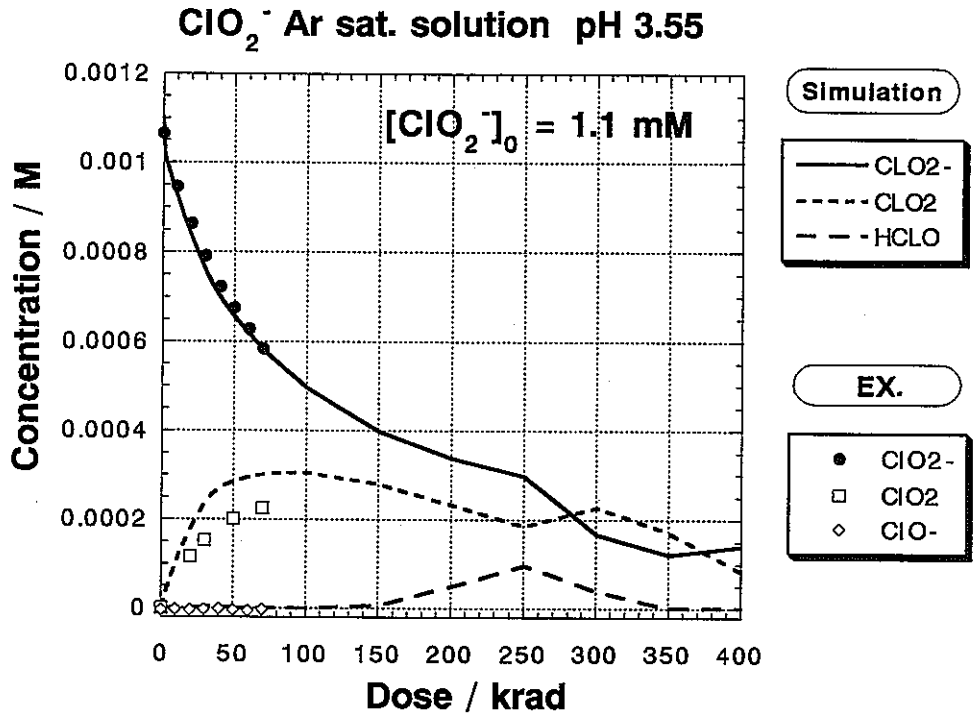


図 7-3　ClO_2^- 水溶液の放射線分解 Ar 飽和 pH 10.83 (a) と
N_2O 飽和 pH 10.84 (b) の実験値と計算値　q = r =0, s =1



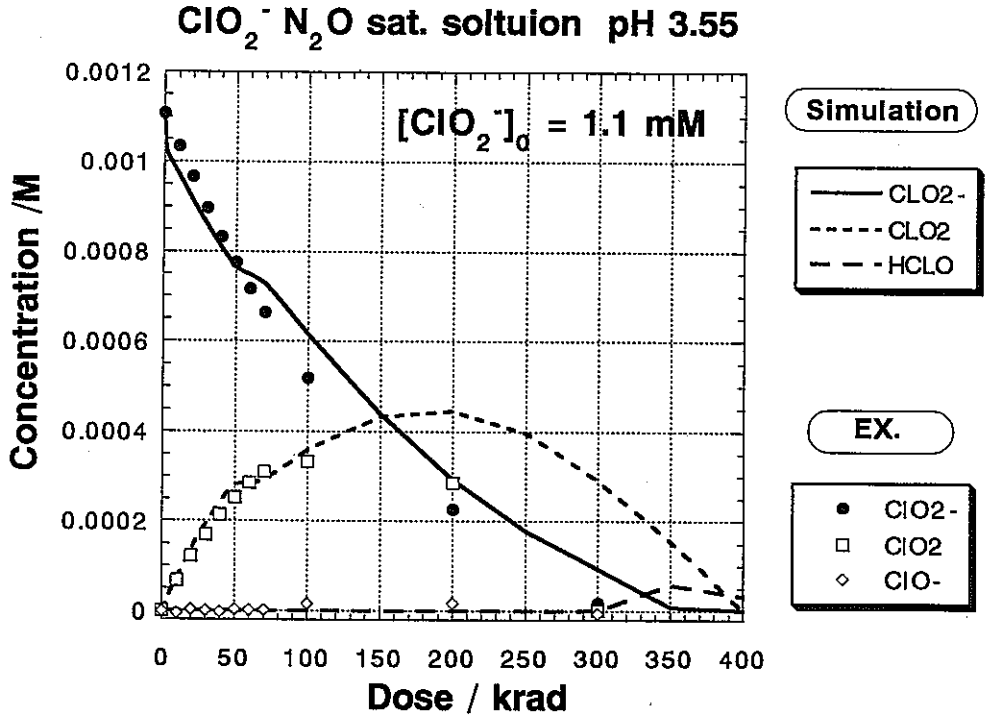


図 7-4　ClO_2^- 水溶液の放射線分解 Ar 飽和 pH 3.55 (a) と N_2O 飽和 pH 3.55 (b) の実験値と計算値　q = 0.5　r = s =0

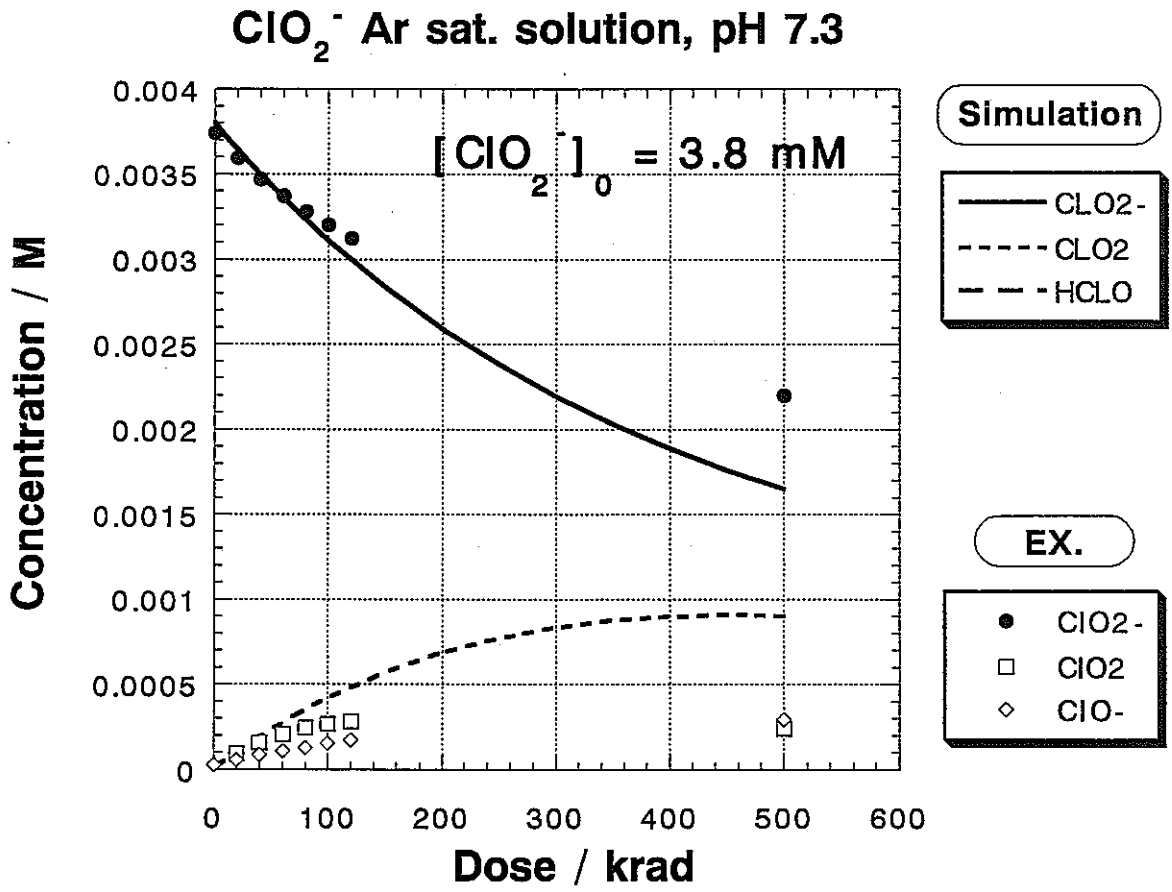
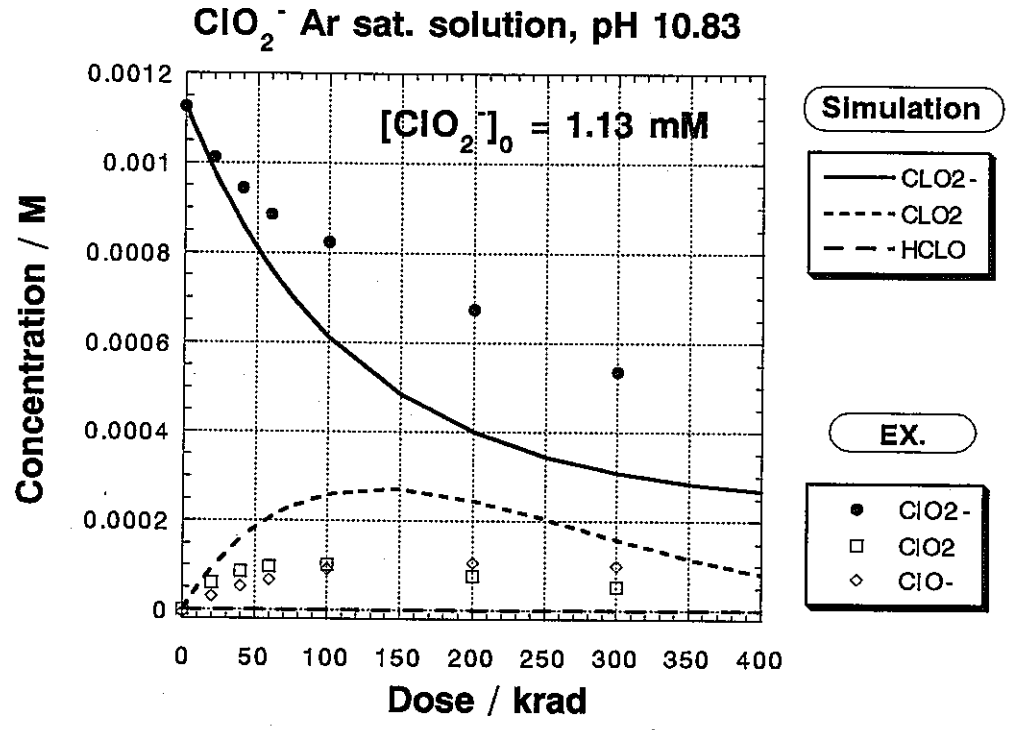


図 7-5　ClO_2^- 水溶液の放射線分解 Ar 飽和 pH 7.3　q = 0.5　r = s =0



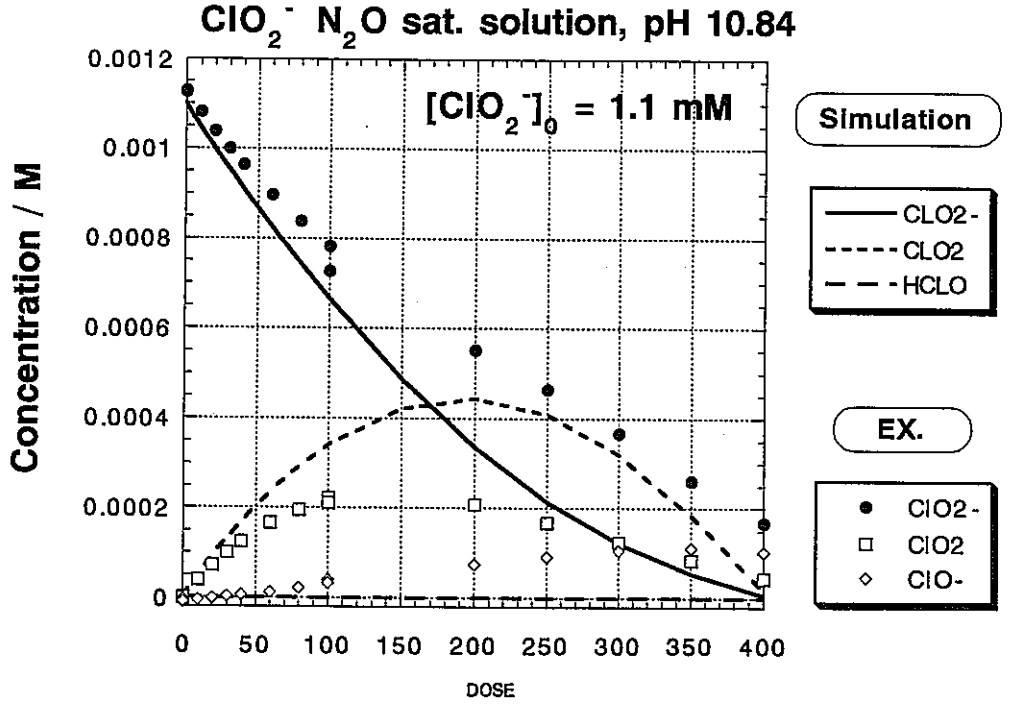


図 7-6　ClO_2^- 水溶液の放射線分解 Ar 飽和 pH 10.83 (a) と
N_2O 飽和 pH 10.84 (b) の実験値と計算値　q = 0.5　r = s =0

第 8 章　ClO^- 及び Cl^- 水溶液の放射線反応のシミュレーション

8.1 はじめに

本章では Buxton による ClO^- 水溶液の放射線照射の報告 [1] と、第四章で述べた Cl^- 水溶液の照射実験の結果を再現すべく計算機シミュレーションを実施した。ClO^- は pK が 7.5 と地下水環境下では HClO あるいは ClO^- の両方の化学系を採ることができるため、各々の反応性の整理が必要であろう。

8.2 反応リストの検討

水の放射線分解生成物の OH、e^-_{aq}、H と ClO^- の反応については、次のようにまとめられる。

<u>OH の反応</u>

$ClO^- + OH \rightarrow ClO_2 + OH^-$	$7.9\times10^8\ M^{-1}s^{-1}$
$HClO + OH \rightarrow ?$	

<u>e^-_{aq} の反応</u>

$ClO^- + e^-_{aq} \rightarrow ClO^- + O^-$	$8.3\times10^9\ M^{-1}s^{-1}$
$HClO + e^-_{aq} \rightarrow ClO^- + OH$	$6.5\times10^8\ M^{-1}s^{-1}$

<u>H の反応</u>

$ClO^- + H \rightarrow ClO^- + OH$	明確にされていない。
$HClO + H \rightarrow HCl + OH$	$3\times10^9\ M^{-1}s^{-1}$?

速度定数については、決定されていない反応がまだ幾つか残っている。
さらに、Cl^- との反応はこれまで多くの報告がなされてきており、十分の知見が蓄積されているように見える。最近になって、下の反応の平衡定数は、従来の $1.9\times10^5\ M^{-1}$ ではなく 60 分の 1 も小さい $4.7\times10^3\ M^{-1}$ といった報告がなされた [2]。

$$Cl + Cl^- \rightarrow Cl_2^- \qquad K = 4.7\times10^3\ M^{-1}$$

これによると、平衡定数が減少したため、従来の評価以上に Cl の形で存在する割合が増

すことになる。Cl は Cl_2^- よりも反応性が高いので、多量の Cl の存在は反応に大きく影響すると考えられる。特に、有機物からの Cl、Cl_2^- による水素引き抜き反応の速度定数は数桁も異なることも指摘されている [3]。今回のシミュレーションではこれを取り込むこととした。

Cl^- 系では放射線酸化が進行するためには、まず ClO^- あるいは HClO を生成せねばならない。これまでの Christensen の反応セット [4] には Cl_2 ガスのアルカリとの反応を採用しているが、この反応が進行するには Cl_2 が効率よく生成すること、アルカリの供給が重要となる。

$$OH^- + Cl_2 \rightarrow HClO + Cl^- \qquad 3.88\times10^{11}\ M^{-1}s^{-1}$$

我々のセットでは、Wagner らの [5]

$$Cl_2^- + OH \rightarrow HClO + Cl^-$$

を取り込んでいる。しかし、もっと単純な

$$Cl + OH \rightarrow HClO \qquad \text{報告なし}$$

なる反応も考えられるが、報告もないので、ここでは用いていない。
以上の検討から、以下の計算では反応セットとして version 3 を用いている。

8.3 計算機シミュレーションと実験値との比較

1mM ClO^- 水溶液の放射線分解を計算したものと報告値を比較したものを図 8-1 に示す。q=0.5、r=s=0、新しい平衡定数を用いているが、一致は十分でなく、特に、N_2O 飽和系が不十分である。
さらに、1mM Cl^- 水溶液についても図 8-2、3 に示すが、実験結果は計算によってまったく再現できないことがわかる。実験では Cl^- の酸化が進行し、ClO_3^- が生成するのに対して、シミュレーション計算からは生成できない。塩素イオンの反応に関しては膨大な報告が存在するにもかかわらず実験結果が再現できないことは驚きである。

8.4 まとめ

Cl^-、ClO^- 水溶液の放射線反応については、実験結果を説明できるだけのデータが完備していないので継続して検討を進める必要がある。

表 8-1　塩素オキソ酸の反応リスト (Version 3) 最近のもの

Rate constants of important radiolysis products in chlorine solution

(April 22, 1996); **version 3**

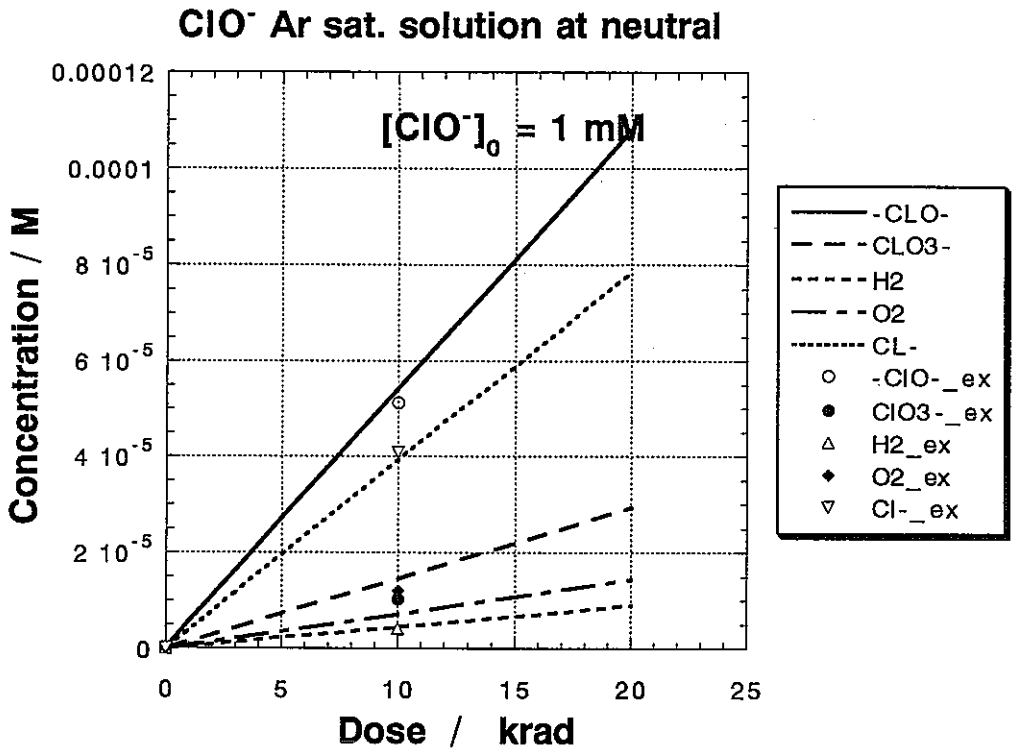
Reaction	Rate Constants / $M^{-1}s^{-1}$	
$Cl^- + OH \rightarrow ClOH^-$	4.3×10^9	g
$ClOH^- \rightarrow OH + Cl^-$	$6.1\times10^9\ s^{-1}$	g
$ClOH^- + H^+ \rightarrow Cl + H_2O$	2.1×10^{10}	g
$Cl^- + O_2^- \rightarrow$	<0.014	e
$Cl + H_2O \rightarrow ClOH^- + H^+$	$1.6\times10^5\ s^{-1}$	j
$Cl + OH^- \rightarrow ClOH^-$	1.8×10^{10}	j
$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$	8.8×10^7	r
$ClOH^- \rightarrow Cl + OH^-$	$23\ s^{-1}$	j
$ClOH^- + Cl^- \rightarrow Cl_2^- + OH^-$	9×10^4	t
$Cl_2^- + OH^- \rightarrow ClOH^- + Cl^-$	4.5×10^7	m
$Cl_2^- + H \rightarrow 2Cl^- + H^+$	8×10^9, 7×10^9	k, l
$Cl_2^- + OH \rightarrow HClO + Cl^-$	1×10^9	n
$Cl_2^- + H_2O \rightarrow OH + H^+ + 2Cl^-$	7.2×10^3, $1.3\times10^3\ s^{-1}$	n
$OH + H^+ + 2Cl^- \rightarrow Cl_2^- + H_2O$	$2.11\times10^{11}\ M^{-3}s^{-1}$	n
$Cl_2^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + 2Cl^- + H^+$	1.4×10^5	m
$Cl_2^- + HO_2 \rightarrow 2Cl^- + H^+ + O_2$	1.0×10^9	l
$Cl_2^- + Cl_2^- \rightarrow Cl_3^- + Cl^-$	4.0×10^9	l (2k)
$Cl_2^- + Cl \rightarrow Cl_3^-$	6.3×10^8	r
$Cl_2 + HO_2 \rightarrow Cl_2^- + H^+ + O_2$	1.0×10^9	q
$Cl_2 + Cl^- \rightarrow Cl_3^-$	1.8×10^5	i
$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-$	$11\ s^{-1}$	c
$HClO + H^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2 + H_2O$	$1.8\times10^4\ M^{-2}s^{-1}$	c
$Cl_2 + 2ClO_2^- \rightarrow 2ClO_2 + 2Cl^-$	$2.1\times10^1\ [Cl_2(aq)]\ [ClO_2^-]$	b
$HClO + 2ClO_2^- + H^+ \rightarrow 2ClO_2 + Cl^- + H_2O$	$1.06\times10^6\ [HOCl]\ [ClO_2^-]\ [H^+]$	b
$2HClO + ClO_2^- \rightarrow ClO_3^- + Cl_2 + H_2O$	$2.1\times10^{-3}\ M^{-2}s^{-1}$	d
$HClO + Cl \rightarrow Cl^- + ClO + H^+$	3×10^9	j
$Cl_2 + H_2O \rightarrow Cl_2OH^- + H^+$	$6.12\times10^2\ s^{-1}$	c
$Cl_2OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$	2×10^{10}	c
$Cl_2OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2 + OH^- + H^+$	2×10^5	c
$Cl_2 + OH^- + H^+ \rightarrow Cl_2OH^- + H^+$	10^{10}	c
$Cl_3^- \rightarrow Cl_2 + Cl^-$	1.6×10^6	i

$Cl_3^- + H \rightarrow Cl^- + Cl_2^- + H^+$	$3x10^{10}$	
$Cl_3^- + HO_2 \rightarrow Cl_2^- + Cl^- + H^+ + O_2$	$1.0x10^9$	q
$ClO^- + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + O^-$	$5.3x10^{10}$, $7.0x10^9$	k, p
	$8.3x10^9$	**present**
$HClO + e^-_{aq} \rightarrow Cl^- + OH$	**$6.5x10^8$**	**present**
$HClO + H \rightarrow HCl + OH$	**$3x10^9$?**	**present**
$ClO^- + OH \rightarrow ClO + OH^-$	$9.0x10^9$	k
	$7.9x10^8$	**present**
$ClO^- + O^- (+H_2O) \rightarrow ClO + 2OH^-$	$2.4x10^8$	k
$ClO^- + Cl \rightarrow ClO + Cl^-$	$8.2x10^9$	j
$ClO^- + O_2^- \rightarrow OH + O_2 + Cl^-$	$7.7x10^6$	e
$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + Cl^- + O_2$	$3.4x10^3$	h
$ClO^- + HO_2^- \rightarrow OH^- + Cl^- + O_2$	$4.4x10^7$	h
$HClO \rightarrow ClO^- + H^+$	$3.0x10^2$	
$ClO^- + H^+ \rightarrow HClO$	10^{10}	$pK_a = 7.53$
$HClO + ClO_2^- + H^+ \rightarrow Cl_2O_2 + H_2O$	$1.12x10^6\ M^{-2}s^{-1}$	d
$Cl_2O_2 + ClO_2^- \rightarrow 2ClO_2 + Cl^-$	$5.4x10^4$-10^5	d
$2Cl_2O_2 \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2$	$6x10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	d
$ClO_2^- + Cl_2 \rightarrow Cl_2O_2 + Cl^-$	$4.0x10^4$	d
$Cl_2O_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + Cl^- + 2H^+$	$1\text{-}10\ s^{-1}$	d
$ClO + ClO + H_2O \rightarrow ClO^- + ClO_2^- + 2H^+$	$2.5x10^9$	j
$ClO + ClO_2^- \rightarrow ClO^- + ClO_2$	$9.4x10^8$	s
$ClO_2^- + e^-_{aq} \rightarrow ClO^- + O^-$	$4.5x10^{10}$, $2.5x10^9$	k, o
	$4.4x10^9$	**present**
$ClO_2^- + OH \rightarrow ClO_2 + OH^-$	$6.3x10^9$, $7x10^9$	k, o
	$3.9x10^9$	**present**
$ClO_2^- + O^- (+H_2O) \rightarrow ClO_2 + 2OH^-$	$1.9x10^8$, $2.0x10^8$	o, k
$ClO_2^- + O_2^- \rightarrow$	<0.40	e
$H^+ + ClO_2^- \rightarrow HClO_2$	$1.0x10^{10}$	b
$HClO_2 \rightarrow H^+ + ClO_2^-$	$3.16x10^7\ s^{-1}$	b pK=2.5
$ClO_2 + OH \rightarrow HClO + O_2$	$1.4x10^9$	a
$ClO_2 + OH \rightarrow ClO_3^- + H^+$	$2.6x10^9$	a
$ClO_2 + O^- \rightarrow ClO^- + O_2$	$4.9x10^8$	a
$ClO_2 + O^- \rightarrow ClO_3^-$	$2.2x10^9$	a
$ClO_2 + HO_2^- \rightarrow ClO_2^- + HO_2$	$8x10^4$, $1.3x10^5$	o, f
$ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow ClO_2^- + HO_2 + H^+$	<4, 0.1	o, f
$ClO_2 + O_2^- \rightarrow ClO_2^- + O_2$	$3.3x10^9$	o
$ClO_2 + HO_2 \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_3^- + e^-_{aq} \rightarrow$	$<10^6$	k

$ClO_3^- + OH \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_3^- + O_2^- \rightarrow$	<0.003	e
$ClO_4^- + e^-_{aq} \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_4^- + OH \rightarrow$	$<10^6$	k
$ClO_4^- + O_2^- \rightarrow$	no reaction detected	e
$ClO_2 + e^-_{aq} \rightarrow ClO_2^-$	$q\ k_q \quad k_q = 5x10^9$	
$ClO_2 + e^-_{aq} \rightarrow ClO + O^-$	$(1-q)\ k_q$	assumed
$ClO_2 + H \rightarrow H+ + ClO_2^-$	$s\ k_s \quad k_s = 1x10^9$	
$ClO_2 + H \rightarrow ClO + OH$	$(1-s)\ k_s$	assumed
$ClO + ClO_2 \rightarrow Cl_2O_3$	$1x10^9$	assumed
$Cl_2O_3 + H_2O \rightarrow 2H^+ + ClO_2^-$	$r\ k_r \quad k_r = 1x10^4$	
$Cl_2O_3 + H_2O \rightarrow ClO^- + ClO_3^- + 2H^+$	$(1-r)\ k_r$	assumed
$HClO + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + H^+ + Cl^-$	$3.4x10^3$	assumed
$Cl + Cl^- \rightarrow Cl_2^-$	$2.1x10^{10}$	g
$Cl_2^- \rightarrow Cl + Cl^-$	$1.1x10^5\ s^{-1}$	g
$Cl + Cl^- \Leftrightarrow Cl_2^-$	$K = 1.9x10^5\ M^{-1}$	g
	$K = 4.7x10^3\ M^{-1}$	u
$Cl + OH \rightarrow HClO$	??	

a: Kläning and K. Sehested, *J. Phys. Chem.*, **95**, 740-743 (1991)
b: Irving R. Epstein, Kenneth Kustin and Reuben H. Simoyi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5852-5856 (1992)
c: M. Eigen and K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1355 (1962)
d: G. Peintler, I. Nagypál and I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2954-2958 (1990)
e: C. A. Long and B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **84**, 555-557 (1980)
f: J. Hoigné and H. Bader, *Wat. Res.*, **28**, 45-55 (1994)
g: G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **69**, 1597-1607 (1973)
h: A. M. Held, D. J. Halko and J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5732-5741 (1978)
i: R. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1550 (1953)
j: U. K. Kläning and T. Wolff, *Ber. Bunzenges. Phys. Chem.*, **89**, 243-245 (1985)
k: G. V. Buxton and M. S. Subhani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **68**, 947-957 (1972)
l: S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 159-161 (1980)
m: K. Hasegawa and P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **82**, 854-857 (1978)
n: I. Wagner, J. Karthauser and H. Strehlow, *Ber. Bunsengs.Phys. Chem.*, **90**, 861-867 (1986)

o: T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merenyi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2115-2123 (1981)
p: M. Amber and E. J. Hart, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 79-94 (1968)
q: E. Bjergbakke, S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5926-5928 (1981)
r: D. Wu, D. Wong and B. Di Bartolo, *J. Photochem.*, **14**, 303-310 (1980)
s: Z. B. Alfassi, R. E. Huie, S. Mosseri and P. Neta, *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 85-88 (1988)
t: E. Bjergbakke, K. Sehested, L. O. Rusmussen and H. Christensen, Risø-M-2430 (1984)
u: D. J. Adams, S. Barlow, G. V. Buxton, T. M. Malone and A. Salmon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 3303-3305 (1995)
present: this work



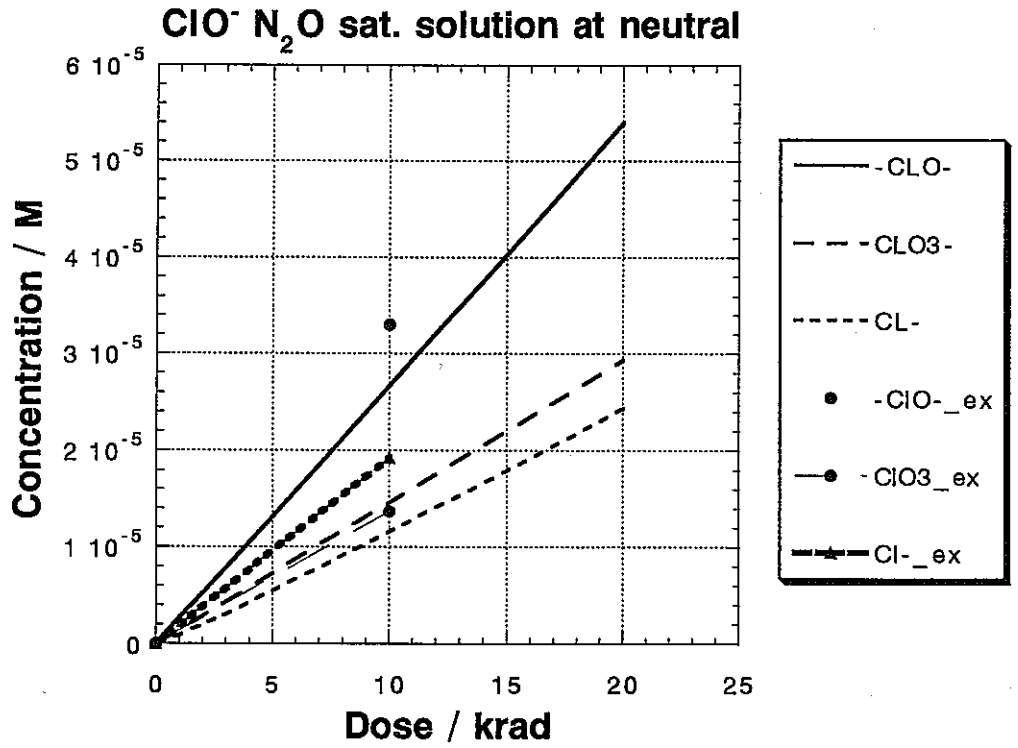
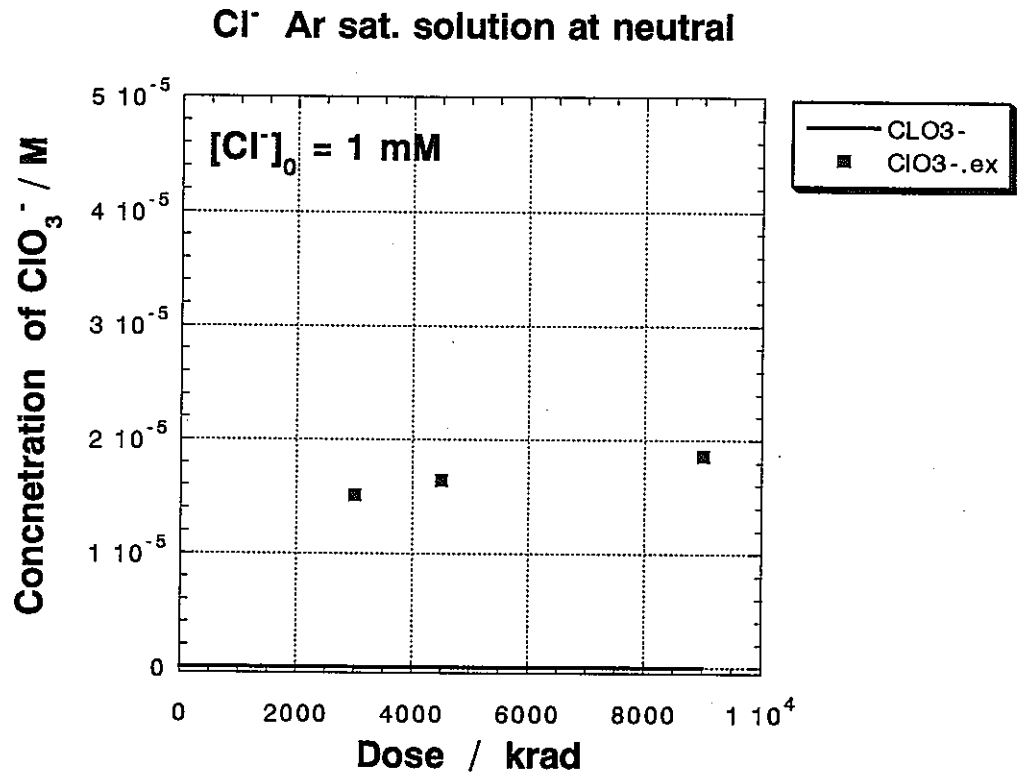


図 8-1　1mM ClO^- 水溶液の放射線分解
a)　Ar 飽和系　b)　N_2 飽和系
$q = 0.5$　$r = s = 0$　$Cl + Cl^- \Leftrightarrow Cl_2^-$　$k = 4.7 \times 10^3\ M^{-1}$



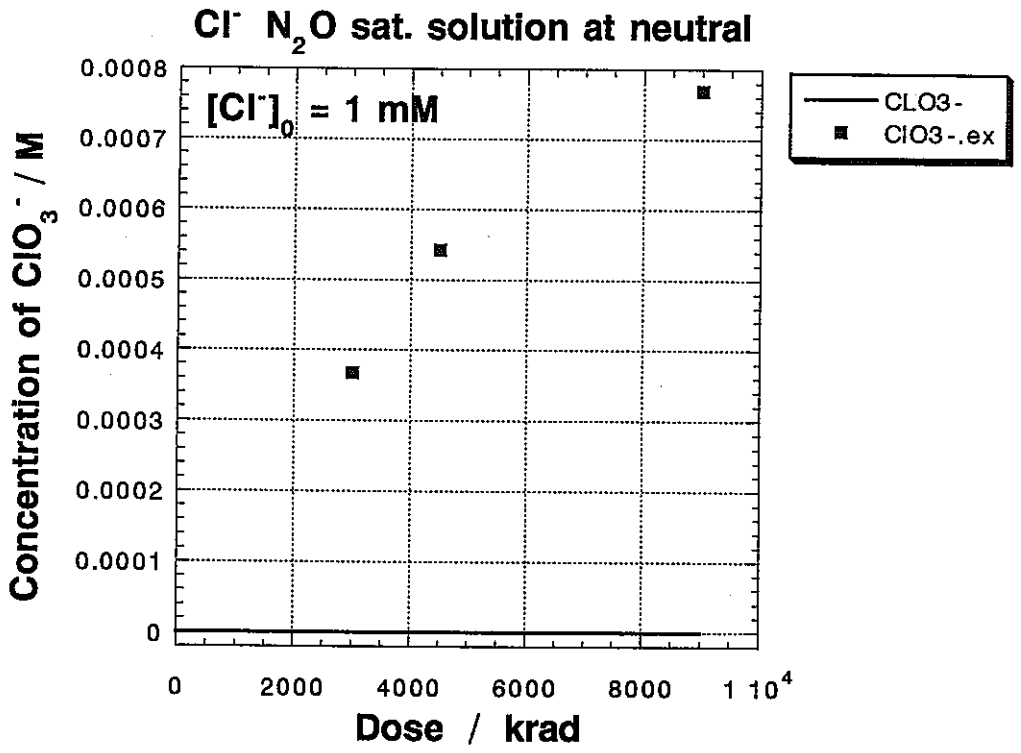
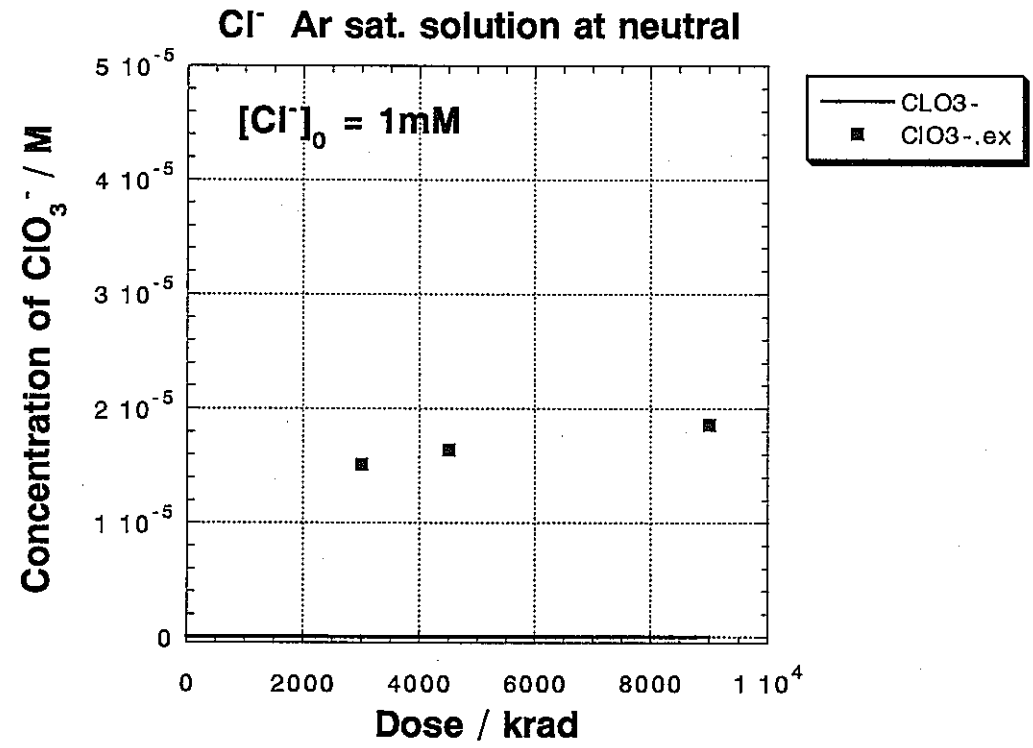


図 8-2　1mM Cl^- 水溶液の放射線分解
a)　Ar 飽和系　b)　N_2 飽和系
$q = 0.5$　$r = s = 0$
$Cl + Cl^- \Leftrightarrow Cl_2^-$　$k = 1.9 \times 10^5\ M^{-1}$

A.C



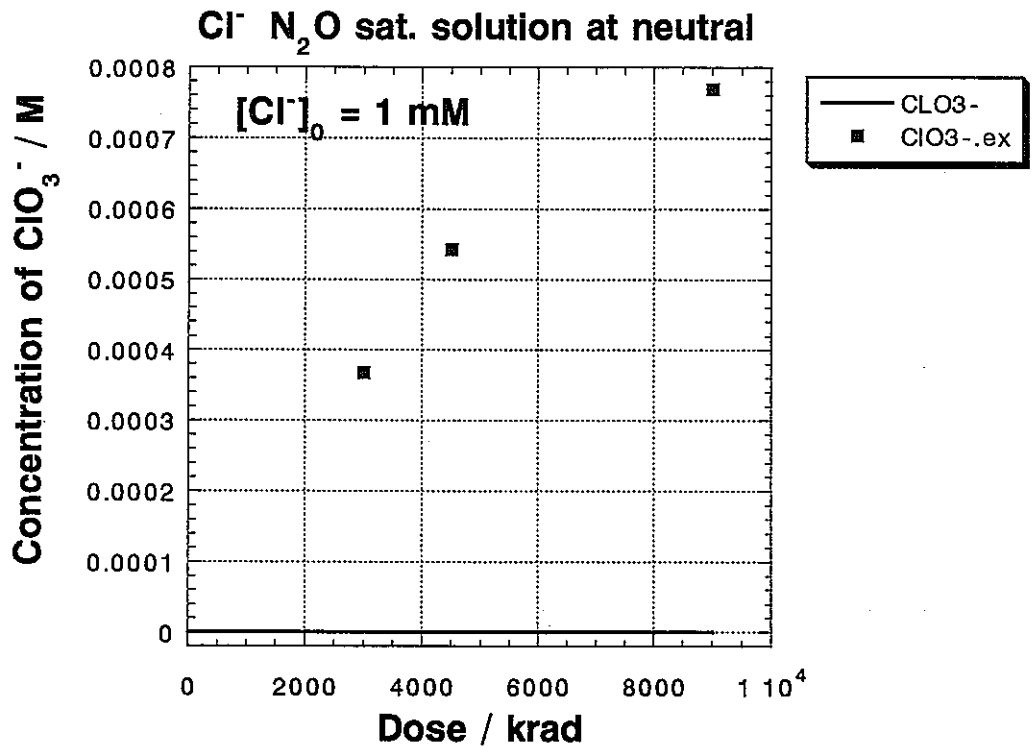


図 8-3　1mM Cl^- 水溶液の放射線分解
a)　Ar 飽和系　b)　N_2 飽和系
$q = 0.5$　$r = s = 0$
$Cl + Cl^- \Leftrightarrow Cl_2^-$　$k = 4.7 \times 10^3\ M^{-1}$

第９章　まとめと今後の研究の提案

9.1 本年度研究のまとめ

9.1.1 本研究で設定した目的

本年度の研究対象として水溶液中の塩素オキソ酸の放射線誘起酸化還元反応を実験と計算を同時に進めることとした。この理由は、塩素イオンは地下水含有成分の１つであること。特に、地下水にはpH、Cl^-の有無により、大きく分けて降水型と海水型に分類できる。このうち、海水型地下水は主要溶解成分がNaClであるとともに50-60 mMもの高濃度である。このうちナトリウムイオンは安定で放射線化学的に不活性であるが、塩素イオンは酸化されると塩素オキソ酸に変換されることが予想され、その放射線反応は重要となる。又、日本では想定されてないが、高レベル放射性廃棄物処分のシナリオの１つである岩塩層への処分を考えた場合、高濃度塩化ナトリウム水溶液の放射線効果の評価は重要であり、実験的な先行研究があること。各種酸化状態が存在しており、放射線反応により相互の変換が生ずると考えられ、これらオキソ酸によるアクチノイドイオンの酸化還元にも関連し、興味深い対象である。水溶液中の反応の検討が比較的進められており、課題として取り上げ実験研究を進める対象として適当と考えられる。さらに、この研究で得られる成果が直ちに地下水化学のみならず、大気化学や水処理分野へ反映することも可能であると考えたからである。

次に、実験の目標を次のように設定した。

第１に一部は従来の研究と重複するが、個々の反応の素過程の反応速度定数を決定し、従来の評価、報告が妥当であるか判定するとともに、未報告の反応については、本研究で明確にすること。

第２は、個々の素過程の積み上げでもたらされる全体の反応の流れを定性的に、かつ定量的に精度よく実験的に把握する。

第３は、第２で得られた結果を現在我々のもっている知識で、どの程度再現することが可能かを判断することである。

第４は、現在の我々のもつ知識が十分か、否か、不十分とすればどのような項目を今後整備してゆくべきかを抽出すること。

この目標を達成するため次のような研究手段を採用することとした。個々の反応素過程を決定するため、パルスラジオリシス法、レーザーフォトリシス法を用いて、水の分解生成物と各種塩素オキソ酸の反応速度定数を測定する。

一方、Co-60 γ線照射反応を光吸収、イオンクロマトグラフィーを用いて、放射線量と生成物濃度の関係を実験的に決定する。さらに、これらを最近のデータセットを用いた計

算機シュミレーションとの比較検討で検討してゆく。

9.1.2　本研究で得られた成果

・種々の塩素オキソ酸と放射線照射生成物 (e^-_{aq}、H、OH) との反応の素反応の速度定数をパルスラジオリシス、レーザーフォトリシスの手法で測定した。

・Cl^-、ClO^-、ClO_2^-、ClO_2 を含む水溶液の幾つかの条件下での放射線照射による生成物収量の濃度依存性を分光測定法、イオンクロマトグラフィー法を用いて評価した。この実験に先立ち、塩素オキソ酸間の幾つかの熱反応についても実験を行い、これらが照射実験の際、重要になることを確認した。

・これらの実験結果を再現すべく、反応リストを整備し、各々の実験条件に対応する計算機シミュレーションを行った。その際、必要により、実験結果を説明できるよう反応性を考慮、訂正、追加を行った。

・計算機シミュレーションとの比較検討の作業の結果、ClO_2、ClO_2^- 水溶液系では実験結果を定性的に、場合により定量的に説明することに成功した。一方、Cl、CO^- 水溶液については従来より知見が多いにもかかわらず、全く説明できなかった。

・以上の結果から、地下水環境下での塩素イオンの挙動を記述する最新のデータを提案することができたが、一部、不十分であることがわかった。

9.1.3　本研究で残された課題

・素反応として、反応中間化学種として重要である ClO_2 と水の分解生成物、特に水和電子との反応速度定数の決定の必要がある。

・Cl、CO^- 水溶液系への Co-60 γ線照射実験の追加とともにこの実験結果を再現できる反応セットの考察が必要である。

9.2　今後の研究の課題

今後、塩素オキソ酸系で残された課題の解決とともに、地下水で重要な溶質成分である炭酸系 (CO_2、HCO_3^-、CO_3^{2-}) を対象とした実験が必要である。特に、炭酸系水溶液の放射線誘起反応に置いてはギ酸生成が pH 低下に影響を及ぼす可能性が指摘されており、この点からの詳細な検討が必要である。この課題においても、照射実験と計算機シミュレーションの併用が不可欠である。さらに、現実系の検討を可能にすべく、ベントナイトなどの緩衝材を用いて、浸出水溶液の照射実験も開始すべきと判断される。

参考文献

第一章

[1] G. L. McVay and L. R. Pederson
"Effect of Gamma Radiation on Glass Leaching"
J. American Ceramic Society, **64**, 154-158 (1981)

[2] W. G. Burns, A. E. Hughes, J. A. C. Marples, R. S. Nelson & A. M. Stoneham
"Radiation Effects and the Leach Rates of Vitrified Radioactive Waste"
Nature , **295**, 130-132 (1982)

[3] Hilbert Christensen, Erling Bjergbakke
"Radiolysis of Groundwater from HLW Stored in Copper Canisters"
Studsvik Energiteknik AB, **82-02**, 1-33 (1982)

[4] Hilbert Christensen, Erling Bjergbakke
"Radiolysis of Ground Water from Spent Fuel"
Studsvik Energiteknik AB, **82-18**, 1-25 (1982)

[5] I. Grenthe, I. Puigdomenech, J. Bruno
"The Possible Effects of Alfa and Beta Radiolysis on the Matrix Dissolution of Spent Nuclear Fuel"
Studsvik Energiteknik AB, **83-02**, 1-19 (1983)

[6] Tryggve Eriksen
"Radiation Effects on the Chemical Environment in a Radioactive Waste Repository"
Studsvik Energiteknik AB, **83-27**, 1-30 (1983)

[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"
Nuclear Technology, **60**, 218-227 (1983)

[8] 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"
Nuclear Technology, **60**, 257-266 (1983)

[9] Hilbert Christensen and Erling Bjergbakke
"Radiolysis of Groundwater from HLW Stored in Copper Canisters"
Mat. Res. Soc. Proc., **15**, 429-436 (1983)

[10] W. J. Gray
"Gamma Radiolysis of Groundwater Found near Potential Radioactive Waste Repositories"
PNL-SA--10928, DE83 016185, Conf-830451--20, 1-8 (1983)

[11] W. J. Gray
"Gamma Radiolysis of Groundwater Found near Potential Radioactive Waste Repositories"
Nuclear Waste Management, G. G. Wicks and W. A. Ross (eds.), Amer. Chem. Soc., 57-81 (1984)

[12] Hilbert Christensen
"Effect of α-Radiolysis on the Products from α-Radiolysis of Ground Water"

Studsvik Energiteknik AB, SKBF-KBS-TR-84-03, 1-18 (1984)

[13] Hilbert Christensen
"Formation of Nitric and Organic Acids by the Irradiation of Ground Water in a Spent Fuel Repository"
Studsvik Energiteknik AB, SKBF-KBS-TR-84-12, 1-17 (1984)

[14] W. J. Gray
"Gamma Radiolysis Effects on Grande Ronde Basalt Groundwater"
Mat. Res. Soc. Proc., **26**, 147-152 (1984)

[15] W. J. Weber, L. R. Pederson, W. J. Gray and G. L. McVay
"Radiation Effects on Nuclear Waste Storage Materials"
Nucl. Instr. Meth., **B1**, 527-533 (1984)

[16] Stephen L. Nicolosi
"A Generalized Model for the Analysis of Groundwater Radiolysis"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **44**, 632-640 (1985)

[17] Carol M. Janetzen and Ned E. Bibler
"The Role of Groundwater Oxidation Potential and Radiolysis on Waste Glass Performance in Crystalline Repository Environments"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **50**, 219-230 (1985)

[18] B. P. McGail
"Hydrothermal Waste Package Interactions with Methane-Containing Basalt Groundwater"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **44**, 459-466 (1985)

[19] H. Yokoyama, H-P Hermansson, H. Christensen, I-K Bjorner, and L. Werme
"Corrosion of Simulated Nuclear Waste Glass in a Gamma Radiation Field"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **44**, 601-608 (1985)

[20] Stephen L. Nicolosi
"A Generalized Groundwater Radiolysis Model"
Proc. Symp. Waste Manage. (3), 221-224 (1985)

[21] T. Abrajano, J. Bates, W. Ebert, and T. Gerding
"The Effect of Gamma Radiation on Ground-Water Chemistry and Glass Repository Site"
Advances in Ceramics, **20**, 609-618 (1986)

[22] T. Abrajano, J. Bates, W. Ebert, and T. Gerding
"The Effect of Gamma Radiation on Groundwater Chemistry and Glass Leaching as Related to the NNWSI Repository Site"
CONF-860418--12, (1986)

[23] William L. Ebert, John K. Bates, Thomas J. Gerding, and Richard A. Van Konynenburg
"The Effects of Gamma Radiation of Groundwater Chemistry and Glass Reaction in a Saturated Tuff Environment"
CONF-861207-47, 1-11 (1986)

[24] T. Maekawa, T. Yokokawa, S. Sawamura, M. Kitaichi and M. Katayama
"Pulse Radiolysis Studies on the Oxide Glasses"

Journal of Non-Crystalline Solids, **95 & 96**, 693-700 (1987)

[25] S. Sunder, D. W. Shoesmith, L. H. Johnson, G. J. Wallace, M. G. Bailey and A. P. Snaglewski
"Oxidation of Candu™ Fuel by the Products of the Alpha Radiolysis of Groundwater"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **84**, 103-113 (1987)

[26] William L. Ebert, John K. Bates, Thomas J. Gerding, and Richard A. Van Konynenburg
"The Effects of Gamma Radiation on Groundwater Chemistry and Glass Reaction in a Saturated Tuff Environment"nvironment"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **84**, 613-622 (1987)

[27] Michele A. Lewis, and Donald T. Teed
"Effects of Gamma Radiolysis on Waste Package Components"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **84**, 623-634 (1987)

[28] Stephen L. Nicolosi
"A Generalized Model for the Radiolysis of Groundwater: Bicarbonate Chemistry and Influences"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **84**, 671-679 (1987)

[29] T. E. Eriksen, H. Christensen, E. Bjergbakke
"Hydrogen Production in α-Irradiated Bentonite"
J. Radioanal. and Nucl. Chem., **116**, 13-25 (1987)

[30] Teofilo A. Abrajano, Jr., John K. Bates, Thomas J. Gerding, and William L. Ebert
"The Reaction of Glass during Gamma Irradiation in a Saturated Tuff Environment"
Nuclear Waste Management, ANL-88-14, DE 88 012171, 1-118 (1988)

[31] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, H. Christensen, E. Bjergbakke
"Radiolysis of Groundwater: Influence of Carbonate and Chloride on the Hydrogenperoxide Production"
Studsvik Energiteknik AB, SKB-TR-88-22, 1-33 (1988)

[32] Tygve E. Eriksen and Pierre Ndalamba
"On the formation of a moving redoxfront by α-radiolysis of compacted water saturated bentonite"
Studsvik Energiteknik AB, SKB-TR-88-27, 1-12 (1988)

[33] S. L. Nicolosi, R. E. Kurth, S. F. Quayle, D. J. Hess, A. J. Markworth
"System Performance of High-Level Waste Package Components"
Division of Engineering, NUREG/CR-4956, RW, (1988)

[34] Ned E. Bibler and David G. Howitt
"Radiation Effects in Silicate Glasses - A Review"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **125**, 263-284 (1988)

[35] John K. Bates, William L. Ebert, Donald F. Fischer, and Thomas J. Gerding
"The Reaction of Reference Commercial Nuclear Waste Glasses During Gamma Irradiation in a Saturated Tuff Environment"
J. Mater. Res., **3**, 576-597 (1988)

[36] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, H. Christensen, E. Bjergbakke
"Radiolysis of Ground Water : Influence of Carbonate and Chloride on Hydrogen Peroxide Production"
J. Radioanal. and Nucl. Chem., **132**, 19-35 (1989)

[37] Margit Snellman
"Radiolysis of Groundwater in a Repository for Spent Fuel - a Literature Survey"
YJT-89-07 (1989)

[38] M. Fattahi, C. Houee-Levin, C. Ferradini and P. Jacquier
"Hydrogen Peroxide Formation and Decay in γ-Irradiated Clay Water"
Radiat. Phys. Chem., **40**, 167-173 (1992)

[39] S. Sunder and H. Christensen
"Gamma Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program"
Nucl. Technol., **104**, 403-417 (1993)

[40] H. Mitamura, S. Matsumoto, Martin W. A. Stewart, T. Tsuboi, M. Hashimoto, Erik R. Vance, Kaye P. Hart, Y. Togashi, H. Kanazawa, Cliff J. Ball, and Timothy J. White
"α-Decay Damage Effects in Curium-Doped Titanate Ceramic Containing Sodium-Free High-Level Nuclear Waste"
J. Am. Ceram. Soc., **77**, 2255-2264 (1994)

[41] Min Maozhong, Wu Junqi, and Wang Xiangyun
"Effect of Groundwater Radiolysis on the Walk - Rock Alteration of Uranium Ore Deposits"
Chinese Journal of Geochemistry, **13**, No.4, 354-362 (1994)

[42] Hiroshi Kamizono, Masa-aki Hashimoto, Yukito Tamura, Tamio Sagawa, and Sei-ichiro Matsumoto
"Durability of High-Level Waste Glass in Flowing Groundwater under Gamma-Irradiation"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **353**, 71-78 (1995)

[43] S. Sunder, D. W. Shoesmith and N. H. MIller
"Prediction of the Oxidative Dissolution Rates of Used Nuclear Fuel in a Geological Disposal Vault due to the Alpha Radiolysis of Water"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **353**, 617-624 (1995)

[44] P. Díaz-Arocas, J. Quiñones, C. Maffiotte, J. Serrano, J. Garcia, J. R. Almazán, J. Esteban
"Effect of Secondary Phases Formation in the Leaching of UO_2 under Simulated Radiolytic Products"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **353**, 641-646 (1995)

[45] Ryutaro Fujisawa and Shigeo Tsujikawa
"Cathodic Protection for Nuclear Waste Packaging under Gamma Ray Irradiation by Using TiO_2 Coating Combined with Glass Scintillators"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **353**, 735-742 (1995)

[46] K. Noshita, T. Nishi, M. Matusda
"Generation Mechanism of Hydrogen Gas from Hardened Cement Paste by γ-Irradiation"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **353**, 921-928 (1995)

[47] Leonardo Romero, Luis Moreno, and Ivars Neretnieks
"Movement of a Redox Front Around a Repository for High-Level Nuclear Waste"
Nuclear Technology, **110**, 238-249 (1995)

[48] R. C. Ewing, W. J. Webert and F. W. Clinard, Jr
"Radiation Effects in Nuclear Waste Forms for High - Level Radioactive Waste"

Progress in Nuclear Energy, **29**, No.2, 63-127 (1995)

第二章

[1] Robert E. Connick
"The Interaction of Hydrogen Peroxide and Hypochlorous Acid in Acidic Solutions Containing Chloride Ion"
J. Am. Chem. Soc., **69** 1509-1514 (1947)

[2] L. Farkas and F. S. Klein
"On the Photo-Chemistry of Some Ions in Solution"
J. Chem. Phys., **16** 886-893 (1948)

[3] Henry Taube and Harold Dodgen
"Applications of Radioactive Chlorine to the Study od the Mechanisms of Reactions Involving Changes in the Oxidation State of Chlorine"
J. Am. Chem. Soc, **71** 3330-3336 (1949)

[4] I. M. Kolthoff and P. K. Kuroda
"Argentometric Amperometric Titration of Traces of Chloride"
Anal. Chem., **23**, 1306-1309 (1951)

[5] B. Milling, G. Stein and J. Weiss
"Action of X-Rays on Aqueous Solutions of Perchloric Acids"
Nature, **170**, 710 (1952)

[6] R. L. Scott
"The Acid Strength of Halogens"
J. Am. Chem. Soc., **75** 1550-1552 (1953)

[7] Fred Stitt, Stanley Fiedlander, Harold J. Lewis and Frank E. Youmg
"Photometric Determination of Glucose in Presence of Fructose"
Anal. Chem., **26**, 1478-1484 (1954)

[8] T. R. Beck and R. W. Moulton
"Oxygen Overvoltage in Concentrated Acid Solutions I. Perchloric Acid"
J. Electrochem. Soc., **103**, 247-252 (1956)

[9] Henry Taube
"Photochemical Reactions of Ozone in Solution"
Trans. Faraday Soc., **53**, 656-665 (1957)

[10] C. V. Goodeve and F. D. Richardson
"The Absorption Spectrum of Chlorine Trioxide and Chlorine Hexoxide"
Trans. Faraday Soc., **33**, 453-457 (1957)

[11] R. A. Durie and D. A. Ramsay
"Absorption Spectra of the Halogen Monoxides"
Can. J. Phys., **36**, 35-53 (1958)

[12] L. J. Csanyi and M. Szabo

"On the Induced Reduction of Chlorate Ions"
Talanta, **1**, 359-366 (1958)

[13] N. K. Bridge and M. S. Matheson
"The Flash Photolysis of Halate and Other Ions in Solution"
J. Phys. Chem., **64** 1280-1285 (1960)

[14] Avner Treinin and Moshe Yaacobi
"The Electronic Spectra of the Halate Ions in Solution"
J. Phys. Chem., **68** 2487-2492 (1964)

[15] 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)

[16] M. Anbar and J. K. Thomas
"Pulse Radiolysis Studies of Aqueous Sodium Chloride Solutions"
J. Phys. Chem., **68**, 3829-3835 (1964)

[17] 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)

[18] 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)

[19] A. Rafi and H. C. Sutton
"Radiolysis of Aerated Solutions of Potassium Bromide"
Trans. Faraday Soc., **61** 887-890 (1965)

[20] F. S. Dainton and P. Fowles
"The Photolysis of Aqueous Solutions at 1849Å I. Solutions Containing Nitro Oxide"
Proc. Roy. Soc., **287**, 295-311 (1965)

[21] J. R. Morton
"Electron Spin Resonance Spectrum of ClO_4 Trapped in Irradiated $KClO_4$"
J. Chem. Phys., **45**, 1800-1802 (1966)

[22] V. N. Belevskii, L. T. Bugaenko and V. B. Golubev
"Kinetics for the Destruction of Radicals in Frozen Aqueous Solutions of $NaClO_4$ and $HClO_4$"
Dokl. Phys. Chem., Proc. Acad. Sci. USSR, **168**, 279-282 (1966)

[23] B. G. Ershov and A. K. Pikaev
"Photolytic Transformation of Radicals in Gamma-Irradiated Frozen Aqueous Solutions of Inorganic Acids"
Dokl. Phys. Chem., Proc. Acad. Sci. USSR, **169**, 481-483 (1966)

[24] J. C. Morris

"The Acid Ionizing Constant of HOCl from 5 to 35°C"
J. Phys. Chem., **70**, 3798-3805 (1966)

[25] M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. L. Weeks and J. Rabani
"The Pulse Radiolysis of Deaerated Aqueous Bromide Solutions"
J. Phys. Chem., **70** 2092-2099 (1966)

[26] Tung-ho Chen
"Spectrophotometric Determination of Microquantities of Chlorate, Chlorite, Hypochlorite, and Chloride in Perchlorate"
Anal. Chem., **39**, 804-813 (1967)

[27] L. Dogliotti and E. Hayon
"Transient Species Produced in the Photochemical Decomposition of Ceric Salts in Aqueous Solution. Reactivity of NO_3 and HSO_4 Free Radicals"
J. Phys. Chem., **71** 3802-3808 (1967)

[28] Franzpeter Emmenegger and Gilbert Gordon
"The Rapid Interaction Between Sodium Chlorite and Dissolved Chlorine"
Inorg. Chem., **6** 633-635 (1967)

[29] R. G. Kieffer and G. Gordon
"Disproportionation of Chloric Acids. I Stoichiometry"
Inorg. Chem., **7**, 235-239 (1968)

[30] R. G. Kieffer and G. Gordon
"Disproportionation of Chloric Acids. II Kinetics"
Inorg. Chem., **7**, 239-244 (1968)

[31] R. Deronshire 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)

[32] G. V. Buxton and F. S. Dainton
"The Radiolysis of Aqueous Solutions of Oxybromine Compounds ; The Spectra and Reduction of BrO and BrO_2"
Proc. Roy. Soc. A., **304** 427-439 (1968)

[33] 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., **304** 441-447 (1968)

[34] O. Awichai and A. Treinin
"Chemical Reactivity of $O(^3P)$ Atoms in Aqueous Solution"
Chem. Phys. Lett., **3** 611-613 (1969)

[35] Von M. Schöneshöfer and A. Henglein
"Pulseradiolytische Untersuchung der Dissoziationsgleichgewichte des gemishten Radikal-Anion-Komplexes $BrSCN^-$"

Ber. Bunsenges., **73**, 289-293 (1969)

[36] F. Barat, J. Gilles, B. Hickel and J. Sutton
"The Flash Photolysis of aqueous Solutions of Halate Ions"
Chem. Commun. 1485 (1969)

[37] 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)

[38] O. Amichai and A. Treinin
"Oxyiodine Radicals Trapped in Boric Acid Glass"
J. Chem. Phys., **53**, 444-445 (1970)

[39] Von M. Schöneshöfer and A. Henglein
"Pulseradiolytische Untersuchung der Komplexe $ISCN^-$ und I_2SCN^-"
Ber. Bunsenges., **74**, 393-398 (1970)

[40] O. Amichai and A. Treinin
"On the Oxyiodine Radicals in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., **74**, 830-835 (1970)

[41] E. Peled and G. Czapski
"Studies on the Molecular Hydrogen Formation (G_{H2}) in the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions"
J. Phys. Chem., **74** 2903-2911 (1970)

[42] O. Amichai and A. Treinin
"On the Oxybromine Radicals"
J. Phys. Chem., **74** 3670-3674 (1970)

[43] I. N. Marov and M. C. R. Symons
"An ESR Study of the Formation of ClO_4 and ClO_3 Radicals in γ-Irradiated Frozen Aqueous Pottassium Perchlorate and Perchloric Acid Solutions"
Russ. J. Inorg. Chem., **16**, 633-636 (1971)

[44] F. Barat, G. Gilles, B. Hickel and B. Lesigne
"Transient Species in the Pulse Radiolysis of Periodate Ion in Neutral Aqueous Solutions"
Chem. Commun., 847-848 (1971)

[45] Dov Zehavi and Joseph Rabani
"Pulse Radiolytic Investigation of O^-_{aq} Radical Ions"
J. Phys. Chem., **75** 1738-1744 (1971)

[46] F. Barat, L. Gilles B. Hickel and B. Lesigne
"Flash Photolysis of Chlorinate Ions in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., **75**, 2177-2181 (1971)

[47] 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)

[48] 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)

[49] 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)

[50] F. Barat, G. Gilles, B. Hickel and B. Lesigne
"Pulse Radiolysis and Flash Photolysis of Iodates in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., **76**, 302-307 (1972)

[51] Dov. Zehavi and Josef Rabani
"The Oxidation of Aqueous Bromide Ions by Hydroxyl Radicals. A Pulse Radiolytic Investigation"
J. Phys. Chem., **76**, 312-319 (1972)

[52] D. Behar, P. L. T. Bevan and G. Sholes
"Pulse Radiolysis of Aqueous Tiocyanate Solutions. Nature of the Intermediate Transient Species"
J. Phys. Chem., **76**, 1537-1542 (1972)

[53] D. Behar
"Pulse Radiolysis Studies on Br^- in Aqueous Solution : the Mechanism of Br_2 Formation"
J. Phys. Chem., **76** 1815-1818 (1972)

[54] H. C. Sutton and M. T. Downes
"Reactions of the HO_2 Radical in Aqueous Solution with Bromine and Related Compounds"
*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*1, **68** 1498-1507 (1972)

[55] K. J. Olsen, K. Sehested and E. H. Appleman
"Pulse-Radiolysis of Aqueous $KBrO_4$ Solutions"
Chem. Phys. Lett., **19** 213-214 (1973)

[56] Y. Tendler and M. Faraggi
"Formation Spectra and Some Chemical Properties of Oxyiodine Radicals in aqueous Solutions"
J. Chem. Phys., **58**, 848-853 (1973)

[57] 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)

[58] Ulrik K. Kläning, Kjeld J. Olsen and Evan H. Appleman
"Photolysis of Perbromate in Aqueous Solution"
*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*1, **70** 473-484 (1974)

[59] 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)

[60] T. P. Zhestkova and A. K. Pikaev
"Pulse Radiolysis of Concentrated Aqueous Solution of Lithium Choride"
High Energy Chem., **9**, 138-142 (1975)

[61] 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)

[62] R. J. Woods, B. Lesigne, L. Gilles, C. Ferraclivi and J. Pucheault
"Pulse Radiolysis of Aqueous Lithium Chloride Solutions"
J. Phys. Chem., **79** 2700-2704 (1975)

[63] A. Treinin and E. Hayon
"Laser Photolysis of Iodide Ions: Spectroscopic Evidence for Iodine Atoms and Kinetics of Their Reaction with Iodide in Various Solvents"
Int. J. Radiat. Phys. Chem., **7**, 387-393 (1975)

[64] Kang-Jin Kim and W. H. Hawill
"Direct and Indirect Effects in Pulse Irradiated Concentrated Aqueous Solutions of Chloride and Sulfate Ions"
J. Phys. Chem., **80** 2320-2325 (1976)

[65] 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)

[66] Avner Mamou, Joseph Rabani and David Behar
"On the Oxidation of Aqueous Br^- by OH Radicals, Studied by Pulse Radiolysis"
J. Phys. Chem., **81** 1447-1448 (1977)

[67] C. W. Gilbert, R. B. Ingalls and A. J. Swallow
"Pulse Irradiation of Aqueous Solutions Containing Ferrous and Chloride Ions : Reaction between Cl_2^- and HO_2"
Radiat. Phys. Chem., **10** 221-225 (1977)

[68] R. M. Sellers
"A Review of the Radiation Chemistry of Iodine Compounds in Aqueous Solution"
RD/B/N4009 (1977)

[69] Ulrik K. Kläning and Knud Sehested
"Photolysis of Periodate and Periodic Acid in Aqueous Solution"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **74**, 2818-2838 (1978)

[70] 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)

[71] K. Hasegawa and P. Neta
"Rate Constants and Mechanism of Cl_2^- Radicals"
J. Phys. Chem., **82**, 854-857 (1978)

[72] A. M. Held, D. J. Halko, and J. K. Hurst
"Mechanisms of Chlorine Oxidation of Hydrogen Peroxide"
J. Am. Chem. Soc., **100**, 5732-5740 (1978)

[73] 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)

[74] S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow
"Some Reactions of the Dichloride Anion Radicals"
Radiat. Phys. Chem., **15**, 159-161 (1980)

[75] D. Wu, D. Wong and B. Di Bartolo
"Evolution of Cl_2^- in Aqueous Solutions"
J. Photochem.Photobiol, **14**, 303-310 (1980)

[76] Charles A. Long, Benon H. J. Bielski
"Rate of Reaction of Superoxide Radical with Chloride-Containing Species"
J. Phys. Chem., **84**, 555-557 (1980)

[77] 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)

[78] Ulrik K. Kläning, Knud Sehested and Thomas Wolff
"Laser Flash Photolysis and pulse Radiolysis of Iodte and Periodate in Aqueous Solution. Properties of Iodine (VI)"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **77**, 1707-1718 (1981)

[79] T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merènyi
" Generation of Chlorine Oxide from ClO_2^- by Pulse Radiolysis"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **77**, 2115-2123 (1981)

[80] T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merènyi
"Oxidation of Luminol by Chlorine Dioxide. Formation of 5-Aminophthalazine-1, 4-dione"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **77**, 2125-2135 (1981)

[81] R. J. Field, N. V. Raghavan and J. G. Brummer
"A Pulse Radiolysis Investigation of the reactions of BrO_2 with $Fe(CN)_6^{4-}$, Mn(II) Phenoxide Ion, and Phenol"
J. Phys. Chem., **86** 2443-2449 (1982)

[82] A. Hadjadj, R. Julien, J. Pucheault, C. Ferradini
"Radiolysis of Concentrated Solutions. 2. Pulse and γ-Radiolysis of Direct and Indirect Effects in Lithium Iodide Solutions"

J. Phys. Chem., **86** 4630-4634 (1982)

[83] 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)

[84] J. J. Kolar and B. O. Lindgren
"Oxidation of Styrene by Chlorine Dioxide and by Chlorite in Aqueous Solutions"
Acta Chem. Scand. B **36**, 599-605 (1982)

[85] A. J. Schell-Sorokin, D. S. Bethune, J. R. Lankhard and P. P. Sorokin
"Chlorine perchlorate. Major Photolytic Product of Chlorine Dioxide"
J. Phys. Chem., **86**, 4653-4655 (1982)

[86] Lynn A. Lednicky and David M. Stanbury
"Oxidation of Tris (1, 10-Phenanthroline) Iron (II) by Chlorine Dioxide"
J. Am. Chem. Soc., **105**, 3098-3101 (1983)

[87] Peter R. Ogilby and Christopher S. Foote
"Chemistry of Singlet Oxygen. 36. Singlet Molecular Oxygen ($^1\Delta_g$) Luminescence in Solution following Pulsed Laser Excitation. Solvent Deuterium Isotope Effects on the Lifetime of Singlet Oxygen"
J. Am. Chem. Soc., **104**, 2069-2070 (1983)

[88] Ulrik K. Kläning, Kundy Sehested and Thomas Wolff
"Ozone Formation in Laser Flash Photolysis of Oxoacids and Oxoanions of Chlorine and Browine"
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*1, **80** 2969-2979 (1984)

[89] A. Y. Gogolev, I. E. Makarov and A. K. Pikaev
"Pulse Radiolysis of Concentrated Hydrochloric Acid"
High Energy Chem., **18**, 390-395 (1984)

[90] David M. Stanbury and Lynn A. Lednicky
"Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions Involving the Chlorite / Chlorine Dioxide Couple. Activation Barriers for Bent Triatomic Species"
J. Am. Chem. Soc., **106**, 2847-2853 (1984)

[91] T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merènyi
"On the Acid-Base Equilibrium of the Carbonate Radical"
Radiat. Phys. Chem., **26**, 197-199 (1985)

[92] 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 $ClO_2^- + O_3 \Leftrightarrow O_3^- + ClO_2$
J. Phys. Chem., **89**, 760-763 (1985)

[93] 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)

[94] Ulrik K. Kläning, Thomas Wolff
"Laser Flash Photolysis of HClO, ClO^-, HBrO, and BrO^- in Aqueous Solution. Reactions of Cl^- and Br Atoms"
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **89**, 243-245 (1985)

[95] Hirotsugu Shiraishi and Kenkichi Ishigure
"Experimental Study of Radiolytic Effect on Dilute Aqueous Iodine Solution"
Proceedings of the Symposium on Chemical Phenomena Associated with Radioactivity Release During Severe Nuclear Plant Accidents, Anaheim, sept., 1986, NUREG/CP0078, 6-116 - 6-136

[96] Horold A. Schwarz and Benon H. J. Bielski
"Reactions of HO_2 and O_2^- with Iodine and Browine and the I_2^- and I Atom Reduction Potentials"
J. Phys. Chem., **90** 1445-1448 (1986)

[97] V. Handwerk and R. Zellner
"Kinetics and Energetics of the Reaction ClO + O_2 ($^1\Delta_g$) → ClO_3"
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **90** 92-96 (1986)

[98] 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)

[99] 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)

[100] 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)

[101] I. Wagner, J. Karthauser and H. Strehlow
"On the Decay of the Dichloride Anion Cl_2^- in Aqueous Solution"
Ber. Bunsengs.Phys. Chem., **90**, 861-867 (1986)

[102] 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 Matals, **122**, 329-336 (1986)

[103] Christoph Lierse, James C. Sullivan and Klaus Schmidt
"Rates of Oxidation of Selected Actinides by Cl_2^-"
Inorg. Chem., **26**, 1408-1410 (1987)

[104] Christoph Lierse, James C. Sullivan and Klaus Schmidt
"Rates of Oxidation of Selected Actinides by Cl_2^-"
Inorg. Chem., **26**, 1408-1410 (1987)

[105] Z. B. Alfassi
"Selective Oxidation of Tyrosine-Oxidation by NO_2 and ClO_2 at Basic pH"

Radiat. Phys. Chem., **29**, 405-406 (1987)

[106] 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)

[107] A.E. 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)

[108] Donald G. Lee, Christopher R. Moylan, Takatoshi Hayashi, and John I. Brauman
"Photochemistry of Aqueous Permanganate Ion"
J. Am. Chem. Soc., **109**, 3003-3010 (1987)

[109] I. Wagner and H. Strehlow
"On the Flash Photolysis of Bromide Ions in Aqueous Solutions"
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **91** 1317-1321 (1987)

[110] Mila D'Angelantonis, Margherita Venturi and Quinto Mulassani
"A Re-Examination of The Decay Kinetics of Pulse Radiolytically Generated Br_2^- Radicals in Aqueous Solution"
Radiat. Phys. Chem., **32** 319-324 (1988)

[111] Martin Jansen, Gabriele Schatte, Klaus M. Tobias and Helge Willner
"Properties of Dichlorine Hexaoxide in the Gas Phase and in Low-Temperature Matrices"
Inorg. Chem., **27**, 1703-1706 (1988)

[112] Hirotsugu Shiraishi, Takeshi Kamiya, Yoshio Ohmae and kenkichi Ishigure
"Radiolytic Effect on the Chemical State of Iodine in Aqueous Solution"
The 2nd ACS Symposium on Nuclear Reactor Severe Accident Chemistry, Toronto, June 1988

[113] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, S. Mosseri and P. Neta
"Kinetics of One-Electron Oxidation by the ClO Radical"
Radiat. Phys. Chem., **32**, 85-88 (1988)

[114] K. Buppelmann, J. I. Kim and Dh. Lierse
"The Redox-Behavior of Plutonium in Saline Solution under Radiolysis Effects"
Radiochinica Acta, **44/45**, 65-70 (1988)

[115] Gábor Merényi, Johan Lind, and Xinhua Shen
"Electron Transfer form Indoles, Phenol, and Sulfite (SO_3^{2-}) to Chlorine Dioxide (ClO_2)"
J. Phys. Chem., **92**, 134-137 (1988)

[116] B. C. Gilbert, J. K. Stell, W. J. Peet and K. J. Radford
"Generation aod Reactions of the Chlorine Atom in Aquesous Solution"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **84**, 3319-3330 (1988)

[117] A. J. Collussi, R. W. Redmond and J. C. Sciano
"Laser Flash Photolysis of Chlorine Dioxide: Formation and Ultraviolet Absorption Spectrum of Cl_2O_3"
J. Phys. Chem., **93**, 4783-4785 (1989)

[118] J. B. Burkholder, John J. Orland and Carleton J. Howard
"Ultraviolet Absorption Cross Sections of Cl_2O_2 between 210 and 410 nm"
J. Phys. Chem., **94**, 687-695 (1990)

[119] W. J. McElroy
"A Laser Photolysis Study of the Reaction of SO_4^- with Cl^- and the Subsequent Decay of Cl_2^- in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., **94**, 2435-2441 (1990)

[120] Gábor Peintler , István Nagypál and Irving R. Epstein
"Kinetics and Mechanism of the Reaction between Chlorite Ion and Hypochlorous Acid"
J. Phys. Chem., **94**, 2954-2985 (1990)

[121] W. B. DeMore and E. Tschuikow-Roux
"Ultraviolet Spectrum and Chemical Reactivity of the ClO Dimer"
J. Phys. Chem., **94**, 5856-5860 (1990)

[122] James B. Burkholder, John J. Orlando, and Carleton J. Howard
"Ultraviolet Absorption Cross Sections of Cl_2O_2 between 210 and 410 nm"
J. Phys. Chem., **94**, 687-695 (1990)

[123] W. B. DeMore and E. Tschuikow-Roux
"Ultraviolet Spectrum and Chemical Reactivity of the ClO Dimer"
J. Phys. Chem., **94**, 5856-5860 (1990)

[124] W. G. Burns, M. C. Kent, W. R. Marsh and H. E. Sims
"The Radiolysis of Aqueous Solutions of Caesium Iodide and Caesium Iodate"
AERE R 13520 (1990)

[125] F. G. Simon, W. Scheider, G. K. Moortgat and J. P. Burrows
"A Study of the ClO Absorption Cross-Section between 240 and 310 nm and the Kinetics of the Self-Reaction at 300K"
J. Photochem. Photobilol., **A55**, 1-23 (1990)

[126] T. Ozawa
"Chemical Reactivities of Chlorine Dioxide, ClO_2, in Aqueous Solutions"
Trends Org. Chem., **2**, 51-58 (1991)

[127] N. Karpel Vel Leitner, J. De Laat, M. Dore et H. Suty
"Kinetics of the Reaction between Chlorine and Chlorite in Dilute Aqueous Solution"
Envir. Tech., **12** 477-487 (1991)

[128] Johan Lind, Xinhua Shen, Trygve E. Eriksen, G' abor Merényi and Lennart Eberson
"One-Electron Reduction of N-Bromosuccinimide. Rapid Expulsion of a Bromine Atom"
J. Am. Chem. Soc., **113** 4629-4633 (1991)

[129] U. K. Kläning and K. Sehested
"The Primary Process ClO_3^- ($+h\nu$) $\rightarrow$ ClO^- + O_2 in the Photolysis of Aqueous ClO_3^- Solutions"
J. Phys. Chem., **95**, 740-743 (1991)

[130] Robert C. Dunn, Erik C. Richard, Veronica Vaida, and John D. Simon
"Competing Photochemical Pathways of OClO in Polar Solution"
J. Phys. Chem., **95**, 6060-6063 (1991)

[131] A. E. 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)

[132] K. Johnsson, Anders Endahl, Pernilla Ouis and Bengt Nelander
"A Matrix Isolation Study of the Water Complexes of Cl_2, ClOCl, OClO and HOCl and Their Photochemistry"
J. Phys. Chem., **96**, 5778-5783 (1992)

[133] Irving R. Epstein, Kenneth Kustin, and Reuben H. Simoyi
"Kinetics and Mechanism of the Chlorite-Thiourea Reaction in Acidic Medium"
J. Phys. Chem., **96**, 5852-5856 (1992)

[134] Robert C. Dunn and John D. Simon
"Excited-State Photoreactions of Chlorine Dioxide in Water"
J. Am. Chem. Soc., **114**, 4856-4860 (1992)

[135] N. Karpel Vel Leitner, J. De Laat et M. Dore
"Photodecomposition du Bioxyde de Chlore et Des Ions Chlorite per Irradiation U. V. en Milieu Aqueux-Partie I. Sous-Produits de Reaction"
Wat. Res., **26**, 1655-1664 (1992)

[136] N. Karpel Vel Leitner, J. De Laat et M. Dore
"Photodecomposition du Bioxyde de Chlore et des Ions Chlorite per Irradiation U. V. en Milieu Aqueux-Partie II. Etude Cinetique"
Wat. Res., **26**, 1665-1672 (1992)

[137] H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa and Y. Hama
"Characterization of ClOx Radicals in Vacuum-Ultraviolet-Irradiated High-Purity Silica Glass"
Phys. Rev. B, **46**, 8083-8079 (1992)

[138] Frédéric Favier and Jean-Louis Pascal
"Synthesis and Structural Analysis of a Homoheneous Series of Anhydrous Rare-Earth-Metal Perchlorates"
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997-2002 (1992)

[139] Robert C. Dunn, Bret N. Flanders, Veronica Vaida and John D. Simon
"The Spectroscopy of OClO in Polar Liquids"
Spectrochimica Acta., **48**A, 1293-1301 (1992)

[140] Robert C. Dunn, Jamey L. Anderson, Christopher S. Foote, and John D. Simon
"Solution Photochemistry of Chlorine Dioxide: Mechanisms for the Generation of Atomic Chlorine"
J. Am. Chem. Soc., **115**, 5307 (1993)

[141] J. B. Burkholder, R. L. Maudlin III, R. J. Yokelson, S, Solomon and A. R. Ravishankara
"Kinetic, Thermochemical and Spectroscopic Study of Cl_2O_3
J. Phys. Chem., **97**, 7597-7605 (1993)

[142] K. Johnsson, A. Engdahl and B. Nelander
"A Matrix Isolation Study of the ClOO Radical"
J. Phys. Chem., **97**, 9303-9306 (1993)

[143] Sara Goldstein, Dan Meyerstein, and Gidon Czapski
"The Fenton Reagents"
Free Rad. Bio. Med., **15**, 435-445 (1993)

[144] Masafumi Domae, Yosuke Katsumura, Pei-Yun Jiang, Ryuji Nagaishi, Chisato Hasegawa, Kenkichi Ishigure and Yoichi Yoshida
"Observation of ClO_3 Radical in Aqueous Chlorate Solution by Pulse Radiolysis"
J. Phys. Chem., **98**, 190-192 (1994)

[145] H. Cosson and W. R. Ernst
"Photodecompostion of Chlorine Dioxide and Sodium Chlotite in Aqueous Aolution by Irradiation with Ultraviolet Light"
Ind. Eng. Chem. Res., **33**(6), 1468-1475 (1994)

[146] Luis P. Candeias, Michael R. L. Stratford and Peter Wardman
"Formation of Hydroxyl Radicals on Reaction of Hypochlorous Acid with Ferrocyanide, A Model Iron (II) Complex"
Free Rad. Res., **20**, 241-249 (1994)

[147] V. Vaida, K. Goudjil, J. D. Simon and B. N. Flanders
"Comparisons Between the Reactivity of Chlorine Dioxide in the Gas Phase and Water Solution"
J. Mol. Liq., **61**, 133-152 (1994)

[148] Jürg Hoigné and Heinz Bader
"Kinetics of Reactions of Chlorine Dioxide (OClO) in Water-I. Rate Constants for Inorganic and Organic Compounds"
Wat. Res., **28**, 45-55 (1994)

[149] Paul G. Tratnyek and Jürg Hoigne
"Kinetics of Reactions of Chlorine Dioxide (OClO) in Water-II. Quantitative Structure-Activity Relationships for Phenolic Compounds"
Wat. Res., **28**, 57-66 (1994)

[150] Hervé Cosson and William R. Ernst
"Photodecomposition of Chlorine Dioxide and Sodium Chlorite in Aqueous Solution by Irradiation with Ultraviolet Light"
Ind. Eng. Chem. Res., **33**, 1468-1475 (1994)

[151] Norman V. Klassen, David Marchington and Heather C. E. McGowan
"H_2O_2 Determination by the I_3^- Method and $KMnO_4$ Titration"
Anal. Chem., **66**, 2921-2925 (1994)

[152] Hinrich Grothe and Helge Willner
"Chlorine Trioxide: Spectroscopic Properties, Molecular Structure, and Photochemical Behavior"
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **33**, 1482-1484 (1994)

[153] Lisa K. Folkes, Luis P. Candeias, and Peter Wardman
"Kinetics and Mechanisms of Hypochlorous Acid Reactions"
Arch. Biochem.Biophys., **323**, 120-126 (1995)

[154] R. P. Wayne, G. Poulet, P. Biggs, J. P. Burrow, R. A Cox, P. J. Crutzen, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. LeBras, G. K. Moortgat, U. Platt, R. N. Schneider
"Halogen Oxides: Radi\cals, Sources and Reservoirs in the Laboratory and in the Atmosphere"
Atmos. Environ. **29**, 2677-2881 (1995)

[155] Klaus Johnsson, Anders Engdahl, and Bengt Nelander
"The UV and IR Spectra of the ClClO Molecule"
J. Phys. Chem., **99**, 3965-3968 (1995)

[156] R. C. Dunn, B. F. Flanders and J. D. Simon
"Solvent Effects on the Spectroscopy and Ultrafast Photochemistry of Chlorine Dioxide"
J. Phys. Chem., **99**, 7360-7370 (1995)

[157] C. J. Pursell, J. Conyers, P. Alapat and R. Parveen
"Photochemistry of Chlorine Dioxide in Ice"
J. Phys. Chem., **99**, 10433-10437 (1995)

[158] J. R. Byberg
"Single Crystal Study of ClOO. Matrix Effects in the ESR and IR Spectra of ClOO Trapped in $KClO_4$"
J. Phys. Chem., **99**, 13392-13396 (1995)

[159] D. J. Adams, S. Barlow, G. V. Buxton, T. M. Malone and G. A. Salmon
"Evaluation of the Stability Constant of $Cl_2^{\bullet-}$ in Neutral Aqueous Solution"
J. Chem. Soc., Fraday Trans., **91**, 3303-3305 (1995)

[160] M. Domae, Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi and K. Ishigure
"Radiolysis of Concentrated Perchloric Acid Solutions Studied by Both Pulse and γ-radiolysis
J. Chem. Soc. Faraday Trans. in press

第三章

[1] 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.

[2] 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)

[3] 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)

[4] 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 (•OH/•O⁻) in Aqueous solution"
J. Phys. Chem. Ref. Data, **17**, 513-886 (1988)

[5] 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)

[6] Peter Wardman
"Reduction Potentials od One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem. Ref. Data, **18**, 1637-1755 (1989)

[7] 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)

[8] The data of the rate constants recorded on floppy disk is available.
A. B. Ross, W. G. Mallard, W. P. Helman, G. V. Buxton, R. E. Huie and P. Neta NIST Standard Reference Database 40 (June 1994)
"NDRL/NIST Solution Kinetic Database"

[9] H. Kobayashi and Y. Tabata
"Picosecond Pulse Radiolysis System at the Nuclear Engineering Research Laboratory, University of Tokyo"
Radiat. Phys. Chem., **34**, 4471-451 (1989)

[10] R. H. Schuler, L. K. Patterson and E. Janata
"Yield for the Scavenging of OH Radicals in the Radiolysis of N_2O-Saturated Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., **84**, 2088-2089 (1980)

[11] 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)

[12] 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] J. C. Morris
"The Acid Ionizing Constant of HOCl from 5 to 35°C"
J. Phys. Chem., **70**, 3798-3805 (1966)

[14] 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)

[15] Y. Katsumura and P. Y. Jiang
"Pulse radiolysis Study of Aqueous Nitric Acid and Sulfuric Acid Solutions: Formation Mechanism, Yield and Reactivity of NO_3 and SO_4^-"
Radiation Chemistry, **53**, 11-22 (1992)

[16] Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Oishi, K. Ishigure and Y. Yoshida
"Pulse radiolysis Study of Aqueous Nitric Acid Solutions: Formation Mechanism, Yield and Reactivity of NO_3 Radical"
J. Phys. Chem., **95**, 4435-4439 (1991)

[17] R. R. Hentz, Farhataziz, E. M. Hansen
"Pulse Radiolysis of Liquids at High Pressures. II Diffusion Controlled Reactions of the Hydrated Electron"
J. Chem. Phys., **56**, 4485-4488 (1972)

[18] P. H. Wine, R. L. Mauldin III, and R. P. Thorn
"Kinetic and Spectroscopy of the NO_3 Radical in Aqueous Ceric Nitrate-Nitric Acid solutions"
J. Phys. Chem., **92**, 1156-1162 (1988)

[19] H. Herrmann, M. Exner and R. Zellner
"The Absorption Spectrum of the Nitrate (NO_3) Radical in Aqueous Solution"
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95**, 598-603 (1991)

[20] T. Løgager, K. Sehested and J. Holcman
"Rate Constants of the Equilibrium Reactions $SO_4^- + HNO_3 \leftrightarrow HSO_4^- + NO_3$ and $SO_4^- + NO_3^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + NO_3$"
Radiat. Phys. Chem., **41**, 539-543 (1993)

[21] T. D. Giacco, E. Baciocchi and S. Steenken
"One Electron Oxidation of Alkylbenzenes in Acetnitrile by Photochemically Produced NO_3: Evidence for Iinner-Sphere Mechanism"
J. Phys. Chem., **97**, 5451-5456 (1993)

[22] P. Y. Jiang, Y. Katsumura, K. Ishigure and Y. Yoshida
"Reduction Potential of the Nitrate Radical in Aqueous Solution"
Inog. Chem., **31**, 5135-5136 (1992)

第四章

[1] J. C. Morris
"The Acid Ionizing Constant of HOCl from 5 to 35°C"
J. Phys. Chem., **70**, 3798-3805 (1966)

[2] 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)

[3] Jürg Hoigné and Heinz Bader
"Kinetics of Reactions of Chlorine Dioxide (OClO) in Water-I. Rate Constants for Inorganic and Organic Compounds"
Wat. Res., **28**, 45-55 (1994)

[4] Norman V. Klassen, David Marchington and Heather C. E. McGowan
"H_2O_2 Determination by the I_3^- Method and $KMnO_4$ Titration"

Anal. Chem., **66**, 2921-2925 (1994)

[5] Gábor Peintler , István Nagypál and Irving R. Epstein
"Kinetics and Mechanism of the Reaction between Chlorite Ion and Hypochlorous Acid"
J. Phys. Chem., **94**, 2954-2985 (1990)

[6] Robert C. Dunn and John D. Simon
"Excited-State Photoreactions of Chlorine Dioxide in Water"
J. Am. Chem. Soc., **114**, 4856-4860 (1992)

[7] Lynn A. Lednicky and David M. Stanbury
"Oxidation of Tris (1, 10-Phenanthroline) Iron (II) by Chlorine Dioxide"
J. Am. Chem. Soc., **105**, 3098-3101 (1983)

[8] R. W. Matthewa
"Aqueous Chemical Dosimetry"
Int. J. Appl. Radiat. Isot., **33**, 1159-1170 (1982)

[9] Irving R. Epstein, Kenneth Kustin, and Reuben H. Simoyi
"Kinetics and Mechanism of the Chlorite-Thiourea Reaction in Acidic Medium"
J. Phys. Chem., **96**, 5852-5856 (1992)

第五章

[1] a) H. Christensen and E. Bjergbakke
"Application of CHEMSIMUL for Grounwater Radiolysis"
Nucl. Chem. Waste Management, **6**, 265-270 (1986)

b) S. Sunder and H. Christensen
"Gamma Radiolysis of Water Solution Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program"
Nucl. Technol., **104**, 403-417 (1993)

[2] C. J. Hochanadel
"Effect of Cobalt γ-Radiation on Water and Aqueous Solutions"
J. Phys. Chem., **56**, 587-594 (1952)

[3] E. Bhergbakke, Z. D. Draganic, K. Sehested and I. G. Draganic
"Radiolytic Products in Water part.I: Computer Simulation of Some Radiolytic Processes in the Laboratory"
Radiochimica Acta, **48**, 65-71 (1989)

[4] Z. D. Draganic and I. G. Draganic
"Studies on the Formation of Primary Yields of Hydroxyl Radical and Hydrated Electron in the γ-Radiolysis of Water"
J. Phys. Chem., **77**, 765-772 (1973)

第六章

[1] 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)

[2] U. K. Kläning and K. Sehested
"The Primary Process ClO_3^- ($+h\nu$) → ClO^- + O_2 in the Photolysis of Aqueous ClO_3^- Solutions"
J. Phys. Chem., **95**, 740-743 (1991)

[3] T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merènyi
" Generation of Chlorine Oxide from ClO_2^- by Pulse Radiolysis"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **77**, 2115-2123 (1981)

[4] M. Domae, Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi and K. Ishigure
"Radiolysis of Concentrated Perchloric Acid Solutions Studied by Both Pulse and γ-radiolysis
J. Chem. Soc. Faraday Trans. in press

[5] Z. Zuo, Y. Katsumura, K. Ueda and K. Ishigure
"Laser Photolysis Study of the Reactions of Sufuric and Nitrate Radicals with Chlorate Ion in Aqueous Solutions: Formation and Redox Potential of ClO_3 Radical"
Submitted to *J. Phys. Chem.*

[6] J. J. Kolar and B. O. Lindgren
"Oxidation of Styrene by Chlorine Dioxide and by Chlorite in Aqueous Solutions"
Acta Chem. Scand. B **36**, 599-605 (1982)

[7] James B. Burkholder, John J. Orlando, and Carleton J. Howard
"Ultraviolet Absorption Cross Sections of Cl_2O_2 between 210 and 410 nm"
J. Phys. Chem., **94**, 687-695 (1990)

[8] W. B. DeMore and E. Tschuikow-Roux
"Ultraviolet Spectrum and Chemical Reactivity of the ClO Dimer"
J. Phys. Chem., **94**, 5856-5860 (1990)

[9] J. B. Burkholder, R. L. Maudlin III, R. J. Yokelson, S, Solomon and A. R. Ravishankara
"Kinetic, Thermochemical and Spectroscopic Study of Cl_2O_3
J. Phys. Chem., **97**, 7597-7605 (1993)

[10] Hinrich Grothe and Helge Willner
"Chlorine Trioxide: Spectroscopic Properties, Molecular Structure, and Photochemical Behavior"
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **33**, 1482-1484 (1994)

[11] R. C. Dunn, B. F. Flanders and J. D. Simon
"Solvent Effects on the Spectroscopy and Ultrafast Photochemistry of Chlorine Dioxide"
J. Phys. Chem., **99**, 7360-7370 (1995)

第七章

[1] T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merènyi
" Generation of Chlorine Oxide from ClO_2^- by Pulse Radiolysis"

J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **77**, 2115-2123 (1981)

[2] 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)

[3] M. Domae, Y. Katsumura and V. M. Byakov
"Modeling of Primary Processes of Water Radiolysis and Simulation by Spur Diffusion Model"
Radiat. Phys. Chem., in press

第八章

[1] 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)

[2] D. J. Adams, S. Barlow, G. V. Buxton, T. M. Malone and G. A. Salmon
"Evaluation of the Stability Constant of $Cl_2^{\bullet-}$ in Neutral Aqueous Solution"
J. Chem. Soc., Fraday Trans., **91**, 3303-3305 (1995)

[3] B. C. Gilbert, J. K. Stell, W. J. Peet and K. J. Radford
"Generation aod Reactions of the Chlorine Atom in Aquesous Solution"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **84**, 3319-3330 (1988)

[4] S. Sunder and H. Christensen
"Gamma Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program"
Nucl. Technol., **104**, 403-417 (1993)

[5] I. Wagner, J. Karthauser and H. Strehlow
"On the Decay of the Dichloride Anion Cl_2^- in Aqueous Solution"
Ber. Bunsengs.Phys. Chem., **90**, 861-867 (1986)