

地下水化学に対する放射線影響に関する研究（Ⅲ）

（動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書）

1997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下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。注)

〒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 (III)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1997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

地下水化学に対する放射線影響に関する研究 (III)

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中での放射線誘起反応の検討が必要となる。炭酸イオンは地下水共通の溶存イオンであるため、炭酸水溶液の放射線反応の検討が重要となる。CO₂、炭酸イオン水溶液の放射線照射により生ずる生成物をイオンクロマトグラフィー法、分光測定法により分析を試みた。実験的制約から CO₂ 飽和水溶液の実験のみ実施した。ベントナイト-水系の照射予備実験も行った。さらに、放射線照射による水素の発生シミュレーションを実施し、ガラス固化体からの α 、 β 、 γ 線の線量分布のデータが重要であることが示された。さらに、前年度の課題で今年度整理が終了したものについても報告する。これらを踏まえ、今後の研究の方向をまとめた。

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

Study on Radiation Induced Reactions in Groundwater (III) *

Yosuke Katsumura**

Abstract

Since a carbonate ion is assumed as the predominant solute dissolved in groundwater, a study of the radiolysis of carbonate ion 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. Due to the present experimental limitations radiation effects only in the CO₂ saturated aqueous solutions could be investigated. In addition, a preliminary experiment on bentonite-water system was also carried out. Comparative study of the computer simulation was also performed. H₂ formation by γ and α -radiolysis was evaluated by the simulation and, then, it was found that precise dose rate and dose distribution of the glass waste are essential for the further analysis. Furthermore, the subjects which were not performed last year, were summarized. Finally, possible subjects for the next year are proposed.

*: 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

目次

第1章	地下水化学に対する放射線影響研究	… 1
1.1	放射性廃棄物の地層処分における予測手法の特徴	… 1
1.2	地層処分におけるニアフィールドでの放射線効果	… 2
第2章	地下水化学における炭酸イオンの放射線効果研究の重要性	… 5
2.1	炭酸イオン水溶液の放射線反応研究の重要性	… 5
2.2	炭酸系の放射線反応	… 6
2.2.1	水溶液中炭酸イオンの酸化還元反応	… 6
2.2.2	$\cdot\text{CO}_2^-$ と $\cdot\text{CO}_3^-$ ラジカルの性質	… 7
第3章	炭酸イオン水溶液の放射線照射実験	… 21
3.1	はじめに	… 21
3.2	実験	… 21
3.2.1	照射と分析	… 21
3.2.2	照射試料の調整	… 21
3.3	予備実験	… 22
3.4	実験結果	… 24
3.4.1	CO_2 飽和水溶液	… 24
3.4.2	Na_2CO_3 水溶液、 NaHCO_3 水溶液	… 25
3.5	まとめ	… 25
第4章	炭酸イオン水溶液の放射線反応のシュミレーション	… 30
4.1	はじめに	… 30
4.2	放射線反応のシミュレーションのためのデータ	… 30
4.2.1	水分解G値	… 30
4.2.2	水溶液放射線反応における反応速度データ	… 30
4.2.3	炭酸イオン系反応セット	… 30
4.2.4	FACSIMILE 計算機コード	… 31
4.3	計算結果	… 32
4.3.1	CO_2 飽和水溶液	… 32
4.3.2	Na_2CO_3 水溶液	… 33
4.3.3	NaHCO_3 水溶液	… 33
4.4	まとめ	… 34
第5章	ベントナイト-水混合系の放射線照射とその分析実験	… 40
5.1	はじめに	… 40
5.2	実験 - 試料の調整と照射	… 41
5.3	実験結果	… 41

	5.3.1 H ₂ ガスの定量	… 41
	5.3.2 イオンクロマトグラフィーによる定性分析	… 41
5.4	まとめ	… 42
第6章	α 線照射時のH ₂ ガス発生の計算機シミュレーション	… 44
6.1	はじめに	… 44
6.2	γ 線と α 線照射時の水分解G値	… 45
6.3	γ 線照射と α 線照射	… 45
6.4	γ - α 線混合照射	… 46
6.5	地層処分における α 線照射	… 48
6.6	まとめ	… 49
第7章	レーザーフォトリシス法によるClO ₃ •の生成と その酸化還元ポテンシャルの決定	… 69
7.1	はじめに	… 69
7.2	実験法	… 69
7.3	結果と議論	… 69
	7.3.1 SO ₄ • ⁻ ラジカルとClO ₃ •イオンとの反応	… 70
	7.3.2 NO ₃ •ラジカルとClO ₃ •イオンとの反応	… 71
	7.3.3 ClO ₃ •ラジカルの還元ポテンシャル評価	… 73
7.4	まとめ	… 73
第8章	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た 塩素オキソ酸と短寿命ラジカル間の反応速度定数の決定	… 79
8.1	はじめに	… 79
8.2	実験	… 80
	8.2.1 パルスラジオリシス法とレーザーフォトリシス法	… 80
	8.2.2 試料	… 80
	8.2.3 動力学的解析	… 80
8.3	実験結果と考察	… 81
	8.3.1 e _{aq} • ⁻ との反応	… 81
	8.3.2 •OHラジカルとの反応	… 82
	8.3.3 SO ₄ • ⁻ , NO ₃ •, Cl ₂ • ⁻ ラジカルとの反応	… 84
	8.3.3.1 SO ₄ • ⁻ との反応	… 84
	8.3.3.2 NO ₃ •との反応	… 84
	8.3.3.3 Cl ₂ • ⁻ との反応	… 85
8.4	まとめ	… 86

第9章	空気-水系, 窒素-水系の放射線反応予備実験	... 99
9.1	はじめに	... 99
9.2	実験法	... 100
9.3	実験結果と考察	... 100
9.4	まとめ	... 101
第10章	まとめと今後の研究の提案	... 104
10.1	地下水化学に対する放射線影響研究の進め方	... 104
10.2	今後の研究項目と提案	... 105
参考文献		... 108

第1章 地下水化学に対する放射線影響の研究

1.1 放射性廃棄物の地層処分における予測手法の特徴

原子力エネルギーを利用することにより発生する高レベル放射性廃棄物は、高い放射能を有していることを特徴としているが、その放射能は廃棄物の発生から数百年の間に、主に半減期の比較的短い核分裂生成物の崩壊によって急激に減少し、以後は長期間にわたってアクチノイド元素などの持つ低いレベルの放射能が減衰しつつも残ることになる。

地層処分は、このような特徴を有する高レベル放射性廃棄物を人工の防護系（人工バリア）と天然の地層とを組み合わせた多重バリアシステムによって、人間とその環境から長期間にわたって安全に隔離しようとするものである。高レベル放射線性廃棄物を地層中に処分するにあたり、通常の工学システムの場合と大きく異なるのは、

(1) 人間とその環境に影響を与える可能性のある期間として極めて長い時間を考慮しなければならないこと、

(2) 天然の地層という不均質で大きな空間領域を検討の対象として含むこと、

の2点であろう。このため、通常の工学プラントで行われているように、設計に基づいて試験的にプラントを造り、実際に動かしながら、改良を加えることによって安全性を確認して行くという直接的な方法を用いることができない。

このように地層処分では実際にそれを行ってみて結果として安全性を確認するのではなく、高レベル放射性廃棄物を地層処分した場合にそれが人間に及ぼす影響を予め評価しておく。すなわち地層処分による影響の予測を行うことになる。予測は適切な数式で表わしたモデルと必要なデータを用いて人間への影響について計算を行うことによってなされる。その結果を安全性の基準と比較することにより安全性を確保するものかどうかの判断を行うことが可能となる。このため、地層処分を実施するか否かは、その安全性の判断に確信が持てることが重要であり、これには信頼性の高い予測手法の枠組みを構築することが必要となる。

地層処分による人間への影響の仕方から、二つのシナリオに分類されている。1つは地下深部に処分した高レベル放射性廃棄物と人間環境との物理的な距離が接近することによって直接的な影響が及ぶと想定されたシナリオ（接近シナリオ）である。もう1つは地下水によって長期間のうちに廃棄物を格納した容器（オーバーパック）が徐々に老化し、ついには閉じ込められた放射性核種が地下水に溶出を始め人工バリアや地層を経て人間環境に運ばれるという想定に基づいた地下水シナリオである。

接近シナリオに関連する現象については火山の噴火や隆起、浸食などが考えられるが、

これらは地域性や規則性があることが、地層化学研究の成果から明らかにされつつあり、このような現象の影響が及ばないような地域を選定できる見込みが得られている。地下水シナリオについては、対象とする処分場を取りまく地質環境として地下室の水質形成と地下水の動きに関するモデル化が行われている。そのうちの人工バリアの挙動を予測するためには、ガラス固化体から発生する熱の伝わり方、緩衝材に流入する地下水の動き、緩衝材が膨張して発生する応力、地下水と緩衝材との化学的相互作用などのモデル群と、これらによって定まる人工バリア内の環境の下でのガラス固化体の溶解、オーバーパックの腐食及び緩衝材中での放射性核種の動きを記述するためのモデル群が含まれている。

人工バリアの挙動解析の1つの因子として放射線影響モデルがあり、ガラス固化体からの放射線が地下水の化学環境にどのように影響を与えるかを評価するモデルである。本報告は、この放射線影響モデル構築のため進めている実験、研究をまとめたものである。

1.2 地層処分におけるニアフィールドでの放射線効果

図1-1におけるニアフィールドでの放射線効果について模式的に問題として挙げうる項目を示した。放射線の効果としては、

- ① ガラス固化体の放射線効果
- ② 地下水の放射線効果
- ③ 地下水緩衝材系への放射線効果

の3つに大別できよう。最初のガラス固化体の放射線効果は閉じ込めた核分裂生成物やアクチノイド元素からの放射線、特に α 線照射によるガラス構造の変質、あるいはこれにより地下水と接した場合のガラス成分、溶存物質の溶出特性の変化等が考えられる。二番目の、地下水の放射線効果は放射線照射により地下水に溶解しているガス、イオン、中性物質が放射線誘起反応により、ガス発生、新イオン、物質の生成を経て、地下水のpH、Eh等の化学的特性の基本パラメーターの変化をもたらすことが考えられる。ある条件下では、硝酸、ギ酸、高分子等が生成することも知られている。最後の地下水-緩衝材系への放射線効果は、システムとしての放射線効果で、地下水、緩衝材の相互作用による変化やあるいは相互作用そのものの変化を引き起こすことも考えられるわけであるが、これについては現在のところ全く不明とってよかろう。

本研究報告も3回目となるが、1年目は、地下水に溶存する主要なイオン、溶質ごとに水溶液中で生ずると想定される放射線誘起反応として、どんなものがあるかを、これまでの報告を中心に整理し、単純系での放射線効果のシュミレーション計算を行った。この作業を踏まえ、地下水中に溶存するイオンの1つとして塩素イオンをとり上げ、2年目の研

究課題とした。3年目の今回は、地下水共通の溶存イオンである、CO₂、炭酸イオン系を中心に実験を行った。同時に、単純でモデルといえる系から現実に近い系への展開を試みる仕事にも着手した。さらに、前年度、十分な整理が進まず、中間的報告にとどまっていた課題のうち、幾つかは追実験を継続し、最終的な報告に到達できた。これらについても報告する。最後に、まとめと今後の研究を提案する。

地層処分における ニアフィールドでの放射線効果

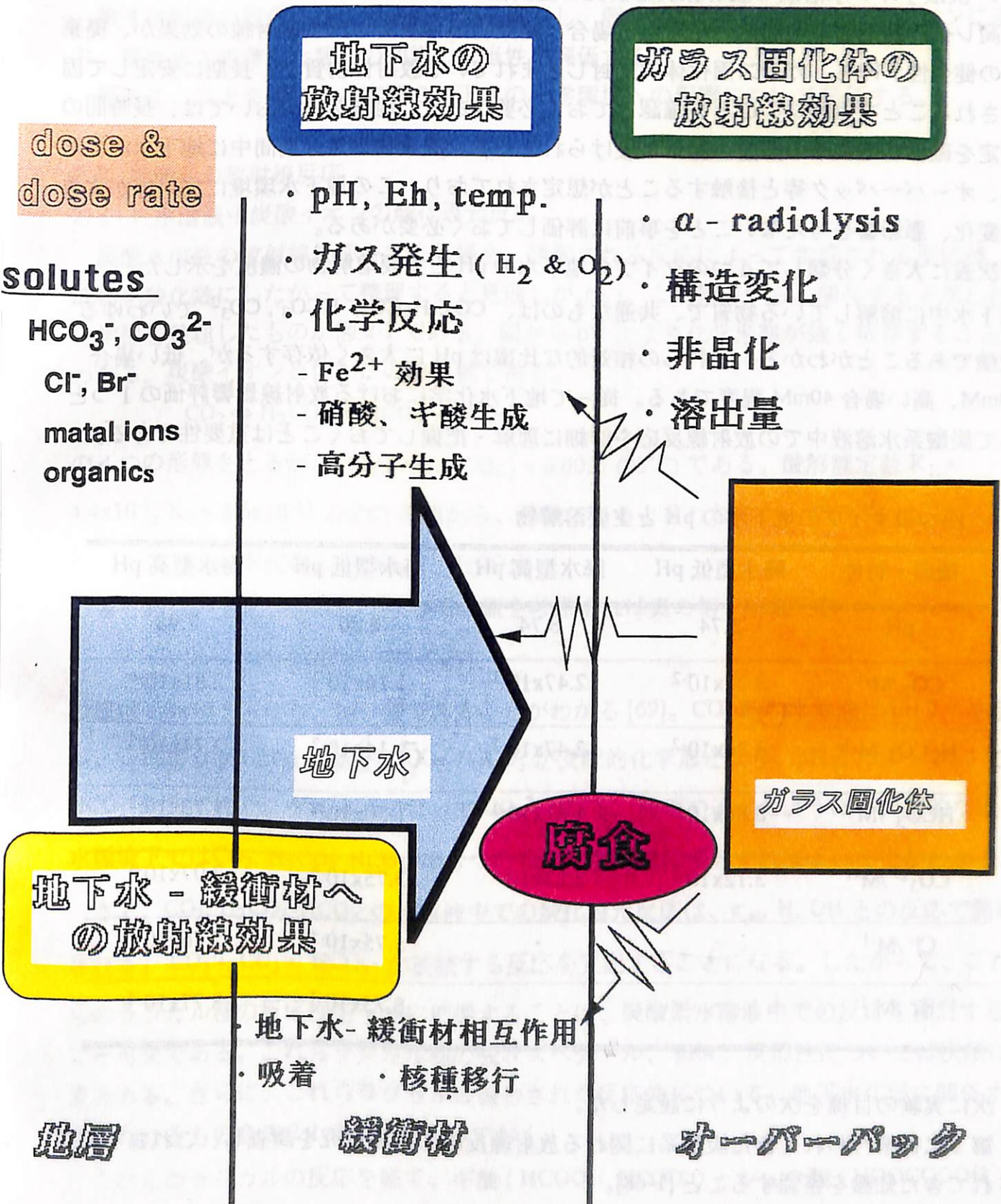


図 1-1 地層処分におけるニアフィールドでの放射線効果

第2章 地下水化学における炭酸イオンの放射線効果研究の重要性

2.1 炭酸イオン水溶液の放射線反応研究の重要性

高レベル廃棄物の地層処分を考える場合、廃棄物から放出される放射線の効果が、廃棄物の健全性、即ち、ガラス固化体内に封じ込まれている放射性物質が、長期に安定して固定されることを阻げないことを確認しておく必要がある。地層処分においては、長時間の安定を確保するための多重の障壁が設けられている。廃棄物の処分期間中に地下水が浸透し、オーバーパック等と接触することが想定されており、この地下水環境に放射線が大きな変化、悪影響を与えないことを事前に評価しておく必要がある。

次表に大きく分類して4つのタイプの地下水のpHと主要溶解物の濃度を示した。地下水中に溶解している物質で、共通なものは、 CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} でいわゆる炭酸であることがわかる。これらの相対的な比率はpHに大きく依存するが、低い場合10mM、高い場合40mM程度である。従って地下水化学における放射線影響評価の1つとして炭酸系水溶液中での放射線反応を詳細に理解・把握しておくことは重要性である。

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
$\text{CO}_2 / \text{M}^{-1}$	3.27×10^{-2}	2.47×10^{-5}	1.16×10^{-2}	2.81×10^{-4}
$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{M}^{-1}$	3.26×10^{-2}	2.47×10^{-5}	1.14×10^{-2}	2.74×10^{-4}
$\text{HCO}_3^- / \text{M}^{-1}$	8.86×10^{-3}	6.61×10^{-3}	1.50×10^{-2}	1.73×10^{-2}
$\text{CO}_3^{2-} / \text{M}^{-1}$	3.12×10^{-7}	2.23×10^{-4}	3.75×10^{-6}	2.07×10^{-4}
$\text{Cl}^- / \text{M}^{-1}$	-	-	5.75×10^{-1}	5.76×10^{-1}
$\text{Br}^- / \text{M}^{-1}$	-	-	8.75×10^{-4}	8.77×10^{-4}

次に実験の目標を次のように設定した。

第1に従来行われてきた炭酸系に関わる放射線反応の実験研究を調査し、これまで蓄積されてきた知識を整理すること [1-68]。

第2に炭酸系水溶液放射線誘起反応の不明な点、必要と思われる課題の抽出。

第3にモデルとみなしうる実験系での γ 線照射実験とともに、反応素過程研究としてのパルスラジオリシス、レーザーフォトリシス実験の実施。

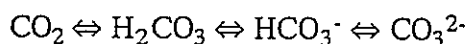
第4は従来の報告を基に反応モデルを構築し、照射実験の再現シュミレーションにより、現在まで蓄積した我々の知識の妥当性を評価する。

第5に、以上を踏まえ、実際の地下水の化学環境への影響について評価する。

2.2 炭酸系の放射線反応

2.2-1 水溶液中炭酸イオンの酸化還元反応

炭酸水溶液の放射線反応を考える場合、誘起される反応によって生成される反応種、生成物を酸化数にしたがって整理すると見通しがよい。この観点から、関与すると思われる化学種を整理したものが図2-1である。図からpHにより化学形態が強く依存することがわかる。炭酸イオン自体がこの典型例である。



の4つの形態をとるが、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2] = 0.0037$ (25°C) である。酸解離定数 $K_1 = 4.4 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ (25°C) の値から、弱酸であると言われるが、この K_1 は

$$K_1 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / \{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]\}$$

の値であり、上記 $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2]$ の値を考慮すれば真の第一解離定数

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

の値は 1.3×10^{-4} となり、強い酸であることがわかる [69]。CO₂ 飽和水溶液は pH 3.7 を示し、これより pH が低い場合は CO₂, H₂CO₃ が支配的の化学形となり、pH が 3.7 ~ 10.3 では HCO₃⁻ が支配的で、アルカリになって CO₃²⁻ となる。前項で述べたように、典型的な地下水環境下では CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ の3つの化学形を対象に検討すればよいことがわかる。

さて、CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ の水溶液中での酸化還元反応は、e_{aq}⁻, H, OH との反応で開始される。CO₂[•], CO₃[•], HCO₃[•] が後続する反応を支配することになる。したがって、これらのラジカル種の反応性を十分に把握することは、炭酸系水溶液中での反応を検討する上で不可欠である。これらラジカル種の吸収スペクトル、pKa、反応性については次項にまとめる。さらに、これらラジカルの報告された反応性について、地下水化学に関係すると思われるものを表2-1, 2-2にまとめておく。

これらのラジカルの反応を経て、ギ酸 (HCOOH, HCOO⁻) とシュウ酸 (HOCCOOH,

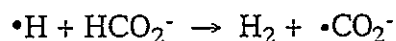
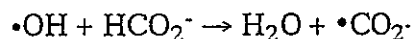
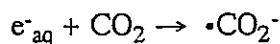
HOCCOO^- ; $^-\text{OCCOO}^-$) が 2 次生成物として現われる。いずれも弱酸であり、これらが多量に生成した場合、系の pH は低下するため、地下水化学の立場からは、これらの収量の評価は重要となる。これらの生成過程については、比較的情報は整備されているように思われる。これらが生成した後、これらが反応に関与してくると反応は急に複雑になってくる。 e_{aq}^- , H, OH とギ酸、シュウ酸との反応はよく判っているが、そこで生成するラジカルの反応性は十分によく判っていない。少なくとも、これらラジカルが反応すれば、メタノール、アルデヒド、エチレングリコール等といったアルコール、アルデヒド、カルボン酸が生成することになる。ここまでのステップに関し報告されている反応のリストを表 2-3 にまとめておく。ここで一言触れておくべきことは、炭酸の放射線反応は地層処分における地下水化学への放射線反応の評価といった立場の研究以外に CO_2 や炭酸の固定という大きな問題の中で、放射線を活用するという仕事の一貫で研究されたものや、最近の CO_2 問題にからみ、 CO_2 を放射線により固定しようという試みとも深く係わることを忘れてはならないであろう。

本報告で最も重要な点は、還元雰囲気下では、放射線反応によりギ酸、シュウ酸が生成する可能性があり、これらが地下水の pH を低下させ、場合によりオーバーパックやガラス固化体の溶出、浸出に関わってくる可能性もあるということである。

2.2-2 $\cdot\text{CO}_2^-$ と $\cdot\text{CO}_3^-$ ラジカルの性質

$\cdot\text{CO}_2^-$ (carbon dioxide radical anion) の性質

$\cdot\text{CO}_2^-$ ラジカルは CO_2 と水和電子、 $\cdot\text{OH}$ と $\cdot\text{H}$ のギ酸との反応で生成することが出来る。



$\cdot\text{CO}_2^-$ ラジカルの吸収は紫外領域にのみ存在し、 $\lambda = 235\text{nm}$ にピークを持ち $\epsilon = 3000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と報告され [19]、 300 nm では 20% に減少するため、動力学的測定には困難が伴う。従って、大部分の $\cdot\text{CO}_2^-$ の反応の速度定数は反応後、溶質から生成する生成物の生成の時間挙動から決定されてきた。

$\cdot\text{CO}_2^-$ ラジカルは大部分の pH 領域で、この化学形を維持するが、強い酸性下でのみプロトン化し、 $\text{pK}_a = 1.4$ と決定されている [35]。



プロトン化によって吸収が少し変化し、対応して反応性も少し変わると思われるが、十分な実験はなされていない。

$\cdot\text{CO}_2^-$ ラジカルは強い還元種で、 -2.0V [43] あるいは -1.85 V [54] vs NHE なる酸化還元ポテンシャルを持つと報告されている。このラジカルからキノン類、ニトロ、ニトロソ類、ピリミジン、ビオローゲン、ポルフィリン、酸素や他の多くの有機物、無機物への迅やかな電子移動が起こる。水溶液中では、放射線分解で生じた $\cdot\text{OH}$ や $\cdot\text{H}$ を全て、還元ラジカル種に変換する際にギ酸を溶質として用いることがしばしば行われる。

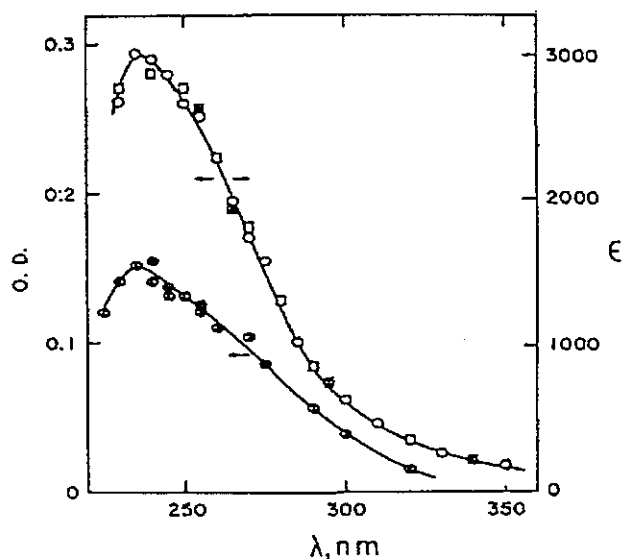
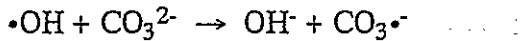


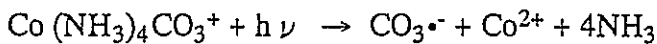
Figure 1. Absorption spectrum of CO_2^- in irradiated aqueous solutions (8 krads/pulse). ϵ is given in $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ units. \square , 0.03 M HCOONa , N_2O (1 atm), pH 9; \boxtimes , 0.03 M HCOONa , N_2O (1 atm), pH 13; \circ , 0.03 M HCOONa , CO_2 (1 atm), pH 3.1; \otimes , 0.1 M EtOH , CO_2 (1 atm), pH 5; \bullet , 0.2 M MeOH , CO_2 (1 atm), pH 5.

CO₃^{•-} (carbonate radical) の性質

CO₃^{•-} ラジカルは主に、•OH ラジカルと炭酸イオンとの反応で生成する。



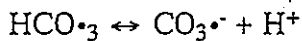
同様に SO₄^{•-} ラジカルを用いて、炭酸イオンの酸化や、炭酸の光分解、金属の炭酸錯体の光分解でも生成することが出来る。



CO₃^{•-} ラジカルは巾広い吸収を示し、

λ = 600nm にピークをもち、そこでのモル吸収係数は ε = 1860 M⁻¹cm⁻¹ [30]、1934 M⁻¹cm⁻¹ [60] で半値巾は 160nm である。従って 500-700 nm の間でその生成を追跡できるが通常は 600 nm ピークを用いる。

炭酸ラジカルは中性領域でプロトン化した化学形をとることが指摘されている。



その pKa 値は 9.6 [32] あるいは 7.9 [47] とされているが、光学吸収、ESR 吸収上では全く違いを見出すことは出来ない [40]。

さらに、炭酸ラジカルの酸化還元ポテンシャルは最近、1.59 V と決定された [57]。

炭酸ラジカルの反応の速度定数はパルスラジオリシスやフラッシュフォトリス法で 600 nm の吸収の減衰を追跡することから決定される。炭酸ラジカルは電子の受容体として働き、多くの有機、無機化合物を酸化する。これらはフェノール、アニリン、イオン化合物、ヒスチジン、トリプトファン、ある種の金属、ヨウ素、亜硝酸、亜硫酸、チオシアニオン等である。炭酸ラジカルによる水素引き抜きは遅く、ある種の反応では酸素原子移動が関わっているようである。

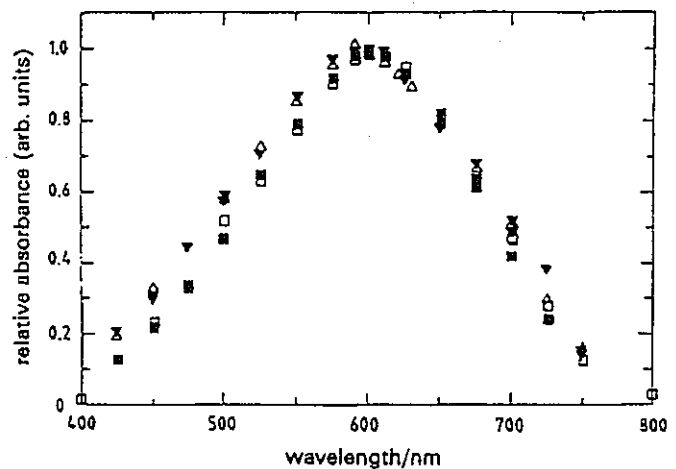


Fig. 3 Spectrum of CO₃^{•-} at room temperature in H₂O (□) and D₂O (■); at 280-290°C in H₂O (Δ) and D₂O (▽)

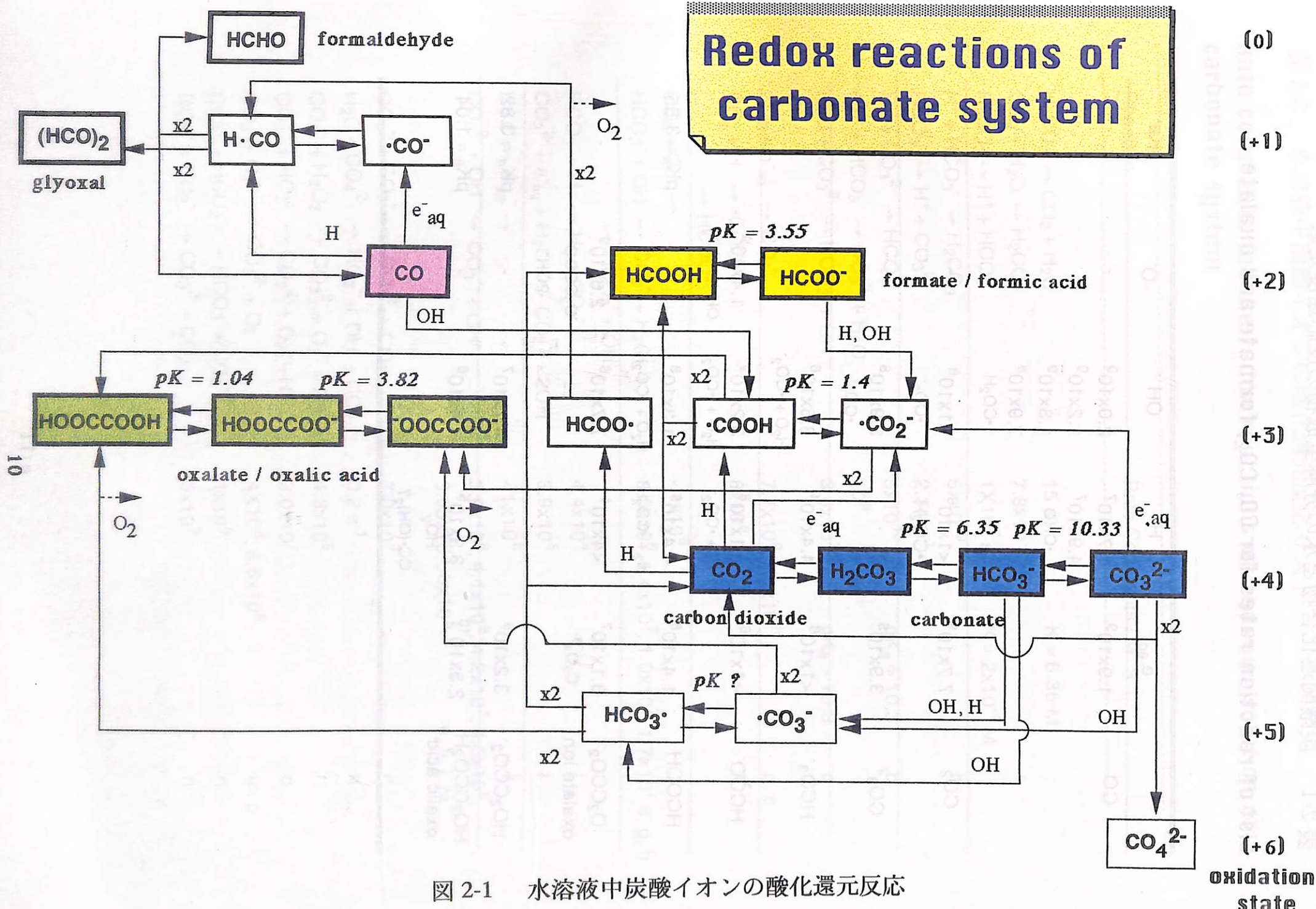


図 2-1 水溶液中炭酸イオンの酸化還元反応

表 2-1 炭酸関連化合物と水の分解生成物の反応速度定数

List of reaction rates for CO, CO₂, formate and oxalate

	e ⁻ _{aq}	H	OH	O ⁻	pKa
CO	1.9x10 ⁹	1.7x10 ⁷ 4.9x10 ⁷ •CHO	2.0x10 ⁹ 1.2x10 ⁹ 1.3x10 ⁹ 7.9x10 ⁸ •CO ₂ H	-	
CO ₂	7.7x10 ⁹	<1x10 ⁶ •CO ₂ H	<1x10 ⁶ •CO ₂ ⁻	-	
CO ₃ ²⁻	3.9x10 ⁵	-	3.9x10 ⁸ •CO ₃ ⁻	-	
HCO ₃ ⁻	<1x10 ⁶	4.4x10 ⁴	8.5x10 ⁶ H ₂ O + •CO ₂ ⁻	-	
HCOO ⁻	<1x10 ⁶	2.1x10 ⁸ H ₂ + •CO ₂ ⁻	3.2x10 ⁹ H ₂ O + •CO ₂ ⁻	1.4x10 ⁹ OH ⁻ + •CO ₂ ⁻	
HCOOH	1.4x10 ⁸	4.4x10 ⁵ H ₂ + •CO ₂ H	1.3x10 ⁸ H ₂ O + •CO ₂ H	-	pK _a = 3.55
⁻ O ₂ CCO ₂ ⁻ oxalate ion	3.1x10 ⁷ C ₂ O ₄ ³⁻	<4x10 ⁴	7.7x10 ⁶	2.6x10 ⁹ ⁻ O ₂ CCOO [•] + 2OH ⁻	-
HO ₂ CCO ₂ ⁻	3.2x10 ⁹	-	4.7x10 ⁷	-	pK _a = 3.82
HO ₂ CCO ₂ H oxalic acid	2.5x10 ¹⁰	3.3x10 ⁵ HO ₂ ⁻ CC [•] (OH) ₂ ?	1.4x10 ⁶	-	pK _a = 1.04

表 2-2 水溶液中炭酸イオンの酸化還元反応リスト

Rate constants for the redox reactions of aqueous solution of carbonate system

Reaction	Rate Constants / M ⁻¹ s ⁻¹	
H ₂ CO ₃ → CO ₂ + H ₂ O	15 s ⁻¹	K = 6.36 M
CO ₂ + H ₂ O → H ₂ CO ₃	7.8x10 ⁻⁴	a
H ₂ CO ₃ → H ⁺ + HCO ₃ ⁻	1x10 ⁷ s ⁻¹	K = 2x10 ⁻⁴ M
H ⁺ + HCO ₃ ⁻ → H ₂ CO ₃	5x10 ¹⁰	b
HCO ₃ ⁻ → H ⁺ + CO ₃ ²⁻	2.34 s ⁻¹	
H ⁺ + CO ₃ ²⁻ → HCO ₃ ⁻	5x10 ¹⁰	pK _a = 10.3 b
OH ⁻ + HCO ₃ ⁻ → CO ₃ ²⁻ + H ₂ O	10 ⁹	
H ₂ O + CO ₃ ²⁻ → HCO ₃ ⁻ + OH ⁻	3.6x10 ³	pK _a = 10.3 c
CO ₂ + e ⁻ _{aq} → CO ₂ ^{-•}	7.7x10 ⁹ , 1.1x10 ¹⁰	d, e
CO ₂ + H → •COOH → HCOO•	8x10 ⁶	f
CO ₂ + OH →	<1x10 ⁶	
HCO ₃ ⁻ + OH → CO ₃ ^{-•} + H ₂ O → HCO ₃ [•] + OH ⁻	8.5x10 ⁶ , 1.4x10 ⁷ , 1.0x10 ⁷ , 1.7x10 ⁷	e, g, h
HCO ₃ ⁻ + H → H ₂ + CO ₃ ^{-•}	4.4x10 ⁴	i
CO ₃ ²⁻ + e ⁻ _{aq} + H ₂ O → CO ₂ ^{-•} + 2OH ⁻	3.9x10 ⁵	j
HCO ₃ + e ⁻ _{aq} →	<1x10 ⁶	k
CO ₃ ²⁻ + OH → CO ₃ ^{-•} + OH ⁻	3.9x10 ⁸ , 4.1x10 ⁸ , 4.2x10 ⁸ , 4.5x10 ⁸ , 3.65x10 ⁸ , 3x10 ⁸	e, h, l, m
CO ₃ ^{-•} + CO ₃ ^{-•} → CO ₄ ²⁻ + CO ₂	7.0x10 ⁶	n
H ₂ O + CO ₄ ²⁻ → HO ₂ ^{-•} + OH ⁻ + CO ₂	0.2 s ⁻¹	n
CO ₃ ^{-•} + H ₂ O ₂ → CO ₃ ²⁻ + O ₂ ^{-•} + 2H ⁺	4.3x10 ⁵	n
CO ₃ ^{-•} + HO ₂ ^{-•} → CO ₃ ²⁻ + O ₂ ^{-•} + H ⁺	3.0x10 ⁷	o
CO ₃ ^{-•} + O ₂ ^{-•} → CO ₃ ²⁻ + O ₂	4x10 ⁸ , 6.5x10 ⁸	m, p
CO ₃ ^{-•} + HCO ₂ ^{-•} → HCO ₃ ⁻ + CO ₂ ^{-•}	1x10 ⁵	n
CO ₃ ^{-•} + CO ₂ ^{-•} → CO ₃ ²⁻ + CO ₂	5x10 ⁷	n

$\text{CO}_2^{\bullet-} + e^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{OH}^-$	9×10^9		?
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{CO}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$4 \times 10^8, 1.26 \times 10^9$ (2k)		n
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$	2×10^9		q
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^-$	7.3×10^5		r
$\bullet\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$			
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \bullet\text{COOH}$		pK = 1.4	s
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{CO}_3^{\bullet-}$	2×10^3		o
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_2^-$	$1.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$		
$\text{H}^+ + \text{HCO}_2^- \rightarrow \text{HCOOH}$	5×10^{10}	pKa = 3.55	b
$\text{HCO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^{\bullet-}$	3.2×10^9		t
$\text{HCO}_2^- + \text{O}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2^{\bullet-}$	1.4×10^9		u
$\text{HCO}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2^{\bullet-}$	2.1×10^8		t
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	3.1×10^7 *		v
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{OH}^-$	7.7×10^6		x
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{O}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + 2\text{OH}^-$	2.6×10^9		y
$\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-} + \text{CO}_2$	$2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$		z
$\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{CO}_2$	5×10^8	(assumed)	z
$\text{HCOO}\bullet + \text{HCOO}\bullet \rightarrow 2\text{HC}\bullet\text{O} + \text{O}_2$ $\rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}_2$?		α
$\text{HCOO}\bullet + \text{HCHO} \rightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$?		α
$\bullet\text{CO}_2\text{H} + \bullet\text{CO}_2\text{H} \rightarrow (\text{COOH})_2$ $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{HCOOH}$	2.1×10^9		e
$\bullet\text{CO}_2\text{H} + \text{HCHO} \rightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$?		α
$\text{HC}\bullet\text{O} + \text{H C}\bullet\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{HCHO}$ $\rightarrow (\text{HCO})_2$?		α
$\text{HC}\bullet\text{O} + \bullet\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{HCOCOOH}$?	glyoxalic acid	α
$\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \bullet\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_2\text{OH})_2$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO}$	2.25×10^9 1.5×10^8		β α
$\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \bullet\text{CO}_2\text{H} (\text{HCO}_2\bullet)$			

	$\rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$?		α
$\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{HC}\bullet\text{O}$	$\rightarrow \text{HCOCH}_2\text{OH}$?	Glycolaldehyde	α
$\text{CO} + \text{e}^-_{\text{aq}}$	$\rightarrow \text{CO}^-$	1×10^9		γ
$\text{CO} + \text{H}$	$\rightarrow \text{HC}\bullet\text{O}$	1×10^8		δ
$\text{CO} + \text{OH}$	$\rightarrow \bullet\text{COOH}$	4.4×10^8		γ

References

- (a) M. Eigen, W. Kruse, G. Maas and L. De Maeyer, Rate constants of protolytic reaction in aqueous solution in *Progress in Reaction Kinetics*, vol. 2 edited by G. Porter, chap.6, Macmillan, New York, 1964
- (b) Cotton and Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., John Wiley, New York, 1980
- (c) Calculated from (b).
- (d) S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani and J. K. Thomas, *Discuss. Faraday Soc.*, **36**, 214 (1963)
- (e) N. Getoff and S. Solar, unpublished result
- (f) F. Gütbauer and N. Getoff, *Z. Phys. Chem.*, **47**, 299 (1965)
- (g) J. P. Keene, Y. Reaf and A. J. Swallow, p.99 in *Pulse Radiolysis*, M. Ebert et al (eds), Academic Press, London (1965)
- (h) J. L. Weeks and J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2100 (1966)
- (i) S. Nehari and J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1609 (1963)
- (j) K. Nash, W. Mulac, M. Noon, S. Fried and J. C. Sullivan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 897 (1981)
- (k) J. K. Thomas, S. Gordon and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1524 (1964)
- (l) R. W. Mathews and D. F. Sangster, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1938 (1965)
- (m) D. Behar, C. Czapski and I. Duchovny, *J. Phys. Chem.*, **74**, 226 (1970)
- (n) Z. D. Draganic, A. Negron-Mendoza, K. Sehested, S. I. Vyosevic, R. Navarro-Gonzales, M. G. Albarren-Sanches and I. G. Draganic, *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 317 (1991)
- (o) Z. D. Draganic, I. G. Draganic, A. Negron-Mendoza, K. Sehested, R. Navarro-Gonzales and M. G. Albarren-Sanches, *Risø M-2621* (1986)
- (p) T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merenyi, *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 197 (1985)
- (q) G. V. Buxton, R. M. Sellers and D. R. McCracken, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 1884

(1976)

- (r) K. Kishore, P. N. Moorthy and K. N. Rao, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 309 (1987)
- (s) G. V. Buxton and R. M. Sellers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **69**, 555 (1973)
- (t) G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513 (1988)
- (u) G. V. Buxton, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2150 (1969)
- (v) Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman and M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5347 (1986)
- (x) N. Getoff, F. Schouerer, V. Markovic, K. Sehested and S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.*, **75**, 749 (1971)
- (y) Z. D. Draganic, I. G. Draganic and M. M. Kosanic, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1418 (1966)
- (z) I. G. Draganic and O. Gal, *Radiat. Res. Rev.*, **3**, 167 (1971)
- (α) N. Getoff, *J. Hydrogen Energy*, **19**, 667 (1994)
- (β) G. R. Sunaryo, Y. Katsumura, I. Shirai, D. Hiroishi and K. Ishigure, *Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 273 (1994)
- (γ) E. J. Hart, J. K. Thomas and S. Gordon, *Radiat. Res. Suppl.*, **4**, 74 (1964)
- (δ) N. Getoff and P. H. Lehmann, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **2**, 91 (1970)

表 2-3 地層処分に関連する CO_2^- ・ラジカルの反応とその速度定数

Reactions of $\bullet\text{CO}_2^-$ radical with chemical species relevant to HLW Repository

Reaction	$k / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Comments
$\bullet\text{CO}_2^- + \bullet\text{CO}_2^- \rightarrow$	6.5×10^8	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCO}_2$	complex	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HCO}_2^-$	2×10^3	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{CO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	5×10^7	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^+ + \text{CO}_2$	$\approx 1 \times 10^5$	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Co}^+$	$10^2 < k < 10^5$	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}\text{CO}_2^-$	1.1×10^9	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Cr(III)} \rightarrow$	no reaction	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cu}^+$	1.5×10^8	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{FeO}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{FeO}_4^{3-}$	3.5×10^8	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_2^{\bullet-} + \text{CO}_2$	7×10^9	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{HOI} \rightarrow \text{HOI}^- + \text{CO}_2$	5.7×10^8	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HIO}_3^-$	1.3×10^8	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{In}^{3+} \rightarrow$	$< 1 \times 10^4$	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Mn}^{2+} \rightarrow$	$< 2 \times 10^5$	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Ni}^+ \rightarrow \text{NiCO}_2$	6.6×10^9	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ni}^+$	$10^2 < k < 10^5$	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$	2.0×10^9	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$	7.3×10^5	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pb}^+$	2.6×10^8	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2^{\bullet-}$	7.6×10^8	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{S}_4\text{O}_6^{3-}$	5.8×10^7	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Sc(III)} \rightarrow$	no reaction	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Ti}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}^{3+}\text{CO}_2\text{H}$	4×10^6	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Ti}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ti}^0$	2.3×10^6	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Zn}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{HCO}_2^-$	$\approx 4 \times 10^9$	
$\bullet\text{CO}_2^- + \text{Zn}^{2+} \rightarrow$	$< 2 \times 10^4$	

P. Neta and R. E. Huie and A. B. Ross

"Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solutions"

J. Phys. Chem. Ref. Data, **17**, 1027-1284 (1988)

表 2-4 地層処分に関連する $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ・ラジカルの反応とその速度定数

Reactions of $\text{CO}_3^{\bullet-}$ radical with chemical species relevant to HLW Repository

Reaction	$k / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Comments
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{CO}_3^{\bullet-} \rightarrow$	1.4×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{Br}^- \rightarrow$	$< 5 \times 10^5$	no reaction
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{BrO}^- \rightarrow \text{BrO} + \text{CO}_3^{2-}$	4.3×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{BrO}_2^- \rightarrow \text{BrO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	5.0×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \cdot\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	5×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{ClO} \cdot$	5.1×10^5	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{ClO}_2 \cdot$	3.1×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{Co}^{2+} \rightarrow$	2.8×10^6	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \cdot\text{Cu}^{2+} \rightarrow$	$\approx 1 \times 10^4$	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{I}^- \rightarrow \text{I} \cdot + \text{CO}_3^{2-}$	1.3×10^8	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow$	1.5×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_2\text{O}^-$	1.5×10^9	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \cdot\text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_3^-$	1.0×10^9	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{NO}_2^- \rightarrow \cdot\text{NO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	4.0×10^5	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow$	$< 1 \times 10^4$	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_2$	6.5×10^8	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{HCO}_3^-$	4.3×10^5	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{HCO}_3^-$	3×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{O}_3 \rightarrow$	$< 1 \times 10^5$	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{Pu(V)}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \rightarrow$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	2.7×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{Pu(VI)}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \rightarrow$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	1.5×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{SCN} \cdot + \text{CO}_3^{2-}$	8×10^5	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \cdot\text{SO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	5.5×10^8	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \cdot\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \cdot\text{SO}_3^-$	1.3×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{SeO}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{SeO}_4 \cdot$	4.3×10^7	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-} \rightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + \text{CO}_3^{2-}$	4.9×10^8	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{UO}_2^{2+} \rightarrow$	$\approx 1.5 \times 10^5$	
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow$	$< 1 \times 10^4$	

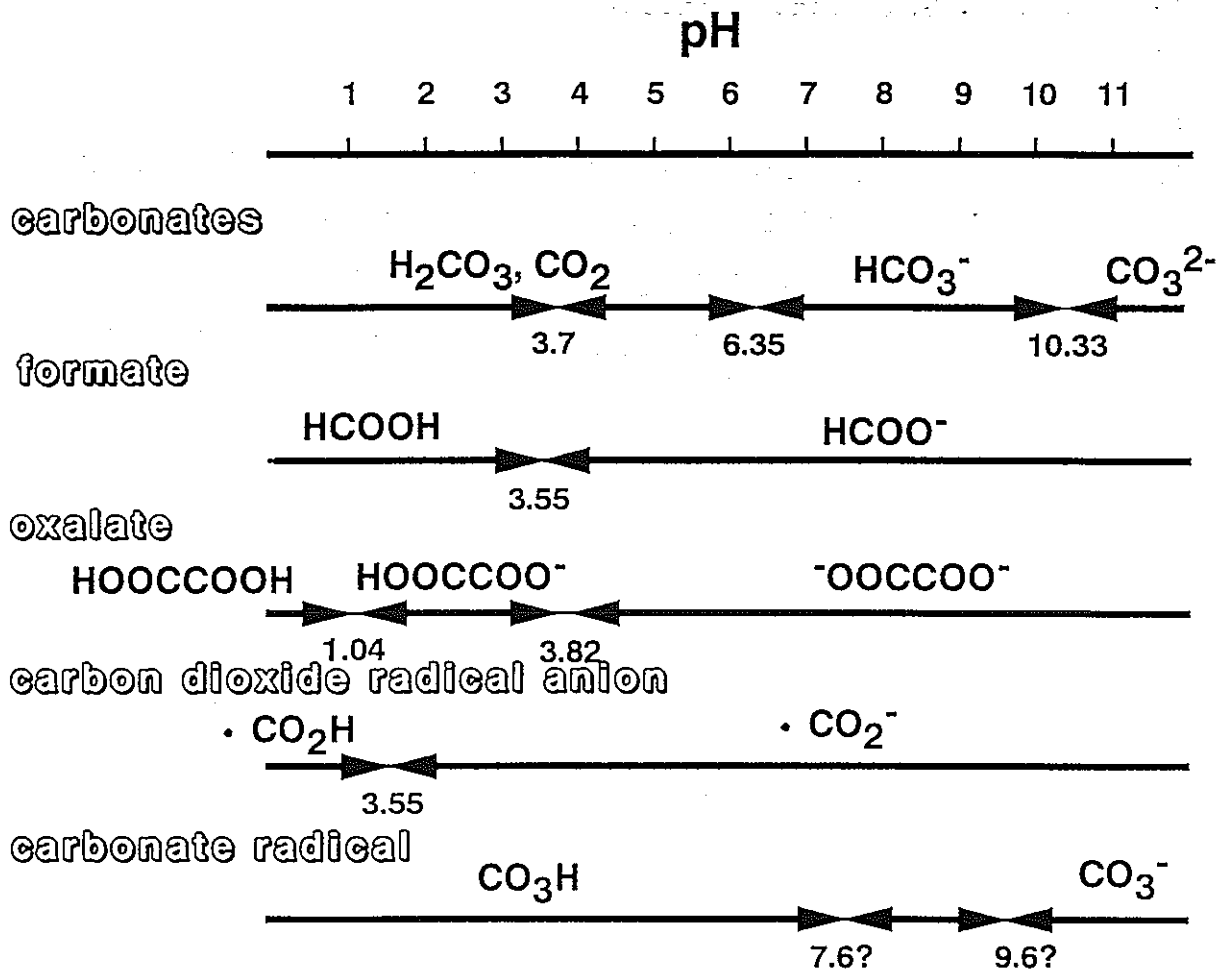
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{CH}_3\text{CO}_2^- \rightarrow$	6×10^2
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow$	1.6×10^2
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HOH} + \text{HCO}_3^-$	1.5×10^4
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HCO}_2^- \rightarrow \cdot\text{CO}_2^- + \text{HCO}_3^-$	1.5×10^5
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}_3^-$	$\leq 3 \times 10^3$
$\text{CO}_3^{\bullet-} + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCO}_2^-$	1.3×10^9
$\text{CO}_3^{\bullet-} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^-$	5×10^4

P. Neta and R. E. Huie and A. B. Ross

"Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solutions"

J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 1027-1284 (1988)

図 2-2 地層処分で重要とおもわれる炭酸と炭酸誘導化合物の水中の pK と存在形



第3章 炭酸イオン水溶液の放射線照射実験

3.1 はじめに

炭酸イオンは、地下水共通に見られるイオンで濃度は数 10 mM 程度である。第2章で述べたように、炭酸系のイオンは pH により化学系が異なることもあり、CO₂ 飽和、NaHCO₃ と Na₂CO₃ 水溶液の3種類の系を準備し実験を実施した。しかし、後に述べるようにギ酸、シュウ酸の生成を想定しこれらの検出に適すると推奨された溶離液は実験を重ねるに従い、イオンの溶出時間が遅れるようになり定量には大きな困難を生じた。色々と工夫を重ねたがこの現象を回避することは出来なかった。そこで、このような問題の生じない CO₂ 飽和水溶液の実験を中心に実施することとなった。

3.2 実験

3.2.1 照射と分析

□ γ 線照射装置

地下処分時の放射線効果を調べるために、モデル実験として γ 線照射実験を行った。 γ 線源には東京大学原子力研究総合センターの ⁶⁰Co 照射装置を用いた。この装置は線源である ⁶⁰Co を上から吊り下げた構造で、照射時以外は鉛製シャッターで格納されている。1996年12月の時点では、線量率は線源より 5cm の距離で 1.72krad/min であった。

□ イオンクロマトグラフィー

試料中の炭酸系イオンの分析にはイオンクロマトグラフィーを用いた。本実験では日立 L-7000 型イオンクロマトグラフを用いた。使用した溶離液はギ酸・シュウ酸イオン検出用のもので、成分として 1.1mM フタル酸と 1.1mM トリス（ヒドロキシル）アミノメタン、250 mM ほう酸（pH 4.18）を含んでいる。以上の溶離液と、#2740 の分析カラム、40 °C のカラム温度、1.5ml/min の流量という条件で測定を行った [1]。

□ 分光光度計

可視近紫外領域に吸収を持つ物質の定量には分光光度計を用いた。今回の実験では日立 U-3200 分光光度計を使い、HCHO の定量を行った。

□ ガスクロマトグラフ

H₂ ガスの定量には島津製のガスクロマトグラフ GC-12A シリーズにて測定した。試料成分の熱伝導度の違いを利用した TCD 型の検出器を用いた。

3.2.2 照射試料の調整

γ 線照射に用いた試料は、CO₂飽和水溶液、Na₂CO₃水溶液、NaHCO₃水溶液の3種類である。これらの水溶液をふた付き石英セルに入れ、密封した後に照射を行った。

CO₂飽和水溶液

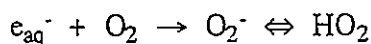
CO₂飽和水溶液には、純水をCO₂ガスで20分間バブリングを施したものをを用いた。溶解したCO₂の濃度は、室温20℃において約33 mMである。また、このCO₂飽和水溶液のpHは3.9であった。

Na₂CO₃水溶液、NaHCO₃水溶液

Na₂CO₃水溶液、NaHCO₃水溶液は、純水に市販のNa₂CO₃粉末、NaHCO₃粉末を溶解させ、それを50mMに希釈して用いた。水溶液のpHはそれぞれ11.5, 8.3である。これらの水溶液について、各々、空気飽和、Ar脱気、N₂O飽和の3つの状態のものを用意した。

空気飽和、Ar脱気、N₂O飽和

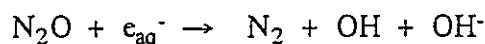
空気飽和、Ar脱気、N₂O飽和の系は、それぞれ異なった性質を持つ。通常、空気飽和の状態の時、水溶液中には約0.25mMのO₂が溶解しており、現実の地下水でも含まれると思われる。この系では



という反応が生じ、還元性のHO₂の存在により酸化の進行が抑制される。溶存のN₂は不活性で反応に参加しないと考える。

Ar脱気の系とは、Arの流入により水溶液中のN₂, O₂が追い出され、水溶液中は化学的に安定な気体であるArに置換される。よって、この系では水の放射性分解生成物と溶質の反応をそのまま評価することができる。

N₂O飽和の系では、N₂Oは約27.2 mM 溶け込んでおり、水和電子と以下のような反応を生じる。



すなわち、N₂Oが水和電子捕捉剤の役割を果たすため、この系は主にOHによる酸化反応を評価する際に用いられる。

3.3 予備実験

イオンクロマトグラフ検量線

γ 線照射を行った炭酸水溶液中の生成物について、イオンクロマトグラフィーで定量を行う。本研究では次のような条件で測定を行った。

測定条件

- カラム : アニオン用 #2740、カラム温度40℃
 溶離液 : 1.1mMフタル酸 + 1.1mMトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、ほう酸 250 mM (pH = 4.1)
 流量 : 1.5ml/min

上記の溶離液を用いた場合、主として以下のイオン種の検出が可能であり、そのイオン種と保持時間を下記に示す。

イオン種	保持時間 (分)
CH ₃ COO ⁻	1.6
HCOO ⁻	2.4
Cl ⁻	4.0
NO ₂ ⁻	5.5
NO ₃ ⁻	7.0
(COO) ₂ ²⁻	12.5
SO ₄ ²⁻	14.6

このうち、今回の炭酸水溶液のγ線照射において生成が予想される酢酸・ギ酸・シュウ酸イオンにおいて、その濃度と信号強度の関係を調べるために標準試料を用いて検量線を作成した。（図3-1, 図3-2, 図3-3参照：但し、信号強度はアッテネータ1を基準とした場合のピーク高さ）

また、その検量線のグラフより求めた換算係数 k (mm/M) の値は次頁のような値となった。本研究において、イオンクロマトグラフィーを用いてイオン濃度を定量する場合には、全て次頁の値を用いるものとする。

イオン種	換算係数 k / mm/M
CH ₃ COO ₂	5.94 x 10 ⁻⁷
HCOO ⁻	8.50 x 10 ⁻⁷
(COO) ₂ ²⁻	9.59 x 10 ⁻⁷

分光光度計による検量線作製

ホルムアルデヒド HCHO は NH_4^+ 存在下でアセチルアセトン $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 2 分子と反応し、DDL (3,5 diacetyl -1,4 dihydro-2,6 lutidine) を形成する。DDL は 412 nm 付近に $\epsilon \sim 8300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークを持つため、このピーク高さを測定し HCHO の定量を行うことができる。その濃度測定に用いた手順を以下に説明する。

まず純水に $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を約 30 g、 CH_3COOH を 0.6 ml、 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ を 0.4 ml 溶解させ、100 ml フラスコに予め試薬を作製しておく。そしてサンプル約 10ml に対し用意した試薬を 5 ml 加え、20 ml フラスコに定容する。この水溶液を約 60° C の暖めた水で 30 分以上加温した後再び常温に冷やし、350~550 nm の範囲で吸光度を測定した。この実験ではサンプル中の HCHO 濃度が低いことが予想されたため、測定には 5cm セルを用いた。

□ ガスクロマトグラフ検量線作製

ベントナイトを含む水溶液から発生した H_2 ガスの濃度を、ガスクロマトグラフィーで測定した。本実験で用いたキャリアーガスは Ar である。この条件では H_2 , N_2 , O_2 の濃度が測定可能である。高純度の H_2 を用いて H_2 ガス濃度の検量線を作製した。その結果が図 3-4 である。

上記の検量線を用いることで、各水溶液中に生じた H_2 ガスの濃度が求められる。さらに水溶液の入った容器の体積、また真空にひいておいた装置の中に発生した H_2 を導入しその圧力変化の値を用いることで H_2 の体積を計算した。

3.4 実験結果

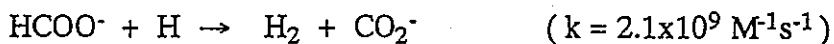
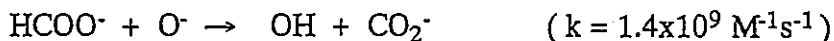
3.4.1 CO_2 飽和水溶液

□ イオンクロマトグラフィーによる定量

33 mM CO_2 飽和水溶液に線量率 17.2 Gy の γ 線を照射し、炭酸系イオン種（酢酸、ギ酸、シュウ酸）の生成をイオンクロマトグラフィーで分析した。測定は照射線量 9.0 Gy ~ 160.2 Gy の領域で 9 点を取り、同線量において 4 回繰り返した。

その結果、保持時間約 2.8 分のギ酸について、検出限界である $0.5 \mu\text{M}$ 以上の生成が見られた。その結果を図 3-5 に示す。図中の曲線は測定中の有意な値の平均値である。図よりギ酸の収量は 20 Gy 付近にピークを持ち、その後線量が大きくなるにつれ収量は減少し、100 Gy 付近ではほぼ一定値となっている様子が分かる。このピークはギ酸が酸化還元反応の中間生成物であり、線量が増加するにつれギ酸イオンが反応性の高い水のラジカル生成物 (OH , O , H) と反応し、再び CO_2 に戻る過程に起因していると思われる。下記

にその主な反応式を挙げる。



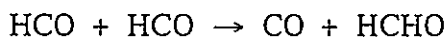
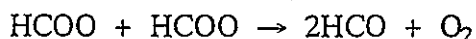
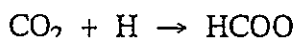
また、この実験結果から求めたギ酸イオンの初期 G 値は 0.71 であった。

酢酸・シュウ酸については、イオンクロマトグラフの検出限界である 0.5 μM 以上の生成は見られなかった。

さらに 20 kGy 以上の線量を照射した水溶液においては、1 μM 以上の酢酸・ギ酸・シュウ酸イオンのいずれも検出されなかった。ただし、Getoff [2] の報告によると、 Fe^{2+} イオン等を加えることによりギ酸そしてホルムアルデヒドの収量が増加すると報告されている。これらの系については、確認のためにも今後実験を行う必要がある。

□ 分光光度計による HCHO の定量

先に示した手順で作製した試薬を用いて、 γ 線照射後の CO_2 飽和水溶液中の HCHO 濃度を測定した。その結果が図 3-6 である。この結果より、炭酸系イオンの反応経路としてギ酸・シュウ酸などのイオン種だけでなく、HCHO などのアルデヒドが生じている事が確認された。その反応過程は主に下の反応式によるものと考えられる。



また、HCHO 濃度が一旦ピークをむかえた後に再び減少しているのは、水のラジカル生成物との反応によって HCHO 分解反応が進行するためと思われるが、これらの反応の速度定数はまだ決定されていない。

3.4.2 Na_2CO_3 水溶液、 NaHCO_3 水溶液

最も興味深いこれら二つの系は今回実施はできなかった。来年度の検討項目である。そのためには信頼性高く利用できる溶離液の選択を最初にすべきであろう。

3.5 まとめ

炭酸イオン水溶液の放射線照射による生成物分析実験は溶離液の選択が適切でないためか、十分な検討を行うことは困難であった。今から考えると、溶離液はギ酸、シュウ酸の分離には適しているが、pH 4.1 で弱酸性であり高濃度の炭酸イオンが溶存している試料においては、酸性下で CO_2 の発生が生じ、カラム内に滞留し、これが溶出時間の変化を

もたらしたとも考えられる。この点に留意し、改めて実験を実施する必要があるとも考えられる。

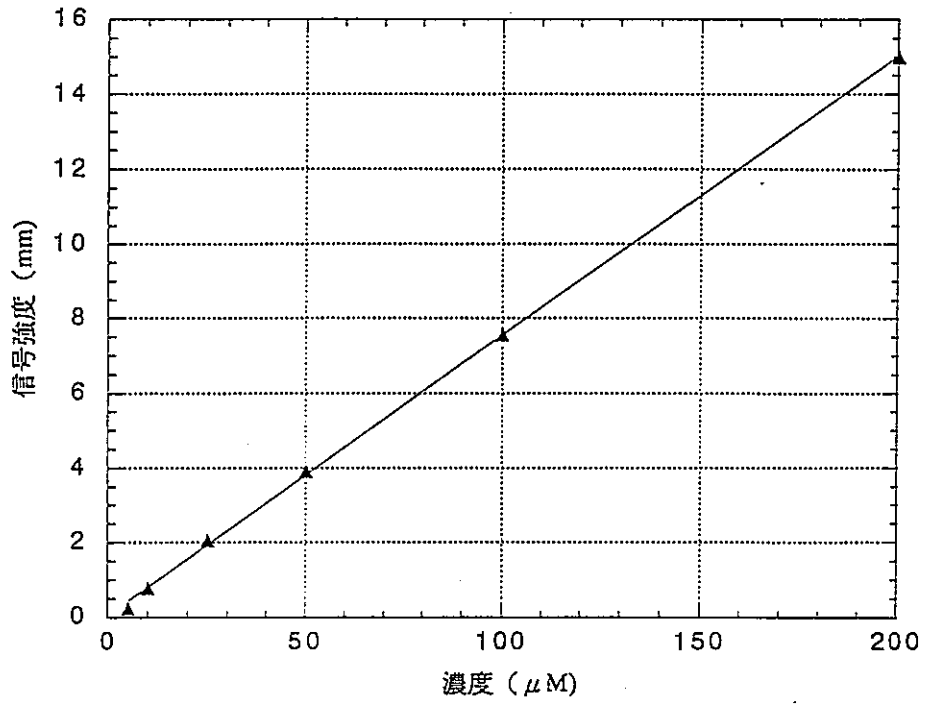


図 3 - 2 キ酸の検量線

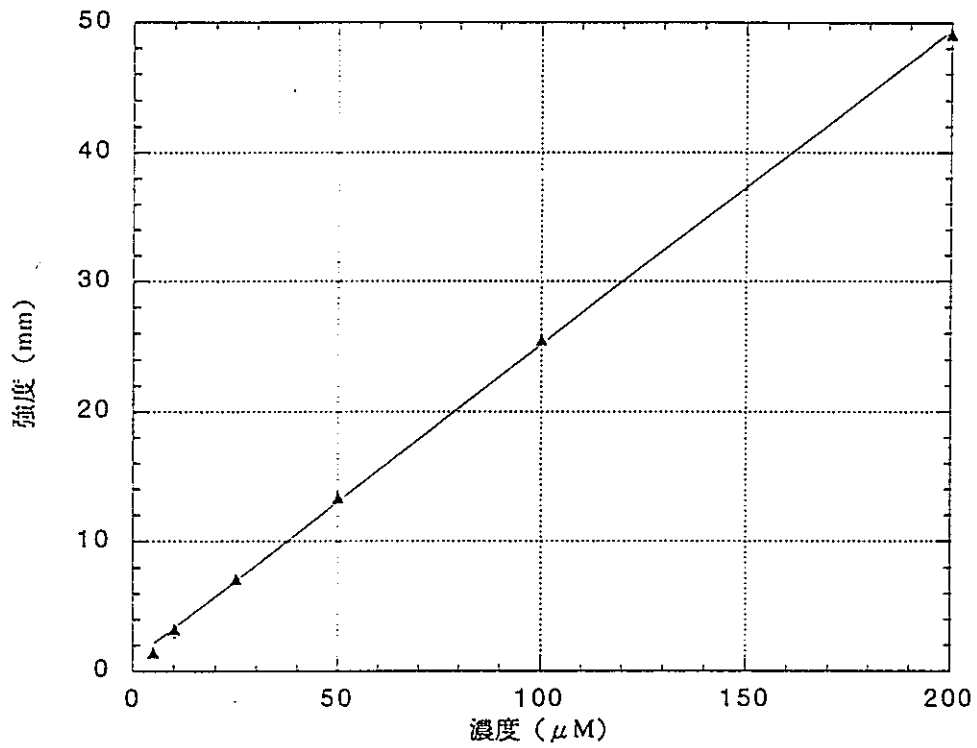


図 3 - 1 酢酸の検量線

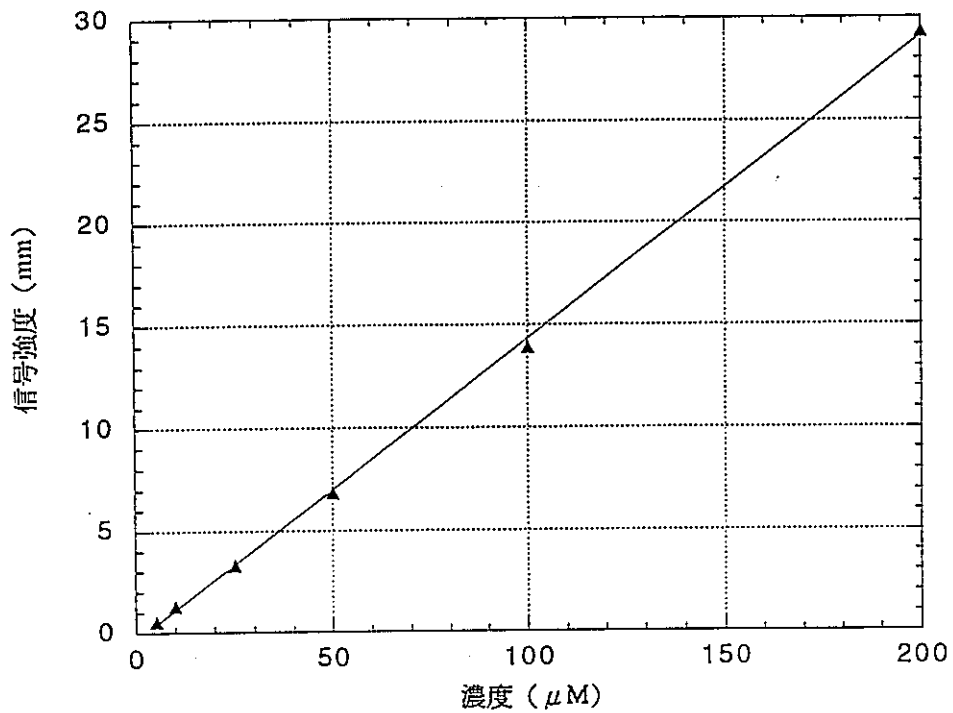


図 3 - 3 シュウ酸の検量線

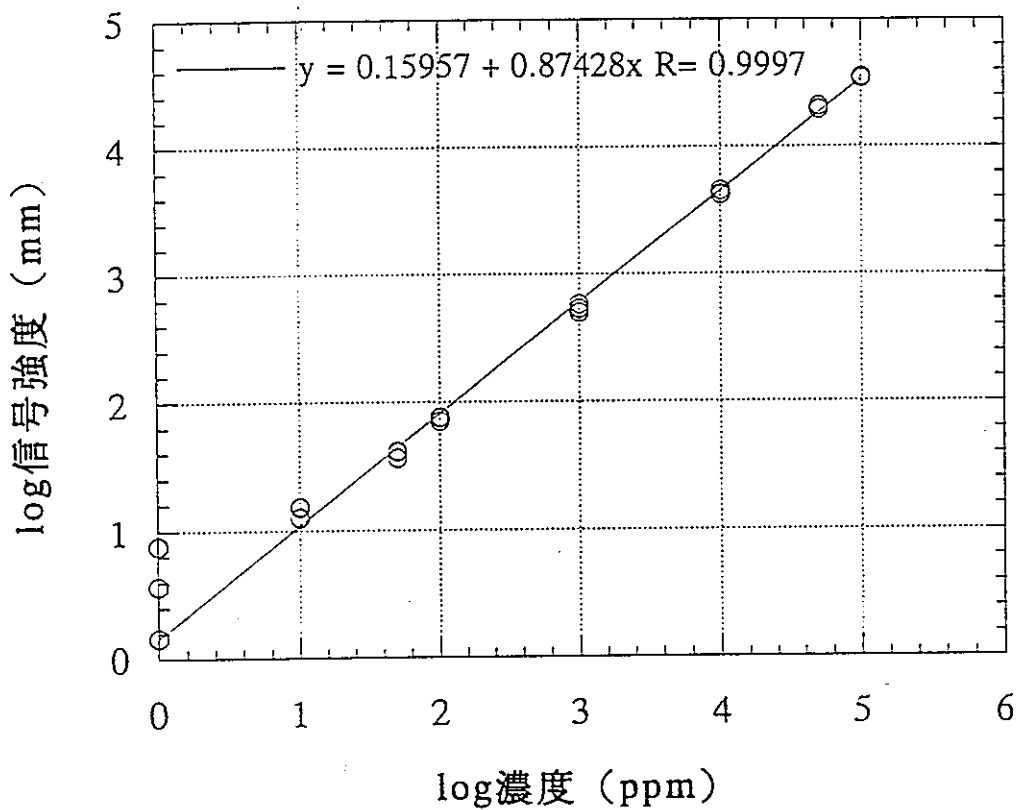


図 3 - 4 H₂ 収量の検量線

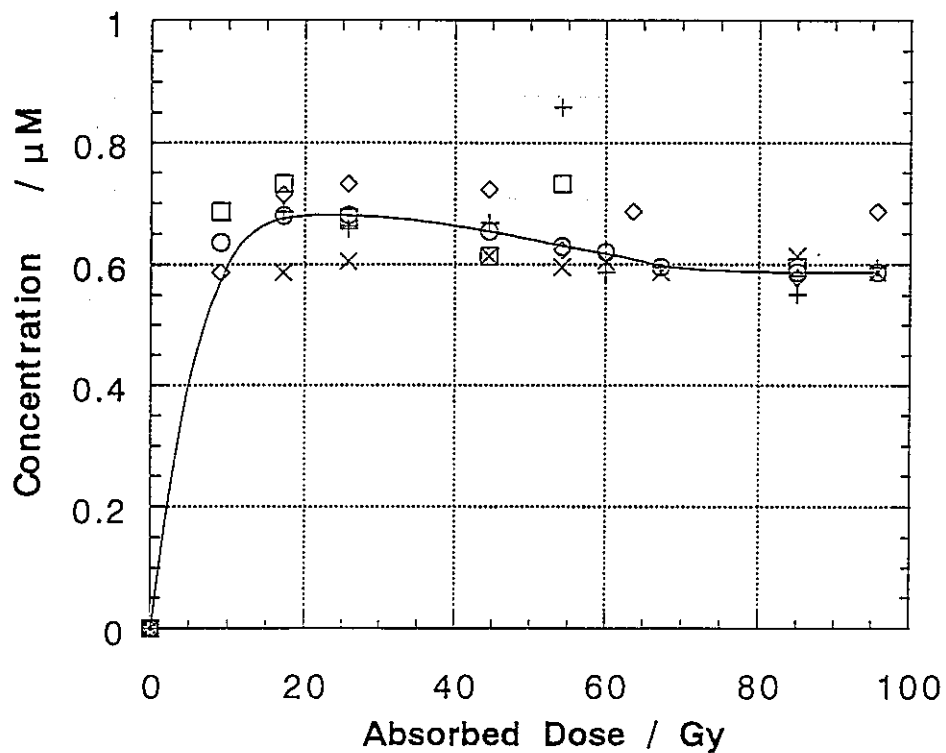


図 3 - 5 CO_2 飽和水溶液中のギ酸の収量と吸収線量

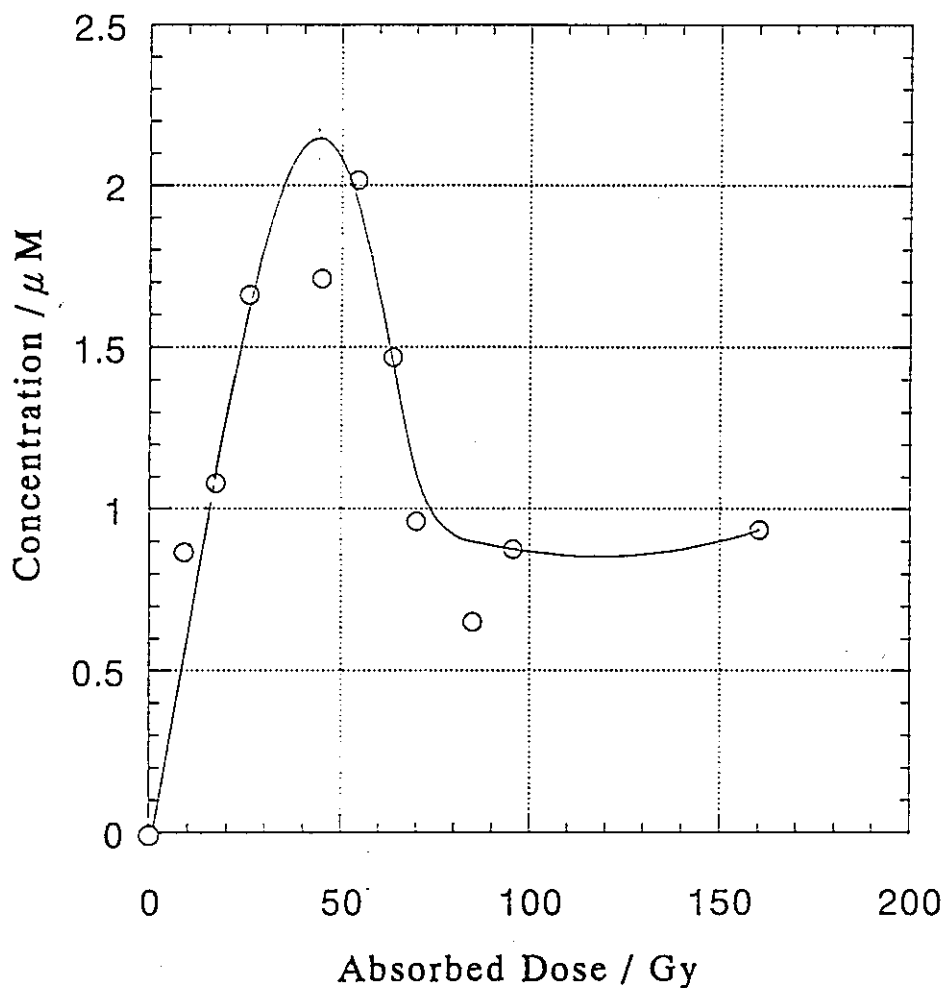


図 3 - 6 CO_2 飽和水溶液中の HCHO (ホルムアルデヒド) 収量と吸収線量

第4章 炭酸イオン水溶液の放射線反応のシミュレーション

4.1 はじめに

放射線誘起反応の実験結果を反応リスト、各々の速度定数、照射条件、試料濃度等のパラメーターを考慮して、計算により再現出来れば、その反応リスト、速度定数表は信頼性の高いものと言える。逆に、十分な再現が出来なければ必要な反応等に欠陥があることを示している。従って想定される反応リストの妥当性は実験結果との比較で検証されるべきものである。こうして一旦得られた反応リストは逆に種々の条件下での反応予測も出来るはずで、これを実現することが我々のゴールでもある。

ここでは、炭酸系水溶液中での放射線反応のシミュレーションを実施した。

4.2 放射線反応のシミュレーションのためのデータ

水溶液の放射線反応をシミュレーションするためには放射線から水溶液がどれだけのエネルギーを吸収するかを表示する吸収線量、これにより水中に生成する e_{aq}^- , H, OH, H^+ , OH \cdot , H_2 , H_2O_2 , HO $_2$ などの収量としてのプライマリー収量 ($G_{e_{aq}^-}$, G_H などと表示)、それらと系内に存在する溶質との反応、水分解生成物間の反応、これらの反応で生じた二次生成物の反応が知られておれば、計算によりその反応を模擬することが可能である。水の分解生成物の初期(プライマリー)収量は、 γ 線、電子線などの低LET放射線照射の場合と α 線や中性子等の高LET放射線では異なることが知られており、対象とする放射線の種類により適切なG値のセットを採用する必要がある。さらに、生ずる反応の起こりやすさ、速さの表現としての反応速度定数も必要である。多くの場合、我々が観測するのは、最終生成物の同定や収量評価であり、反応を模擬するには最終生成物に到達する間に関与する反応を十分把握しなければならない。

4.2.1 水分解G値

水の分解G値についてはこれまで多くの研究がなされてきている。低LETの放射線(通常のMeV前後のエネルギーを持つ γ 線や電子線)では、報告者により幾分値は異なるものの比較的その値は一致をみている。下表に中性領域の水溶液の γ 線分解によるラジカルと分子生成物を示す。本研究のシミュレーションではこれらの値を用いた。

$G_{e_{aq}^-}$	G_H	G_{H_2}	G_{OH}	$G_{H_2O_2}$	$G_{\cdot H_2O}$
2.7	0.51	0.45	2.67	0.72	4.11

※但し上記の値はE.Bjergbakke et al ; Risø-M-2430(1984)の報告にもとづく

これらの収量の水の pH 依存性についても評価されており強い酸、あるいは強いアルカリの水溶液でない限りほぼ一定の値を与えることも知られている。放射線影響を検討すべき対象である地下水はアルカリ領域であることが多く、上に述べたように、原理的には中性の水溶液と同じように扱ってよい。

4.2.2 放射線反応における反応速度データ

希薄水溶液の放射線反応では、反応は水の分解で生じる活性種から開始する。もし水溶液が溶質を含まないような純水であれば、活性種相互で反応するとともに、そこで生じた反応生成物も反応に関与する。水中で生じる反応はこれまでの研究からほぼ整備されている。それらの反応一覧を後に表で示す。ここでは、水和電子、ラジカル以外の酸素や水素の関わる反応も考慮してある。さらに H_2O , OH , HO_2 , H_2O_2 などの酸塩基平衡も含まれている。本研究で用いた水系の反応セットを表4-1に示す。本リストは第6章での計算においても利用している。

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

4.2.3 炭酸イオン系反応セット

炭酸イオンに関連する反応リストは第二章 (pp. 12-15) にまとめたものを用いた。

4.2.4 FACSIMILE 計算機コード

複雑な化学系での反応を手軽に計算できるように化学計算専用のコードが製作販売されている。本研究で用いている FACSIMILE コードは英国 Harwell 研究所で当初、生体反応のための計算機コードを汎用に使えるよう改良を加えたもので、大型計算機のみならず現在はパソコン上で動くようなコードも販売されるようになっている。こ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ものである。

この計算コードは本研究のような放射線反応のみならず最近の大気化学分野などでの地

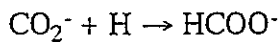
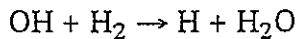
球規模での大気反応のシミュレーションや予測にも広く使用されている。又、均一系の計算だけでなく、拡散問題にも簡単に適用できる強力なコードである。

反応リストからわかるように FACSIMILE コードを使って希薄溶液の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値を用いて与えられる。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。

4.3 計算結果

4.3.1 CO₂ 飽和水溶液

イオンクロマトグラフィーの実験と同じ条件 (CO₂ = 1atm) を初期値として代入し、計算機シミュレーションを行った。そのうち、ギ酸の生成に関して実験値と計算値を比較したものが図 4-1 である。図より分かる通り、実験値に対しシミュレーションによる計算値はオーダーが小さく直線的で、ギ酸のピークも再現できていない。実験で得られたG値 G(HCOO⁻) = 0.71 と大きいことから、ギ酸イオンの生成する反応式は水和電子との反応だけでなく、OHを用いた以下の反応式が生じていることが考えられる。



また、データは示していないが、シュウ酸 ((COO)₂²⁻) 収量もまた単調増加となった。以上のように実験結果と計算結果の間に相違が生じた理由は、実験中の反応経路に比べシミュレーションに用いた炭酸系イオンの酸化還元反応リストに、いまだ不足している部分があるためであり、実験の反応機構を探るために今後も引き続き反応式の整備が必要であろう。

4.3.2 Na₂CO₃ 水溶液

純水に 50mM Na₂CO₃ を含む水溶液について、空気飽和、Ar 脱気、N₂O 飽和の3種類の場合で計算機シミュレーションを実行し、その結果を各々図 4-2, 図 4-3, 図 4-4 に示す。

空気飽和系、Ar 脱気系、N₂O 飽和系で大きな収量の相違は見られず、照射生成物の収量は、接する気相の状態よりも pH 依存性が大きいことが分かる。また、ギ酸、シュウ酸の濃度はともに 200 Gy を超えたあたりからほぼ定常となっている。

4.3.3 NaHCO₃ 水溶液

純水に 50mM NaHCO_3 を含む水溶液について、空気飽和、Ar 脱気、 N_2O 飽和の 3 種類の場合で計算機シミュレーションを実行し、その結果を各々図 4-5, 図 4-6, 図 4-7 に示す。

pH 11.5 の Na_2CO_3 の場合と同様、空気飽和系、Ar 脱気系、 N_2O 飽和系で大きな収量の相違は見られない。ただし、 Na_2CO_3 の系と比べて CO_2 濃度が 10^3 倍ほど高い値を示している。また、やはりこの系でも照射生成物の収量は pH 依存性が大きく、ギ酸・シュウ酸の濃度は線量が増加するにつれ、次第に定常値に近づいている。

4.4 まとめ

CO_2 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 水溶液中での放射線誘起反応のシミュレーション計算を行い、ギ酸やシュウ酸の実験による収量変化と比較した結果、両者の挙動は全く異なることが判明した。従って我々の準備した現状の反応セットでは炭酸水溶液中での放射線反応は追跡することは不可能であり、信頼性の高い反応セットの整備を急ぐ必要がある。

表 4 - 1 純水系反応リスト

Reaction Set for the Radiolysis of Water at 25°C

Katsumura-96 (June 3, 1996)

Reactions	Reaction Constants	/M ⁻¹ s ⁻¹
(1) OH + OH → H ₂ O ₂	5.5x10 ⁹	
(2) OH + e ⁻ _{aq} → OH ⁻	3.0x10 ¹⁰	
(3) OH + H → H ₂ O	2.5x10 ¹⁰	
(4) OH + O ⁻ → HO ₂ ⁻	1.8x10 ¹⁰	
(5) OH + HO ₂ → H ₂ O ₃	6.0x10 ⁹	
(6) OH + O ₂ ⁻ → OH ⁻ + O ₂	8.0x10 ⁹	
(7) OH + O ₃ ⁻ → HO ₂ + O ₂ ⁻	8.5x10 ⁹	
(8) OH + H ₂ O ₂ → H ₂ O + O ₂ ⁻ + H ⁺	2.7x10 ⁷	
(9) OH + HO ₂ ⁻ → H ₂ O + O ₂ ⁻	7.5x10 ⁹	
(10) OH + H ₂ → H ₂ O + H	3.15x10 ⁷ *	
(11) e ⁻ _{aq} + e ⁻ _{aq} → H ₂ + 2OH ⁻	5.2x10 ⁹	
(12) e ⁻ _{aq} + H → OH ⁻ + H ₂	2.5x10 ¹⁰	
(13) e ⁻ _{aq} + O ⁻ → 2OH ⁻	2.2x10 ¹⁰	
(14) e ⁻ _{aq} + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻ + OH ⁻	1.3x10 ¹⁰	
(15) e ⁻ _{aq} + H ₂ O ₂ → OH + OH ⁻	1.1x10 ¹⁰	
(16) e ⁻ _{aq} + HO ₂ ⁻ → O ⁻ + OH ⁻	3.5x10 ⁹	
(17) e ⁻ _{aq} + H ⁺ → H	2.3x10 ¹⁰	
(18) e ⁻ _{aq} + O ₂ → O ₂ ⁻	1.9x10 ¹⁰	
(19) H + H → H ₂	5.5x10 ⁹	
(20) H + HO ₂ → H ₂ O ₂	1.0x10 ¹⁰	
(21) H + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻	2.0x10 ¹⁰	
(22) H + H ₂ O ₂ → H ₂ O + OH	3.5x10 ⁷ **	
(23) H + HO ₂ ⁻ → H ₂ O + O ⁻	1.2x10 ⁹ **	
(24) H + OH ⁻ → e ⁻ _{aq} + H ₂ O	2.2x10 ⁷	
(25) H + O ₂ → O ₂ ⁻ + H ⁺	2.0x10 ¹⁰	
(26) H + O ⁻ → OH ⁻	2.0x10 ¹⁰	
(27) O ⁻ + O ⁻ → H ₂ O ₂	1.3x10 ⁸	

(28) $O^{\cdot -} + O_2^{\cdot -} \rightarrow O_2 + 2OH^{\cdot -}$	6.0×10^8
(29) $O^{\cdot -} + O_3^{\cdot -} \rightarrow 2O_2^{\cdot -}$	7.0×10^8
(30) $O^{\cdot -} + H_2O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -} + H_2O$	5.0×10^8
(31) $O^{\cdot -} + HO_2^{\cdot -} \rightarrow OH^{\cdot -} + O_2^{\cdot -}$	4.0×10^8
(32) $O^{\cdot -} + O_2 \rightarrow O_3^{\cdot -}$	3.6×10^9
(33) $O^{\cdot -} + H_2 \rightarrow H + OH^{\cdot -}$	8.0×10^7
(34) $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	7.6×10^5
(35) $HO_2 + O_2^{\cdot -} \rightarrow O_2 + HO_2^{\cdot -}$	8.5×10^7
(36) $H_2O_3 \rightarrow O_2 + H_2O$	2.0
(37) $O_3^{\cdot -} \rightarrow O^{\cdot -} + O_2$	2.7×10^3
(38) $O_3^{\cdot -} + H^+ \rightarrow OH + O_2$	5.2×10^{10}
(39) $H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^{\cdot -}$	0.050
(40) $H^+ + HO_2^{\cdot -} \rightarrow H_2O_2$	2.0×10^{10}
(41) $H_2O \rightarrow H^+ + OH^{\cdot -}$	2.0×10^{-5}
(42) $H^+ + OH^{\cdot -} \rightarrow H_2O$	1.1×10^{11}
(43) $OH + OH^{\cdot -} \rightarrow O^{\cdot -} + H_2O$	1.3×10^{10}
(44) $O^{\cdot -} + H_2O \rightarrow OH^{\cdot -} + OH$	2.0×10^6
(45) $HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^{\cdot -}$	7.4×10^5
(46) $H^+ + O_2^{\cdot -} \rightarrow HO_2$	5×10^{10}
(47) $H \rightarrow H^+ + e^-_{aq}$	6
(48) $e^-_{aq} + H_2O \rightarrow H + OH^{\cdot -}$	19

* Comparison of simulation with reported.

C. D. Hochanadel

"Effect of Cobalt γ -Radiation on Water and Aqueous Solutions"

J. Phys. Chem., **56**, 587-594 (1952)

** S. P. Mezyk and D. M. Bartels,

"Direct EPR Measurement of Arrhenius Parameters for the Reactions of H^{\cdot} Atoms with H_2O_2 and D^{\cdot} Atoms with D_2O_2 in Aqueous Solution"

J. Chem. Soc. Faraday Trans., **91**, 3127-3132 (1995)

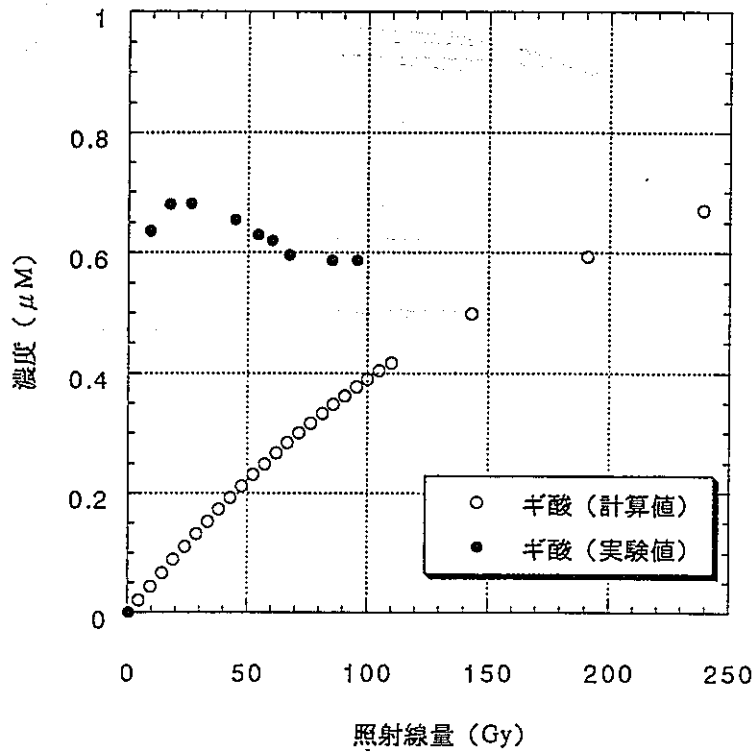


図 4 - 1 CO₂ 飽和水溶液中のギ酸生成のシミュレーションと実験結果

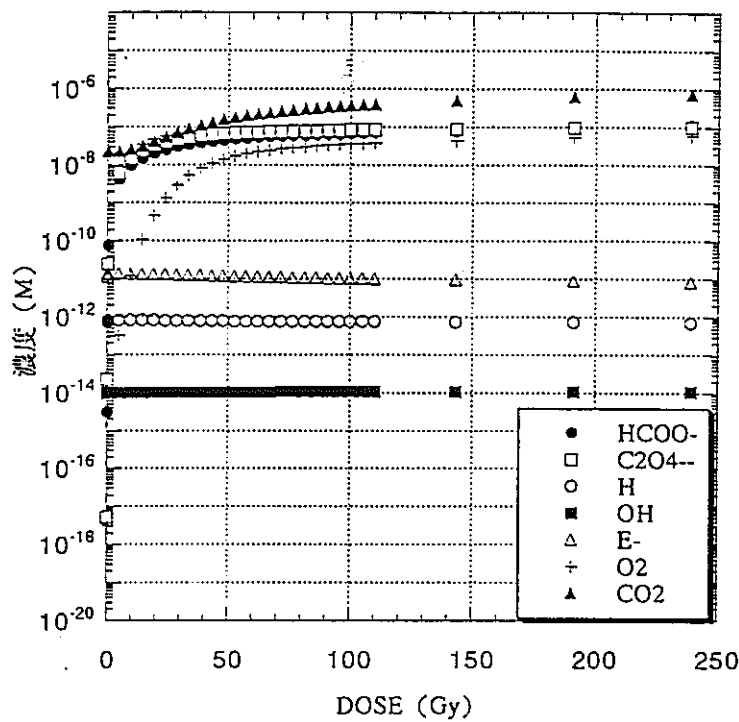


図 4 - 2 Na₂CO₃ 水溶液空気飽和の放射線効果のシミュレーション

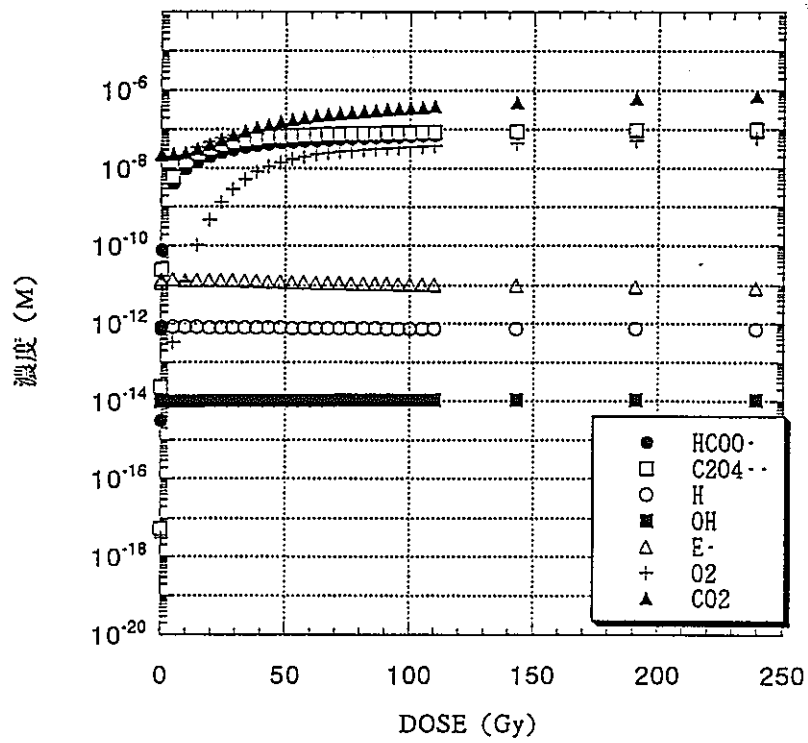


図3.12 Na_2CO_3 (Ar脱気)

図 4 - 3 Na_2CO_3 水溶液 Ar 飽和の放射線効果のシミュレーション

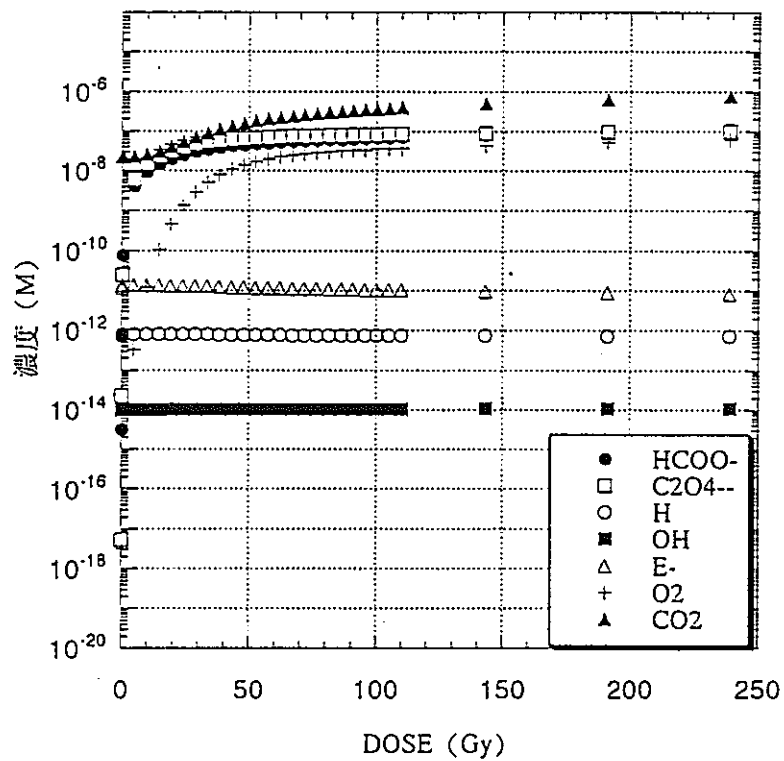


図3.13 Na_2CO_3 (N_2O 飽和)

図 4 - 4 Na_2CO_3 水溶液 N_2O 飽和の放射線効果のシミュレーション

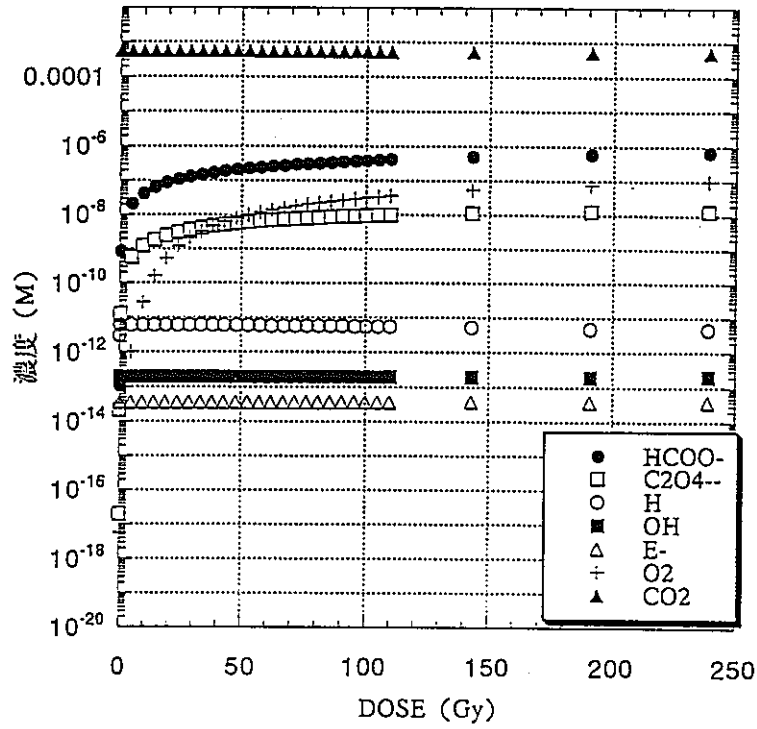


図3.14 NaHCO_3 (O_2 飽和)

図 4 - 5 NaHCO_3 水溶液空気飽和の放射線効果のシミュレーション

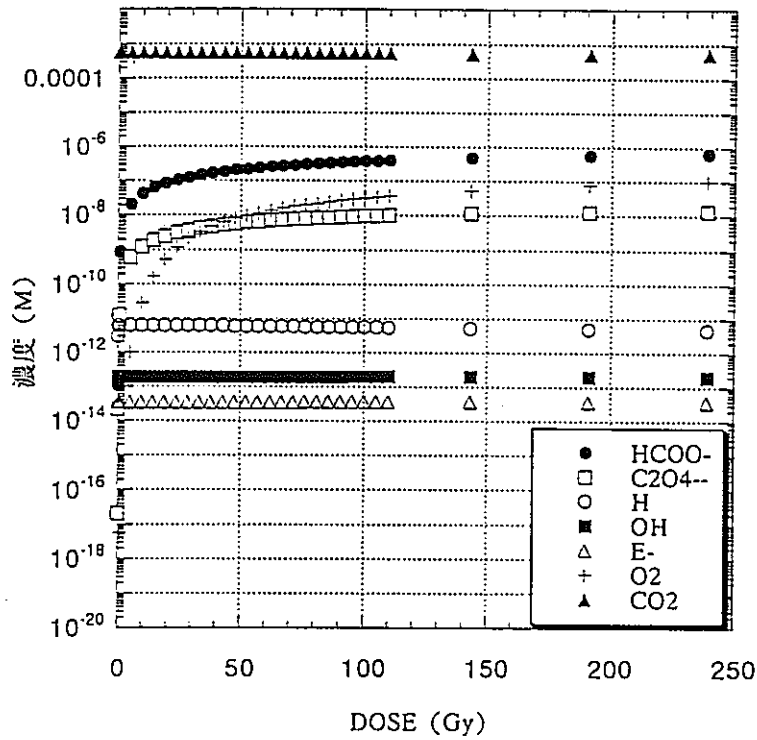


図3.15 NaHCO_3 (Ar 脱気)

図 4 - 6 NaHCO_3 水溶液 Ar 飽和の放射線効果のシミュレーション

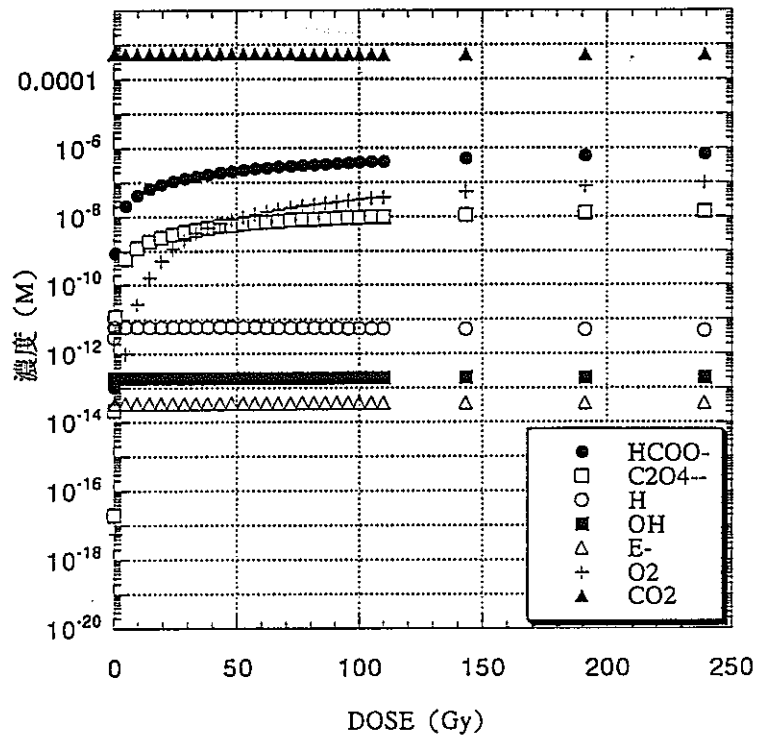


図3.16 NaHCO₃ (N₂O飽和)

図 4 - 7 NaHCO₃ 水溶液 N₂O 飽和の放射線効果のシミュレーション

第5章 ベントナイト-水混合系の放射線照射とその分析実験

5.1 はじめに

第1章の図1.1にも示したように、地下処分の安全性保持には人工バリアと天然バリアの2種類のシステムがある。このうち、人工バリアは放射性核種を閉じ込めるガラス固化体、固化体を包むオーバーパック、そして地層からの地下水流の侵出を防ぐ緩衝材から構成されている。(図2.1参照)このうち、緩衝材に求められる機能は、主に以下のようなものである。

(1) 止水性

地下水の流入を極力抑止することにより、キャニスターの腐食を最小限に抑える機能が求められる。緩衝材の透水率は個体粒子の大きさ・形状などに依存する。

(2) イオン吸着性

腐食によってキャニスター破損を生じ、固化体中の核種の放出が起こった時、これら核種の移行を抑制する機能は緩衝材の極めて重要な役割である。特に、初期におけるキャニスターの破損においては大きな意味を持つ。

(3) 化学緩衝性

地下水や地層の化学環境をそのままキャニスターやオーバーパックに伝えず、これを一旦緩和する機能が必要である。

(4) 膨潤性

水分を吸収して膨潤圧を生じることによって、キャニスターやオーバーパックの周囲を隙間なく埋める効果が期待される。

(5) 化学安定性

長期間にわたって、温度・地下水の組成・pHなどの環境条件に左右されないことが重要な因子である。

(6) 可塑性

応力を受けた時破損したり、ひび割れたりすることなく変形することが望ましい。周囲の岩石が何らかの理由により変位を受けた場合、緩衝材がこの変位に対応できないと破損を起こし、止水性を損なったり、イオンの移行を阻止する機能を阻害されたりすることになる。

以上のような機能を持つ素材を検討した際、最も有力な候補の一つとなりうるものに、ベントナイトの存在がある。ベントナイトは、モンモリロナイト含量の高い粘土鉱物であり、層状構造をモンモリロナイトはその層間に水分子を取り込むことで膨張するという性質

を持つ。ベントナイトの種類として、交換性陽イオンとして Na^+ に富むNaベントナイト、及びCaベントナイトを人工的に Na^+ に交換した改質ベントナイトなどがある。本実験ではNa型を用いた。

5.2 実験 - 試料の調整と照射

照射に用いた試料は純水(50ml)とベントナイト0.2gを含む純水(50ml)の2種類であり、ベントナイトには山形県月布産Naベントナイト・クニゲルV1を用いた。

試料はすべて N_2 飽和の条件下によるものとし、容器中に約35mlの N_2 気相を含んでいる。ベントナイトを含む純水には4組を用意し、それらに各々0Gy(未照射)、63kGy, 100kGy, 200kGyの照射を施した。更に、その比較対象として純水のみ3種類の溶液に各々0Gy(未照射)、100kGy, 200kGyの γ 線を照射した。

5.3 実験結果

5.3.1 H_2 ガスの定量

上記の7種類の水溶液のうち、ベントナイトを含む63kGy照射済みのものを除く6種類の溶液について、発生した H_2 の濃度をガスクロマトグラフィーで測定し、その後 H_2 の体積を求めた。その結果を図5-1に示す。図より、どちらの場合も照射線量の増加に伴い、 H_2 の発生量が増加していることが分かる。また、ベントナイトを含む純水では純水に比べ H_2 の発生量が多かった。これは、純水の初期G値が $G(\text{H}_2) = 0.35$ であるのに対し、ベントナイトを含む純水では $G(\text{H}_2) = 1.72$ とほぼ5倍に増加していることから明らかである。これらの原因の1つとして、酸化反応によってOHが消費され H_2 の分解が抑制されていることなどが考えられるが、それだけではこの大幅な増加の説明には遠く、その反応機構の解明が今後待たれるところである。

5.3.2 イオンクロマトグラフィーによる定性分析

更に、ベントナイトを含む水溶液中の生成物をイオンクロマトグラフィーにて調べたところ、照射線量が増加するに従い、元来ベントナイト中に含まれていたと思われる NO_2^- 、 NO_3^- イオンが増加していることが分かった。これは、主に今回用いた水溶液が N_2 飽和であったために N_2 と水の分解生成物が反応を生じた結果と考えられる。またどの水溶液においても、炭酸イオンの分解生成物としてギ酸・シュウ酸等が生成した様子は見られなかった。

5.4 まとめ

ベントナイト-水混合系の照射とその生成物の分析実験を始めて企みた、 H_2 の収量変化の測定、遠心分離による水部分の分離等実験的に実施することは出来た。一方で、ベントナイトの緩衝性、他のイオンの混在の影響等についてどう取り払ってゆくか手法の開発は重要である。本実験が今後の実験の予備実験として位置づけられよう。

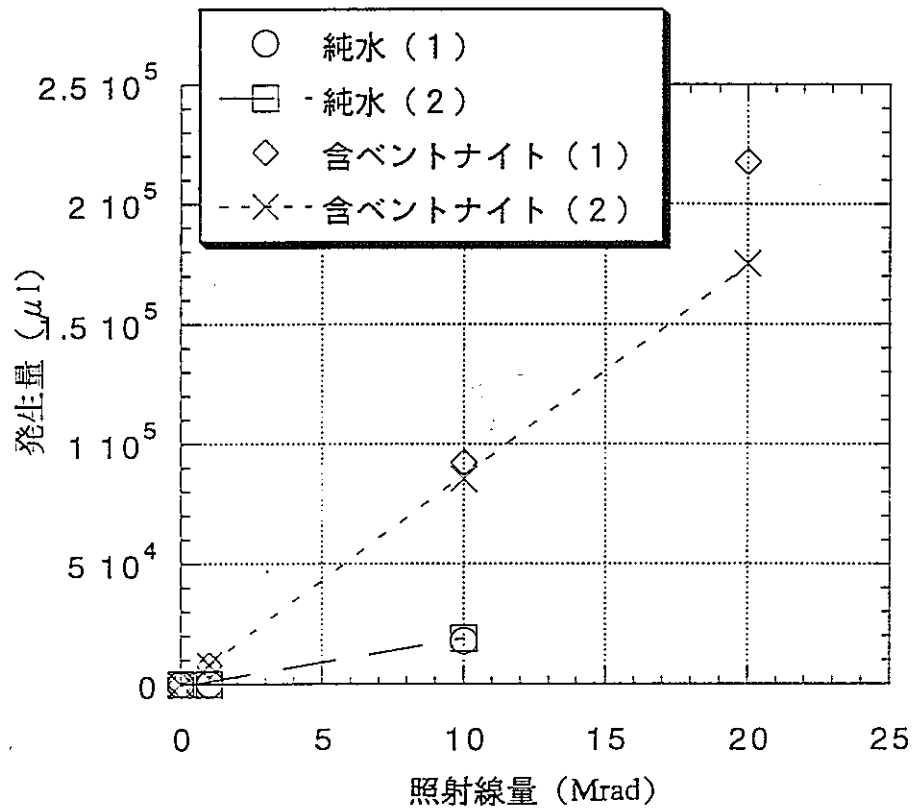


図 5 - 1 ベントナイト - 水系の H₂ 発生収量と吸収線量

第6章 α 線照射時 H_2 ガス発生 の 計算機シミュレーション

6.1 はじめに

ガラス固化体には β 、 γ 放射核である核分裂片以外に、 α 線や中性子放出核種である、Np, Pu, Am, Cm も同時に含まれている。これらの多くは下に示すように長半減期のものが多い。このため高レベル放射性廃棄物の地層処分においては α 線照射の効果も検討しておく必要がある。

^{242}Cm (6.1 MeV α ; 162.8 d 半減期)

^{241}Am (5.5 MeV α ; 432 y ")

^{243}Am (5.3 MeV α ; 7370 y ")

^{237}Np (4.7 MeV α ; 2.14×10^6 y ")

^{241}Pu (0.5 MeV α ; 14.36 y ")

^{238}Pu (5.5 MeV α ; 87.7 y ")

^{240}Pu (5.1 MeV α ; 6570 y ")

4-6 MeVのエネルギーをもった α 線の水中での飛程は20から30 μm であり、これからLETを評価すると25-40 eV/ \AA で、電子や γ 線の低LET放射線の値、0.02 eV/ \AA と比べると何桁も大きなLETを持つ。よく知られているように、高LET放射線の照射では H_2 、 H_2O_2 といった分子状生成物の収量が e_{aq} , H, OHといったラジカルの収量に比べてずっと高くなり、放射線照射による H_2 生成は線量とともに増大する。これは、低LET放射線の照射の場合、当初 H_2 の収量は増加するものの、そのうち定常状態に到達し、一定の H_2 濃度を維持するのとは、大きな差を示す。そこで、 α 線照射効果についてまとめるために、シミュレーションを行い、地下水化学環境に与える影響につき検討する必要があると考えた。

本章では次のような点について検討を加えている。

- ① γ 線照射と α 線照射で、水の分解生成物の濃度と線量の変化に対してシミュレーションを行い、両照射の特徴をまとめた。
- ② 現実には α 線照射のみが起こるということは考えにくく、 γ 線との混合場を想定した計算を行った。
- ③ これらの結果を放射線化学反応の立場から吟味した。
- ④ 地層処分といった工学的立場から蓄積、 H_2 量、ガス圧、の意味することを考察

し、その影響の大きさについて他の H₂ ガス発生源である腐食との関係で検討を加えた。

⑤ α 線照射効果評価の観点から、必要なデータ、特にガラス固化体の放射線強度の値が必要であることを指摘した。

6.2 γ 線と α 線照射時の水分解の G 値

γ 線等の低 LET 放射線照射による水の分解についてはほぼ確立している。一方、 α 線照射については、酸性領域のフリッケ線量計の系ではデータがあるものの、中性領域では必ずしも十分ではない [1, 2]。

対象としている α 線のエネルギーは 4 - 6 MeV 電子平均 LET は 25 - 40 eV/Å である。従来の評価では Christensen と Bjergbakke の G 値が用いられてきた [3]。この値は最近の Elliot の整理したデータ [4] (図 6-1) ともよい対応を示すことから、本計算でもこの値を採用することにした。 γ 線の照射による水の分解の G 値と α 線の G 値を下表にまとめる。

生成物	γ - radiolysis	α - radiolysis
- H ₂ O	4.11	2.65
H ₂	0.45	1.3
H	0.51	0.21
e ⁻ _{aq}	2.7	0.06
H ₂ O ₂	0.72	0.985
HO ₂	-	0.22
OH	2.67	0.24

本表からわかるように、高 LET 放射線照射では、低 LET 放射線照射と比較して、ラジカル収量が減少、それに対応して分子収量が増大し、水の分解総量は減少するという特徴がある。

6.3 γ 線照射と α 線照射

前頁で紹介した G 値を用いて純水を用いてモデル計算を実施した。図 6-2, 3, 4 に γ 線照射、 10^{-4} , 10^{-2} , 1 Gy/s の線量率での結果をまとめ、図 6-5, 6, 7 に同様の線量率下での α 線照射の場合をまとめておく。

容易に分かることは、 γ 線照射の場合は比較的短時間の間に定常状態に到達するのに対し、 α 線照射の場合は照射に比例して H_2 , H_2O_2 の収量は増加し、 $2H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2$ で、等量の H_2 , H_2O_2 が生成し、水が存在する限り反応は進行することになる [5]。

これらのシュミレーションの結果をもとに、図6-8に γ 線照射時の定常状態濃度と線量率の関係をまとめる。 10^{-4} , 10^{-2} , 1 Gy/sの線量率の範囲では、その定常濃度は線量率のほぼ1/2乗に比例することがわかる。非常に簡略化して考えれば定常状態に到達している場合には生成と消滅がバランスしており、消滅はラジカル反応で記述されるとして、 $I = 2k[R]^2$ とすれば、 $[R]_{s.s.} = \{I/(2k)\}^{0.5}$ で、確かに線量率の1/2乗に比例する。 I , $[R]_{s.s.}$, $2k$ はそれぞれ、生成率、定常濃度、再結合反応定数である。

一方、 α 線照射時の場合、 H_2 濃度が0.01, 0.1, 1, 10, 100 mMに到達するのに要する時間の線量率依存性を図6-9にまとめておく。先の結果の示す通り H_2 濃度は経過時間に比例して増大する。ここで、 H_2 ガスの25℃1気圧条件下では、0.781 mM濃度、あるいは溶解度として1.75 cc(H_2)/mlであり、50-100℃では0.714 mMで、温度には余り大きくは依存しない。ここで留意すべきは、地下処分場では埋めもどし後の圧力は高くなり、1気圧での飽和溶解度を使用することは妥当ではない。深層地下領域で発生する H_2 ガスは相当高濃度まで地下水に溶解すると考えるべきであろう。

6.4 γ - α 線混合照射

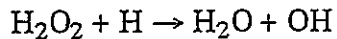
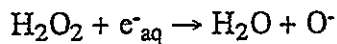
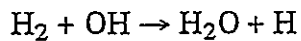
ガラス固化体は α 放射体のみならず、 β 、 γ 放射体の混合物となっている。 α 線は透過力は低く、 γ 線は大きな透過力を持っている。従ってガラス固化体の周囲の放射線は混合放射線場となり、場所によって、その混合の割合や強度分布は大きく変化し、 α 線照射効果はガラス固化体の表面でのみ顕著となる。従って、混合放射線照射の効果を評価することは不可避である。

モデル計算として α 、 γ の割合を変化させ、 10^{-4} Gy/sの条件での計算を行った結果を図6-10から6-19までに示す。 α 線の割合が27-28%に増大した所で H_2 , H_2O_2 の蓄積から定常状態形成への遷移が生じていることが判る。

これは次のような考察で説明できる。

水の放射線分解で e_{aq}^- , H , OH , H_2 , H_2O_2 , HO_2 が生成される。前者3つは通常ラジカル生成物と称され、後者は分子状生成物と呼ばれている。 e_{aq}^- , H は還元性ラジカルで、 OH は酸化性ラジカルである。 H_2 , H_2O_2 の蓄積が進行する場合、オーバーオールで $2H_2O \rightarrow$

$H_2 + H_2O_2$ となるため、 H_2 と H_2O_2 は等モルとなる。低線量率下、 H_2 , H_2O_2 の蓄積が進行する場合、次のような反応によって、ラジカルは、 H_2 と H_2O_2 の一部を水に還元することになる。



ここで、特徴的なことは H_2 , H_2O_2 は反応する毎に水に再生するとともに、 H , OH を等量再生することになり、 H_2 , H_2O_2 はいわば交互に反応に巻き込まれて行くことになる。

従って、ラジカルが存在する間は H_2O_2 , H_2 との反応が進行して水が再生され、分子生成物を減少させることになる。

さらに水の分解の物質収支の関係から、

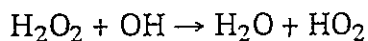
$$G_{e^{-}aq} + G_H + 2G_{H_2} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$$

が成り立つので、還元性ラジカルと酸化性ラジカルの収量の差は分子収量の差で

$$(G_{e^{-}aq} + G_H) - G_{OH} = 2\{G_{H_2O_2} - G_{H_2}\}$$

とも表現できる。

一方、



の反応の扱い、あるいは水の分解生成物としての HO_2 については、 HO_2 は、酸化生成物をさらに酸化した形に解釈できるため、この還元には2コ分の還元ラジカルが必要である。従って、 HO_2 は H_2O_2 の分子生成物としても、 OH ラジカル生成物とも、みなすことができるので、両方に加えるとすれば、

$$\text{ラジカル生成物収量} = G_{e^{-}aq} + G_H + G_{OH} + G_{HO_2}$$

$$\text{分子状生成物収量} = G_{H_2} + G_{H_2O_2} + G_{HO_2}$$

となり、 H_2 , H_2O_2 の蓄積が進行するためには、

$$G_{H_2} + G_{H_2O_2} + G_{HO_2} > G_{e^{-}aq} + G_H + G_{OH} + G_{HO_2}$$

が得られる。この両辺の値を γ と α さらにそれらの適当な和に混合した場合の変化を図6-20に示す。確かにこの値からも γ が27-28%の部分に交点が存在し、蓄積から定常状態形成への変化の遷移が起こると予測でき、これは、実際の計算結果に対応している。

以上のシュミレーションと考察の結果は次のようにまとめることが出来る。

- ① 純水系で γ 線照射では、一定線量率の照射では所定の時間が経過すると系は定常状態を形成し、 H_2, H_2O_2 の濃度は一定で、水の分解は進行しない。
- ② これに対し α 線照射では照射の経過とともに H_2, H_2O_2 の濃度は増加を示し、定常状態を形成せず、水の分解が進行する。
- ③ α 線と γ 線の混合場での照射では、その混合の割合に依存し、定常状態を形成する場合と、しない場合がある。その定常状態から増加への遷移はラジカル収量(e_{aq}, H, OH, HO_2)と分子収量(H_2, H_2O_2, HO_2)の大小が変わることにより生ずる。

6.5 地層処分における α 線照射

ここまで行ってきたシュミレーションを地層処分時の地下水化学への影響という立場で検討する。

シュミレーションは溶質の存在しない純水を想定して実施した。第2章でも述べたように、現実には多くのイオンが溶存している。しかし、以下のような考察からシュミレーションの結果を現実的な系にも適用することが出来る。

水の放射線分解から生ずる H_2, H_2O_2 は比較的不溶性であるが、放射線分解時に生成するラジカル種が地下水成分と反応すれば、 H_2, H_2O_2 は蓄積してゆくことになる。しかし、一定の濃度まで蓄積してゆくと、これら H_2, H_2O_2 とラジカル種との反応が主要となり、それに対応して溶質系との反応は相対的に減少することになる。さらにこの蓄積が進行し濃度が高くなれば、 H_2, H_2O_2 とラジカル種の反応が主となり、地下水成分との反応の影響を無視することが出来る。このことは、地下水を仮想的に純水として扱うことの妥当性を示す。従って、本シュミレーションの結果を放射線効果シナリオに反映することが重要になってくる。

平成3年の技術報告書(PNC TN 1410 92-081)には、「4.3.7.放射線の影響(2)オーバーパックスの核種閉じ込め機能喪失後の放射線分解」という項で、 α 線照射の効果について検討している。この項でのアプローチは、オーバーパックスの腐食後にガラス固化体に地下水が接触する場合、固化体中の飛程の短い α 線放出核種が地下水に与える放射線量を地層処分後 10^3 年以降について計算し、保守的な H_2 生成G値1.7を仮定しそのまま蓄積するとして計算した場合、総生成量はオーバーパックスの腐食による水素生成に比べると1桁も低いことから、 α 線の影響は相対的に小さく無視してよいことを示している。

一方、この章で行った計算では現実の照射場は純粹の α 線上でなく、付随する γ 系がある一定割合以上であれば水素は蓄積しないことを示したものである。地下水の流れや溶解

H_2 , H_2O_2 の拡散を考えると問題は単純でない。しかし、ガラス固化体のごく表面のみに α 線照射効果が現われ、周囲の大部分は γ 線照射で支配されることから、 α 線照射効果は問題にならないと思われる。しかし、この評価をより現実的なものとするためには、想定されるガラス固化体中の放射性物質のインベントリーと、それに基づく、放射線量、特に固化体表面の α 線、 γ 線、 β 線の線量の割合がある程度の精度で評価されている必要がある。しかし、国内の資料では我々の検討に必要十分なものは準備されていない。勿論、放射性物質の時間的変化は ORIGEN コードを用いて計算出来、これをもとに実際のガラス固化体の形状、組織を考慮することによりある程度の目安を示すことは出来ると思われる。この評価は我々の主目的とは少し異なることから、今回は実施していない。ガラス固化体の線量評価について、公式に動燃側により評価し、公開されることが望まれる。

6.6 まとめ

α 線、 γ 線による水の放射線分解シュミレーションにより H_2 , H_2O_2 の生成量と照射線量の関係を計算した。混合放射線場の考慮をすると H_2 生成は従来の蓄積を想定し、保守的な高い水素発生 G 値を用いる評価より、ずっと小さくなることが予想された。より精度の高い評価には、ガラス固化体の表面線量率について放射線種類ごとに評価することが不可欠となる。さらに、 α 線の効果はガラス固化体の表面近傍の数十 μm の領域のみで、蓄積する H_2 , H_2O_2 は拡散で失われると予想され、空間的な反応も含めた考察が必要である。

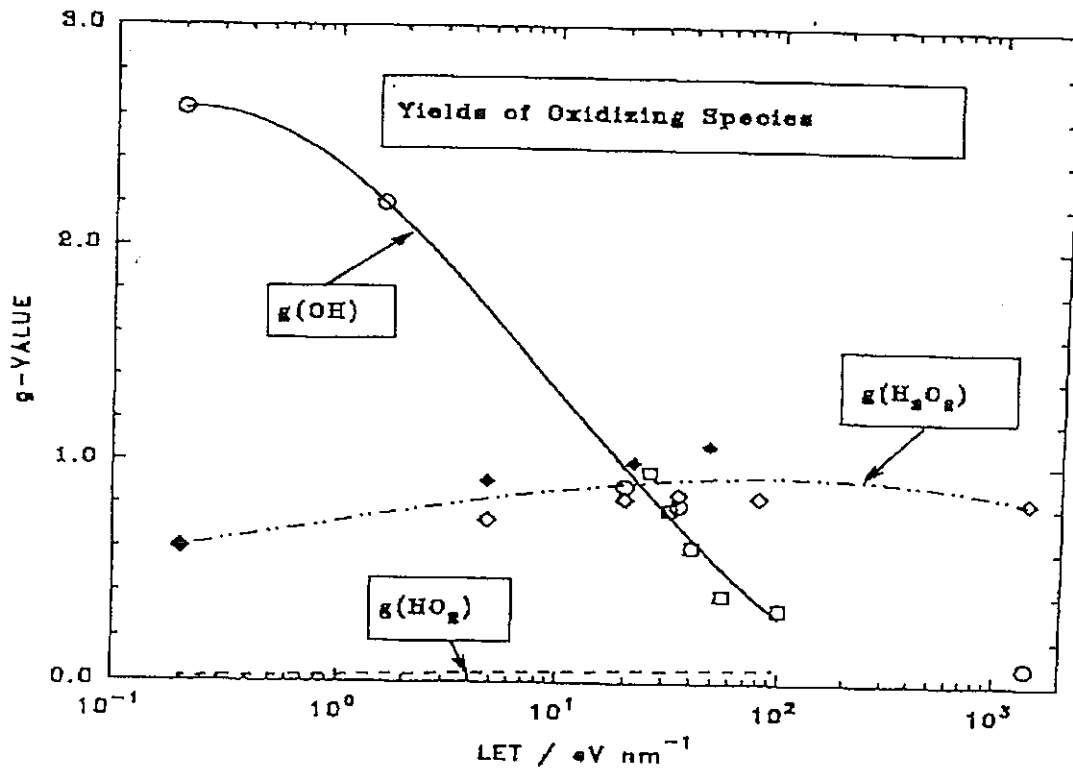
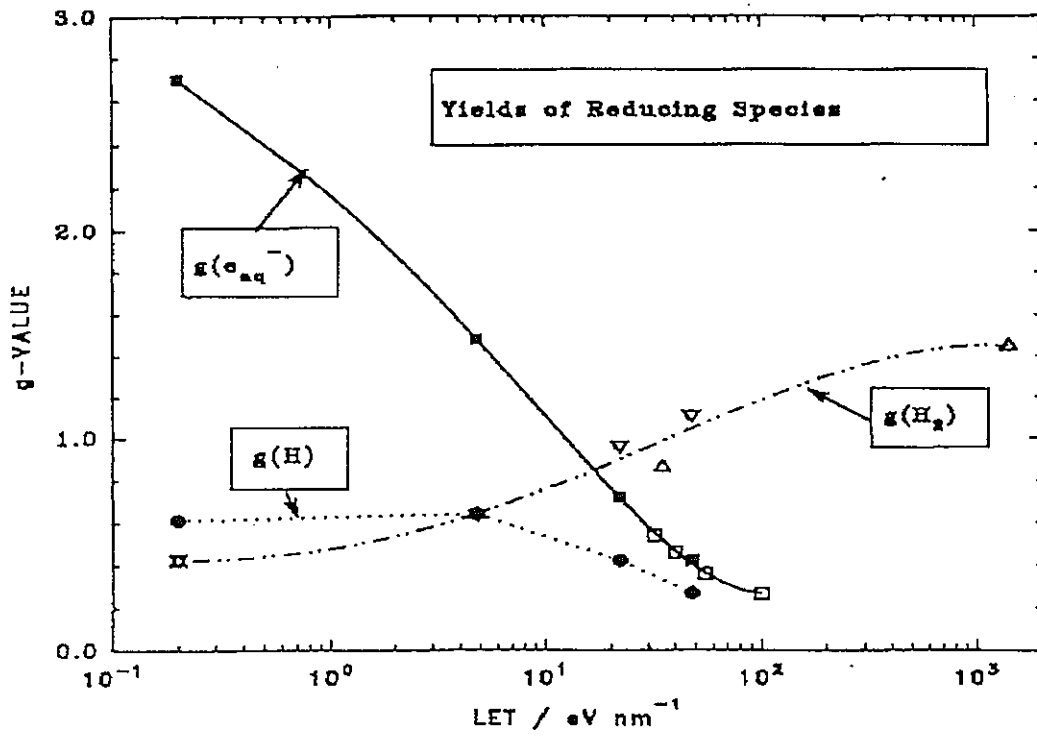


図 6-1 水の分解生成物 G 値の LET 依存性
上：還元種，下：酸化種

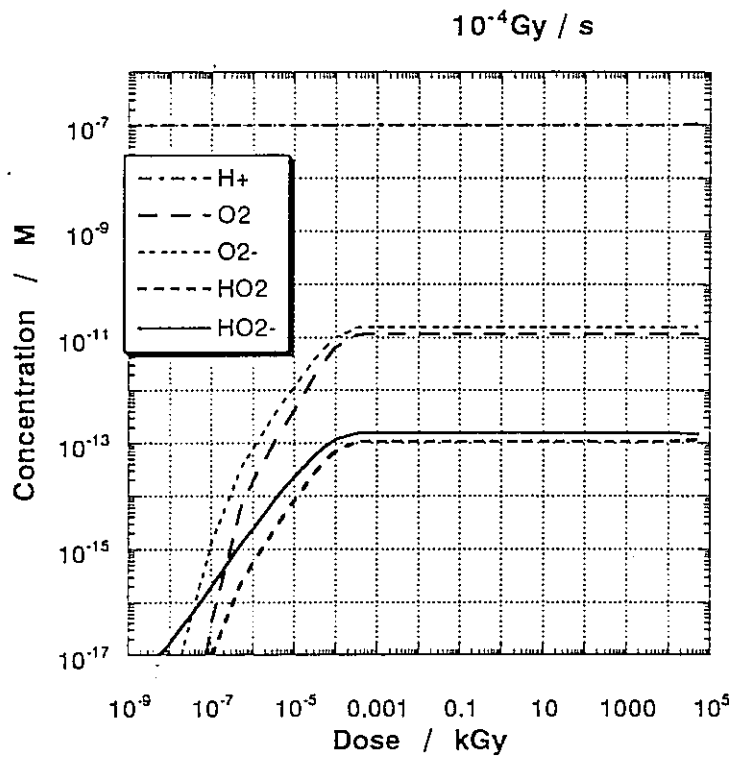
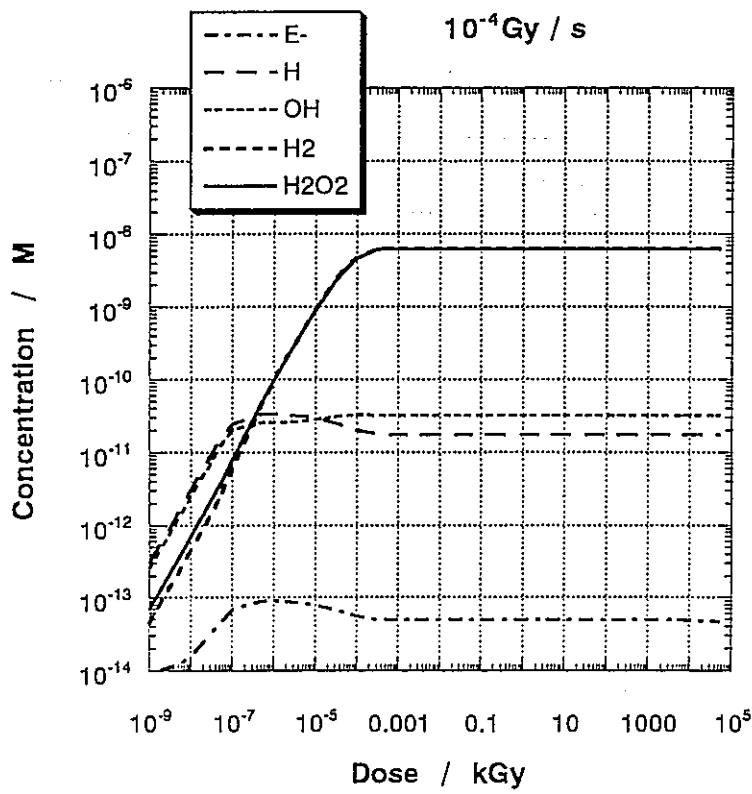


図 6-2 γ 線照射時の水の分解生成物濃度の線量依存性
(線量率: 10^{-4} Gy / s)

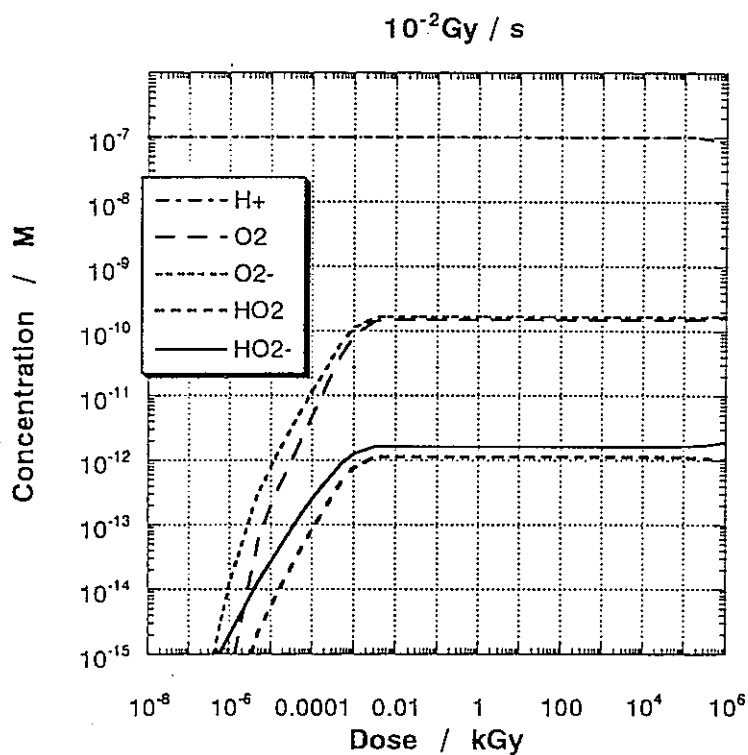
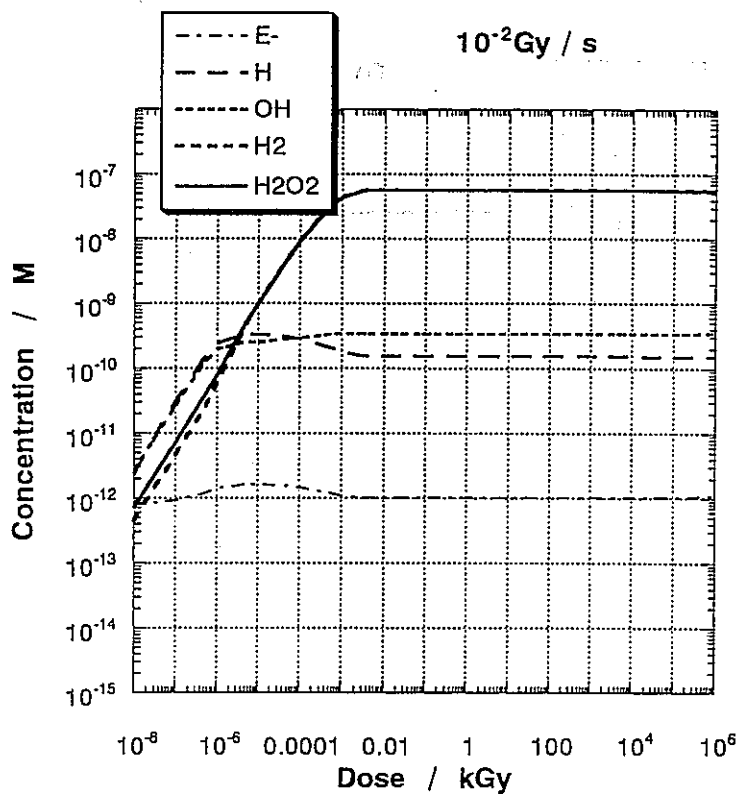


図 6-3 γ 線照射時の水の分解生成物濃度の線量依存性
(線量率: 10^{-2} Gy / s)

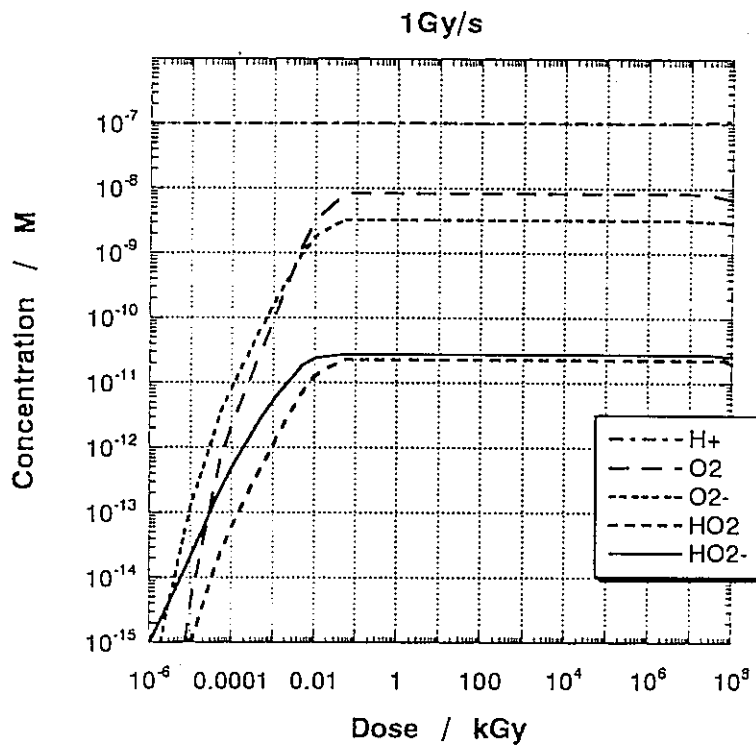
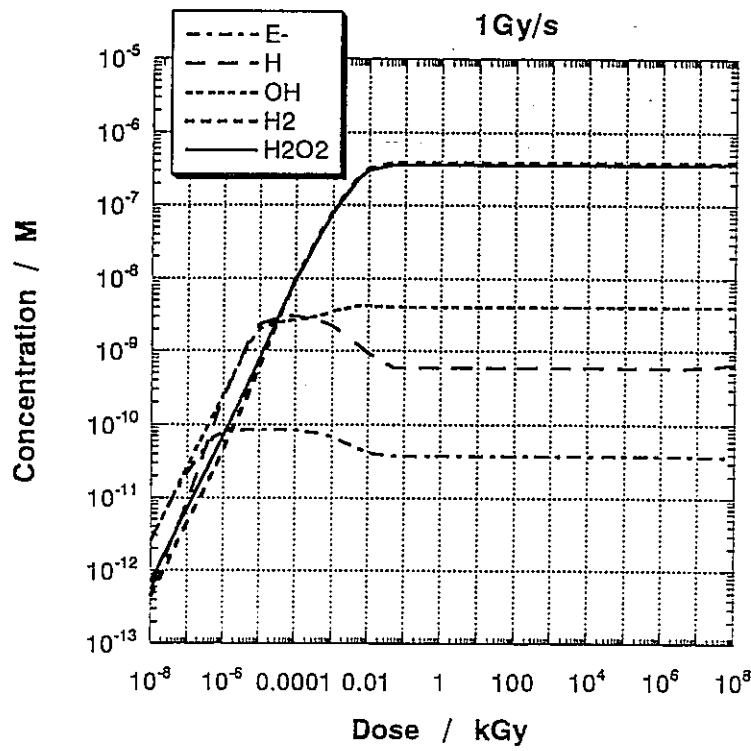


図 6-4 γ 線照射時の水の分解生成物濃度の線量依存性 (線量率: 1Gy / s)

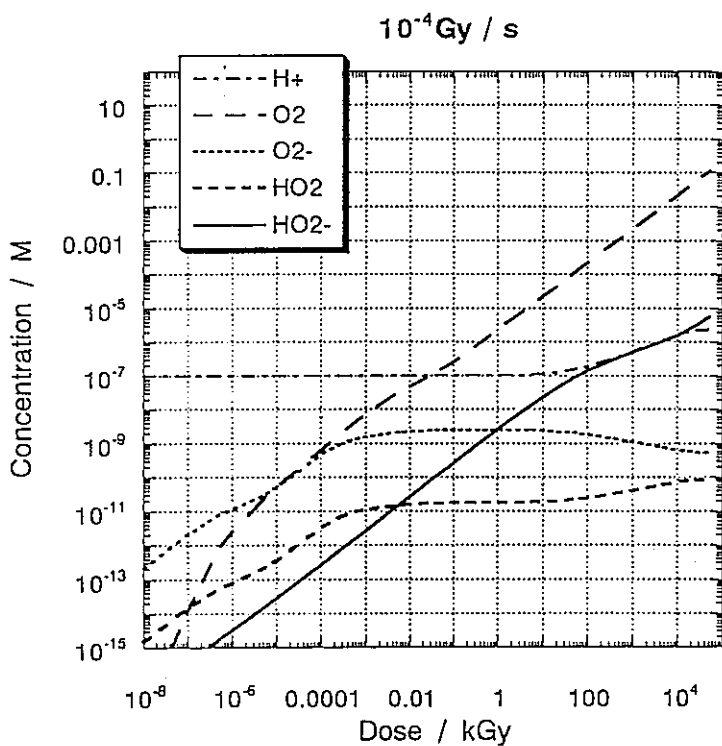
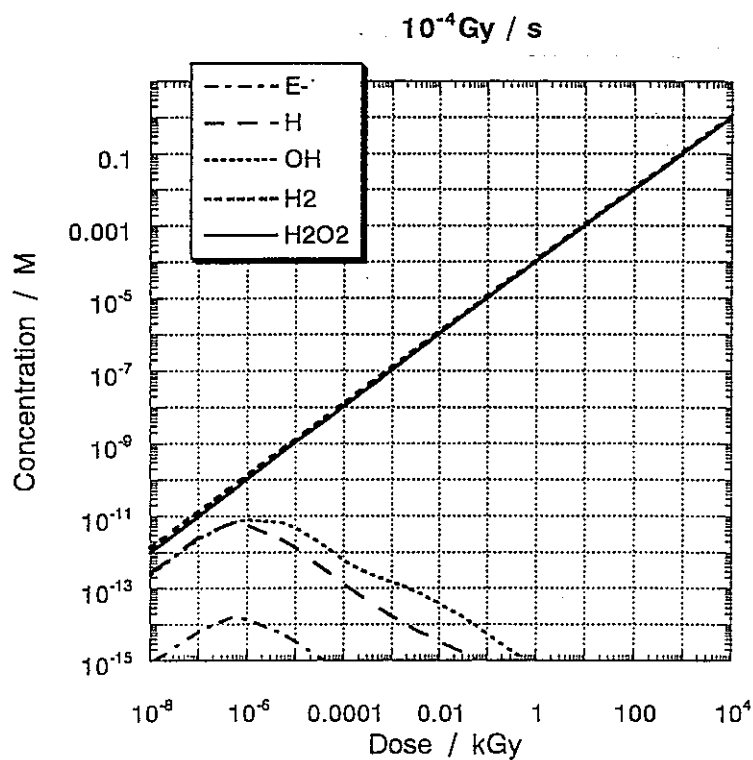


図 6-5 α 線照射時の水の分解生成物濃度の線量依存性
(線量率: 10^{-4} Gy / s)

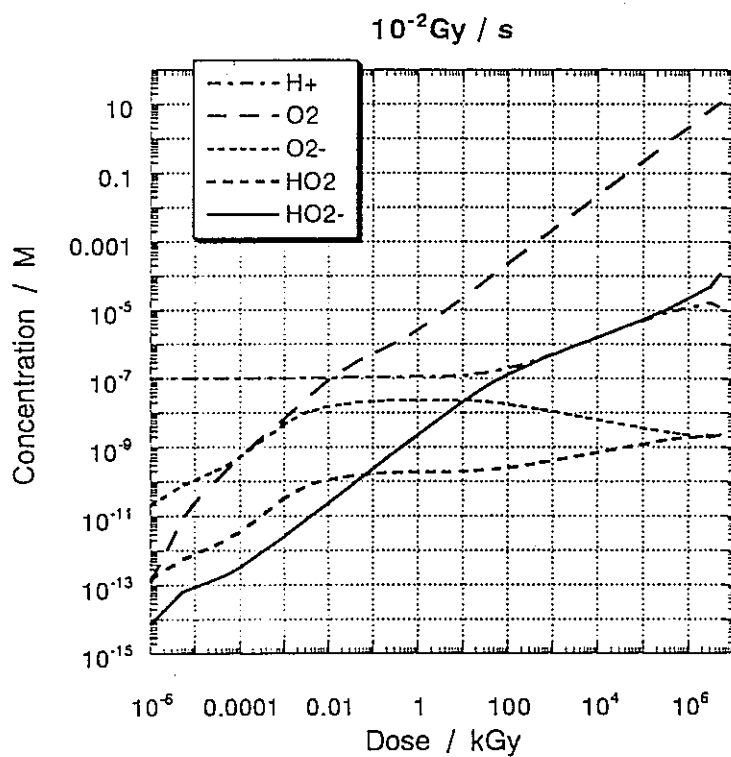
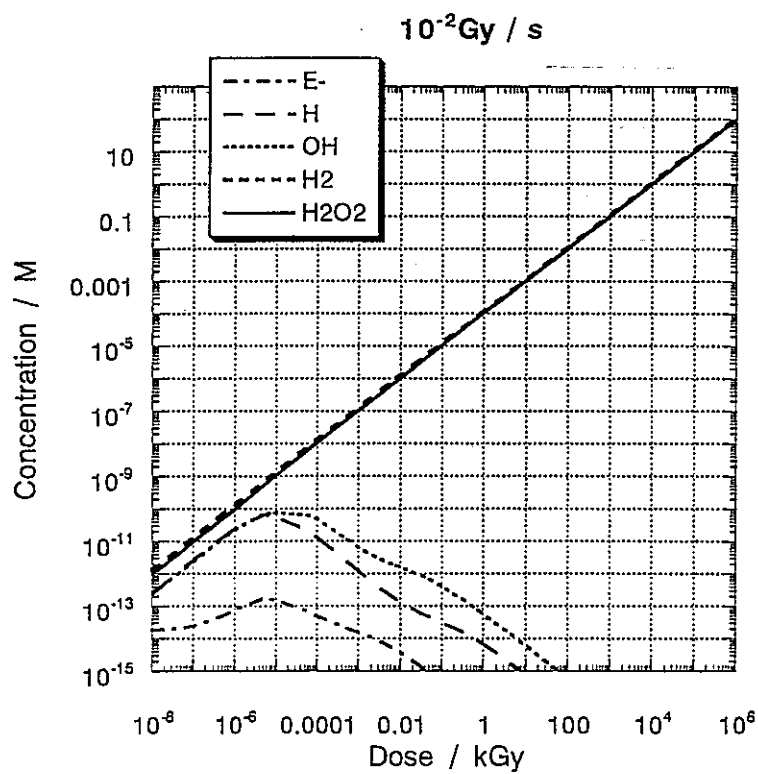


図 6-6 α 線照射時の水の分解生成物濃度の線量依存性
(線量率: 10^{-2}Gy / s)

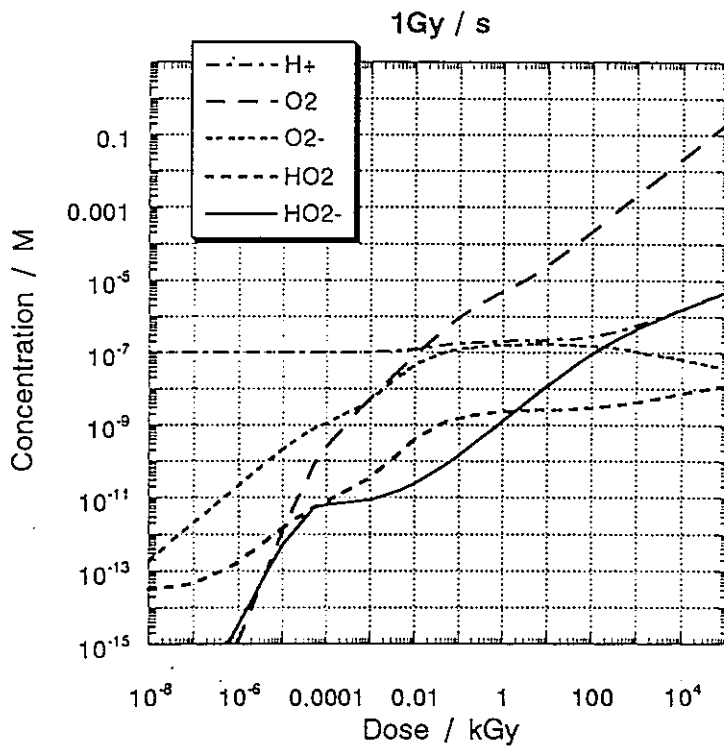
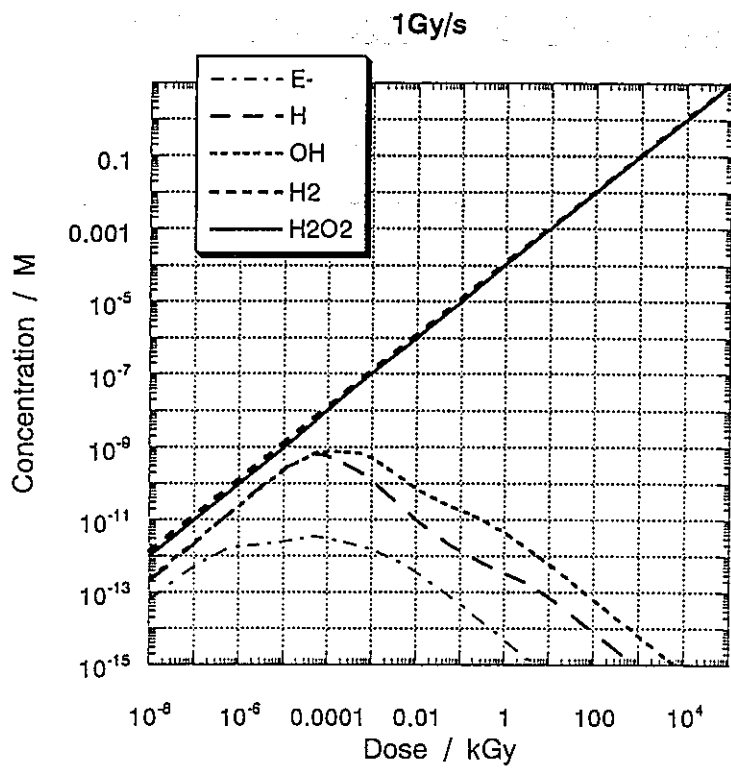


図 6-7 α 線照射時の水の分解生成物濃度の線量依存性
(線量率: 1Gy / s)

図 6-8 γ 線照射時の H_2 , H_2O_2 濃度の線量率依存性

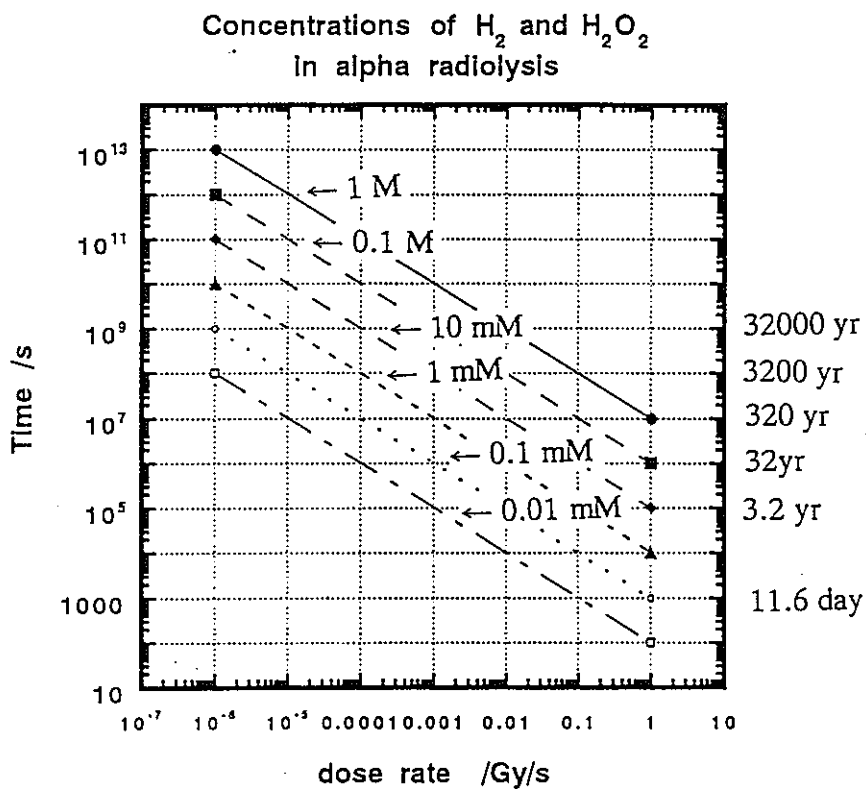
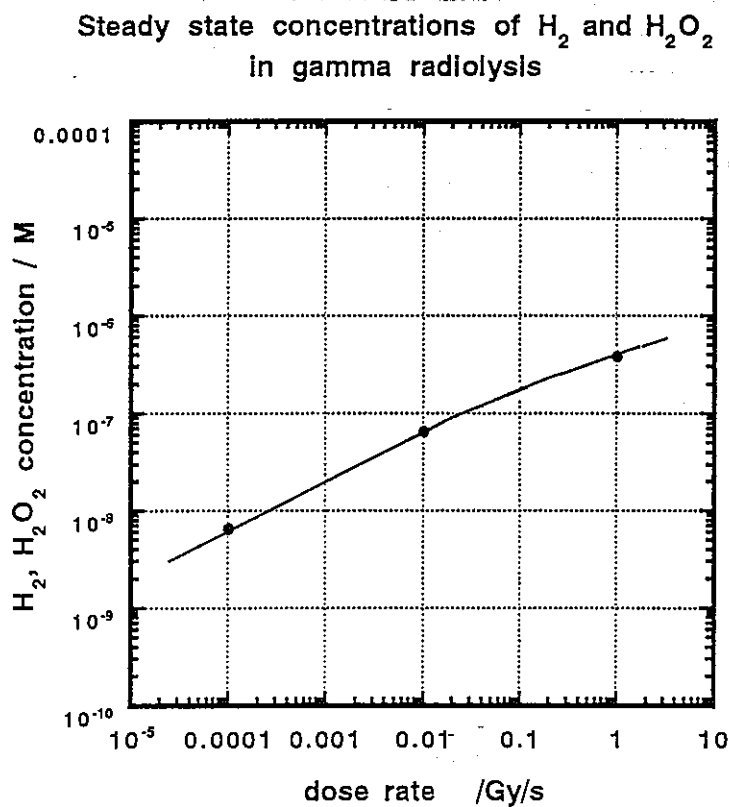


図 6-9 α 線照射時の H_2 , H_2O_2 濃度 (0.01, 0.1, 1, 10mM, 0.1, 1M) 到達に要する時間と線量率の関係

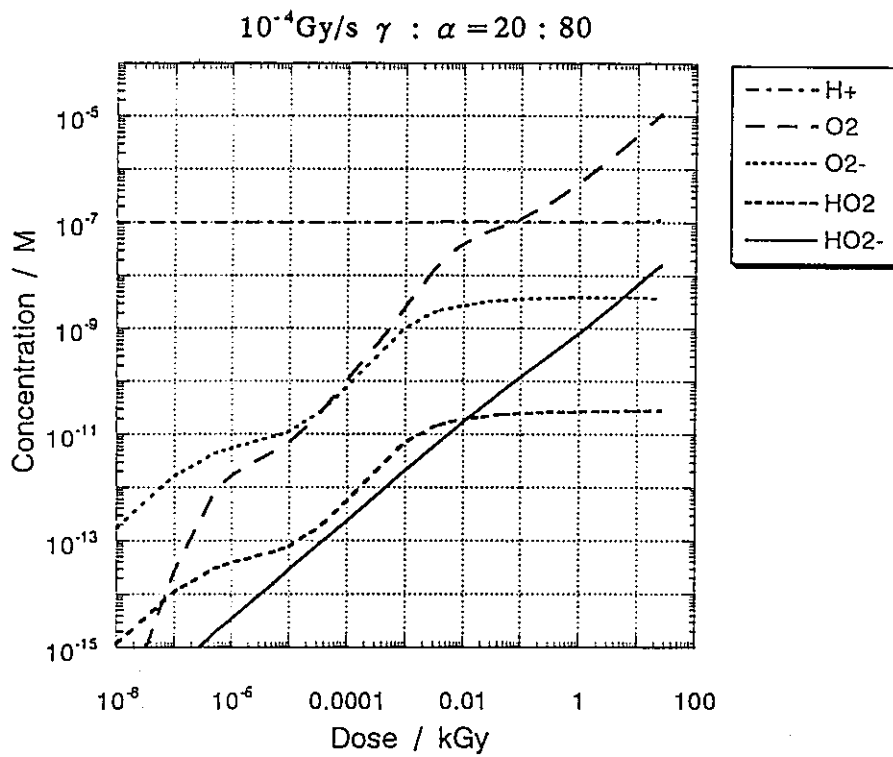
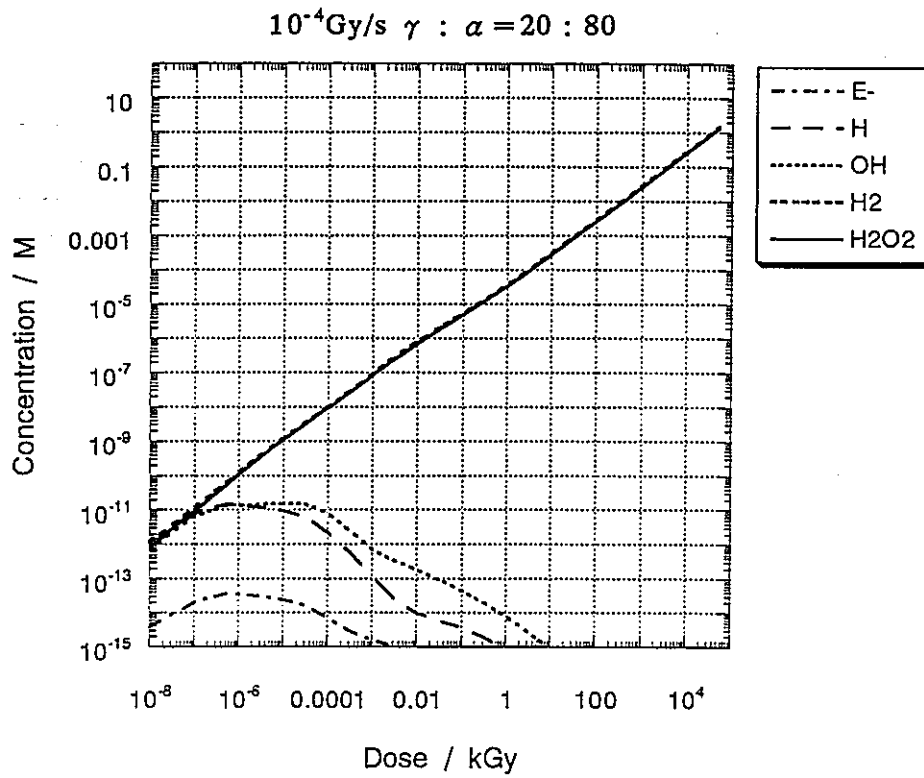


図 6-10 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 20 : 80$)

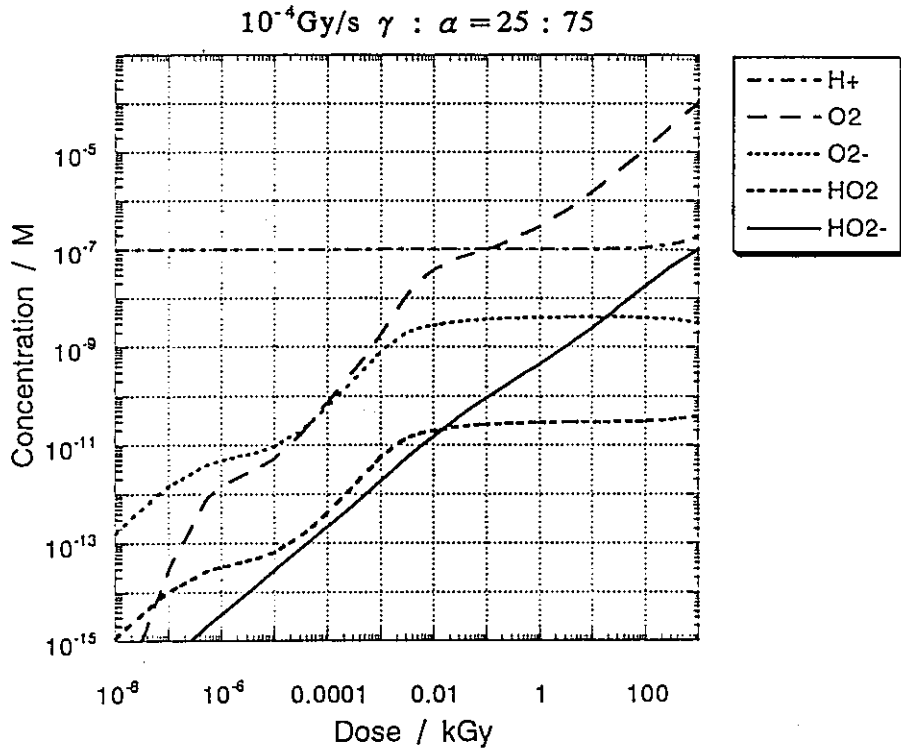
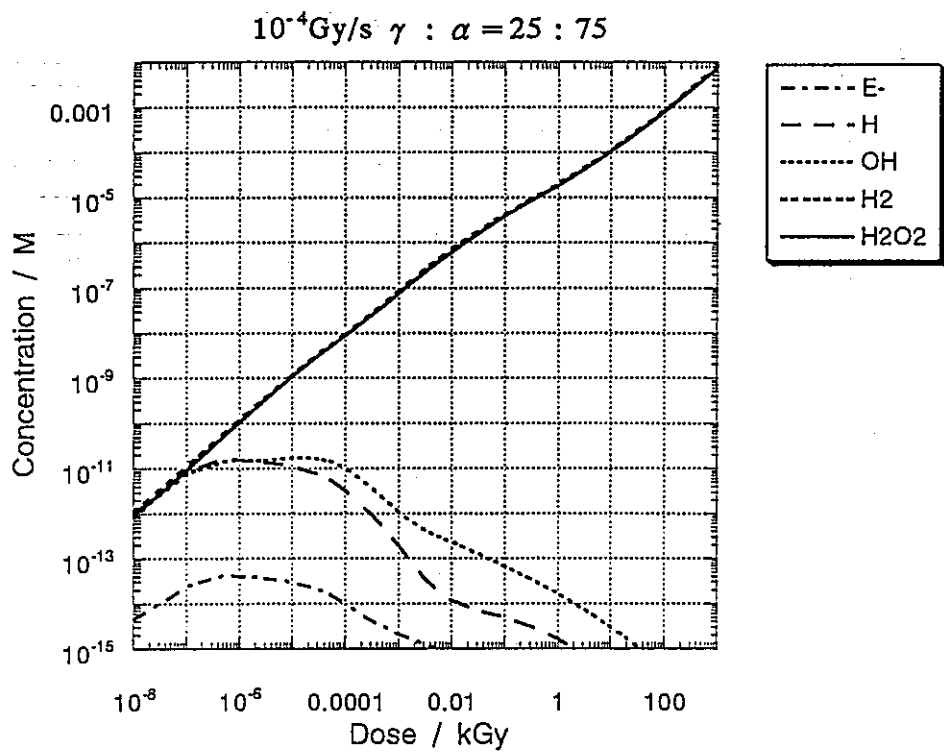


図 6-11 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 25 : 75$)

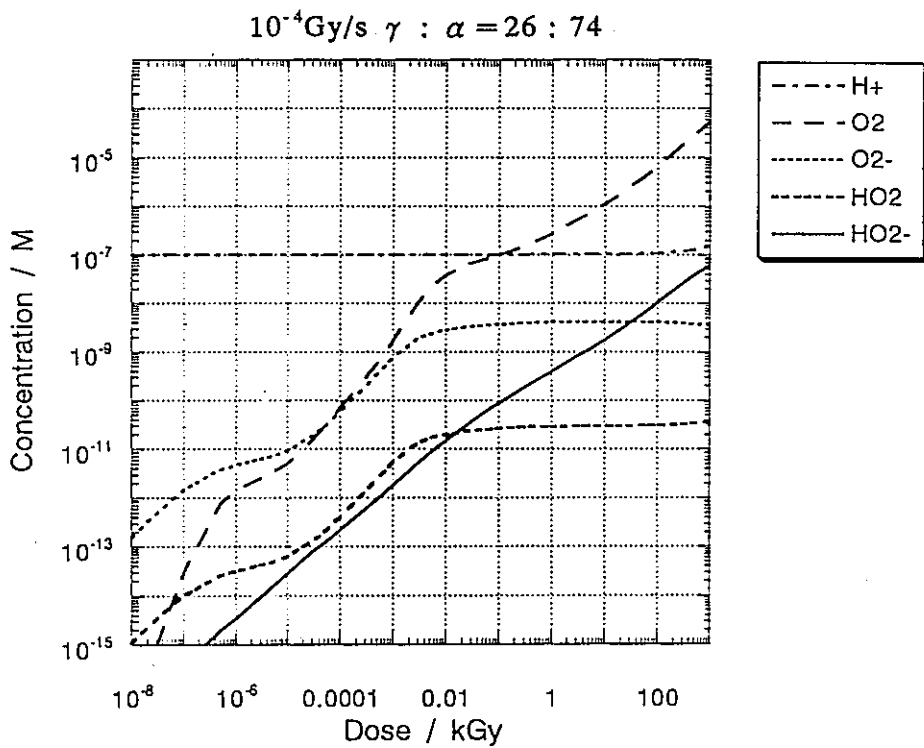
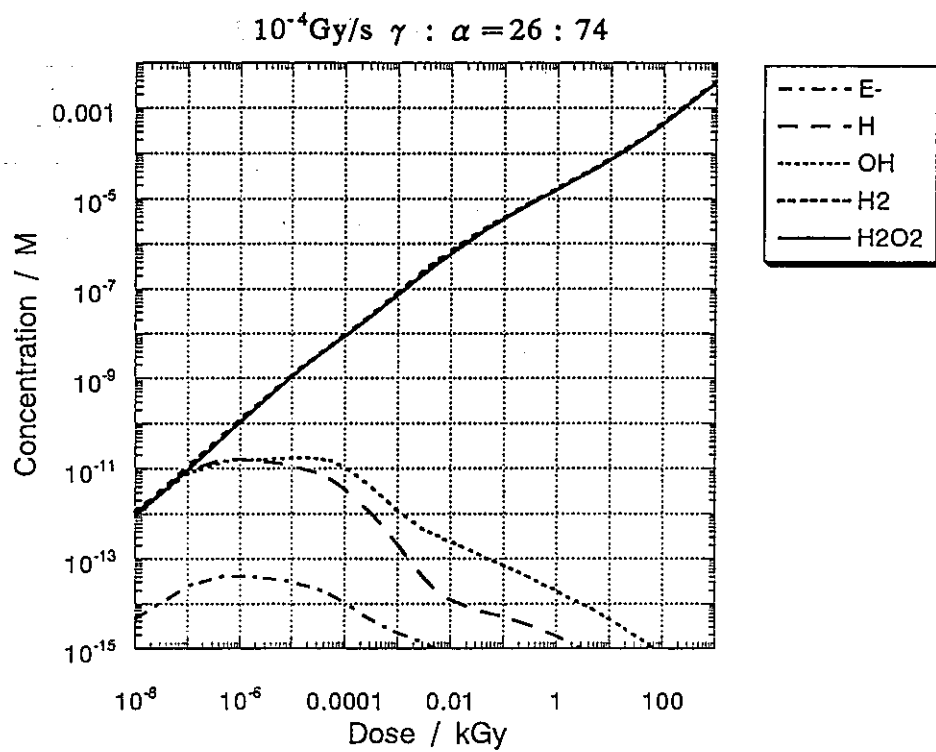


図 6-12 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 26 : 74$)

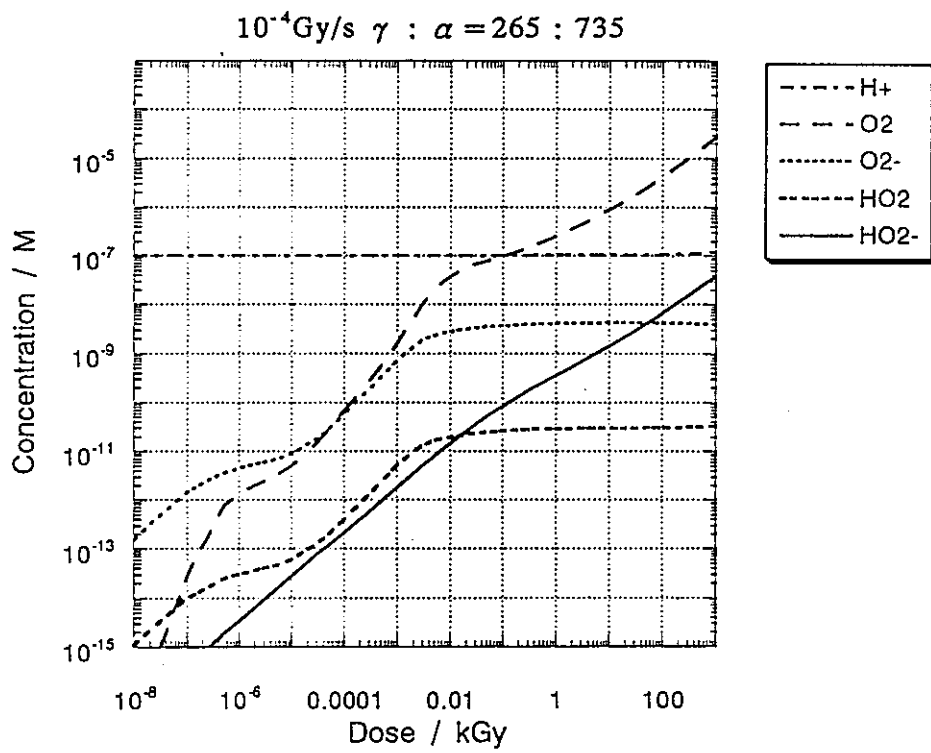
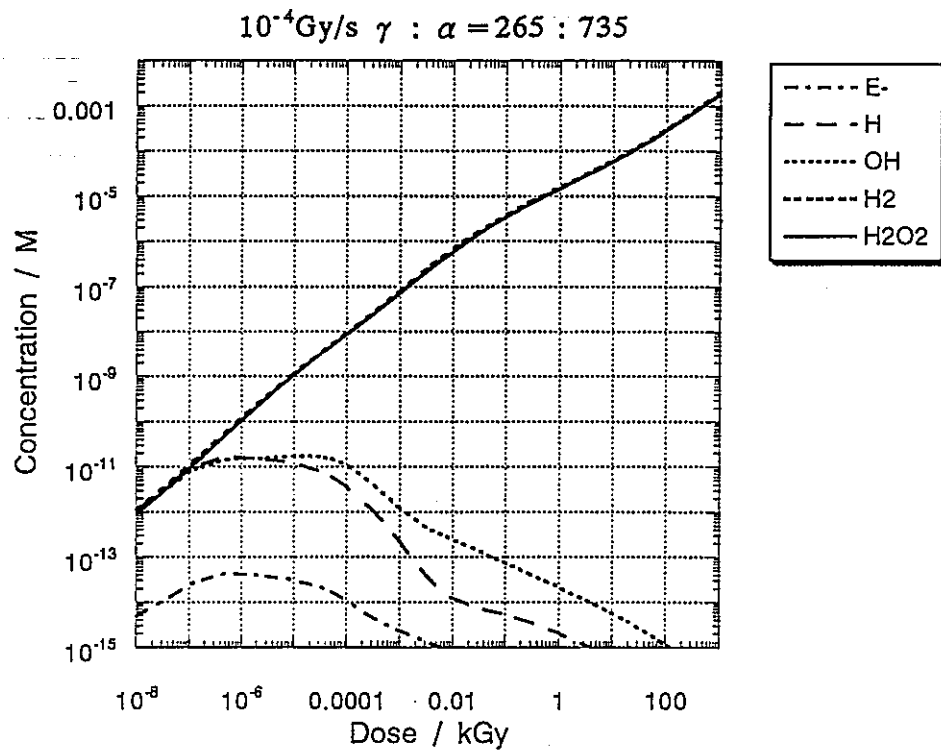


図 6-13 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 265 : 735$)

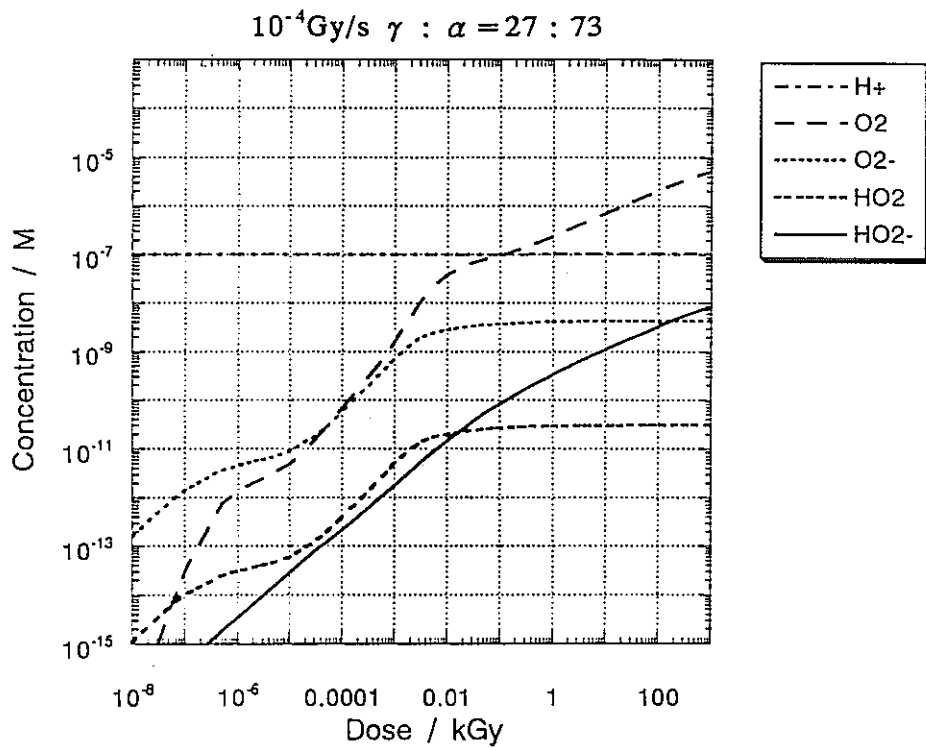
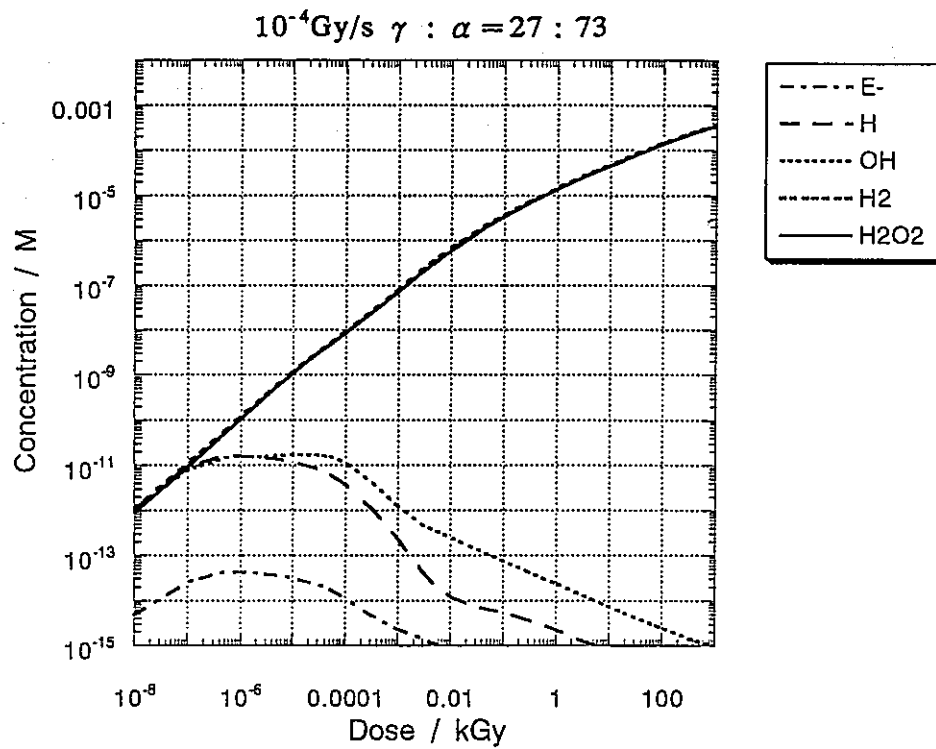


図 6-14 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 27 : 73$)

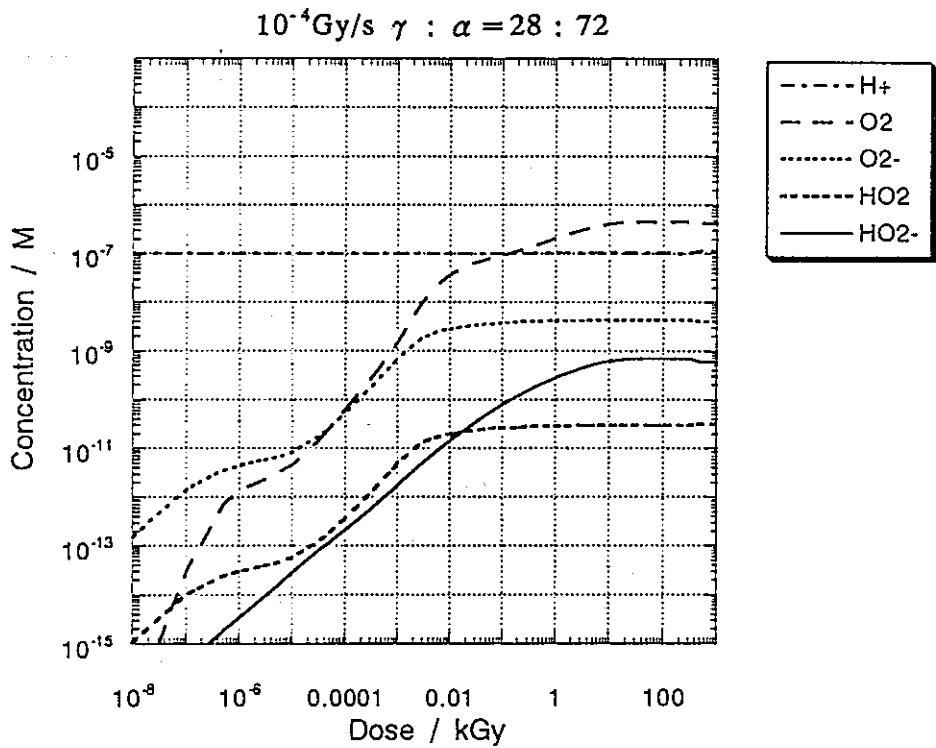
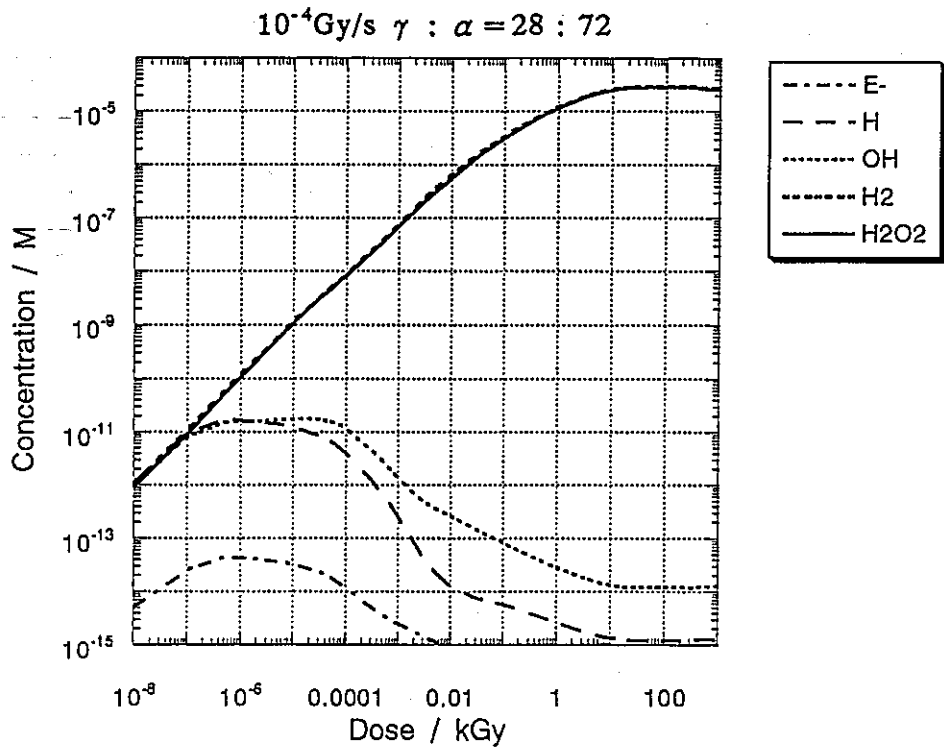


図 6-15 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 28 : 72$)

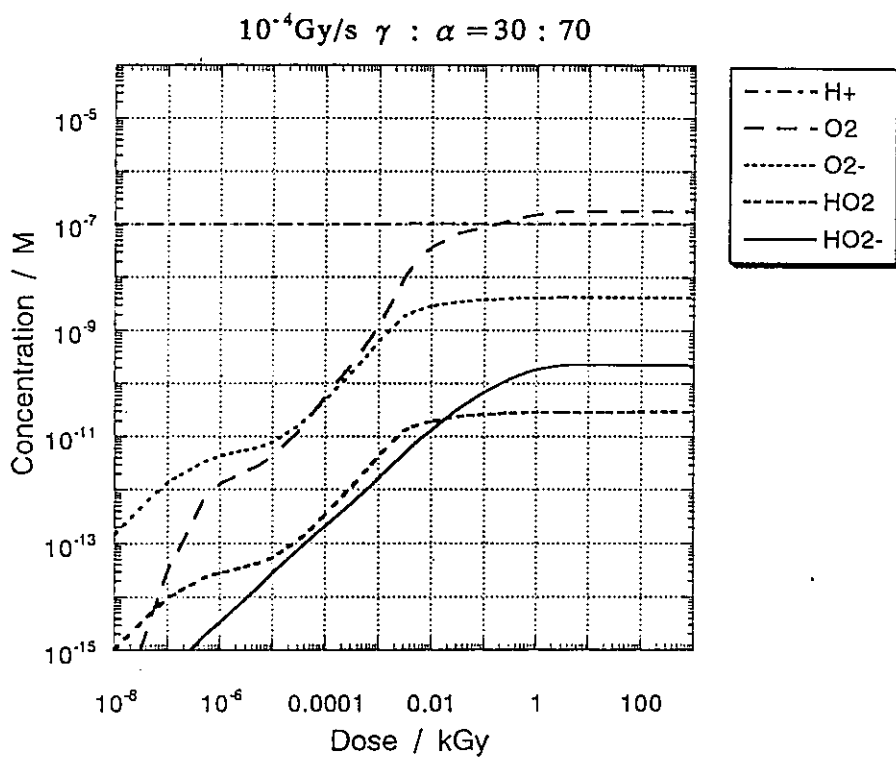
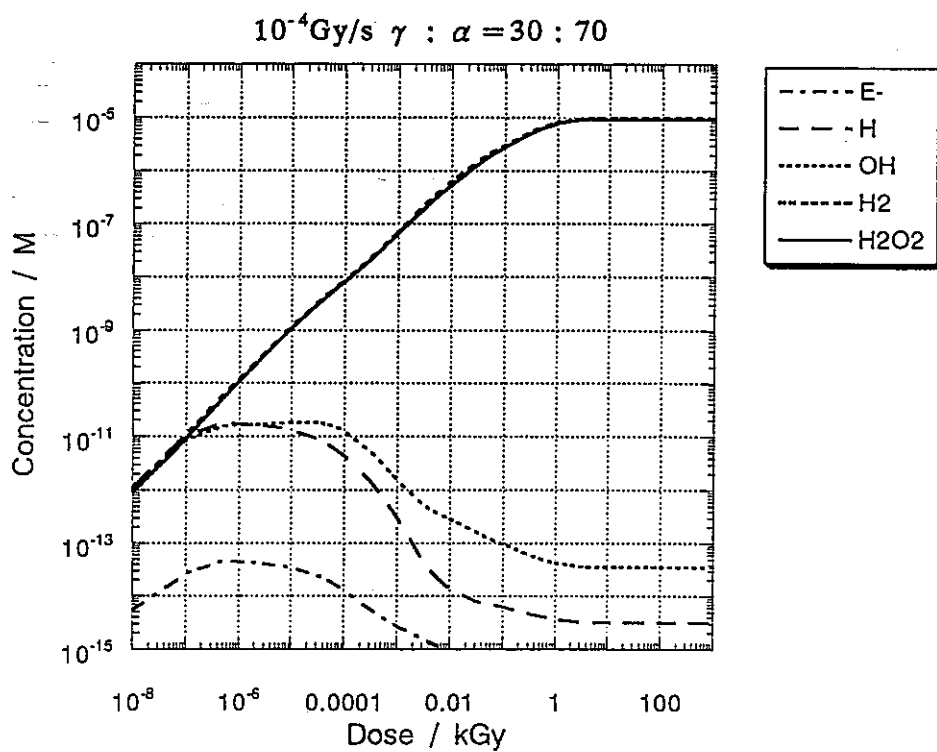


図 6-16 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 30 : 70$)

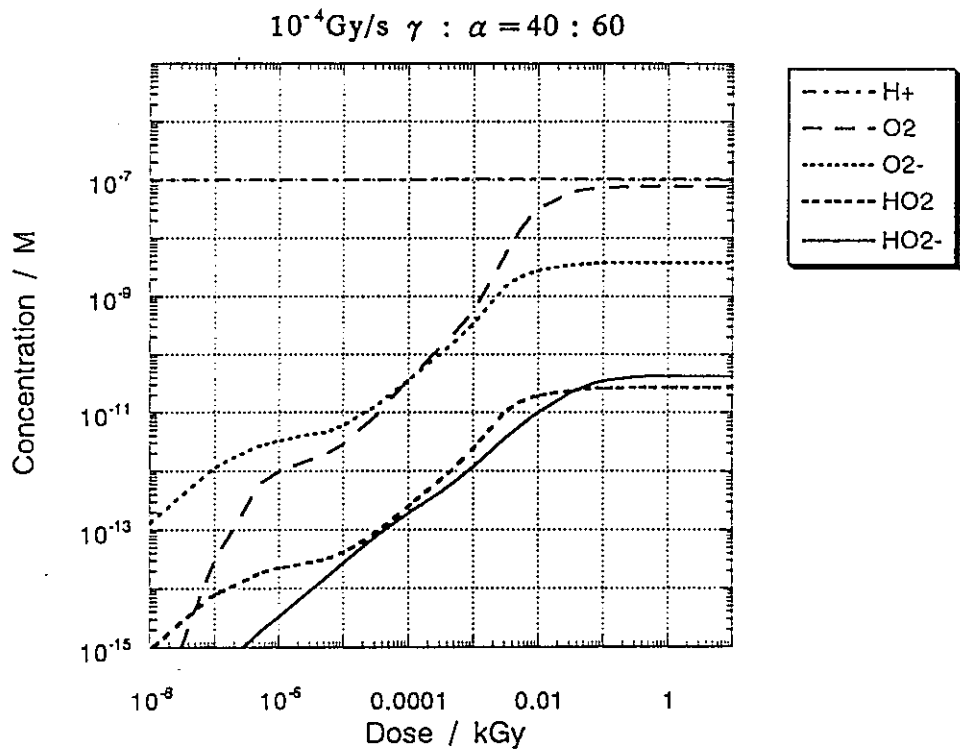
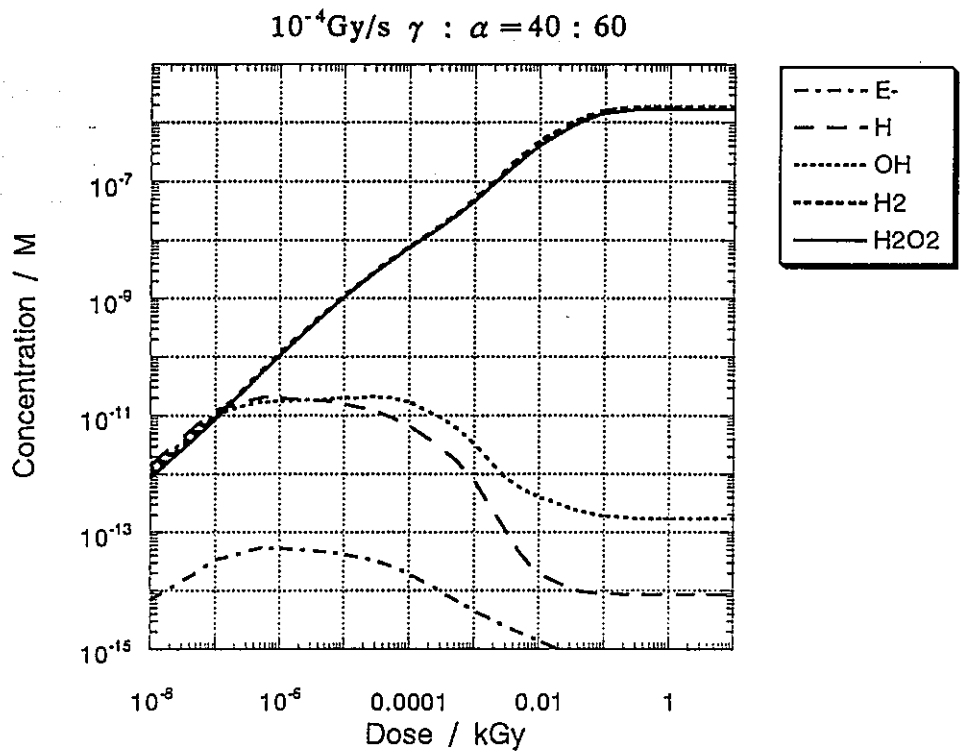


図 6-17 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 40 : 60$)

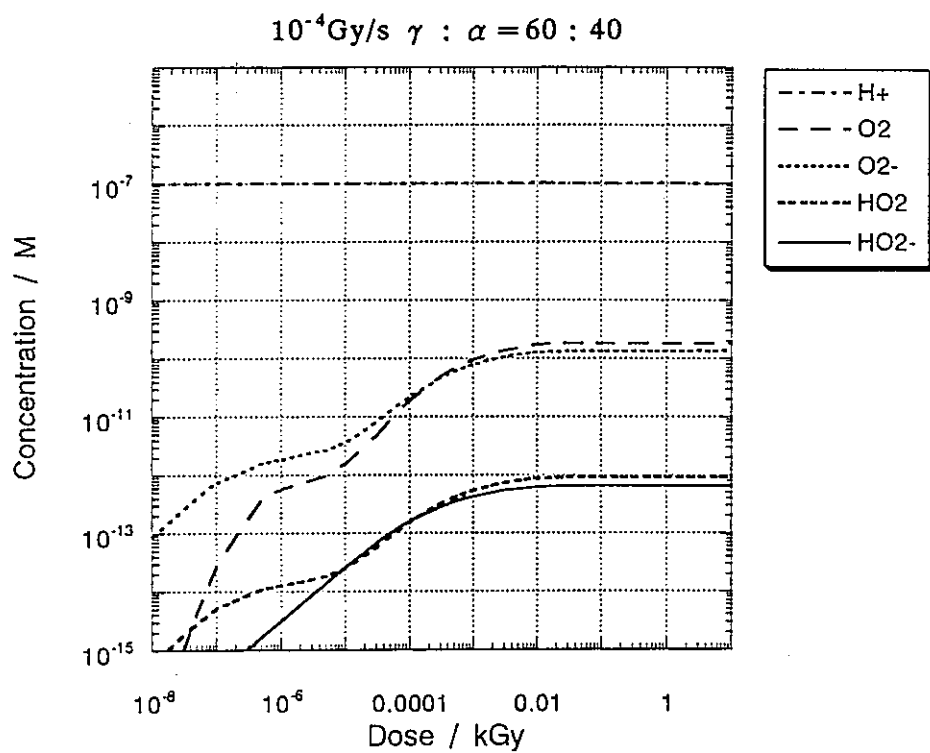
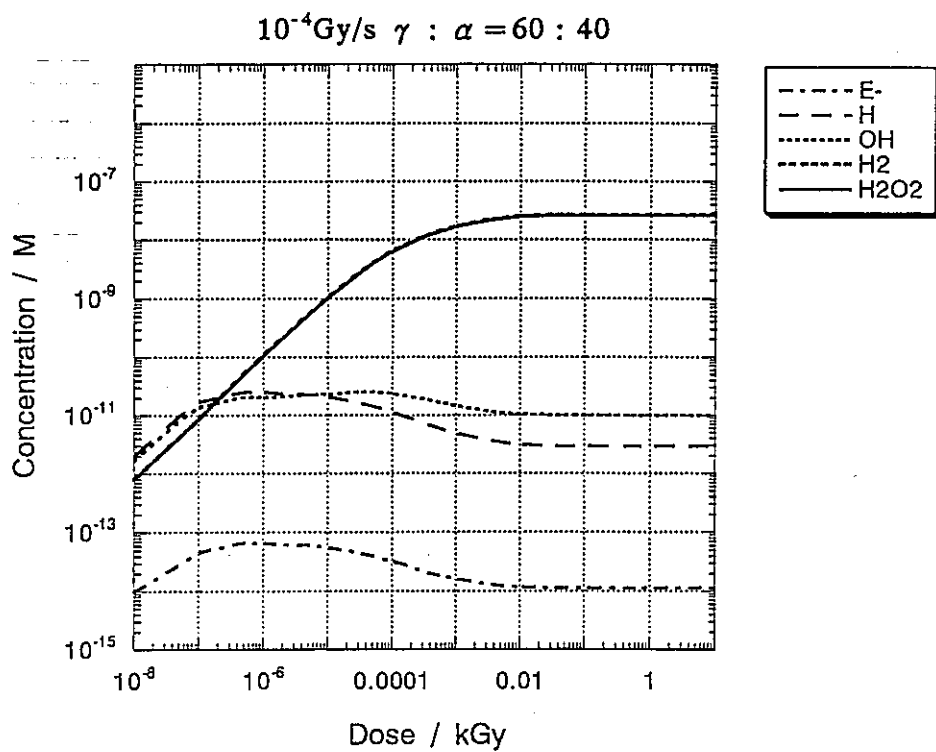


図 6-18 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 60 : 40$)

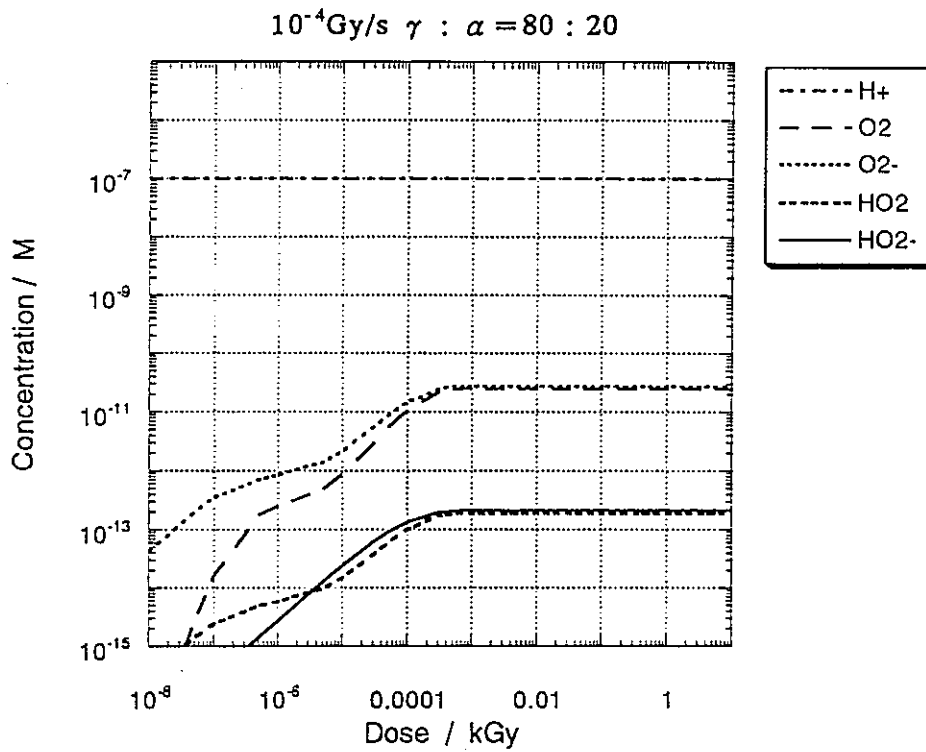
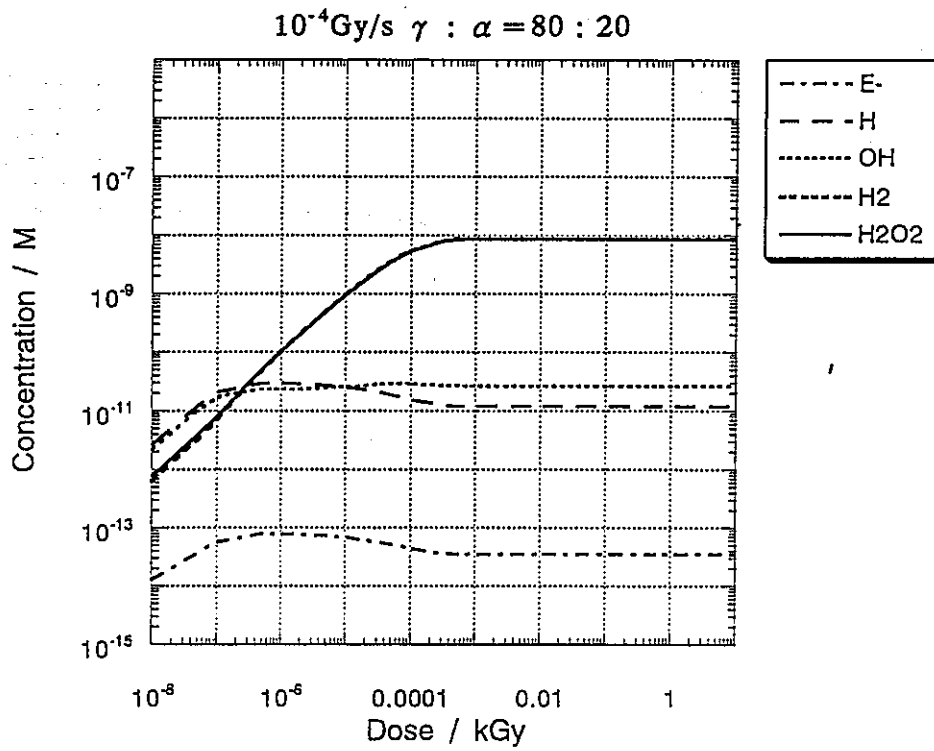


図 6-19 γ 線と α 線の混合照射効果 ($\gamma : \alpha = 20 : 80$)

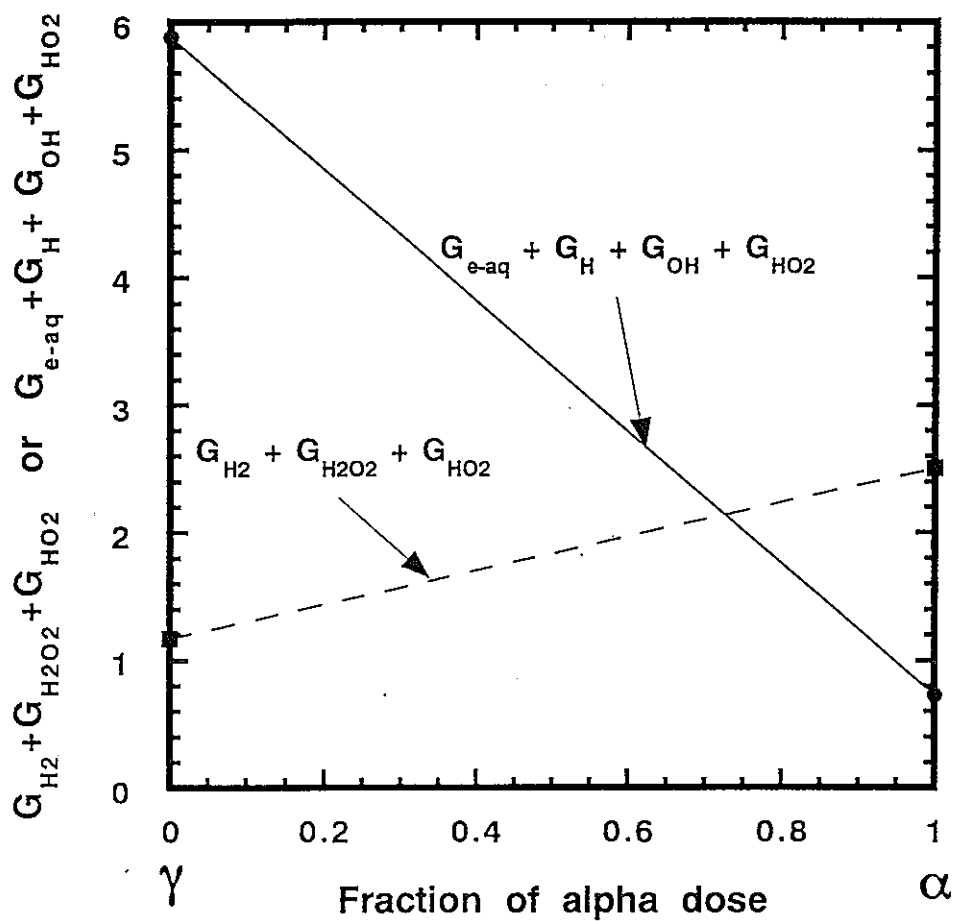


図 6-20 γ 線と α 線の混合割合とラジカル生成物と分子生成物収量の依存性

第7章 レーザーフォトリシス法による $\text{ClO}_3\cdot$ の生成とその酸化還元ポテンシャルの決定

7.1 はじめに

$\text{ClO}_3\cdot$ は気相中での $\text{ClO}_2\cdot$ と O_3 の反応や $\text{ClO}_2\cdot$ の光分解での中間体として考えられており、大気中での反応の潜在的な重要性といった観点から、その吸収スペクトル、分子構造、反応性といった特徴が光化学的に検討されてきている。最近になって NaClO_3 濃厚水溶液のパルスラジオリシス法によって、水溶液中で $\text{ClO}_3\cdot$ の吸収スペクトルが初めて報告された [1]。そこでは $\text{ClO}_3\cdot$ の酸化還元ポテンシャルを 1.66 - 2.41 V vs. NHE と評価し、推定値の 2.1V [2] と矛盾していないことも指摘されている。

さて、大気化学において、雲中での OH ラジカルを含む、 $\text{HO}_2\cdot \leftrightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{Cl}\cdot \leftrightarrow \text{Cl}_2\cdot$, $\text{CO}_3^{\cdot-} \leftrightarrow \text{HCO}_3\cdot$ といったラジカルが SO_2 の硫酸への酸化、いわゆる酸性雨の生成に重要な役割を示すことが報告されている [3]。これらのラジカルは高レベル廃棄物の地層処分においても重要と言われている [4]。本章ではレーザーフォトリシス法によって、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ あるいは $\text{NO}_3\cdot$ ラジカルを生成させ、 ClO_3^- イオンとの電子移動により、 $\text{ClO}_3\cdot$ ラジカルの生成と、その還元ポテンシャル $E^0 (\text{ClO}_3\cdot / \text{ClO}_3^-)$ を決定した実験について述べる。

7.2 実験法

レーザーフォトリシス用のレーザーはラムダフィジク社の LEXTRA 100 で、20ns, 50mJ/pulse の 351 nm (XeF) 光を発生する。分光測定用光源は 150 W の Xe ランプを用いた、レーザー光と分析光は直交する配置となっており、セルの光路長は 18 mm である。試料を透過した光は分光器 (MC-10N) で分光され PIN フォトダイオード (浜松フォトニクス S1722-02) で測定した。信号はアンプで 100 倍に増巾された後、150 MHz の帯域のオシロスコープ (テクトロニクス、TDS 420) でデジタルに変換されコンピュータに転送される。使用した試料は特級のものを用い、Millipore 処理による超純水を使用した。溶存酸素は特に大きな問題とならないので、空気飽和の試料で室温 (約 20 °C) での測定を行った。システムの詳細は前年度報告書に述べてある。

シュミレーションは計算機コード "FACSIMILE" を用いた。

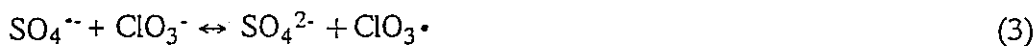
7.3 結果と議論

7.3.1 SO₄^{•-} ラジカルと ClO₃⁻ イオンとの反応

図7-1(a)に0.2M (NH₄)₂S₂O₈ 水溶液のレーザー光分解により生成する SO₄^{•-} ラジカル (反応1) の吸収スペクトルの時間変化を示した。2μs での 350-370 nm にかけての吸光度が負になっているのはレーザー光の迷光によるものである。SO₄^{•-} の吸収ピークは 450 nm にある。このピークを用いて減衰挙動を評価できる。減衰は SO₄^{•-} 同士の再結合によるもので、S₂O₈²⁻ が再生することが知られている (反応2)。本実験で得た値は ε_{450nm} = 1600 M⁻¹cm⁻¹ を用いると、0.6 M のイオン濃度下で 2k(2) = 1.1 × 10⁹ M⁻¹s⁻¹ となり、ゼロイオン強度に外挿すると 5.3 × 10⁸ M⁻¹s⁻¹ で、報告値の 5.4 × 10⁸ M⁻¹s⁻¹ によく一致する [5]。



図 7-1 (b) は、この水溶液に 0.05M の NaClO₃ を加えたときの過度吸収の変化を示したものである。レーザー照射後 2μs では図 7-1 (a) の SO₄^{•-} と同じ吸収であるが、10, 30, さらに 90 μs では 330 nm に吸収ピークがシフトするのを観測できる。ClO₃⁻ の光分解では 214 と 219nm の光で O[•] と ClO₂[•] が生成することが分かっているが 351 nm のレーザー光では過度吸収は見られず、光分解はしない。パルスラジオリシスによって ClO₃⁻ 高濃度溶液の直接分解では 330 nm に吸収を持つ ClO₃[•] ラジカルが観測されている [1]。図 7-2 に 450 nm での SO₄^{•-} ラジカルの吸収の時間変化を示すが、その減衰は NaClO₃ の添加量の増大に対応していることから、この 330 nm の吸収ピークは SO₄^{•-} ラジカルが ClO₃⁻ イオンと反応して生成した ClO₃[•] ラジカルと同定できる。(反応(3))



ClO₃[•] ラジカルの再結合反応は Cl₂O₆ なる二量体を形成すると報告され、これまで多くの場合、反応(4)は平衡となると思われていたが、逆反応は存在しない、との最近の Jensen たちの報告もある。450 nm の吸収、ε_{450nm}(ClO₃[•]) と反応(4)の測定定数 2k を用いて、2k(4) / ε_{450nm}(ClO₃[•]) = 1.5 × 10⁶ cm⁻¹s⁻¹ と評価した。



反応(2), (3) と(4)を対象に、k_f(3), k(4) と ε_{450nm}(ClO₃[•]) をパラメーターとして ClO₃⁻ 濃度を 0.01 から 0.05M に変化した 5 つの全ての実験を説明できるように数値を決定した

(図 7-2 では ClO_3^- 濃度を変化させたときの結果を 3 通りのみ示す)。得られたものは、

$$k_f(3) = (8.0 \pm 1.0) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (I = 0.6\text{M})$$

$$k(4) = (4.5 \pm 0.8) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\varepsilon_{450\text{nm}}(\text{ClO}_3\cdot) = (600 \pm 100) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

となり、図中に実線で示すように実験結果をよく再現している。

イオン強度 $I = 0$ での $k_f(3)$ は $(4.0 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で、 $\varepsilon_{330\text{nm}}(\text{ClO}_3\cdot) = (1500 \pm 250) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ となる。この値は前の報告 $\varepsilon_{330\text{nm}} = 4700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [1] よりも小さな値となったが、その理由は不明である。

これらの実験結果は SO_4^{2-} を加えた場合にも確認でき、反応 (3) の逆反応が観測でき、これから $k_r(3) = (5 \pm 5) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ が推定された。しかし、反応 (3) の平衡への到達を観測することは困難であった。多分、再結合反応 (2) が支配的になるためであろう。

7.3.2 $\text{NO}_3\cdot$ ラジカルと $\text{ClO}_3\cdot$ イオンとの反応

液相で硝酸ラジカル、 $\text{NO}_3\cdot$ が最初に観測されたのは $\text{Ce(IV)}(\text{NO}_3)_4$ のフラッシュフォトリススであった [6, 7]。ラジカルは硝酸セリウムの準安定状態を経由して $>10^7 \text{ s}^{-1}$ で生成すると考えられている。本実験では 1M HNO_3 中で 1 mM の $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ で $\text{NO}_3\cdot$ の 635 nm のピークを観測した。 $\text{NO}_3\cdot$ ラジカルは一次反応で $1.8 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ の時定数をもって減衰し、これは光分解のレーザー強度に依存しない。同じ報告は Wine [8] によっても行われ、減衰について非常に深い議論がなされている。ここで最初に考察したのは、 $\text{NO}_3\cdot$ と光分解で生成した Ce^{3+} (反応 (6)) との反応である。反応する Ce^{3+} 量は $\text{NO}_3\cdot$ 収量と同じと仮定できるから、反応 (6) を $k(6) = 4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ とすれば、反応 (6) の速度は 4 s^{-1} となる。第 2、第 3 の考察として $\text{NO}_3\cdot$ ラジカルと $\text{HSO}_4\cdot$ (反応 7) あるいは SO_4^{2-} (反応 8) とが $k_f(7) = 5.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_r(7) = 2.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で反応する可能性も考えた。 $\text{pK}(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1.92$, $\text{pK}(\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-) = -1.30$ を用いて、逆反応を入れずとも反応速度は反応 (7) で 11 s^{-1} 、反応 (8) で 2.4 s^{-1} と算出できる。いずれも観測値よりずっと小さくなり、実験結果は説明できないので、他の反応を考える必要がある。多分、溶液中に反応する不純物との反応 (反応 (9)) であろう。Wine らは Ce^{3+} が不純物で、たとえ新たな $\text{Ce}^{4+} / \text{HNO}_3$ 試料を作製しても Ce^{3+} の濃度は周囲からの光の照射により増加するのではと推察している。

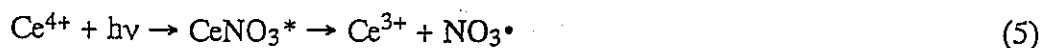


図 7-3 は 1 M HNO₃ 中の 1 mM Ce(SO₄)₂ 水溶液中で生成した NO₃[•] の吸収の時間変化であり、NaClO₃ の共存により NO₃[•] の減衰が加速されることが判る。SO₄^{•-} との反応と異なり、NO₃[•] はミリ秒の時間領域でも消えず残っていることである。これは、ClO₃⁻ が NO₃[•] ラジカルと反応し、ClO₃[•] が生成するが、これが再結合で減衰する前に反応 (10) のような平衡を形成することを示唆している。



この反応 (10) の順、逆反応の速度定数を導出するために 2 つの方法を採用した。1 つは、NO₃[•] と ClO₃[•] ラジカルの減衰反応を無視し、反応 (10) が平衡に達し、両ラジカルの収量が一定と仮定する。この場合、平衡値への漸近は 1 次反応で記述でき、その時の速度定数は式 (11) で表わされる。

$$k_{\text{obs}} = k_f(10) [\text{ClO}_3^-] + k_r(10) [\text{NO}_3^-] \quad (11)$$

ここで、k_f(10) と k_r(10) は式 10 の順、逆反応速度定数を表わす。従って、

$$k_{\text{obs}} / [\text{ClO}_3^-] = k_f(10) + k_r(10) [\text{NO}_3^-] / [\text{ClO}_3^-] \quad (12)$$

図 7-4 は k_{obs} / [ClO₃⁻] と [NO₃⁻] / [ClO₃⁻] を示したもので、順、逆反応速度定数は、式 (12) に従って実験結果をプロットした切片と傾きから、k_f(10) = (9.0 ± 1.2) × 10³ M⁻¹s⁻¹, k_r(10) = (8.3 ± 1.0) × 10² M⁻¹s⁻¹ を評価した。

第 2 の方法は反応 (10) の FACSIMILE シュミレーションを用いて実験結果を全てうまく再現するよう行った結果、k_f(10) = (1.3 ± 0.3) × 10⁴ M⁻¹s⁻¹, k_r(10) = (1.0 ± 0.3) × 10³ M⁻¹s⁻¹ が得られた。この系においても ClO₃[•] の吸収の測定を試みたが、330 nm の分析光は溶液自身によりほとんど吸収されるため (ε_{351nm}(Ce⁴⁺) = 4000 M⁻¹cm⁻¹, ε_{300nm}(HNO₃) = 6.9 M⁻¹cm⁻¹)、観測は出来なかった。

7.3.3 ClO₃・ラジカルの還元ポテンシャル評価

ClO₃・ラジカルの酸化還元ポテンシャル、E⁰(ClO₃・/ClO₃⁻)はSO₄²⁻やNO₃⁻のE⁰(Ox⁰/Ox⁻)と平衡定数がわかっているならば、

$$E^0(\text{ClO}_3\cdot/\text{ClO}_3^-)/V = E^0(\text{Ox}^0/\text{Ox}^-)/V - 0.05911 \log K \quad (13)$$

の関係を用いて算出できる。E⁰(SO₄²⁻/SO₄²⁻)は2.43V/NHE [2]であるが、E⁰(NO₃・/NO₃⁻)は色々な値が報告されている [2, 9-11] が、このうちE⁰(NO₃・/NO₃⁻) = 2.45 = 0.05V/NHE [9] が最も信頼がおけると考えられる。

平衡定数Kは順、逆反応速度定数の比で計算できる。

$$K = k_f/k_r \quad (14)$$

反応(3)ではK(3) = 8 ± 7でE⁰(ClO₃・/ClO₃⁻)は2.38 ± 0.02 Vと計算できる。

反応(10)の順、逆反応からK(10) = 11 ± 3と求まり、E⁰(NO₃・/NO₃⁻) = 2.45Vから、E⁰(ClO₃・/ClO₃⁻) = 2.38 ± 0.007Vが算出でき、誤差を考慮すればE⁰(ClO₃・/ClO₃⁻) = 2.39 ± 0.05Vが最も妥当な値であろう。

平衡定数は、反応(10)から、各々の濃度がわかっているならば

$$K(10) = \{[\text{ClO}_3\cdot]_{\text{eq}}[\text{NO}_3^-]\} / \{[\text{NO}_3\cdot]_{\text{eq}}[\text{ClO}_3^-]\} \quad (15)$$

と記述できる。ここで添字のeqは平衡状態を示す。

生成時の収量と、平衡後の収量は途中のロスを見ればNO₃・の量を用いて

$$K(10) = \{(A_{\text{NO}_3\cdot} - A_{\text{obs}})[\text{NO}_3^-]\} / \{(A_{\text{obs}} - A_{\text{ClO}_3\cdot})[\text{ClO}_3^-]\} \quad (16)$$

ここでA_{obs}はNO₃・とClO₃・ラジカルの各々の吸収バンドでの吸光度で、A_{NO₃・}はClO₃・がないときのNO₃・の吸光度である。ClO₃・は675nmで吸収をもたないので、

$$(A_{\text{NO}_3\cdot} - A_{\text{obs}}) / A_{\text{obs}} = K(10) [\text{ClO}_3^-] / [\text{NO}_3^-] \quad (17)$$

と変形でき、これをもとに実験結果を(A_{NO₃・} - A_{obs}) / A_{obs}と[ClO₃⁻] / [NO₃⁻]のプロットしたものを図7-5に示す。K(10) = 42.6となり、これからE⁰(ClO₃・/ClO₃⁻) = 2.35 ± 0.05Vが算出できる。この値のほうが、反応定数からの算出よりも直接的で信頼性が高いと思われる。ClO₃・ラジカルはSCN⁻を酸化するがCl⁻を酸化できないことから、その還元ポテンシャルは1.66 - 2.41Vとも矛盾しない。

7.4 まとめ

大気化学、あるいは、地下水化学に重要と考えられるClO₃・ラジカルをレーザーフォト

リシス法により、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ あるいは $\text{NO}_3^{\cdot-}$ ラジカルを生成させ、これらを ClO_3^- イオンと反応させることにより生成した。その反応性から、 $\text{ClO}_3^{\cdot-}$ ラジカルの還元ポテンシャルを $E^0(\text{ClO}_3^{\cdot-}/\text{ClO}_3^-) = 2.35 \pm 0.05\text{V}$ と決定した。

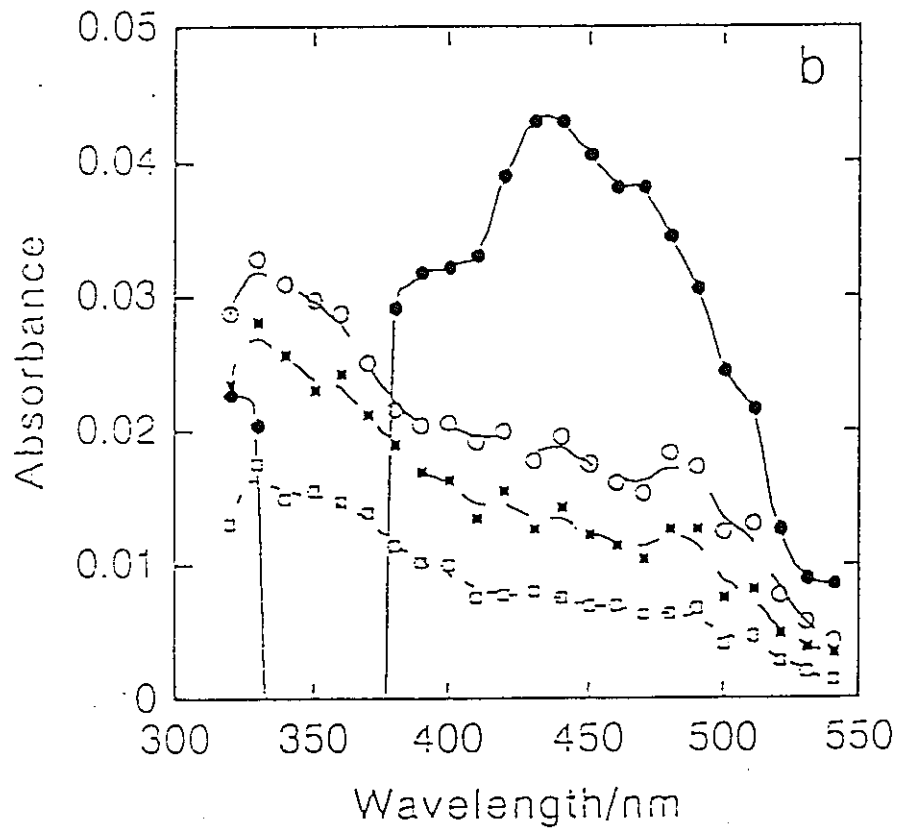
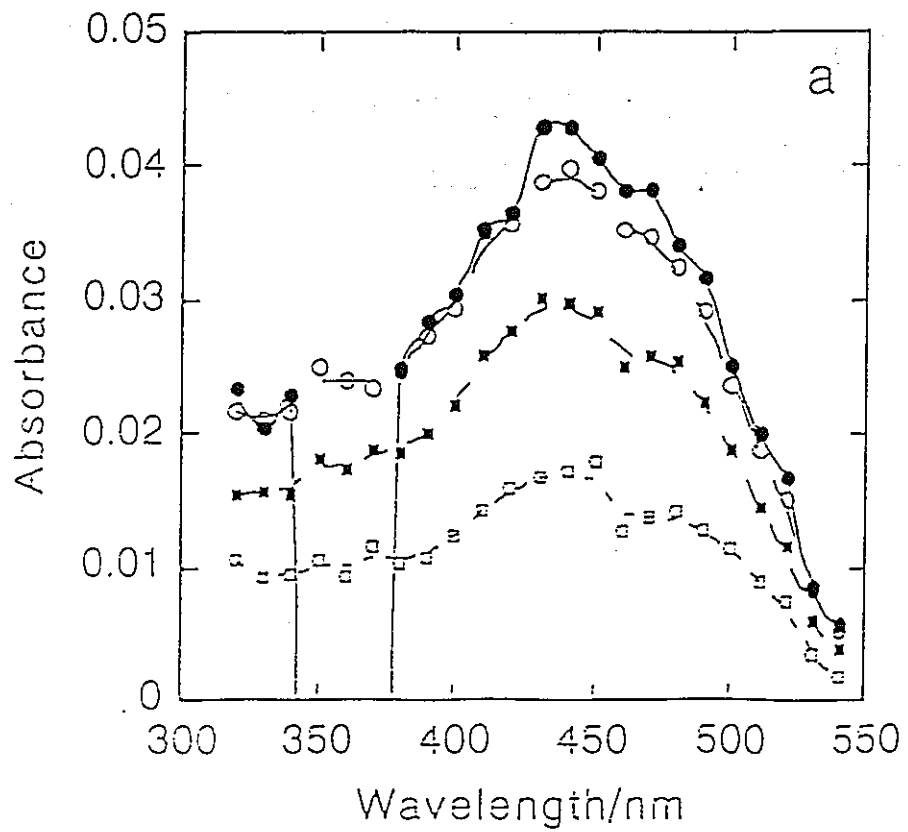


図 7-1 a) 0.2M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液の光分解で観測される $\text{SO}_4\cdot^-$ ラジカルの吸収スペクトルの時間変化
 b) a) 試料に 0.05M NaClO_3 を溶解させた時の過渡吸収スペクトル (レーザー照射後 ● : 2, ○ : 10, ■ : 30, □ : 90 μs 後)

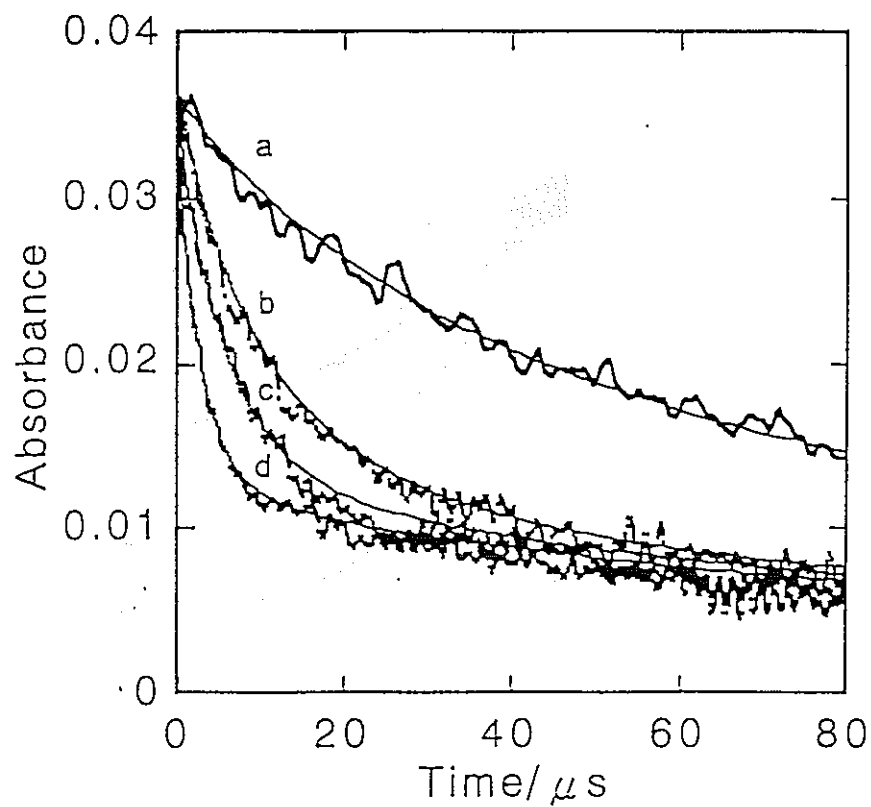


図 7-2 0.2M $(NH_4)_2S_2O_4$ 水溶液に (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.04 M の $NaClO_3$ を溶解した試料の光分解による 450nm での時間変化、フィットの曲線は FACSIMILE の計算値

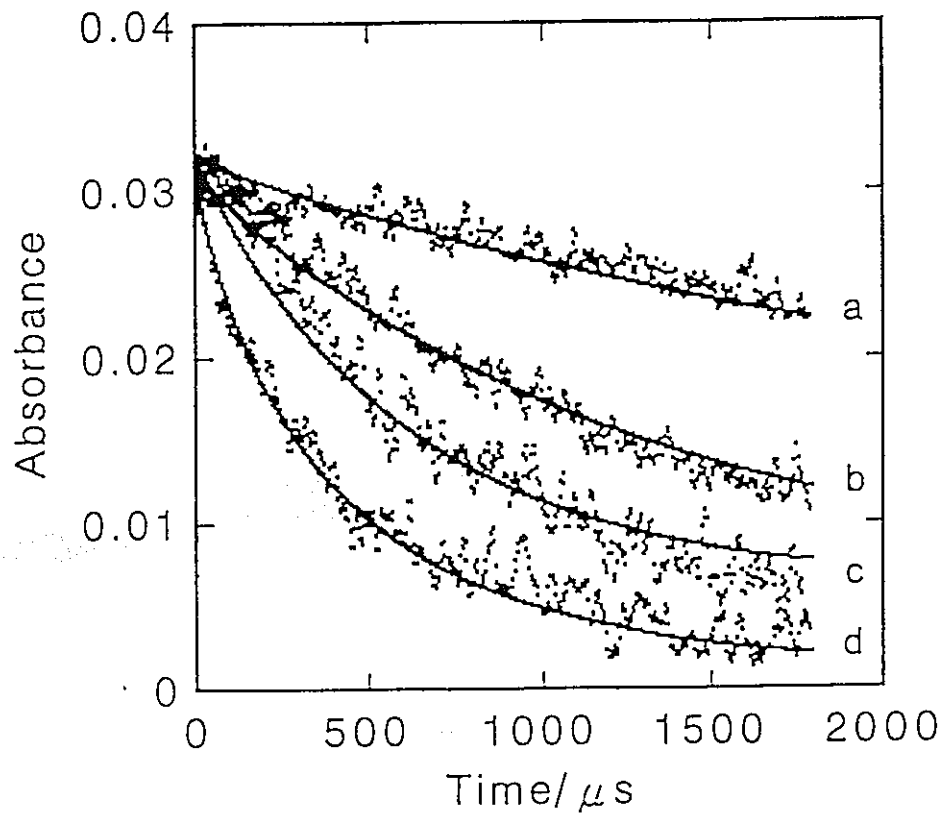


図 7-3 1mM $Ce(SO_4)_2$ を含む 1 M HNO_3 水溶液に (a) 0, (b) 0.02, (c) 0.1, (d) 0.2M の $NaClO_3$ を溶解した試料の光分解による 635nm の吸収の時間変化。フィッティング曲線は FACSIMILE の計算

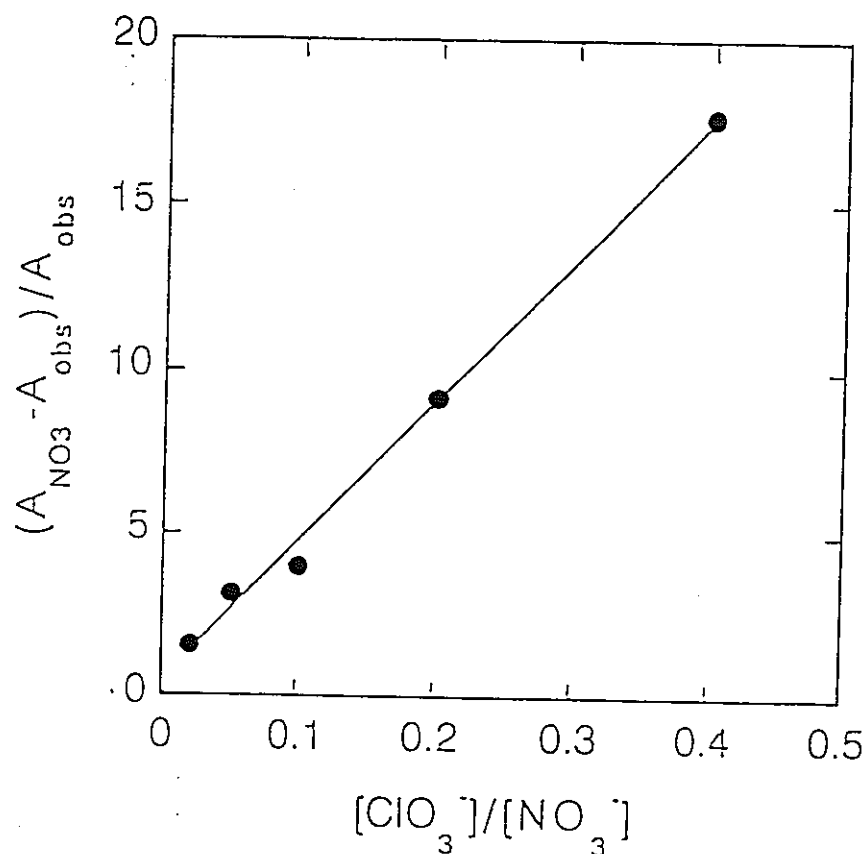
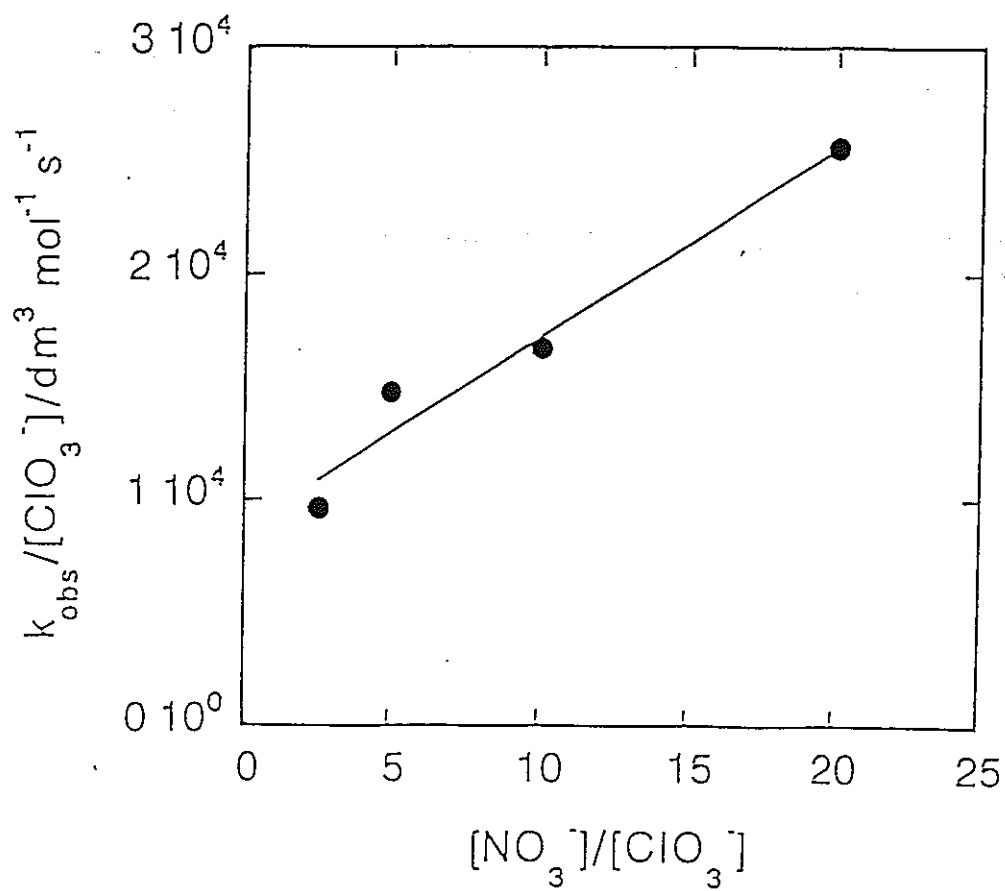


図 7-4 a) $k_{\text{obs}} / [\text{ClO}_3^-]$ vs. $[\text{NO}_3^-] / [\text{ClO}_3^-]$ のプロット。1mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ を含む 1M HNO_3 水溶液に NaClO_3 が 0.05, 0.1, 0.2, 0.4M 溶解。
 b) $(A_{\text{NO}_3} - A_{\text{obs}}) / A_{\text{obs}}$ vs. $[\text{ClO}_3^-] / [\text{NO}_3^-]$ のプロット。
 1mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ を含む 1M HNO_3 水溶液に NaClO_3 が 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4M 溶解。

第8章 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た 塩素オキシ酸と短寿命ラジカル間の反応速度定数の決定

8.1 はじめに

大気中で生じる化学反応において、フリーラジカルは重要な反応中間体として係わっている。1970年代初頭より、人類の放出したフロンガス、即ち、クロロフルオロカーボンやハロゲン含有物が成層圏中のオゾンに大きな影響を与えることが判ってきた。ハロゲンのモノオキシド $XO\cdot$ ($ClO\cdot$, $BrO\cdot$, $IO\cdot$, それに多分 $FO\cdot$ も) は、そこで生ずる反応において中心的役割を果たす。さらに、 $XO\cdot$ や関連ラジカルが対流圏での反応に関係することも判ってきた。最近、この分野でのハロゲンオキシドの化学について、Wayne ら [1] によって総説が書かれている。さらに、Graedel と Wesler の総説 [2] 以来、雲や霧中での $\cdot OH$, $SO_4\cdot$, $NO_3\cdot$, $Cl_2\cdot(Cl\cdot)$, $CO_3\cdot$ を含む反応のモデル計算により、これらラジカルが SO_2 の硫酸への酸化に重大な寄与を果たすことが示されてきた。この結果、大気中の水溶液相での反応が、気相中の安定酸化物、 H_2O_2 や O_3 とともにラジカル $\cdot OH$, $HO_2\cdot$ や $NO_x\cdot$ の収支に大きな影響を与えることが認識されるに至った。

一方、これらの無機ラジカルは放射線廃棄物の地層処分に関連して地下水の放射線分解反応でも重要であることが示唆されている [3]。塩素イオンは地下水中の主要溶解物で、特に海水型では高濃度である。本研究において、 Cl^- 水溶液の放射線照射により ClO_3^- が最終生成物として検出されたことから、 Cl^- が ClO_3^- に酸化される過程において ClO_x^- や $ClO_x\cdot$ が反応に関与していることが明確になり、水溶液中の放射線分解で生じる $\cdot OH$, e_{aq}^- や H とさらには無機ラジカルとこれら塩素オキシ酸との反応や生成物の検討は、高レベル放射性廃棄物の地層処分において考慮すべき地下水での酸化還元反応を理解する上で重要となる。

パルスラジオリシスは、これと相補的にあるレーザーフォトリシス法とともにラジカル反応の動力学解析に利用できる。これまでに、 e_{aq}^- , OH と ClO^- , $ClO\cdot$, $ClO_2\cdot$ との反応、 $\cdot OH$ と $ClO_2\cdot$ の反応については報告がある。 Cl^- と $\cdot OH$, $SO_4\cdot$, $NO_3\cdot$ との反応については詳細な検討が行われているものの、 $SO_4\cdot$, $NO_3\cdot$, $Cl_2\cdot$ との反応については知られていない。前章での報告で、 $SO_4\cdot$ と $NO_3\cdot$ ラジカルが ClO_3^- イオンと反応して $ClO_3\cdot$ ラジカルを生成することを述べた。本章では、 e_{aq}^- , $\cdot OH$, $SO_4\cdot$, $NO_3\cdot$ と $Cl_2\cdot(Cl\cdot)$ と塩素イオン、塩素オキシ酸との水溶液中での反応とパルスラジオリシス、レーザーフォトリシス法を用いて系統的に調べた。ラジカル生成には濃厚水溶液中での放射線の直接効果をも含む種々の手法

を採用した。

8.2 実験

8.2.1 パルスラジオリシス法とレーザーフォトリシス法

パルスラジオリシスは東京大学工学部附属原子力工学研究施設の電子線型加速器からの 28MeV, 10ns の電子線パルスを用いた。パルスあたりの吸収線量は 10krad 程度で、 N_2O 飽和 10mM KSCN 水溶液を用いて、475nm での値、 $G \varepsilon [(SCN)_2^{\cdot-}] = 51,000 M^{-1}cm^{-1}(100eV)^{-1}$ で評価した。レーザーフォトリシス実験では、ラムダフィジク社製の LEXTRA 100 レーザーで、351 nm (XeF) あるいは 248 nm (KrF) の光パルス、強度、各々、50 mJ, 300 mJ の 20ns パルスを用いた。いずれの手法の詳細も既に報告済みである [4]。

8.2.2 試料

ClO_2^{\cdot} 水溶液は次の手法で調整した。20 - 50mM の亜塩素酸 (ClO_2) を 0.1M のペルオキシニ硫酸 ($S_2O_8^{2-}$) と 60°C で 4 時間反応させて、 ClO_2^{\cdot} を生成し、Ar 気流で氷冷した蒸留水中でバブリングして洗浄し、褐色ビンに捕集する。反応は遮光してフード中で行った。 ClO_2^{\cdot} 水溶液は暗中、冷蔵庫で保存する。 ClO_2^{\cdot} と $\cdot OH$ あるいは e_{aq}^- との反応を測定する場合、1cm の光路長のセルにストック溶液から、 N_2O あるいは Ar ガスでバブリングして移送し、照射前に分光器を用いて濃度を決定する。測定波長、モル吸光係数は 358nm, $\varepsilon = 1250 M^{-1}cm^{-1}$ を用いている。

次亜塩素酸ナトリウムの調整は Taylor と Bostock の方法 [5] によった。35g のホウ酸と 12g の亜塩素酸ナトリウムを 600ml の水に溶解蒸留し、最初の留分 100ml を 1g NaOH を 200ml に溶解した水溶液に導入し、pH ~ 12 で ClO^- 濃度 40mM の溶液を得た。濃度決定には次の 3 種の方法によった。第 1 は、KI と ClO^- との反応を $C_6H_4COO^-(H^+)$ 緩衝液中で行い、生成 I_3^- を 351nm, $\varepsilon = 26,400 M^{-1}cm^{-1}$, pH 5 で測定した。第 2 は、 I_3^- の滴定を $S_2O_3^{2-}$ で行った。第 3 は、 ClO^- の吸収測定により 292 nm で $\varepsilon = 360 M^{-1}cm^{-1}$ を用いて行った。

他の薬品は全て高純度のものを用い、Millipore によって精製した超純水を用いて調整し、測定は 20°C で行っている。

8.2.3 動力学的解析

対象とするラジカルだけが存在し、ラジカル濃度に比して十分に高い反応溶質濃度とな

り、ラジカルの減衰挙動が擬一次反応で表現できる条件を選ぶようにした。反応速度の絶対値はラジカルの減衰、あるいはその生成物の生成を観測することによって行った。このラジカル、あるいは生成物の直接測定ができない場合は競合法を用いている。反応が複雑になったりスペクトルの重なりがあるような場合は計算コードFACSIMILEを利用したシュミレーションで行った。

反応物が両者とも電荷をもつ場合には Brønsted - Bjerrum 式でイオン強度の補正を行った。

$$\log(k/k_0) = 1.02 Z_a Z_b I^{1/2} (1 + I^{1/2})^{-1}$$

ここで、 k と k_0 は各々イオン強度 I とゼロでの反応速度定数の値、 Z_a と Z_b は反応物の荷電数を示す。強イオン強度下では、この公式での評価は単なる推定値となる。

8.3 実験結果と考察

8.3.1 e_{aq}^- との反応

e_{aq}^- と塩素オキシ酸との反応では照射前に試料を Ar でバブリングする。HClO は $pK_a = 7.52$ であるので [6]、 $pK 5$ にして、次亜塩素酸イオンの 99% が HClO の分子形になるようにしておく。他の塩素オキシ酸の反応では H^+ との反応を回避するために NaOH で $pH 10$ としておき、 e_{aq}^- の吸収波長 575, 600 あるいは、700 nm の減衰で反応速度定数を決定した。図 8-1 は $ClO_2 \cdot$ と e_{aq}^- の反応を 575 nm で観測した結果で、 $ClO_2 \cdot$ の濃度を変えたものである。挿入図は減衰速度を $ClO_2 \cdot$ 濃度とプロットしたものである。表 8-1 にまとめたように、 e_{aq}^- は -2.9V という酸化還元ポテンシャルをもつことから、より正のポテンシャルをもつ多くの化学種と急速に反応することが期待される。表 8-2 に今回決定した e_{aq}^- と塩素オキシ酸との反応速度定数を報告値とともにまとめる。 e_{aq}^- と $ClO_2 \cdot$ との反応は報告されていないものの、 $ClO_2 \cdot$ の還元ポテンシャルは 0.935V と評価されていることから [7, 8]、 e_{aq}^- とは速い反応を示すと思われる。ここで $ClO_2 \cdot$ と e_{aq}^- の反応速度定数を $(2.1 \pm 0.1) \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ と決定した。

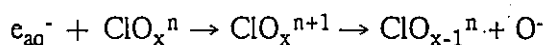
$ClO \cdot$ は e_{aq}^- と反応して Cl^- と O^- を形成する。1972 年に Buxton と Subhani はこの反応の速度定数として $5.3 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ を報告し [9]、後に $7.3 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ としている [10]。Buxton より先に、Anbar と Hart は $7.0 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ なる値を決定している [11]。今回の我々の結果は $I=0.05 mol.kg^{-1}$ で $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ 、 $I=0.001$ では $(8.3 \pm 0.4) \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$

1s^{-1} となり、これらの値の $I=0$ への外挿値は Boxton の 1987, Anbar と Hart の 1968 年の報告と矛盾しない。 e_{aq}^- と HClO との反応速度定数の報告はこれまでにはない。ここでは反応を pH 5 で測定した。 ClO^- と e_{aq}^- との反応で、 Cl^- と $\cdot\text{OH}$ が生成することから、この反応では Cl^- と O^- が生成物として生ずると考えられる。この反応の値は ClO^- と e_{aq}^- との反応よりも一桁小さい。

e_{aq}^- と ClO_2^- との反応は報告があり、生成物は ClO^- と O^- と考えられている [9, 12]。ここで得た値は $I=0$ で $(4.0 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で、 Erikson らの報告 [12] と対応するが、 Buxton と Suhani の値 [9] とは一桁小さい。我々の値や Erikson の評価の方が以前の報告より信頼性は高いと思われる。

e_{aq}^- と Cl^- , ClO_3^- と ClO_4^- の反応は遅く ($< 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) で、パルスラジオリシス法では観測できない。

一般に塩素オキソ酸と e_{aq}^- の反応では、電子付加体の分解に引き続く電子移動で表現される。



ここで n はイオンの荷電を示す。 $\text{ClO}_2\cdot$ と e_{aq}^- の反応では $\text{ClO}\cdot$ と O^- の生成が示唆され、 $\text{ClO}\cdot$ は再結合後、加水分解により ClO_2^- と ClO^- となると思われるが、 $\text{ClO}_2\cdot$ 水溶液の γ 線放射線分解等の実験で確認できよう。

8.3.2 $\cdot\text{OH}$ ラジカルとの反応

$\cdot\text{OH}$ ラジカルは 300 nm 以下に吸収をもつため、このラジカルとの反応では他の反応相手、あるいは、生成物の吸収を測定することになる。 $\cdot\text{OH}$ と $\text{ClO}_2\cdot$ との反応では $\text{ClO}_2\cdot$ の減衰の動力学を調べた。図8-2 は NO_2 で飽和した溶液中の 3.8×10^{-4} と $5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ の $\text{ClO}_2\cdot$ を 400nm で測定したときの退色挙動を示している。得られた反応速度定数は $(3.5 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で Klänning と Sehested [7] の決定した $4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と矛盾しない。

一方、 ClO_2^- と OH^- との反応で $\text{ClO}_2\cdot$ の生成が見られている。ここでは、 H_2O_2 の KrF レーザーフォトリシスにより $\cdot\text{OH}$ ラジカルを生成した。 H_2O_2 の光分解では $\cdot\text{OH}$ 生成が $\lambda > 295\text{nm}$ で $\phi \sim 1$ 、 250nm では 1.8 にもなることが報告されている [13]。 10mM H_2O_2 の光分解で $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ の $\cdot\text{OH}$ が生成できた。図3 は $\text{ClO}_2\cdot$ の生成を $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ClO_2^- 水溶液中で観測したもので生成した $\text{ClO}_2\cdot$ は非常に安定でシャッターの開いている、数ミリ

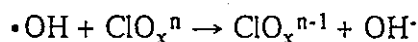
秒以上の間観測できた。ClO₂・の358 nmの生成で反応速度を $(7.9 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と決定した。この値は Erikson ら [12] や、Buxton と Subhani の値 [9] と大体一致する。

H₂O₂ は ClO[•] や HClO と反応するので、・OH と ClO[•] や HClO の反応にはパルスラジオリシス法を用いた。この反応では ClO[•] が生成し、300 nm 以下に弱い吸収しか持たないため、炭酸イオンを用いた競合法を使用した。5 mM NaHCO₃ と 5 mM Na₂CO₃ と各種濃度の NaClO を N₂O 飽和水溶液試料として用いる。H₂CO₃, HCO₃⁻ の pK 値は 6.4, 10.3 であるので、この溶液では pH は 10.26 となり CO₃²⁻, HCO₃⁻ は 48:52 で存在する。・OH は HCO₃⁻ と CO₃²⁻ の両者と反応して CO₃^{•-} となる。各々の反応は 8.5×10^6 , $3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であるのでオーバーオール反応速度は $1.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となる。図 8-4 は CO₃^{•-} ラジカルの生成を 600nm で観測したもので、反応速度として $(2.7 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ を決定したが、この値は Buxton と Subhani の値 [9] より小さい。

・OH と HClO の反応も競合法で決定した。pH 5 で HClO は安定に存在するが H₂CO₃ は不安定で CO₂ に変化するので、N₂O バブルでは不安定となる。この方法に代えて、・OH の反応相手を H₂SO₄ とした。・OH は HSO₄⁻ と $4.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で反応し [14]、SO₄^{•-} となり、450nm で観測できる。

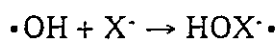
それに加え、H₂SO₄ の代わりに HNO₃ も競合反応に用いた。・OH と HNO₃ は $1.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で反応する [15]。3M HClO₄ と 0.015 M HNO₃ の溶液に HClO を種々の濃度で準備する。NO₃[•] の吸収から・OH と HClO の反応を決定する。H₂SO₄ と HNO₃ の競合で、各々、反応速度定数は $(1.4 \pm 0.1) \times 10^8$ あるいは $(1.1 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と決定でき、ほぼ一致した値を得た。このように、HClO と・OH の反応は ClO[•] との反応より一桁遅い。

表8-3 に・OH と種々塩素オキソ酸の反応をまとめておいた。表 8-1 に示すように・OH は酸化還元ポテンシャルは酸性で 2.7V, 中性で 1.8V である [16, 17]。・OH と塩素オキソ酸の反応は単なる電子移動として表現される。



ここで n はイオンの荷電数である。

しかし、ハロゲンイオンと水酸化物の大きな溶媒和エネルギーのためこのような単純な電子移動はハロゲンイオンの場合には起こりにくい。



X = Cl[•] のときは 4.3×10^9 , $3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と報告されている。酸性の条件下では HOX[•]

は H^+ と反応し、 $Cl\cdot$ を作り、さらにこれが Cl^- と反応して $Cl_2\cdot^-$ を形成する。 $\cdot OH$ と $ClO_2\cdot^-$ との反応も複雑である。酸性下では $ClO_2\cdot^-$ の不均化で $HClO$ と ClO_3^- が生ずる [7, 18]。

8.3.3 $SO_4^{\cdot-}$, $NO_3\cdot$, $Cl_2\cdot^-$ ラジカルとの反応

8.3.3.1 $SO_4^{\cdot-}$ との反応

$SO_4^{\cdot-}$ ラジカルの反応速度定数を表 8-4 に示す。 $SO_4^{\cdot-}$ と Cl^- との反応により $Cl\cdot$ が生成し、 $Cl_2\cdot^-$ ができる反応は多くの報告がある。 $SO_4^{\cdot-}$ と $Cl_2\cdot^-$ はモル吸光係数 $1600 M^{-1}cm^{-1}$ (450 nm) [15, 19], $8800 M^{-1}cm^{-1}$ (340 nm) [20, 21] を持つ。ここでは $SO_4^{\cdot-}$ を $S_2O_8^{2-}$ のKrFレーザーの光分解で生成した。 $Cl_2\cdot^-$ の立上がりと $SO_4^{\cdot-}$ の減衰を Cl^- 存在以下で観測し、 $(3.6 \pm 0.1) \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$ ($I=0.15$) と $(1.9 \pm 0.1) \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$ ($I \rightarrow 0$) が得られ、これまでの報告に対応している。

$S_2O_8^{2-}$ は $HClO$ あるいは $ClO\cdot$ と反応するので、 $SO_4^{\cdot-}$ は、 $HClO$ との反応では $1M H_2SO_4$ と $\cdot OH$ の反応で生成し、 $ClO\cdot$ との反応では $2M Li_2SO_4$ 水溶液中の直接効果で生成した。 $G(-SO_4^{2-})$ は3.0と我々の以前の報告で決定している [14]。 $SO_4^{\cdot-}$ は $ClO\cdot$ と $1.3 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ ($I=0$)、 $HClO$ とはやや遅い $1.1 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ で反応する。 $ClO_2\cdot^-$ との反応では $SO_4^{\cdot-}$ を $S_2O_8^{2-}$ 光分解、あるいはパルスラジオリシス法で e_{aq}^- との反応により生成した。反応速度定数は500 nmの減衰挙動から $1.3 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, $1.9 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ を各々、光分解と放射線分解で決定できる。

前章での報告のように、 $SO_4^{\cdot-}$ と ClO_3^- の反応で $ClO_3\cdot$ が生成することがレーザーフォトリシス法を用いて観測され、その反応速度を $(4.0 \pm 0.5) \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ と決定した [22]。

8.3.3.2 $NO_3\cdot$ との反応

$NO_3\cdot$ ラジカルの速度定数を表 8-5 にまとめた。 Cl^- との反応は $Ce(NO_3)_4$ の硝酸中での光分解による $NO_3\cdot$ 生成 [23, 24] を利用して決定した。635nmの減衰挙動で速度定数が決定できるが、これらは報告により大きく異なる。これについては第2イオン強度効果によって説明できるとされている [24]。

$HClO$ と $ClO\cdot$ は Ce^{4+} と反応することがわかったので、 $NO_3\cdot$ は $\cdot OH$ ラジカルを HNO_3 と反応させて $HClO$ との反応を、 $ClO\cdot$ とは $NaNO_3$ 濃厚溶液の直接効果での生成で測定し

た。SO₄^{•-} ラジカルとの反応と同様に、NO₃[•] ラジカルは ClO⁻ と $3.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で、HClO とはずっと遅い $4.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で反応することがわかった。

ClO₂⁻ との反応は、HClO₂ の pK が 2.5 であることから、強酸中では測定しにくいので、NO₃[•] を SO₄^{•-} と 1M NO₃⁻ の反応で生成した。図8-5 に NO₃[•] の 635 nm での吸収の ClO₂⁻ 存在下での挙動を示す。ClO₂⁻ の濃度増大で NO₃[•] の減衰は加速され、その最大値は減少する。SO₄^{•-} は NO₃⁻ と ClO₂⁻ の両者と反応し、NO₃[•] は ClO₂⁻ と同時に反応する。シュミレーションによって NO₃[•] と ClO₂⁻ の反応を $(4.1 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と決定した。SO₄^{•-} と ClO₂⁻ の反応では、I=1.6 で $2.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ との報告値から I=0, $5.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と外挿した値をシュミレーションに用いた。

前章での報告で、NO₃[•] と ClO₃⁻ は平衡反応が観測されることを示したが、順逆反応の速度から ClO₃[•] ラジカルの還元ポテンシャルを 2.35 V/NHE と決定した [22]。

8.3.3.3 Cl₂[•] との反応

Cl₂[•] ラジカルとの反応を表 8-6 にまとめた。Cl₂[•] は Cl[•] と Cl⁻ との反応で生成し、その平衡定数は $1.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ である [20]。この様に大きな値であるため Cl[•] は希薄溶液中のみ重要で、Cl₂[•] の反応性に比べ Cl[•] の反応性はほとんど調べられていない。酸性中の HClO との反応では、HCl と HClO の反応により Cl₂ に変換する反応が進むので、LiCl の濃厚溶液中で直接効果により Cl[•] を生成させた後、Cl₂[•] を形成し、この Cl₂[•] と ClO⁻ を反応させて調べた。 $(5.4 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (I=5) を得た。

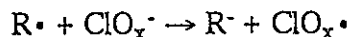
同様の手法を Cl₂[•] と ClO₂⁻ の反応にも適用するとともに、光分解で SO₄^{•-} を作り、Cl[•] との反応で、Cl[•] を、さらに Cl₂[•] に変化する方法も用いた。I=5 で $(1.3 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ がパルスラジオリシスで $(3.5 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ がレーザーフォトリシスで得られ、I=0 への外挿値はいずれも同じような値が得られた。

Kläning and Wollff [25] は Cl[•] と HClO, ClO⁻ との反応を報告しているが、実験の詳細は説明していない。Cl[•] の反応は Cl₂[•] との反応より速い。

最近 Adams らにより Cl₂[•] の平衡定数として、旧来のものより40倍も小さい、 $K = 4.7$

$\times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ が報告された [26]。これを用いれば $\text{Cl}\cdot$ の反応をパルスラジオリシスでも測定できるかも知れない。

一般にフリーラジカル $\text{R}\cdot$ ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4\cdot^-$, $\text{NO}_3\cdot$ と $\text{Cl}_2\cdot^-$ ($\text{Cl}\cdot$)) は塩素オキソ酸イオンと電子移動で反応し、オキソ酸ラジカルを形成する。



ここで $X = 0, 1, 2, 3$ である。表 8-1 より $\text{R}\cdot$ と $\text{ClO}_x\cdot$ は 0.4V 以上正であるため、電子移動は完了するものと見られる。さらに、これらの反応は拡散律速に近い、迅かに進む反応である。

8.4 まとめ

e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4\cdot^-$, $\text{NO}_3\cdot$ と $\text{Cl}_2\cdot^-$ をパルスラジオリシス、レーザーフォトリシスの種々の手法で生成させ、各種オキソ酸との反応の速度定数を決定した。多くの反応は拡散律速に近い ($> 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)。 $\text{ClO}\cdot$ はその酸性形 HClO より高い反応性を示す。 e_{aq}^- は塩素オキソ酸とアダクトを形成し、これらが分解するものと思われる。 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4\cdot^-$, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot^-$ と塩素オキソ酸は電子移動に基づく変換反応を示す。ここで決定した速度定数は将来の高レベル放射性廃棄物の地層処分に係わる地下水の放射線効果研究の基礎データとして有用である。さらにこれらは大気水溶液中での反応にも転用できる。

表 8-1 無機ラジカルの還元ポテンシャル

Table 1: Reduction potentials of inorganic couples (unit: mV/NHE)

Compounds or couple X	E(X/X ⁻)	pH	reference
aq/e _{aq} ⁻	-2900		Swallow 1973 Schwarz 1981
•OH/OH ⁻	1700	neutral	Koppenol 1984
	1890	neutral	Schwarz 1984
	2700	acid	Kläning 1985
SO ₄ ^{-•} /SO ₄ ²⁻	2430		Stanbury 1989
NO ₃ [•] /NO ₃ ⁻	2450		Løgager 1993
Cl [•] /Cl ⁻	2410		Schwarz 1984
Cl ₂ ^{-•} /2Cl ⁻	2090		Schwarz 1984
	2200	1	Schwarz 1984
ClO [•] /ClO ⁻	1500-1800		Alfassi 1988
ClO ₂ [•] /ClO ₂ ⁻	934	4-6	Flis 1958
	936	4-6	Tristkaya 1959
	934		Kläning 1985
ClO ₂ [•] , H ⁺ /HClO ₂	1277	0	Millazo 1978
ClO ₃ [•] /ClO ₃ ⁻	2350		Zuo 1997

表 8-2 塩素オキソ酸と水和電子の反応速度定数

Table 2: Rate constants of reactions of oxychlorides with e_{aq}^- (unit: $10^9 M^{-1}s^{-1}$)

Reaction	pH	rate constant	comment	Reference
$Cl^- + e_{aq}^- \rightarrow \text{product}$		$<10^{-3}$		Thomas 1964
$HClO + e_{aq}^- \rightarrow Cl^- + \cdot OH$	5	0.65 ± 0.04		this work
$ClO^- + e_{aq}^- \rightarrow Cl^- + O^-$	12.7	11 ± 1	$I = 0.05$	this work
		7.5 ± 0.1	$I \rightarrow 0$ from k at $I = 0.05$	
	11	8.3 ± 0.4	$I = 0.001$	this work
		7.7 ± 0.4	$I \rightarrow 0$ from k at $I = 0.001$	
	11	7	$I \rightarrow 0$	Anbar 1968
		53		Buxton 1972
		7	$I \rightarrow 0$	Buxton 1987
$ClO_2 \cdot + e_{aq}^- \rightarrow \text{products}$	10	21 ± 1		this work
$ClO_2^- + e_{aq}^- \rightarrow ClO^- + O^-$	11	4.4 ± 0.3	$I = 0.002$	this work
		4.0 ± 0.3	$I \rightarrow 0$ from k at $I = 0.002$	
		2.5		Erikson 1987
		45		Buxton 1972
$ClO_3^- + e_{aq}^- \rightarrow \text{products}$		$<10^{-3}$		Buxton 1972

表 8-3 塩素オキソ酸と OH \cdot ラジカルの反応速度定数

Table 3: Rate constants of reactions of oxychlorides with OH (unit: $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Reaction	pH	rate constant	comment	Reference
$\text{Cl}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClOH}\cdot$	2	4.3	decay at 240nm & buildup at 340nm	Jayson 1973
		3.0	buildup at 340nm	Grigor'ev 1987
$\text{HClO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	0	0.14 ± 0.01		this work
			Competition: $\cdot\text{OH} + \text{HSO}_4^-$	
$\text{ClO}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{OH}^-$	<0	0.11 ± 0.02		this work
			Competition: $\cdot\text{OH} + \text{HNO}_3$	
$\text{ClO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClO}_2\cdot + \text{OH}^-$	10.3	2.7 ± 0.1		this work
			Competition: $\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-}$	
	11	8.8		Buxton 1972
			Competition: $\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-}$	
$\text{ClO}_2\cdot + \text{OH} \rightarrow \text{HClO}\cdot + \text{O}_2$	7	1.4		Kläning 1991
$\text{ClO}_2\cdot + \text{OH} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	7	2.6		Kläning 1991
	7	4.0	total rate	Kläning 1985
	7	3.5 ± 0.5	total rate	this work
$\text{ClO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{ClO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$		7.9 ± 0.4	buildup of $\text{ClO}_2\cdot$	this work*
	11	6.1		Buxton 1972
			Competition: $\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-}$	
	10	7.0	buildup of $\text{ClO}_2\cdot$	Erikson 1981

*: laser photolysis

表 8-4 塩素オキソ酸と SO₄⁻ ラジカルの反応速度定数

Table 4: Rate constants of reactions of oxychlorides with SO₄⁻ (unit: 10⁹ M⁻¹s⁻¹)

Reaction	pH	rate constant	comment	Reference
Cl ⁻ + SO ₄ ⁻ → Cl [•] + SO ₄ ²⁻		0.36±0.01	I = 1.5	this work*
		0.19±0.01	I → 0 from k at I = 1.5 decay at 500nm	
	2-3	0.01		Padmaja1992*
				buildup at 340nm
	6.2	0.47	I = 0.1	Huie 1990*
		0.27	I → 0 from k at I = 0.1 decay at 500 nm	
		0.25	I → 0	Huie 1990*
				decay at 500 nm
		0.27	I → 0	McElroy 1990*
				decay at 480 nm
	1.5	0.26	I → 0	Wine1989*
				decay at 510 nm
	1.4	0.2	I = 0.2	Slama 1986
			decay at 480 nm	
	0.13	I = 0.056	Kim 1976	
			buildup of Cl ₂ ⁻	
6.8	0.31	I = 0.007	Chawla 1975	
	0.26	I → 0 from k at I = 0.007 decay at 480 nm		

$\text{HClO} + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{HSO}_4^-$	0	0.11 ± 0.001	1M H_2SO_4	this work
$\text{ClO}^- + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{ClO}\cdot + \text{SO}_4^{2-}$		6.6 ± 0.5	$l = 6, 2\text{M Li}_2\text{SO}_4$	this work
		1.3 ± 0.1	$l \rightarrow 0$ from k at $l = 6$	
$\text{ClO}_2^- + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{ClO}_2\cdot + \text{SO}_4^{2-}$		2.6 ± 0.1	$l = 0.03$	this work
		1.9 ± 0.1	$l \rightarrow 0$ from k at $l = 0.03$	
		2.4 ± 0.1	$l = 0.15$	this work*
		1.3 ± 0.1	$l \rightarrow 0$ from k at $l = 0.15$	
	3.1	3.4 ± 0.3	$l = 1.6$	this work*
			Competition: $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{NO}_3^-$	
		0.92 ± 0.08	$l \rightarrow 0$ from k at $l = 1.6$	
$\text{ClO}_3^- + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{ClO}_3\cdot + \text{SO}_4^{2-}$	3.3	0.008 ± 0.001	$l = 0.6$	Zuo 1997*
		0.004 ± 0.0005	$l \rightarrow 0$ from k at $l = 0.6$	

*: laser photolysis

表 8-5 塩素オキソ酸と NO₃• ラジカルの反応速度定数

Table 5: Rate constants of reactions of oxychlorides with NO₃• (unit: 10⁹ M⁻¹s⁻¹)

Reaction	pH	rate constant	comment	Reference
Cl ⁻ + NO ₃ • → Cl• + NO ₃ ⁻	0	(9.1±0.3)×10 ⁻³	decay at 635 nm	this work*
	8.3-9.0	9.3×10 ⁻³	Decay at 633 nm conversion from SO ₄ •	Exner 1992*
	0.071		buidup at 345 nm decay at 640 nm in 5M NaNO ₃	Neta 1986
	0.1		buidup at 345 nm 2M NO ₃ ⁻	Kim 1976
HClO + NO ₃ • → ClO• + HNO ₃	<0	0.043±0.001	decay at 635 nm In 0.015M HNO ₃	this work
ClO ⁻ + NO ₃ • → ClO• + NO ₃ ⁻		3.6±0.2	decay at 635 nm In 5M NaNO ₃	this work
ClO ₂ ⁻ + NO ₃ • → ClO ₂ • + NO ₃ ⁻	3.1	4.1±0.3	decay at 635 nm conversion from SO ₄ •	this work*
ClO ₃ ⁻ + NO ₃ • → ClO ₃ • + NO ₃ ⁻	0	(1.0±0.1)×10 ⁻⁵	decay at 635 nm	this work*

*: laser photolysis

表 8-6 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ (Cl^{\cdot}) と塩素オキソ酸の反応速度定数

Table 6:

Rate constants of reactions of oxychlorides with $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ (Cl^{\cdot}) radical (unit: $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Reaction	pH	rate constant	comment	Reference
$\text{Cl}^- + \text{Cl}^{\cdot} \leftrightarrow \text{Cl}_2^{\cdot-}$		6.5	buildup 360 nm	Kläning 1985*
	3.5	8	buildup of $\text{Cl}_2^{\cdot-}$	Nagarajan
			conversion from $\text{SO}_4^{\cdot-}$	1985*
	2	21	$K = 1.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ $K = 4.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$	Jayson 1973 Adams 1995
$\text{HClO} + \text{Cl}^{\cdot} \rightarrow \text{ClO}^{\cdot} + \text{HCl}$	3		no detail	Kläning 1985*
$\text{ClO}^- + \text{Cl}^{\cdot} \rightarrow \text{ClO}^{\cdot} + \text{Cl}^-$	8.2		no detail	Kläning 1985*
$\text{ClO}^- + \text{Cl}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{ClO}^{\cdot} + 2\text{Cl}^-$		0.54 ± 0.03	$I = 5$ in 5M LiCl	this work
			decay at 340 nm,	
		0.11 ± 0.01	$I \rightarrow 0$ from k at $I = 5$	
$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{ClO}_2^{\cdot} + 2\text{Cl}^-$		1.3 ± 0.1	$I = 5$ in 5M LiCl	this work
			decay at 340 nm,	
		0.25 ± 0.02	$I \rightarrow 0$ from k at $I = 5$	this work
		0.35 ± 0.02	$I = 0.25$	this work*
		decay at 340 nm, conversion from $\text{SO}_4^{\cdot-}$		
	0.16 ± 0.01	$I \rightarrow 0$ from k at $I = 0.25$	this work*	

*: laser photolysis

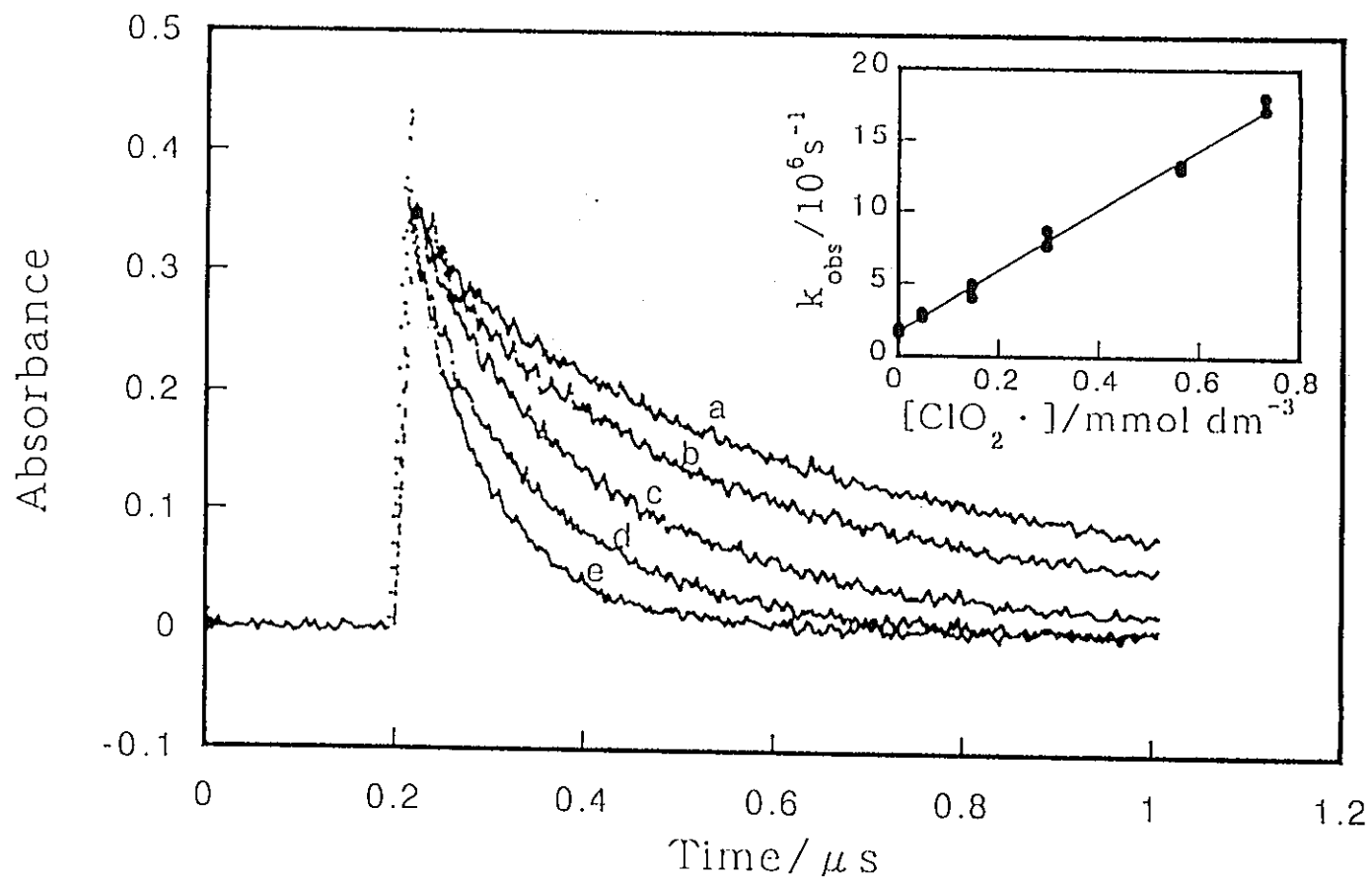


図 8-1 パルスラジオリシス法による 575nm 過渡吸収の時間変化
 $10^{-4}M$ NaOH と (a): 0, (b): 0.48×10^{-4} , (c): 1.5×10^{-4} , (d): 2.9×10^{-4} , (e):
 $5.6 \times 10^{-4}M$ の $ClO_2 \cdot$ 水溶液試料
 挿入図: 575nm の水和電子の擬一次減衰の $ClO_2 \cdot$ 濃度依存性

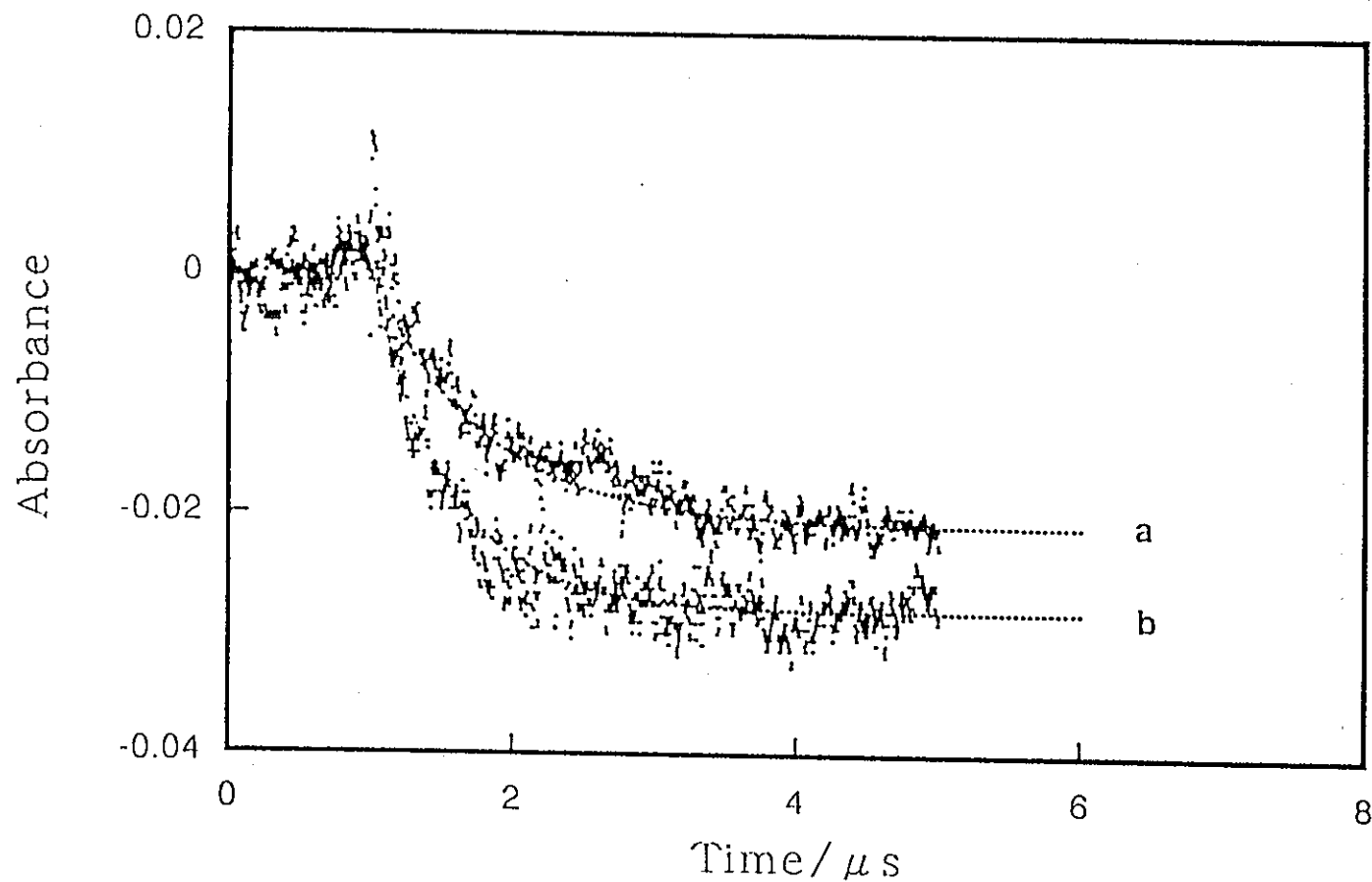


図 8-2 パルスラジオリシス法による ClO_2 ラジカルの OH との反応による減少の時間挙動 (a): 3.8×10^{-4} , (b): $5.6 \times 10^{-4} \text{M}$ $\text{ClO}_2 \cdot$ 濃度で N_2O ガスにより飽和されている。フィッティングは FACSIMILE による曲線

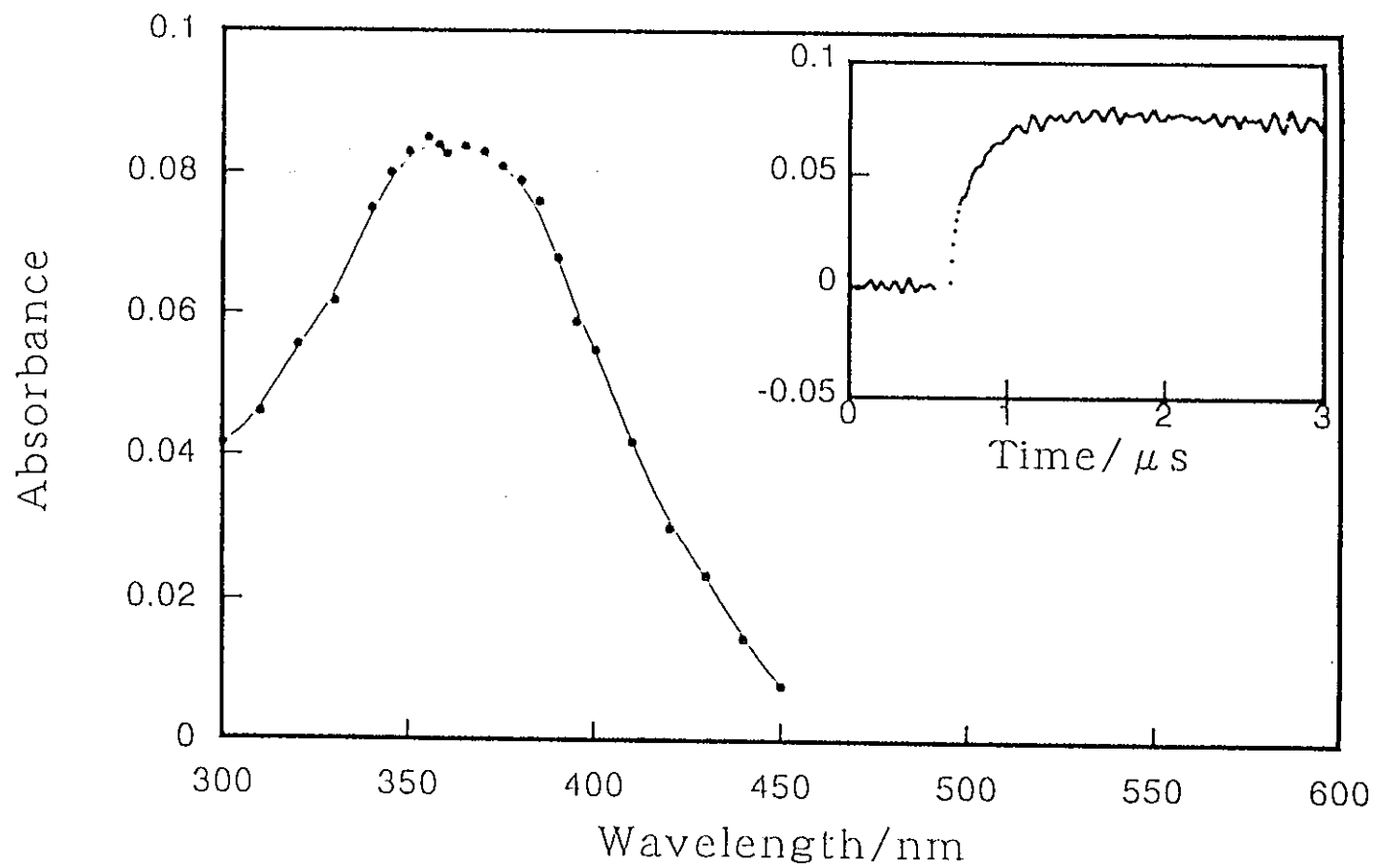


図 8-3 10^{-2}M H_2O_2 と 5×10^{-4} の ClO_2^- を含む水溶液のレーザーフォトリシスで $2\mu\text{s}$ 後に得られた $\text{ClO}_2\cdot$ の吸収スペクトル
挿入図は $\text{ClO}_2\cdot$ の立上りを 358nm で観測

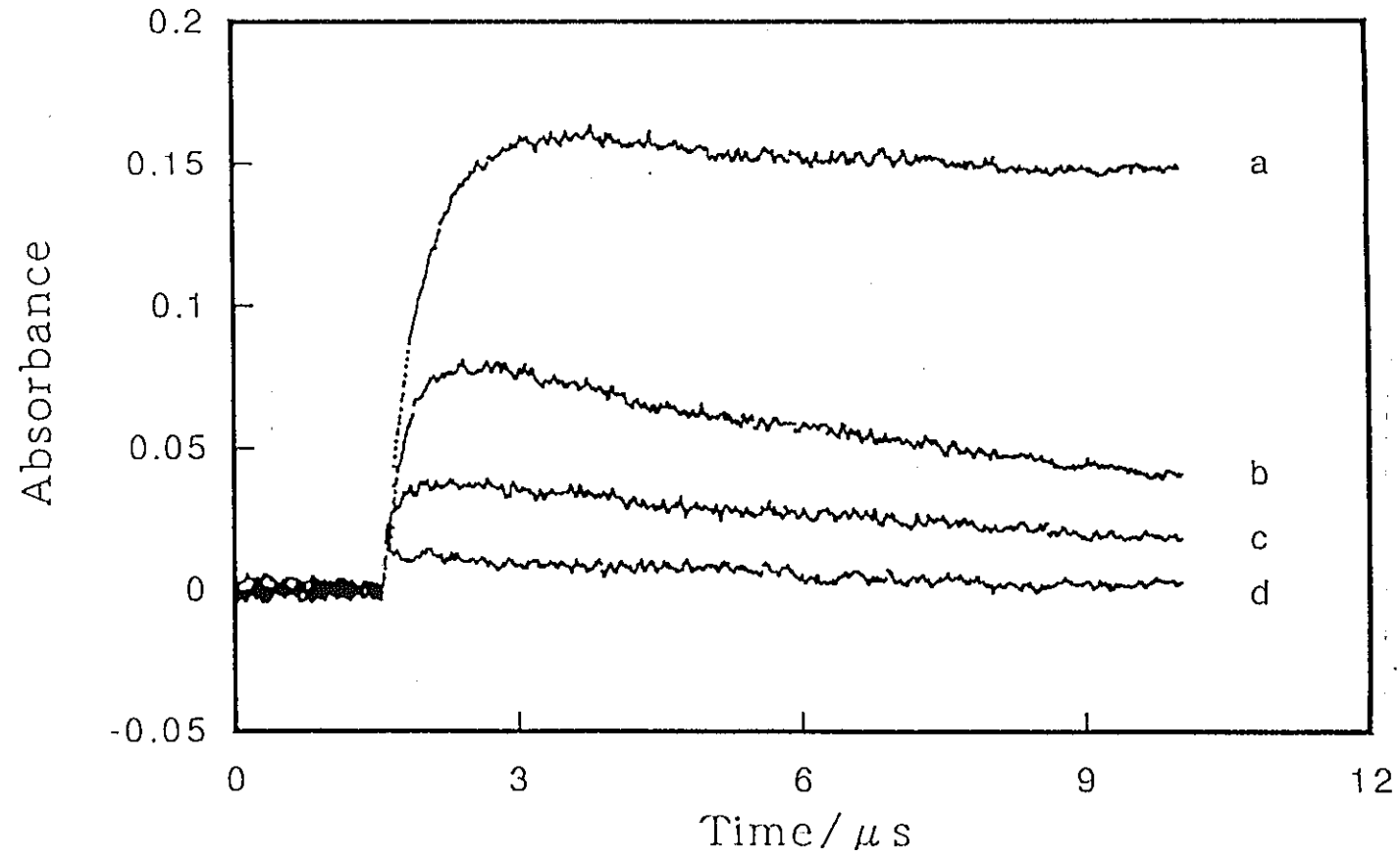


図 8-4 $5 \times 10^{-3} \text{ M NaHCO}_3$ と $5 \times 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液に (a): 0, (b): 1×10^{-3} , (c): 2×10^{-3} , (d): $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ の NaClO を溶解したときの 660nm の過渡吸収

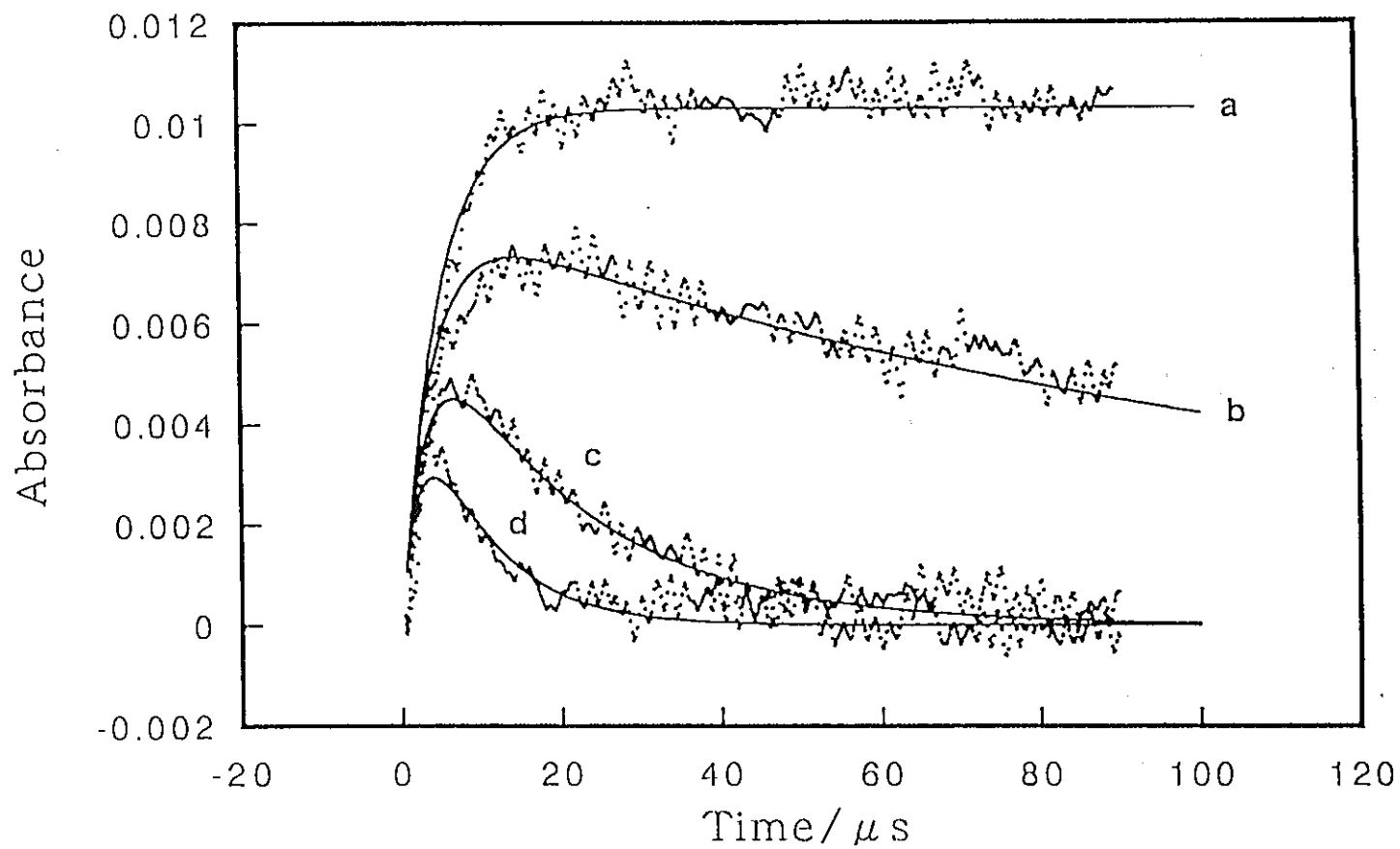


図 8-5 0.2M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の 1M NaNO_3 水溶液の 635nm の $\text{NO}_3\cdot$ 吸収の時間変化。(a): 0, (b): 1.1×10^{-5} , (c): 2.3×10^{-5} , (d): 4.6×10^{-5} M NaClO_2 , フィッティング曲線は FACSIMILE の計算値

第9章 窒素 - 水系の放射線反応予備実験 - NO_3^- の生成

9.1 はじめに

水溶液系で気相窒素ガスとの共存により、硝酸が生成されることは、原子力開発が始まった当初から問題となっていた。原子炉冷却水や減速材の水に窒素ガスが接している場合、放射線照射により硝酸が発生し、pHの低下、腐食環境の悪化が問題となった。放射性廃棄物の地層処分研究においても、pHの低下はガラス固化体の種類によって溶解、浸出を促進させるため重要視されることになった [1]。近年になり、原子炉冷却水の水管理分野でも再び着目されている。即ち、原子炉中で、 $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$, $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ で生成する放射性の窒素、各々、 ^{13}N (半減期 9.96 分, β^+ ; 1.19 MeV) と ^{16}N (半減期 7.13 秒, β^- ; 3.3 MeV (4.9%), 4.3 MeV (68%), 10.42 MeV (26%)) が、BWR においては冷却水の化学環境を改善するために水素注入を行うと揮発性のアンモニアとなって、タービン建屋の線量率を増大するという問題を引き起こすことから、窒素化合物の放射線環境下での挙動が問題となっている [2]。原子炉中での挙動は高温下という特殊環境であるが、窒素酸化物が放射線場で還元雰囲気ではアンモニアに還元され、逆に酸化性雰囲気では亜硝酸、硝酸にまで酸化されるわけで、窒素化合物の酸化還元反応の挙動の雰囲気依存性の問題と位置付けられ、地下水化学の放射線影響評価でも非常に重要と考えられる。すでに述べたように、 $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系の放射線照射で硝酸が生成することは古くから知られ [3]、放射線効果の解明を目指し、研究がなされてきた [4-7]。空気存在下のアンモニア水溶液からの亜硝酸生成についても研究が進められている [8]。

これらによると、空気中あるいは水溶液中の窒素分子の放射線の直接効果により、N 原子が生成し、これらは反応性に富むため、水分子との反応で窒素酸化物あるいは、水素化窒素化合物となり、これらが水中に取り込まれ、還元雰囲気ではアンモニアに、酸化雰囲気では硝酸イオンに化学形態を変えると考えられている。水溶液中の窒素化合物を酸化数にしたがって整理したものが図 9-1 である。

この図から、

① 窒素は -3 (NH_3) から +6 ($\text{NO}_3 \cdot$ ラジカル) までの酸化状態を取りうる。

② この間に多くの化学状態を形成し、酸 - 塩素平衡、二量体化平衡が存在して複雑である、

という 2 つの特徴を指摘することが出来る。

さて、この窒素化合物の放射線効果を検討する場合、二つの観点がある。1 つは、空気中あるいは水中に存在している窒素分子が放射線分解を受け、窒素酸化物あるいは水素化

窒素化合物を形成する過程の理解と、2つめは、水溶液中の図 9-1 に描いたような窒素化合物の相互間での放射線誘起酸化還元反応による相互変換仮定の理解である。前者の点は十分な説明がされていない。後者も十分といえないのが現状である。本章では、この問題に取り組むため、非常に簡単な予備実験を行った。この結果について述べる。

9.2 実験法

測定条件

カラム：アニオン用、#2740、カラム温度 40°C

溶離液：酒石酸 2.5 μ M + トリメシン液 1 μ M (pH = 2.9)

流量：1.5ml/min

試料は Millipore で調整した超純水を用い、3, 5, 7 ml をほぼ 10 ml のセルに入れることで、気-液の比率を変えた。N₂ でバブリングして、封入あるいは栓をして照射した。Co-60 γ 線照射は 46.5 Gy/min で行った。H₂O₂ 濃度は KI 法、NO₃⁻ はイオンクロマトで測定した。

9.3 実験結果と考察

得られた結果を表の形で示す。

1) N₂ 飽和、栓つきセル使用、線量 51 kGy

水溶液量	セル全容積	NO ₃ ⁻ 濃度	H ₂ O ₂ 濃度	pH
3ml	9ml	22 μ M	—	—
5ml	9ml	9 μ M	—	5.67
7ml	9ml	4.6 μ M	—	5.69

2) N₂ 飽和、ガラスセル封入、線量 187kGy

水溶液量	セル全容積	NO ₃ ⁻ 濃度	H ₂ O ₂ 濃度	pH
3ml	10ml	34 μ M	37 μ M	—

5ml	9.4ml	0	4 μ M	5.66
1ml	9.4ml	0	22 μ M	6.00

3) N₂ or Ar 飽和、ガラスセル封入、線量 46kGy

水溶液量	セル全容積	NO ₃ ⁻ 濃度	H ₂ O ₂	pH
3ml: Ar	8.9ml	≤0.5 μ M	3 μ M	—
3ml: N ₂	9.1ml	2.3 μ M	4 μ M	—

(注) 液量が3ml の場合では液量不足で pH 測定はできない。

1), 2) の結果から明らかなように、液量に対し気相の比率が大きい方が NO₃⁻ の生成濃度が多い。NO₃⁻ の総収量も液量と濃度の積とを比較して、気相の比率が大きいほうが増大することがわかる。したがって、窒素酸化物形成のための先駆体は気相中で発生すると考えられる。3) の結果を見ると、Ar で置換すると NO₃⁻ 生成は実験誤差の範囲となり、NO₃⁻ 生成には N₂ が必須であることもわかる。

H₂O₂ 濃度の変化については、これだけの結果では傾向を明確にすることは困難であるが、一つ言えることは通常の純水のシュミレーション計算では、H₂O₂ の濃度は実験結果により 1~2 桁低い値を与えることである。計算は水という単一相の閉じた系で実施しているが、実際は液相部分の上部に気相が存在し、放射能照射で生成した H₂ ガスは気相に移動してゆくことから、シュミレーション計算は現実の効果をとり入れていないためと思われる。pH 測定は、3ml 試料では液量不足で測定困難であり、pH 変化のデータも十分でない。

9.4 まとめ

以上から窒素存在下水溶液の放射線照射により窒素酸化物である硝酸イオンが生成することが実験的に明らかにできた。しかし、窒素酸化物も酸化雰囲気あるいは還元雰囲気であるかにより化学形態を変えるため、ここで得られた硝酸イオン濃度が水溶液に取り込まれた窒素酸化物の総量と考えることはできない。従って、今後、次のような実験を行う必要がある。

- ① 雰囲気（酸化、還元）による窒素酸化物の取り込み収量の線量依存性の実験の検討。このときの、気液比と収量との関係の評価。
- ② 硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニア等ある化学状態の窒素酸化物が含まれるとき、放射能照射により、これら化合物の酸化数の変化の定量的評価。
- ③ 実験的データをもとに、予測できるように計算機シミュレーション用反応リストの整備とモデル計算による検討作業。

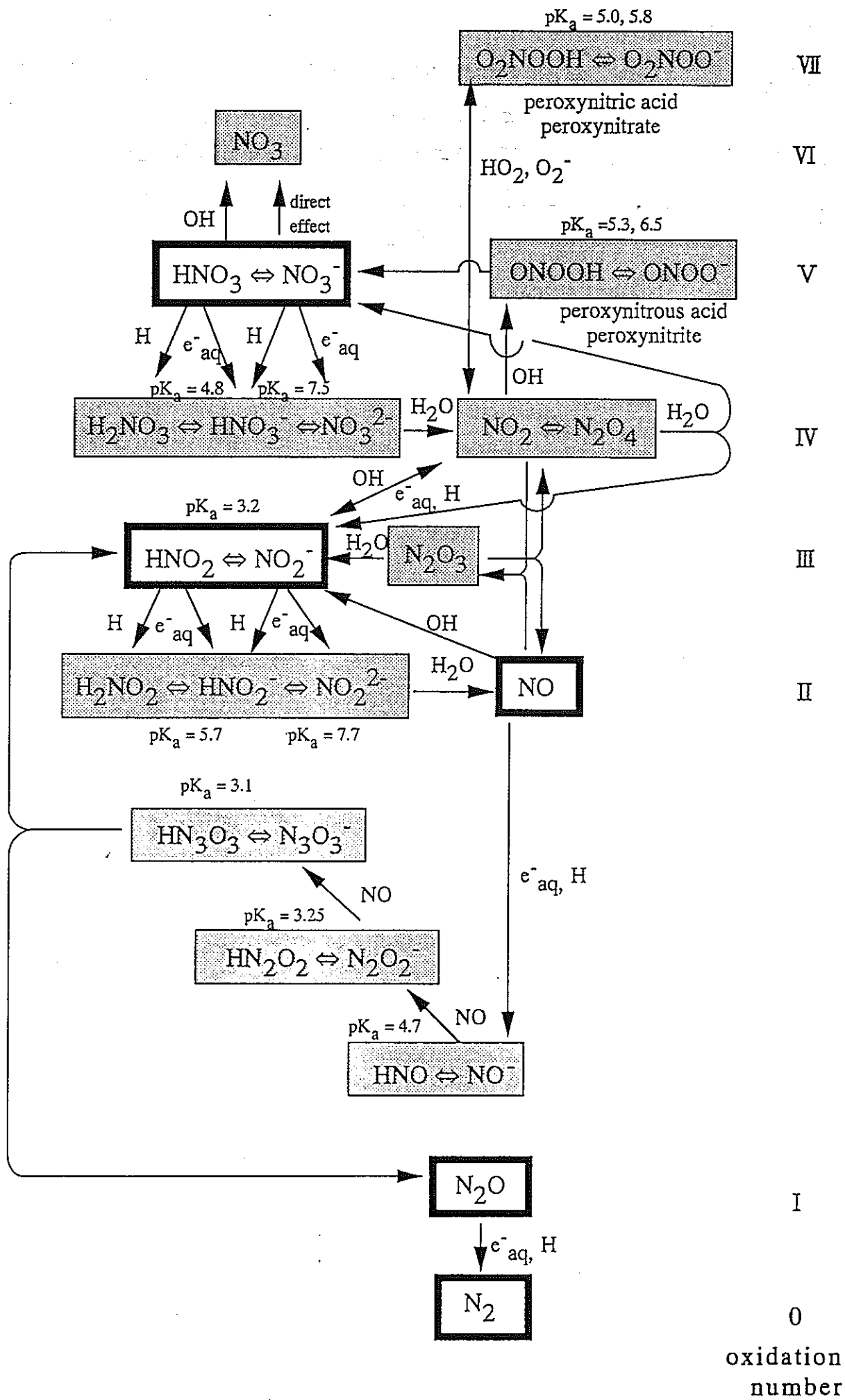


図 9-1 水溶液中の窒素酸化物とその放射線反応

第10章 まとめと今後の研究の提案

10.1 地下水化学に対する放射線影響研究の進め方

高レベル廃棄物の地層処分における放射線効果は緩衝材中に埋め込まれたガラス固化体と浸入してきた地下水をも含む系全体を対象とすべきものと考えられるが、この対象とすべき系を考えると非常に複雑であり、このままで議論することは困難である。従ってこの複雑性を解きほぐして単純な系に還元し、これらを積み上げて議論するしかないであろう。この観点から地下水化学に対する放射線影響研究の過程を単純な系から実際の対象まで段階に従って分類したのが表 10-1 である。

まず、第1の段階①として、地下水、即ち、水溶液を対象とすることから、水の中での放射線反応を検討することになる。水溶液の放射線反応の理解については実用的な観点からはほぼ十分と考えられることから、この部分の到達度は十分高いと考えてよい。この中には、 γ 線、 β 線といった低 LET 放射線の作用のみならず、 α 線の放射線化学についての理解も含まれている。

第2の段階②は地下水構成の溶解成分、イオン成分の放射線反応である。炭酸イオン、塩素イオン等が代表的なものであるが、これまでの研究報告や本研究での成果により、比較的データの整理が進み、理解は進んでいると思われる。ここでの評価は、溶質が1種類に限定されており、比較的評価もしやすい。

さらに、次の段階③に進むと、複数の溶質の存在する水溶液系となる。この場合、各々の溶質から生成される短寿命活性種の反応性、酸化還元力により次に進む反応が支配されてくる。これらの系での十分な検討は実施されていないが、これまでの知見を動員することにより、比較的信頼性の高い予測が可能となってきていると思われるが十分ではない。以上は、水の中に溶質が存在する、いわゆる水溶液系で、通常の放射線化学研究の対象である。

しかし、次の段階④に足を進めると、困難に直面する。この段階では、緩衝材に地下水が浸入した系の放射線効果の評価となる。緩衝材は止水性、高温安定性、イオンの拡散抑制などの性能が期待され、粘土物質が選択される。まず、第1に挙げられる観点は、緩衝材そのものの放射線安定性であるが、無機物であり、これまでの知見からは問題にならないと考えてよい。この系に地下水が浸入した場合、水への放射線効果を問題にすることになるが、固液比が大きい場合は緩衝材系そのものからの水の分離は困難が伴い、粘土中の水相の効果を評価するには多量の水で希釈するしか方法はない。このような系の放射線効果については従来、検討例は殆どなく、新たに考え方を確立する必要がある。同時に、緩衝材には多くの塩が含まれており、この塩の溶出は地下水の溶存物分布を変化させてしまうことにもなり、この点に配慮した検討が必要である。この段階の議論については新た

に構築すべき対象である。

この先の段階⑤は、放射線以外の因子、例えば、固化体の腐食や地下水の流動、拡散をも含めた現実系での評価で、ここに到るのが最終ゴールと考えてよからう。

以上、地下水化学に対する放射線影響の研究段階について述べたが、我々のこれまでの①、②、③を中心とした研究から、新たな研究の重心は④、⑤へ移る時期と考えられる。

さて、放射線効果を全て明確にすることは、多くの因子がかかわってくるため容易ではない。そういった制約のなかから、放射線の効果の大小を判断することも必要となってくる。この場合、以下のような2つのアプローチは有効と思われる。

- ・物質収支的アプローチ

- 連鎖反応でなければ反応収量の最大収量は水分解のG値から推定できる
(保守的評価)

- ・他の因子との比較

- 放射線以外の他の効果因子の方が優勢であれば、放射線効果の重要性は相対的に減少する。

このような研究の段階の整理を踏まえ、来年度以降の検討項目について述べたい。

10.2 今後の検討項目と提案

前節で述べたように、本放射線影響研究も実際の系を想定した実験的検討を行うべき段階に来ている。ここで一番大きな問題は緩衝材系の放射線効果の評価で、特に、緩衝能と放射線効果、固液比との関連等、検討方法自身の確立が求められるのが特徴となる。この点については、動燃側の知識や経験の手助けなしには実施が困難と思われる。御協力をお願いしたい。

さらに、新課題として、窒素-水系について、実験的検討をより進めたい。本報告書にも予備実験結果を記載してあるが、十分な把握が求められる項目と思われるからである。以上まとめて、以下の二つが研究の柱となる。

- ① 緩衝材系の放射線効果

- ② 窒素-水系の放射線効果

一方、これまでの研究を踏まえ、十分な整理ができていない課題、未解決の項目を平行して進める必要がある。これらの項目として、

1. 塩素オキソ酸系の整理

- ・ ClO_2 ・水溶液の放射線分解

- 最新の反応リストの提案

2. 炭酸系の整理

- HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 水溶液の放射線分解
- $\text{CO}_3\cdot^-$ ラジカルの酸化還元反応の検討
- 最新の反応リストの提案

等が挙げられる。

表 10-1 地下水化学に対する放射線影響研究の研究項目と理解度、到達度

到達度	項目	対象
◎	① 水溶液放射線誘起化学反応の基礎的理解	純水
○	② 各種、主要溶存イオン水溶液の放射線反応の理解 1. 初期過程の理解 - パルスラジオリシス レーザーフォトリシス 2. 最終生成物 - Co-60 γ 線照射 3. シミュレーション用反応リストの整備と検討	水+ 溶存イオン 1 種のみ
△	③ 水溶液中の各主要溶存イオン間の相互作用 1. 各化学種の標準還元ポテンシャルに基く反応の流れの推定 2. 初期過程と最終生成物 パルスラジオリシス/レーザーフォトリシス Co-60 γ 線照射 3. シミュレーション用反応リストの整備と検討	地下水= 水+ 溶存イオン多種
▲	④ 緩衝材中の地下水の放射線効果 1. 緩衝材の放射線安定性 2. 地下水膨潤緩衝材の放射線誘起効果/pH, Eh 変化の誘発	緩衝材+地下水
★	⑤ ニアフィールド中の地下水の放射線効果 1. 地下水流動と拡散 2. オーバーパック腐食との関連 3. 有機物(生物)効果	ガラス固化体+ 緩衝材+地下水

理解度、到達度： 良く解明されている ← ◎ ○ △ ▲ ★ → 不十分

参考文献

第 2 章

CO

- [1] Y. Raef and A. J. Swallow
"Action of γ -Rays on Aqueous Solutions of Carbon Monoxide"
Trans. Faraday Soc., 59, 1631-1640 (1963)
- [2] G. V. Buxton and W. K. Wilmarth
"Aqueous Chemistry of Inorganic Free Radicals. V. The Use of Carbon Monoxide as a Scavenger for Hydroxyl Radicals Generated by the Photolysis of Hydrogen Peroxide"
J. Am. Chem. Soc., 67, 2835-2841 (1963)
- [3] T. Balkas, F. S. Dainton, J. K. Dishman and D. Smithies
"Radiation Chemistry of Aqueous Solutions Containing Carbon Monoxide and Oxygen between pH 0.4 and 12"
Trans. Faraday Soc., 62, 81-87 (1966)
- [4] Y. Raef and A. J. Swallow
"Reaction of the Hydrated Electron with Carbon Monoxide as Studied by Pulse Radiolysis"
J. Phys. Chem., 70, 4072-4073 (1966)
- [5] F. P. Laming, G. Buxton and W. K. Wilmarth
"Aqueous Chemistry of Inorganic Free Radicals"
J. Phys. Chem., 73, 867-873 (1969)
- [6] A. Fojtik, G. Czapski and A. Henglein
"Pulse Radiolytic Investigation of the Carboxyl Radical in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., 74, 3204-3208 (1970)
- [7] Renée Derai, Hynd Remita and Marie-Odile Delcourt
"Pulse Radiolysis of $(\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{Cl})_2$ and $(\text{Rh}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2)_2$ Solutions under CO or N_2 Atmosphere"
Radiat. Phys. Chem., 38, 483-486 (1991)

Formic Acid (HCOOH , HCOO^-)

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

- [12] E. J. Hart
 "γ-Ray Induced Oxidation of Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of pH"
J. Am. Chem. Soc., 76, 4198-4201 (1954)
- [13] W. M. Garrison, W. Bennett and S. Cole
 "Synthesis of Products of Higher Molecular Weight in the Radiolysis of Aqueous Solutions of Formic Acid"
Radiat. Res., 9, 647-659 (1958)
- [14] D. Smithies and E. J. Hart
 "Radiation Chemistry of Aqueous Formic Acid Solutions. Effect of Concentration"
J. Am. Chem. Soc., 82, 4775-4779 (1960)
- [15] A. R. Anderson and E. J. Hart
 "Molecular Product and Free Radical Yield in the Decomposition of Water by Protons, Deuterons and Helium Ions"
Radiat. Res., 14, 689 (1961)
- [16] G. E. Adams and E. J. Hart
 "Radiolysis and Photolysis of Aqueous Formic Acid. Carbon Monoxide Formation"
J. Am. Chem. Soc., 84, 3994-3999 (1962)
- [17] A. Husain and E. J. Hart
 "Effect of pH on the γ-ray Induced Chain Reaction between Formic Acid and Hydrogen Peroxide"
J. Am. Chem. Soc., 87, 1180-1183 (1965)
- [18] P. Neta, M. Simic and E. Hayon
 "Radiolysis of Aliphatic Acids in Aqueous Solutions. I. The Mono Carboxylic Acids"
J. Phys. Chem., 73, 4207-4213 (1969)
- [19] M. I. Ail-Shiekhly, H. P. Schuchmann and C. von Sonntag
 "γ-Radiolysis of N₂O-Saturated Formate Solutions. A Chain of Reaction"
Int. J. Radiat. Biol., 47, 457-462 (1985)
- [20] Harold A. Schwarz
 "Reaction of the Hydrated Electron with Water"
J. Phys. Chem., 96, 8937-8941 (1992)

CO₂, Carbonates (HCO₃⁻, CO₃²⁻)

- [21] R. L. Taylor and C. Bostock
 "Researches on Bleaching Powder. Part II. The Action of Dilute Acid on Bleaching Powder"
J. Chem. Soc., 444-457 (1912)
- [22] A. B. Lamb and E. B. Damon
 "The Dissociation Constants of Diaquo Tetrammine Cobaltic Cation as an Acid"
J. Am. Chem. Soc., 59, 383-390 (1937)
- [23] M. Linhard and G. Stirn
 "Diacido-diäthylendianun-kobalt (III)-perchlorate mit Fettsäuren, Darstellung und allgemeine Eigenschaften"
Z. Anorg. Chem., 268, 105-127 (1952)

- [24] F. Basolo and R. E. Murman
"Acidopentammine Cobalt (III) Salts"
Inorg. Syn., 4 171-176 (1953)
- [25] Y. Shimura and R. Tsuchida
"Absorption Spectra of Co (III) complexes. I. Curve Analyses of the First and Second Absorption Bands"
Bull. Chem. Soc. Jpn., 28 572-577 (1955)
- [26] N. Getoff, G. Scholes and J. Weiss
"Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions under the Influence of Radition"
Tetrahedron Letters, 18, 17-23 (1960)
- [27] N. Getoff
"Synthesis organischer Stoffe aus Kohlensäure in wässriger Lösung unter Einwirkung von Co^{60} γ -Strahlung"
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 13, 205-213 (1962)
- [28] J. L. Weeks and J. Rabani
"The Pulse Radiolysis of Deaerated Aqueous Carbonate Solutions. I Transient Optical Spectrum and Mechanism. II pK for OH Radicals"
J. Phys. Chem., 70, 2100-2106 (1966)
- [29] P. Neta, M. Simic and E. Hayon
"Radiolysis of Aliphatic Acids in Aqueous Solutions. I The Monocarboxylic Acids"
J. Phys. Chem., 73 4207-4213 (1969)
- [30] D. Behar, G. Czapski and I. Duchovny
"Carbonate Radical in Flash Phptolysis and Pulse Radiolysis of Aquens Carbonate Solutions"
J. Phys. Chem., 74, 2206-2210 (1970)
- [31] V. W. Cope and M. Z. Hoffman
"Photochemical Generation of CO_3^- Radicals in Neutral Aqueous Solution"
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 227-228 (1972)
- [32] S. Chen and M. Z. Hoffman
"Acid-Base Properties of the CO_3^- Radical in Aqueous Solution"
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 991-992 (1972)
- [33] S. Chen, V. W. Cope and M. Z. Hoffman
"Behavior of CO_3^- Radicals Generated in the Flash Photolysis of Carbonatoamine Complex of Cobalt (III) in Aqueus Solution"
J. Phys. Chem., 77, 1111-1116 (1973)
- [34] V. W. Cope, S. Chen and M. Z. Hoffinan
"Intermediates in the photochemistry of Carbonato-Amine Complexes of Cobalt (III). CO_3^- Radicals and the Aquocarbonato Complex"
J. Am. Chem. Soc., 95, 3116-3121 (1973)
- [35] G. V. Buxton and R. M. Sellers
"Acid Dissociation Constant of the Carboxyl Radical"

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 69, 555-559 (1973)

- [36] S. Chen and M. Z. Hoffman
"Rate Constants for the Reaction of the Carbonate Radical with Compounds of Biochemical Interest in Neutral Aqueous Solution"
Radiat. Res., 56, 40-47 (1973)
- [37] S. Chen and M. Z. Hoffman
"Reactivity of the Carbonate Radical in Aqueous Solution. Tryptophan and its Derivatives"
J. Phys. Chem., 78, 2099-2102 (1974)
- [38] S. Chen and M. Z. Hoffman
"Effect of pH on the Reactivity of the Carbonate Radical in Aqueous Solution"
Radiat. Res., 62, 18-27 (1975)
- [39] S. Chen, M. Z. Hoffman and G. H. Parsons Jr.
"Reactivity of the Carbonate Radical toward Aromatic Compounds in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., 79, 1911-1912 (1975)
- [40] O. P. Chawla and R. W. Fessenden
"Electron Spin Resonance and Pulse Radiolysis Studies of Some Reactions of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ "
J. Phys. Chem., 79, 2693-2700 (1975)
- [41] V. W. Cope, M. Z. Hoffman and S. Chen
"Reactivity of the Carbonate Radical toward Metal Complexes in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., 82, 2665-2669 (1978)
- [42] J. Lilie, R. J. Hanrahan and A. Henglein
"O⁻ Transfer Reactions of the Carbonate Radical Anion"
Radiat. Phys. Chem., 11, 225-227 (1978)
- [43] J. Butler and A. Henglein
"Elementary Reactions of the Reduction of Tl^+ in Aqueous Solution"
Radiat. Phys. Chem., 15, 603-612 (1980)
- [44] I. S. Kolomnikov, T. V. Lysyak, E. A. Konash, E. P. Kalyazin, A. V. Rudnev and Yu. Ya. Kharitonov
"Formation of Organic Products from Metal Carbonates and Water by the Action of Ionizing Radiation"
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 265, 596-597 (1982)
- [45] T. E. Eriksen and J. Lind
"Radical-Induced Oxidation of Pyridazine-3,6-diol(Maleic Hydrazide) A Model for Chemiluminescence Cyclic Hydrazides"
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1., 79, 1493-1501 (1983)
- [46] J. Lind, G. Merenyi and T. E. Eriksen
"Chemiluminescence Mechanism of Cyclic Hydrazides Such as Luminol in Aqueous Solutions"
J. Am. Chem. Soc., 105, 7655-7661 (1983)
- [47] T. E. Eriksen and J. Lind and G. Merenyi
"On the Acid-Base Equilibrium of the Carbonate Radical"
Radiat. Phys. Chem., 26, 197-199 (1985)

- [48] G. V. Buxton and A. J. Elliot
"Rate Constant for Reaction of Hydroxyl Radicals with Bicarbonate Ions"
Radiat. Phys. Chem., 27, 241-243 (1986)
- [49] J. Holcman, E. Bjergbakke and K. Sehested
"The Importance of Radical-Radical Reactions in Pulse Radiolysis of Aqueous Carbonate/Bicarbonate"
Proceedings of Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 149-153 (1986)
- [50] R. E. Huie and P. Neta
"Kinetics of One-Electron Transfer Reactions Involving ClO₂ and NO₂"
J. Phys. Chem., 90 1193-1198 (1986)]
- [51] Z. D. Draganic, M. G. Albarran-Sanchez, A. Negron-Mendoza, K. Sehested, R. Navarro-Gonzalez and M. G. Albarran-Sanchez
"Radiolysis of Aqueous Solutions of Ammonium Bicarbonate over a Large Dose Range"
Rosø-M-2621 (1986)
- [52] Z. D. Draganic, A. Negron-Mendoza, R. Navarro-Gonzalez and S. I. Vujosevic
"The Presence of Polymeric Material in Radiolysed Aqueous Solutions of Ammonium Bicarbonate"
Radiat. Phys. Chem., 30, 229-231 (1987)
- [53] 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)
- [54] P. S. Surdhar, S. P. Mezyk and D. A. Armstrong
"Reduction Potential of the CO₂⁻ Radical Anion in Aqueous Solutions"
J. Phys. Chem., 93, 3360-3363 (1989)
- [55] Robert E. Huie and Carol L. Clifton
"Temperature Dependence of the Rate Constants for Reactions of the Sulfate Radical, SO₄⁻, with Anions"
J. Phys. Chem., 94, 8561-8567 (1990)
- [56] Z. D. Draganic, A. Negron-Mendoza, K. Sehested, S. I. Vujosevic, M. G. Albarran-Sanchez and M. G. Albarran-Sanchez
"Radiolysis of Aqueous Solutions of Ammonium Bicarbonate over a Large Dose Range"
Radiat. Phys. Chem., 38, 317-321 (1991)
- [57] R. E. Huie, C. L. Clifton and P. Neta
"Electron Transfer Reaction Rates and Equilibria of the Carbonate and Sulfate Radical Anions"
Radiat. Phys. Chem., 38 477-481 (1991)
- [58] R. Saini and R. M. Iyer
"On the Reaction of Carbonate Radical with Uranyl Ion in Aqueous Medium: Flash Photolytic and Pulse Radiolytic Studies"
J. Photochem. Photobiol. A, 61, 171-182 (1991)
- [59] R. E. Huie, C. L. Clifton and P. Neta
"Electron Transfer Reaction Rates and Equilibria of the Carbonate and Sulfate Radical Anions"
Radiat. Phys. Chem., 38 477-481 (1991)

- [60] A. J. Elliot, M. P. Chenier and D. C. Ouellete
 "Temperature Dependence of g-Values for H₂O and D₂O irradiated with Low Linear Energy Transfer Radiation"
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 1193-1197 (1993)
- [61] N. Getoff
 "Possibilities on the Radiation-Induced Incorporation of CO₂ and CO into Organic Compounds"
Int. J. Hydrogen Energy., 19 667-672 (1994)

Oxalate (HO₂C-CO₂H, CO₂⁻-CO₂H, CO₂⁻-CO₂⁻)

- [62] N. Getoff, F. Schworer, V. M. Markovic, K. Sehested and S. O. Nielsen
 "Pulse Radiolysis of Oxalic Acid and Oxalates"
J. Phys. Chem., 75, 749-755 (1971)
- [63] I. G. Draganic and O. Gal
 "Radiation Chemistry of Oxalic Acid and Oxalates"
Radiat. Res. Rev., 3, 167-207 (1971)
- [64] V. Markovic, K. sehested and E. Bjergbakke
 "Radiolysis of O₂-Free Aqueous Oxalic Acid Solution at pH 1 to 3"
Int. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 15-22 (1973)
- [65] Lj. Jisimovic and I. Draganic
 "The Radiolysis of Acetic Acid in Aqueous Solution and Acetic Acid-Water Mixture"
Int. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 505-512 (1973)
- [66] E. Bjergbakke, K. Sehested, O Lang Rasmussen and H. Cristensen
 "Input Files for Computer Simulation of Water Radiolysis"
Risø-M-2430, 1984
- [67] Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman and M. A. J. Rodgers
 "Interaction of Formate and Oxalate Ions with Radiation-Generated Radicals in Aqueous Solution. Methyviologen as a Mechanistic probe"
J. Phys. Chem., 90, 5347-5352 (1986)
- [68] D. R. Prasad, M. Z. Hoffman, Q. G. Mulazzani and M. A. J. Rodgers
 "Pulse-Laser Flash and Continuous Photolysis of Aqueous Solutions of Methyl Viologen, Oxalate and Their Ion-Pair Complex"
J. Am. Chem. Soc., 108, 5135-5142 (1986)
- [69] 化学大辞典、東京化学同人、1989

第 3 章

- [1] (株) 日立製作所計測器事業部データ
- [2] N. Getoff, G. Scholes and J. Weiss
 "Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions under the Influence of Radition"
Tetrahedron Letters, 18, 17-23 (1960)

第 6 章

- [1] A. O. Allen
"The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solution"
D. Van Nostrand, New York, 1961
- [2] Ivan G. Draganic and Zonica D. Draganic
"The Radiation Chemistry of Water"
Academic Press, New York, 1971
- [3] Hilbert Christensen and Erling Bjergbakke
"Radiolysis of Groundwater from HLW Stored in Copper Canisters"
Studvik Energiteknik AB, 82-02, 1-33 (1983)
- [4] A. J. Elliot
"Rate Constants and G-Values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Range 0-300°C".
AECL-11073, COG-94-167 (1994)
- [5] A. Chatterjee, J. L. Magee and S. K. Dey
"The Role of Homogeneous Reactions in the Radiolysis of Water"
Radiat. Res., 96, 1-19 (1983)

第 7 章

- [1] M. Domae, Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi, C. Hasegawa and K. Ishigure
"Observation of ClO_3 Radical in Aqueous Chlorate Solution by Pulse Radiolysis."
J. Phys. Chem., 98, 190-192 (1994).
- [2] D. M. Stanbury
"Reduction Potential Involving Inorganic Free Radicals in Aqueous Solution"
Adv. Inorg. Chem., 33, 69-138 (1989)
- [3] T. E. Graedel and C. J. Weschler
"Chemistry within Aqueous Atmospheric Aerosols and Raindrops"
Rev. Geophys. Space. Phys., 19, 505-539 (1981)
- [4] S. Sunder and H. Christensen
"Gamma Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program"
Nuci.Tech., 104, 403-417 (1993)
- [5] Y. Tang, R. P. Thorn, R. L. III. Mauldin and P. H. Wine
"Kinetics and Spectroscopy of the SO_4^- Radical in Aqueous Solution."
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 44, 243-258 (1988)
- [6] T. W. Martin, A. Henshall and R. C. Gross
"Spectroscopic and Chemical Evidence for the NO_3 Free Radical in Solution at Room Temperature."
J. Am. Chem. Soc., 85, 113-114 (1963)
- [7] T. W. Martin, R. E. Rummel and R. C. Gross
"Electron Exchange Kinetics of the NO_3 Free Radical in Solution."

J. Am. Chem. Soc., **86**, 2595-2600 (1964)

- [8] P. H. Wine, R. L. III. Mauldin and R. P. Thorn
"Kinetics and Spectroscopy of the NO_3 Radical in Aqueous Ceric Nitrate - Nitric Acid Solutions"
J. Phys. Chem., **92**, 1156-1162 (1988)
- [9] T. Løgager, K. Sehested and J. Holcman
"Rate Constants of the Equilibrium Reactions $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{NO}_3^{\cdot}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^{\cdot}$ "
Radiat. Phys. Chem., **41**, 539-543 (1993)
- [10] P. Neta and R. E. Huie
"Rate Constants for Reactions of NO_3 Radicals in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., **90**, 4644-4648 (1986)
- [11] P. Y. Jiang, Y. Katsumura, K. Ishigure and Y. Yoshida
"Reduction Potential of the Nitrate Radical in Aqueous Solution"
Inorg. Chem., **31**, 5135-5136 (1975)

第 8 章

- [1] R. P. Wayne, G. poulet, P. Biggs, J. P. Burrows, R. A. Cox, P. J. Crutzen, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. L. Bras, G. K. Moortgat, U. Platt and R. N. Schindler,
"Halogen Oxides : Radicals, Sources and Reservoirs in the Laboratory and in the Atmosphere"
Atmospheric Environment, **29**, 2677-2881 (1995)
- [2] T. E. Graedel and C. J. Weschler,
"Chemistry within Aqueous Atmospheric Aerosols and Raindrops"
Rev. Geophys. Space Phys., **19**, 505-539 (1981).
- [3] S. Sunder and H. Cristensen,
"Gamma Radiolysis of Water Solutions Relevant to the Nuclear Fuel Waste Management Program"
Nucl. Tech., **104**, 403-417 (1993)
- [4] 地下水化学に対する放射線影響に関する研究 (II) PNC ZJ 1602 96-002
- [5] R. L. Taylor and C. Bostock,
"Researchs on Bleaching Powder. Part II The Action of Dilute Acids on Bleaching Powder"
J. Chem. Soc., 444-457 (1912)
- [6] M. C. Morris,
"The Acid Ionizing Constant of HOCl from 5 to 35 °C"
J. Phys. Chem., **70**, 3798-3805 (1966)
- [7] U. K. Kläning, K. Sehested and J. Holcman,
"Standard Gibbs Energy of Formation of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solution. Rate Constants for the Reaction $\text{ClO}_2^{\cdot} + \text{O}_3 \leftrightarrow \text{O}_3^{\cdot} + \text{ClO}_2$ "
J. Phys. Chem., **89**, 760-763 (1985)
- [8] J. K. Thomas, S. Gordon and E. J. Hart,
"The Rates of Reaction of the Hydrated Electron in Aqueous Inorganic Solutions"

- J. Phys. Chem.*, **68**, 1524-1527 (1964)
- [9] G. V. Buxton and M. S. Subhani,
"Radiation Chemistry and Photochemistry of Oxychlorine Ions. Part I. Radiolysis of Aqueous Solutions of Hypochlorite and Chlorite Ions"
J. Chem. Soc. Faraday Trans.1, **68**, 947-957 (1972)
- [10] G. V. Buxton, Unpublished data (Deposited in the RCDC), 1987.
- [11] M. Anbar and E. J. Hart,
"On the Reactivity of Hydrated Electrons toward Inorganic Compounds"
Adv. Chem. Ser., **81**, 79-94 (1968)
- [12] T. E. Erikson, 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)
- [13] R. Zellner, M. Exner and H. Herrmann,
"Absolute OH Quantum Yields in the Laser Photolysis of Nitrate, Nitrite and Dissolved H_2O_2 at 308 and 351nm in the Temperature Range 278-353K"
J. Atmos. Chem., **10**, 411-425 (1990)
- [14] P. Y. Jiang, Y. Katsumura, R. Nagaishi, M. Domae, K. Ishikawa, K. Ishigure and Y. Yoshida
"Pulse Radiolysis Study of Concentrated Sulfuric Acid Solutions. Formation Mechanism, Yield and Reactivity of Sulfate Reactions"
J. Chem. Soc., Faraday Trans., **88**, 1653-1658 (1992)
- [15] Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Oishi, K. Ishigure and Y. Yoshida,
"Pulse Radiolysis Study of Aqueous Nitric Acid Solution. Formation Mechanism, Yield and Reactivity NO_3 Radical"
J. Phys. Chem., **95**, 4435-4439 (1991)
- [16] W. H. Koppenol and J. F. Liebman,
"The Oxidizing Nature of the Hydroxyl Radical. A. Comparison with the Ferric Ion (FeO^{2+})"
J. Phys. Chem., **88**, 99-101 (1984)
- [17] H. A. Schwarz and R. W. Dodson,
"Equilibrium between Hydroxyl Radicals and Thallium (II) and the Oxidation Potential of $\text{OH}(\text{aq})$ "
J. Phys. Chem., **88**, 3643-3647 (1984)
- [18] U. K. Klänning and K. Sehested,
"Kinetics of the Reaction between Chlorine and Chlorite in Diluted Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., **95**, 740-743 (1991)
- [19] W. J. McElroy,
"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)
- [20] 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)

- [21] 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, 99-102 (1987)
- [22] Z. Zuo, K. Katsumura, K. Ueda and K. Ishigure,
"Laser Photolysis Study on Reactions of Sulfate Radical and Nitrate Radical with Chlorate Ion in Aqueous Solutions. Formation and Reduction Potential of ClO_3^\bullet Radical"
J. Chem. Soc. Faraday Trans., in press (1997)
- [23] T. W. Martin, R. E. Rummel and R. C. Grass,
"Electron Exchange Kinetics of the NO_3 Free Radical in Solution"
J. Am. Chem. Soc., 86, 2595-2600 (1964)
- [24] M. Exner, H. Herrmann and R. Zellner
"Laser-Based Studies of Reactions of Nitrate Radical in Aqueous Solution"
Ber. Bunsengers. Phys. Chem., 96, 470-477 (1992)
- [25] U. K. Kläning and T. Wollff
"Laser Flash Photolysis of HClO , ClO^- , HBrO and BrO^- in Aqueous Solution. Reaction of Cl^- and Br Atoms"
Ber. Bunsengers. Phys. Chem., 89, 243-245 (1985)
- [26] D. J. Adams, S. Barlow, G. V. Buxton, T. M. Malone and G. A. Salmon,
"Evaluation of the Stability Constants of $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ in Neutral Aqueous Solution"
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 3303-3305 (1995)

第 9 章

- [1] A. Barkatt, A. Barkatt and W. Sousanpour
"Gamma Radiolysis of Aqueous Media and Its Effect on the Leaching Processes of Nuclear Waste Disposal Materials"
Nucl. Tech., 60, 218-227 (1983)
- [2] C. C. Lin
"Chemical Behavior and Steam Transport of Nitrogen-13 in BWR Printing System"
J. Radioanal. Nucl. Chem., 130, 129-139 (1989)
- [3] A. R. Jones
"Radiation-Induced Reactions in the $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ System"
Rad. Res., 10, 655-663 (1959)
- [4] J. K. Linacre and W. R. Marsh
"The Radiation Chemistry of Heterogeneous and Homogeneous Nitrogen and Water System"
AERE-R-10027 (1981)
- [5] G. R. Dey, K. Kishore, V. Rashesh, S. B. Srivastava and P. N. Moothy
"Radiolysis of N_2 -Water System; Relevance to Pressurized Water Reactors"
Proceedings of 1991 JAIF International Conference on *Water Chemistry in Nuclear Plants*, Fukui, Japan, pp, 690-694 (1991)

- [6] H. Karasawa, E. Ibe, S. Uchida, Y. Etoh and T. Yasuda
"Radiation Induced Decomposition of Nitrogen"
Radiat.Phys.Chem., 37, 193-197 (1991)
- [7] N. Ichikawa, J. Takagi and T. Yotsuyanagi
"Nitrogen Compounds Behavior under Irradiation Environment"
Proceeding of 1991 JAIF International Conference on *Water Chemistry in Nuclear Plants*, Fukui, Japan, pp.263-268 (1991)
- [8] D. Dwibedy, K. Kishore, G. R. Dey and P. N. Moorthy
"Nitrite Formation in the Radiolysis of Aerated Aqueous Solutions of Ammonia"
Radiat.Phys.Chem., 48, 743-747 (1996)