

# 地下水化学に対する放射線影響に関する研究 (IV)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1998 年 3 月

東京大学工学部附属原子力工学研究施設

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

本資料についての問い合わせについては下記に願います。

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

# 地下水化学に対する放射線影響に関する研究 (IV)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1998年3月

東京大学工学部附属原子力工学研究施設

## 地下水化学に対する放射線影響に関する研究 (IV)

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。水溶液中での幾つかの反応系の放射線反応のリストを再整備した。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り、その放射線照射により炭酸ラジカル ( $\text{HCO}_3^\bullet$  or  $\text{CO}_3^\bullet$ ) が生成するが、この pKa 値には従来異なった評価がなされていた。レーザーフォトリシス、パルスラジオリシス法により、pKa 値を  $9.5 \pm 0.2$  と決定し、種々のイオンとの反応を測定した。さらに、ガラス固化体周囲に放射線分布を考慮したときの放射線分解生成物の空間挙動シミュレーションを実施し、ベントナイト中の拡散定数が大きく影響することを明らかにしている。最後に、炭酸水溶液の放射線照射後生成するギ酸、シュウ酸生成量評価実験の初期データも含めた。

---

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。

\*: 東京大学工学部附属原子力工学研究施設

## Study on Radiation Induced Reactions in Groundwater (IV) \*

Yosuke Katsumura\*\*

### Abstract

In order to simulate the radiation induced reactions in groundwater, reaction sets of several aqueous solutions have been re-surveyed and summarized. Since carbonate ion is a predominant solute dissolved in groundwater, radiation induced reactions of the carbonate ion should be clarified. By laser photolysis and pulse radiolysis methods, the correct value of this pKa of the carbonate radical has been determined to be  $9.5 \pm 0.2$  and several reactions were investigated at lower and higher than the pKa value. In addition, computer simulation of the spatial behaviors of the water decomposition products around the vitrified HLW as a function of time was also carried out and it was found that the behavior is strongly dependent on the diffusion constants of the species. Finally, a preliminary analytical experiment on the radiolysis of carbonate solution was also carried out.

---

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

\*\* : Nuclear Engineering Research Laboratory, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

# 目次

	ページ
第1章 地層処分にかかわる地下水の放射線効果研究	… 1
1.1 平成9年度活動実績の概要	… 1
第2章 シミュレーション計算用基本パラメーターの整備 (G 値、分解生成物の反応式と速度定数)	… 3
2.1 はじめに	… 3
2.2 水の分解 G 値	… 3
2.3 純水系での放射線反応リスト	… 5
2.4 炭酸系での放射線反応リスト	… 5
2.5 塩素イオン及び塩素オキソ酸系での放射線反応リスト	… 6
2.6 窒素酸化物の放射線反応リスト	… 7
2.7 鉄イオンの放射線反応リスト	… 7
第3章 炭酸ラジカルの pKa 値の再評価と反応性の実験	… 31
3.1 はじめに	… 31
3.2 実験	… 32
3.3 実験結果	… 32
3.3.1 レーザーフォトリシス実験	… 32
3.3.1-1 硫酸ラジカルの減衰	… 32
3.3.1-2 硫酸ラジカルと炭酸イオン及び炭酸水素イオンとの反応	… 33
3.3.1-3 炭酸(水素)ラジカルの減衰	… 33
3.3.1-4 炭酸(水素)ラジカルの吸光係数	… 34
3.3.2 パルスラジオリシス実験	… 35
3.3.2-1 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの炭酸(水素)ラジカルへの変換	… 35
3.3.2-2 炭酸(水素)ラジカルと $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ イオンの反応の pH 依存性	… 36
3.3.2-3 炭酸(水素)ラジカルと $\text{SCN}^-$ イオンの反応の pH 依存性	… 36
3.3.2-4 炭酸(水素)ラジカルの種々化学種との反応性	… 37
3.3.2-5 炭酸(水素)ラジカルとギ酸との反応	… 37
3.3.2-6 炭酸(水素)ラジカルと亜硝酸イオンとの反応	… 37

3.3.3	反応速度定数のマークス電子移動理論による考察	... 38
3.4	まとめ	... 39
第4章	ガラス固化体周囲の放射線分解生成物の 空間時間挙動のシミュレーション	... 68
4.1	はじめに	... 68
4.2	計算実施方法	... 69
4.3	線量率と定常状態到達時間	... 69
4.4	拡散定数と拡散支配時間	... 69
4.5	線量率支配時間と拡散支配時間	... 70
4.6	まとめ	... 71
第5章	高濃度炭酸、炭酸水素水溶液中でのギ酸、シュウ酸の分析	... 87
5.1	はじめに	... 87
5.2	実験	... 87
5.3	結果と議論	... 87
5.3.1	保持時間を支配する因子	... 87
5.3.1-1	溶離液の pH	... 88
5.3.1-2	溶離液濃度	... 88
5.3.2	検出感度に影響を与える因子	... 88
5.3.2-1	検出法	... 88
5.3.2-2	溶離液	... 88
5.3.2-3	最終分析条件	... 89
5.3.3	試料中炭酸濃度の問題	... 89
5.3.3-1	炭酸イオン存在下での直接測定	... 89
5.3.3-2	SCX カートリッジによる炭酸、炭酸水素イオンの CO <sub>2</sub> 化処理による分析	... 90
5.3.3-3	SCX カートリッジ処理で出現するピーク源	... 90
5.3.4	カートリッジの前処理	... 90
5.3.4-1	メタノールによる処理	... 90
5.3.4-2	Millipore 水による洗浄	... 91
5.3.5	校正曲線	... 91
5.3.5-1	炭酸イオンの測定感度に対する影響	... 91

5.3.5-2 直線性に与える影響	... 92
5.4 結論	... 92
参考文献	...124



# 第1章 地層処分にかかわる地下水の放射線効果研究

## 1.1 平成9年度活動実績の概要

本年度の活動は次の四本の柱で進めてきた。

### (1) 水溶液中放射線誘起反応評価のためのデータベースの整備

放射線反応をコンピュータを用いて計算し、検討予測するためには放射線誘起反応の反応とその反応速度定数を整備する必要があり、従来より純水と地下水中に含まれる代表的な溶質を含む水溶液中での反応とその反応速度定数の整備を進めてきており、本年度はその改訂を進めるとともに、炭素鋼性オーバーパックの腐食を想定したとき生成する鉄イオン、Fe(II)、Fe(III)、の放射線反応や酸化還元反応を新たに調査してまとめた。これらは日揮株式会社の実施した計算の反応セットとして使用され、第2章に記載する。この作業、特に鉄イオンの整理の際、次のようなことに気がついた。水溶液中の鉄イオンの放射線反応、酸化還元反応はフリッケ線量計を中心とする酸性水溶液のものが大部分で、地下水環境を想定しうる中性領域でのデータは非常に少ない。しかし、最近雨、霧、雲中の水酸化鉄から光反応が自然界のOHラジカル源の一つであることに着目した研究も進んでいることも明らかにされるとともに、実験が進められている。いずれにせよ、炭素鋼製オーバーパックを想定する場合は鉄イオンを含む水溶液の放射線反応の研究は重要で今後の検討課題の一つである。

### (2) 炭酸ラジカルのpKa値の決定と反応性

地下水は高pH、低pH、海水型、あるいは降水型などに分類されることが知られているが、分類にかかわらず共通した溶質が炭酸(水素)イオン、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ である。地下水の放射線効果を考える上では、水の放射線分解生成物である $e_{aq}^-$ (水和電子)、OHラジカル、H原子と炭酸(水素)イオンの反応が対象となる。このうち、水和電子、H原子と炭酸(水素)イオンの反応性は低く、以下の反応で生ずる炭酸ラジカルが大きな役割を担うことになる。



炭酸イオン水溶液についての研究はこれまでに幾つか報告があり、炭酸ラジカルについても調べられている。炭酸ラジカルは $\text{HCO}_3\cdot$ の電氣的に中性の酸性形と、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$

と表わされるマイナスに帯電した塩基形が存在していることが知られている。この二種の化学種の間で成立する酸-塩基平衡について、その pKa 値は 7.9 or 9.6 といった異なる値が報告されている。この pKa 値は地下水の pH 領域とも数値的に近く、炭酸ラジカルの形態が pH、即ち、地下水タイプにより容易に影響を受けることから、その反応性も pH に敏感となる。従って、二つの異なるどちらか、あるいは全く異なった pKa 値なのか、明確な解答を与える必要があると考えた。第 3 章ではこの問題に取り組んできて、最終的に得られた結果についてまとめた。

### (3) ガラス固化体周囲の緩衝材中の水の放射線分解の空間挙動シミュレーション

ガラス固化体は緩衝材で周囲を取り囲み地層中に埋設してあるが、緩衝材中には地下水が侵入する。ガラス固化体周囲に満たされた地下水にはガラス固化体を線源とした放射線にさらされ、地下水の放射線分解が進行する。ガラス固化体から離れるに従い放射線強度は減少するためガラス固化体からの距離に依存する空間に依存する挙動を示すことになる。一方で、緩衝材中の水中に含まれるガス、イオン、水の分解生成物は拡散により移動を引き起こし、この運動も空間に依存した挙動となる。そこで、空間分布を示す、線量率や濃度を扱い、それらの拡散も考慮した計算を実施することにした。これは、当初、日揮株式会社の実施した計算との相互チェックを行うことからスタートしたものである。検討の結果、ガラス固化体周囲の水の空間挙動は線量率と緩衝材中の拡散定数のふたつのパラメーターに支配され、これらを用いて整理できることをがわかった。これをまとめたものが、第 4 章となっている。

### (4) 炭酸水溶液中の放射線分解生成物の挙動

これまでの報告や、昨年度の実験によれば炭酸水溶液の放射線照射により、比較的微量のギ酸やシュウ酸が生成することが示唆されたが、実験的制約のため十分な検討を実施することはできなかった。これは、10mM 程度の炭酸イオンを含む水溶液試料中のギ酸、シュウ酸をイオンクロマトグラフィーの手法で直接測定することが困難であったことによる。炭酸イオンによる信号をかぶり、微量成分はマスクされるからである。多くの試行錯誤を重ね、試料中の炭酸イオンをカラムカートリッジを用いて除去し、これを分析することによりマイクロモルオーダーの測定が可能にできるようにした。手法開発には半年を要し、未だ初期段階の実験データしか得られてはいないが、引き続き精度の高い実験の基礎を準備できたことは有意義である。これについては第 5 章にまとめてある。

## 第2章 シミュレーション計算用基本パラメーターの整備 (G 値、分解生成物の反応式と速度定数)

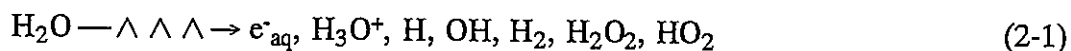
### 2.1 はじめに

高レベル放射線廃棄物の深地層処分においてはオーバーパックを用いて封じたガラス固化体を緩衝材で取り囲み深地下に埋め込む方式を採用することになっている。処分後、地下水の侵入により炭素鋼製オーバーパックに水が接触することになる。従って、ガラス固化体からの放射線放出に伴い、侵入地下水の放射線分解が生じる。同時にオーバーパックの腐食も進行してゆく。地層処分後の放射線による地下水の放射線分解による化学環境の変化の評価は健全性を確認する上から重要な評価である。放射線効果の検討を行う上で放射線反応を予測、予言するには放射線誘起反応をモデル化し、計算機上でのシミュレーション計算を行うことが必要で、そのための放射線反応評価の基本パラメータとなる放射線の種類による水の分解 G 値、生成物の反応とその速度定数の整備が不可欠である。本章では、水分解 G 値、純水系分解反応、炭酸系反応、塩素オキソ酸系反応、窒素酸化物反応、鉄イオンの反応についてデータを整備した結果を述べる。これらのものは、これまでの研究(Ⅰ-Ⅲ)で整備してきたものを土台としたものである。さらに、オーバーパックの腐食に伴う、鉄イオンの反応の重要性が指摘されていることから、鉄イオンについては新たに文献、データベースの調査を行いまとめたものである。各々のデータの補足説明、使用上の留意点を述べておく。

### 2.2 水の分解 G 値

放射線の照射により水が分解し生成物として、水和電子( $e_{aq}^-$ )、水素原子( $H\cdot$ )、水素分子( $H_2$ )、 $\cdot OH$ ラジカル、過酸化水素( $H_2O_2$ )が生成する。放射線エネルギーの吸収からこれらの生成物に到るまでには $10^{-15}$ 秒から $10^{-6}$ 秒までの時間スケールで進行するスパーク反応と呼ばれる非均一反応が放射線反応や放射線の LET に依存する特徴に深く関わっており、放射線化学反応研究の重要課題の1つであるが、ここではこれについての議論は行わない。但し、水分解を行う放射線の LET が大きくなると、電子線や $\gamma$ 線の低 LET 放射線では無視される  $HO_2\cdot$  (hydroperoxyl radical) の収量は増加してゆき、無視は出来ない。

表 2-1 は水の $\gamma$ 線分解の G 値をまとめたもので、ここで示したいことは報告者により微妙に値が異なること、値そのものの精度は高々有効数字 2 桁で 5 % 程度の違いがあることである。



これらの収量は G 値で表現され、 $G_H$ 、 $G_{H_2O_2}$  のように G に添字の形で現わすこととし、その数値は 100 eV エネルギー吸収当りの生成個数に対応する。最近はこの単位に代わって、mole/J 単位を用いることが推奨されている。 $G=1/(100 \text{ eV})$  は  $0.103 \mu \text{ mole/J}$  に対応する。ここでは従来の表示を用いる。

ガラス固化体には  $\alpha$ -emitter や自発核分裂性のアクチノイド元素が含まれているため、 $(\alpha, n)$  反応、自発核分裂による中性子による照射も条件によっては無視できない。しかし、中性子エネルギーは軽い元素、特に水素原子との弾性散乱により効率的に減少し、減速・熱化してゆく。即ち、水相が存在するとすみやかに中性子エネルギーが低下するので、水相に入ってから効率的に減衰すると考えてよい。従って、中性子源に接している水相では中性子照射効果を考える必要もある。

水中の中性子の減衰は水素原子との弾性散乱が主であり、中性子と水素原子が等しい質量を持つことから正面衝突で中性子エネルギーの 100% が水素原子に付与される。平均では、一度の衝突で  $E_0/2$  ( $E_0$ : 衝突前の中性子エネルギー) のエネルギーが付与される。従って 1 MeV の中性子から平均エネルギー 500 keV の水素原子が発生し、その水素原子の電子は剥ぎとられ、反跳プロトンとして振る舞う。即ち、中性子照射はプロトン照射と等価である。

高速中性子照射は原子炉冷却水の水質管理の観点から重要で、海外の国立研究所、プラントメーカーを中心にしてここ 10 年間、精力的に研究が進められてきた。炉心での放射線分解の評価には、高速中性子による分解の評価は不可欠であるため実験的な測定が望まれていた。しかし商業用原子炉での高速中性子の照射は困難であった。日本の東大炉「弥生」が、照射実験に適することから、室温から 250°C までの温度範囲に渡って実験が実施され報告されている [1-3]。さらに、これとは独立にカナダ Chalk River [4]、イギリス Harwell [5] ではイオンビームを用いて実験が行われ、ほぼ対応するデータが得られている。中性子照射はプロトン照射と等価であることは先に述べたが、その分解 G 値にはプロトンの LET 効果が明確に表われ、水和電子、水素原子、 $\cdot OH$  ラジカルの収量は低 LET 放射線 (表 2-1) に比べて小さく、対応して過酸化水素、水素分子の収量は相対的に増加する。さらに水の分解収量も減少する (表 2-2)。

$\alpha$  放出核種であるアクチノイド核種がガラス固化体に含まれること、これらの半減期は長く、地層処分においては地下水の侵入により処分後にガラス固化体と水が接触しオーバーパックが腐食するため、アクチノイド核種の地下水中への溶解の可能性を考える必要がある。その場合はアクチノイドイオンからの  $\alpha$  線による照射効果を考慮すべきである。 $\alpha$  線のエネルギーは 4-6 MeV で平均 LET は 25-40 eV/Å である。 $\alpha$  線による水の分解評価には Christensen & Bjergbakke の G 値 [6] が用いられてきた。この値は最近の Elliot の整理

した実験データ [7] ともよい対応を示すことから、この値が信頼性の高いものと判断してよいものとする（表 2-4）。

水の分解生成物は水分子の結合を切って生成物そのもの、あるいは生成物間の反応で生じたものであるため、水の分解生成物をよせ集めれば、もとの水分子が構成できるので、分解生成物の収量の間には物質収支の関係が成立する（表 2-5）。1 個の水分子は水素原子 2 個と酸素原子 1 個から構成されるが、水分子が分解した結果としての水分解生成物を寄せ集めれば分解した水分子が再構成できるから物質収支の関係が成り立つ。この物質収支は 2 つの点で重要である。実験的に分解収量を評価する場合、主要な収量を測定すれば残りをこの関係式を用いて算出できることと、もう 1 つは、シミュレーション実験でこの関係を満たすようにパラメーターを選択することの重要性である。物質不滅の法則ともみなすことが出来る。具体的には、少しでも収支がずれていると、長時間の挙動を計算する場合に系の水の濃度が減ったりして不都合が生ずることがある。特に、地層部分のような長い期間の計算では留意すべきである。

### 2.3 純水系での放射線反応リスト

純水の放射線分解の反応リストは原子炉冷却水の化学環境を計算で把握するには不可欠であり、この 10 年間に反応リストの整理が室温のみならず、高温 250 °C 位まで行われ、今では実用上ほぼ十分な整備が進んでいる [7]。表 2-6 に示す反応式は最近のデータ、総説をもとにして整備したものである。この反応リストは、過去の実験結果の再現も可能であり、従来計算に用いてきた結果、特に支障がないことが確認されている。水のイオン積、化学種の酸-塩基平衡も取り入れられている。オゾン(O<sub>3</sub>)の関係する反応は含めていない。我々の地下水を対象とする計算には、この反応リストで必要十分と判断するからである。大気化学分野での水滴、雲、霧の中での反応等を評価する場合は、この表にオゾンを溶質とみなして、関係する反応を加える必要がある。

### 2.4 炭酸系での放射線反応リスト

表 2-5 に示したように、地下水には種々の溶質が含まれているが、どんな種類の地下水にも炭酸イオンが含まれている。炭酸イオンは pH によって CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の形態をとり、反応性は異なる。さらに、炭酸系の化学種と水の分解生成物が反応して新たな反応中間体が生じ、これらの反応でギ酸、シュウ酸をはじめとして種々の有機生成物がもたらされることが報告されている（図 2-1 参照）。一度、ギ酸、シュウ酸といった有機物が形成されれば、これを原料にさらに高次の有機物が発生することになるが、ギ酸、シュウ酸からの生成物については高い信頼性で評価することは現時点で困難である。表

2-7に示したものは、これまでの報告をもとに作表した反応リストである。この反応リストを用いて(表中で?印のついている反応については無視)、CO<sub>2</sub>水溶液系での実験結果に対応する計算を実施しても、実験結果を再現することは難しいことも判っており、さらなるデータ整備が必要であり、同時にそのデータの信頼性を確認するための実験の実施とその結果と計算の比較が必要となっている。

## 2.5 塩素イオン及び塩素オキソ酸系での放射線反応リスト

塩素イオンは海水中の主要アニオンであり、地下水でも海水の影響の強いものを海水型地下水と呼んでいる。一方降水型と呼ばれる地下水には塩素イオンの含有は非常に少ない。さらに、国によっては地層処分候補に岩塩層を想定する場合もあり、通常岩塩層は乾燥し、水は存在しないと考えているが、地下水が侵入した場合のシナリオも評価の対象となるようである [8-10]。

塩素イオンは酸化状態から考えると酸化数は -1 で、これより酸化数が増加し、各種のオキソ酸が存在する。塩素オキソ酸数を酸化数に対応し分類したものが図 2-2 であり、酸化還元反応によって、相互に交換する。これらのオキソ酸の酸化還元挙動が把握できて始めて計算機シミュレーションも可能となる。水の分解生成物とオキソ酸間の個々の反応の速度定数等については最近かなり充実してきた。しかし、反応の結果生ずる反応 2 次生成物については必ずしも明確でない点がある。例えば、普通、水和電子の反応では負電荷の付着といった単純な反応を想定するが、塩素オキソ酸系では酸化数として 2 つ分還元された生成物と同時に O<sup>-</sup> (OH) が生成したり、OHラジカルとの反応でも 2 種類の反応径路を示すといった、通常の反応とは異なる特徴が挙げられる。

表 2-8 は塩素オキソ酸系の反応をサーベイした結果である。塩素オキソ酸には種々の熱反応も報告されており、これについても採取されている。炭酸系等に比べてはるかに整備され、信頼性も高いと判断される。これは次のような観点から多くの興味を集め対応した分野での研究が進められてきたからである。

### (1) 大気化学における塩素及び塩素化合物への注目

オゾンの連鎖的分解に塩素原子が深くかかわっており、現在の大気化学の重要問題の 1 つであるからである。

(2) カルキを初めとして、我々の現代生活において洗剤、漂白剤には塩素オキソ酸が広く利用されており、関連する研究は多い。しかし一方で、塩素化合物による漂白の過程で有機廃棄物の塩素化が生ずることが指摘され、塩素化有機物は発癌性であるため排出規制等が検討されており、パルプ産業界では問題となりそうである。

(3) 振動反応、いわゆる Chemical oscillation 現象はカオス、複雑系という観点から最近見

直されているが、もともと基礎化学的に興味深いものである。塩素オキシ酸が関わる振動反応も多く、反応に関する情報も蓄積されている。

これらの分野から多くの知見が得られ、それらを反応リストとして選択していることになるが、これらのデータの信頼性は高く、塩素オキシ酸水溶液中での反応をかなり精度よく再現することがわかっている。細部については分岐反応等課題を残す反応もあるが、おおむね反応挙動を示すに必要な反応は含まれていると判断してよからう。

## 2.6 窒素酸化物の放射線反応リスト

窒素酸化物の挙動も大気汚染、酸性雨といった環境科学(化学)の分野で精力的に研究されてきている。最近では、生物には有害であるため存在しないであろうと思われていたNOが生体反応で生成し、しかも、神経伝達等の重要な機能を担っていることが最近になり解明されたため、にわかに生物、医学分野での研究も活発に進められるようになっていく。さらに、放射線場で窒素酸化物のかかわる問題は、原子力工学にも多く、原子力工学者にもなじみの深い化学種である。図 2-3 は種々窒素酸化物を酸化数の観点からまとめたものであり、イオン、分子形間の酸-塩基反応、二量体平衡等が複雑にからみあっていることが特徴である [11]。

これらの窒素酸化物イオン水溶液の放射線反応はよく調べられており、これらを基にした反応リスト(表 2-9)を用いてその放射線反応をシミュレーションで再現することはかなり精度よく行うことが出来る。従って、これらの反応リストの信頼性は十分であろう。しかし、一方で、原子力工学分野で指摘されているように還元雰囲気下で硝酸イオンや亜硝酸イオンを含む水溶液の照射を進めるとアンモニアが( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ )生成してくることが実験的に示される。しかし、この挙動を再現するための鍵になる反応が見い出されておらず、この点が未解決課題であろう。

## 2.7 鉄イオンの放射線反応リスト

鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )の関わる反応については、鉄が地球上に存在する割合が高い(クーラー数)ことから、ポピュラーなイオンであり、多くの研究がある。放射線化学の分野では、化学線量計として最も広く用いられているのはフリッケ線量計(Fricke Dosimeter)であり、酸中の鉄イオンの挙動は十分に解明されている。

近年になり、地球上大気中での化学反応を対象に、公害、酸性雨、オゾンホール等を課題として大気化学研究が盛んに進められてきていることは、ここでもしばしば触れた。大気化学反応は気相中の反応もあるが、大気中の雨、雲、霧といって水滴(water droplet)中

の反応が重要であることが認識されている。なぜならば、水溶液中では、化学種によっては濃縮して存在したり、イオンの役割が大きくなり、気相系物質の reservoir として多くの反応が進行し、気相の化学種の濃度に大きく影響を与えているからである。鉄は最もポピュラーであるため、中性領域の水中でその水和物が太陽光により光分解を受け OH ラジカルの供給源として働いていると考えられており、関連する研究がここ数年の間に数多く報告されてきた。この際に必ず問題になるのは  $Fe^{3+}$  の化学形態、溶解度でコロイドを形成しやすいので  $Fe^{3+}$  の化学形態の把握は重要である。鉄イオン関連の論文をまとめておく [12-86]。

ここで指摘しておくべきことは、従来からよく知られている酸性水溶液中での反応性は必ずしも中性領域での反応性を示さない。むしろ、酸性中の反応と中性領域での反応は異なると思うほうがよく、酸性中で得られているデータに引っぱられないようにすべきであろう。表にまとめたリスト（表 2-10）は、最近の大気化学分野の研究での実験とシミュレーション比較等からその妥当性を確認できているものもあり、比較的信頼性は高いものと考えてよかろう。加水分解反応についても表 2-11 にまとめておく。

オーバーパックが腐食すれば鉄イオンが地下水に存在するであろうから、鉄イオンの中性領域での放射線誘起の酸化還元反応の理解が重要となるが、これらの知見は十分ではないので、実験的検討を一度は行う必要があると判断される。



表 2-1 水の  $\gamma$  線照射による水分解生成物の G 値

■ G-values of  $\gamma$ -Radiolysis for Diluted Aqueous Solutions

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

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

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

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

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

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

表 2-2 水の高速中性子照射による水分解生成物の G 値

■ G-values of water decomposition by irradiation with fast neutrons at room temperature

	$G_{H_2}$	$G_H$	$G_{e-aq}$	$G_{OH}$	$G_{H_2O_2}$	$G_{-H_2O}$
Geni <i>et al.</i> (1995) $6 \text{ eV}/\text{\AA}$ <sup>a</sup>	1.07	0.58	0.43	0.86	1.145	3.15
Burns & Moore (1976) <sup>b</sup>	0.88	0.50	0.93	1.09	0.99	3.15
Gordon <i>et al.</i> (1983) <sup>b</sup>	0.85	0.41	0.15	0.37	0.95	2.27

a: experimentally determined

b: theoretical estimation

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

表 2-3 水の  $\alpha$  線照射による水分解生成物の G 値

■ G-values of water decomposition by irradiation with alpha particles at room temperature

	$G_H$	$G_{e-aq}$	$G_{OH}$	$G_{H_2}$	$G_{H_2O_2}$	$G_{HO_2}$	$G_{H_2O}$
G-values	0.21	0.06	0.24	1.3	0.985	0.22	2.65

H. Christensen and E. Bjergbakke

"Radiolysis of Groundwater from HLW Stored in Copper Canisters"

*Studvik Energiteknik AB, 82-02, 1-33 (1983)*

表 2-4 水分解生成物間に成立する物質収支式

■ Material balance relation

$$G_{H_2O} = 2G_{H_2} + G_H + G_{e-aq} - G_{HO_2} = 2G_{H_2O_2} + G_{OH} + 2G_{HO_2}$$

If  $G_{HO_2}$  can be neglected,

$$G_{H_2O} = 2G_{H_2} + G_H + G_{e-aq} = 2G_{H_2O_2} + G_{OH}$$

表 2-5 4種の地下水の pH と主要溶解イオン濃度

■ Four types of groundwater and their typical chemical composition

Type	Rain type low pH	Rain type high pH	Sea-water type low pH	Sea-water type high pH
pH	5.74	8.74	6.30	7.98
$\text{CO}_2/\text{M}^{-1}$	$3.27 \times 10^{-2}$	$2.47 \times 10^{-5}$	$1.16 \times 10^{-2}$	$2.81 \times 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{M}^{-1}$	$3.26 \times 10^{-2}$	$2.47 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-2}$	$2.74 \times 10^{-4}$
$\text{HCO}_3^-/\text{M}^{-1}$	$8.86 \times 10^{-3}$	$6.61 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-2}$	$1.73 \times 10^{-2}$
$\text{CO}_3^{2-}/\text{M}^{-1}$	$3.12 \times 10^{-7}$	$2.23 \times 10^{-4}$	$3.75 \times 10^{-6}$	$2.07 \times 10^{-4}$
$\text{Cl}^-/\text{M}^{-1}$	-	-	$5.75 \times 10^{-1}$	$5.76 \times 10^{-1}$
$\text{Br}^-/\text{M}^{-1}$	-	-	$8.75 \times 10^{-4}$	$8.77 \times 10^{-4}$

表 2-6 25°Cでの水の分解反応を記述する反応セット

## Reaction Set for the Radiolysis of Water at 25°C

Katsumura-96 (June 3, 1996)

Reactions	Reaction Constants / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(1) OH + OH → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.5x10 <sup>9</sup>
(2) OH + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → OH <sup>-</sup>	3.0x10 <sup>10</sup>
(3) OH + H → H <sub>2</sub> O	2.5x10 <sup>10</sup>
(4) OH + O <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.8x10 <sup>10</sup>
(5) OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0x10 <sup>9</sup>
(6) OH + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → OH <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	8.0x10 <sup>9</sup>
(7) OH + O <sub>3</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8.5x10 <sup>9</sup>
(8) OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	2.7x10 <sup>7</sup>
(9) OH + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7.5x10 <sup>9</sup>
(10) OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	3.15x10 <sup>7</sup> *
(11) e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	5.2x10 <sup>9</sup>
(12) e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H → OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub>	2.5x10 <sup>10</sup>
(13) e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + O <sup>-</sup> → 2OH <sup>-</sup>	2.2x10 <sup>10</sup>
(14) e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	1.3x10 <sup>10</sup>
(15) e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → OH + OH <sup>-</sup>	1.1x10 <sup>10</sup>
(16) e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → O <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	3.5x10 <sup>9</sup>
(17) e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H <sup>+</sup> → H	2.3x10 <sup>10</sup>
(18) e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.9x10 <sup>10</sup>
(19) H + H → H <sub>2</sub>	5.5x10 <sup>9</sup>
(20) H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.0x10 <sup>10</sup>
(21) H + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.0x10 <sup>10</sup>
(22) H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + OH	3.5x10 <sup>7</sup> **
(23) H + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O + O <sup>-</sup>	1.2x10 <sup>9</sup> **
(24) H + OH <sup>-</sup> → e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub> O	2.2x10 <sup>7</sup>
(25) H + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	2.0x10 <sup>10</sup>
(26) H + O <sup>-</sup> → OH <sup>-</sup>	2.0x10 <sup>10</sup>
(27) O <sup>-</sup> + O <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.3x10 <sup>8</sup>
(28) O <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	6.0x10 <sup>8</sup>
(29) O <sup>-</sup> + O <sub>3</sub> <sup>-</sup> → 2O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7.0x10 <sup>8</sup>
(30) O <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	5.0x10 <sup>8</sup>

(31)	$O^- + HO_2^- \rightarrow OH^- + O_2^-$	$4.0 \times 10^8$
(32)	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$	$3.6 \times 10^9$
(33)	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH^-$	$8.0 \times 10^7$
(34)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$7.6 \times 10^5$
(35)	$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$	$8.5 \times 10^7$
(36)	$H_2O_3 \rightarrow O_2 + H_2O$	$2.0 \text{ s}^{-1}$
(37)	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$	$2.7 \times 10^3$
(38)	$O_3^- + H^+ \rightarrow OH + O_2$	$5.2 \times 10^{10}$
(39)	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	0.050
(40)	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	$2.0 \times 10^{10}$
(41)	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
(42)	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$1.1 \times 10^{11}$
(43)	$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	$1.3 \times 10^{10}$
(44)	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	$2.0 \times 10^6$
(45)	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	$7.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
(46)	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	$5 \times 10^{10}$
(47)	$H \rightarrow H^+ + e^-_{aq}$	$6 \text{ s}^{-1}$
(48)	$e^-_{aq} + H_2O \rightarrow H + OH^-$	19

---

\* Comparison of simulation with reported.

C. D. Hochanadel

"Effect of Cobalt  $\gamma$ -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  $H^\bullet$  Atoms with  $H_2O_2$  and  $D^\bullet$  Atoms with  $D_2O_2$  in Aqueous Solution"

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

# In the presence of  $N_2O$  gas, the following reaction should be taken into consideration.



## In some reactions,  $H_2O$  was neglected. For example,

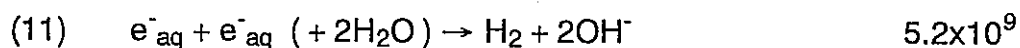


表 2-7 炭酸水溶液中の放射線反応を記述する反応セット

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

Reaction	Rate Constants / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	15 s <sup>-1</sup>	K = 6.36 M	
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.8x10 <sup>-4</sup>		a
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> → H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1X10 <sup>7</sup> s <sup>-1</sup>	K = 2x10 <sup>-4</sup> M	
H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5x10 <sup>10</sup>		b
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.34 s <sup>-1</sup>		
H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5x10 <sup>10</sup>	pK <sub>a</sub> = 10.3	b
OH <sup>-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	10 <sup>9</sup>		
H <sub>2</sub> O + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	3.6x10 <sup>3</sup>	pK <sub>a</sub> = 10.3	c
CO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup>	7.7x10 <sup>9</sup> , 1.1x10 <sup>10</sup>		d, e
CO <sub>2</sub> + H → •COOH → HCOO•	8x10 <sup>6</sup>		f
CO <sub>2</sub> + OH →	<1x10 <sup>6</sup>		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + OH → CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> + H <sub>2</sub> O → HCO <sub>3</sub> <sup>•</sup> + OH <sup>-</sup>	8.5x10 <sup>6</sup> , 1.4x10 <sup>7</sup> , 1.0x10 <sup>7</sup> , 1.7x10 <sup>7</sup>		e, g, h
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H → H <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup>	4.4x10 <sup>4</sup>		i
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> + 2OH <sup>-</sup>	3.9x10 <sup>5</sup>		j
HCO <sub>3</sub> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> →	<1x10 <sup>6</sup>		k
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + OH → CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> + OH <sup>-</sup>	3.9x10 <sup>8</sup> , 4.1x10 <sup>8</sup> , 4.2x10 <sup>8</sup> , 4.5x10 <sup>8</sup> , 3.65x10 <sup>8</sup> , 3x10 <sup>8</sup>		e, h, l, m
CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> → CO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + CO <sub>2</sub>	7.0x10 <sup>6</sup>		n
H <sub>2</sub> O + CO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → HO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> + OH <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub>	0.2 s <sup>-1</sup>		n
CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-•</sup> + 2H <sup>+</sup>	4.3x10 <sup>5</sup>		n
CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-•</sup> + H <sup>+</sup>	3.0x10 <sup>7</sup>		o
CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-•</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + O <sub>2</sub>	4X10 <sup>8</sup> , 6.5x10 <sup>8</sup>		m, p
CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> + HCO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup>	1x10 <sup>5</sup>		n
CO <sub>3</sub> <sup>-•</sup> + CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + CO <sub>2</sub>	5x10 <sup>7</sup>		n
CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + H <sub>2</sub> O → HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	9x10 <sup>9</sup>		?
CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> + CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> → C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4X10 <sup>8</sup> , 1.26x10 <sup>9</sup> (2k)		n
CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>-•</sup>	2x10 <sup>9</sup>		q
CO <sub>2</sub> <sup>-•</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup> + OH	7.3x10 <sup>5</sup>		r

$\bullet\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$			
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \bullet\text{COOH}$	$5 \times 10^{10}$	pK = 1.4	s
$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{CO}_3^{\bullet-}$	$2 \times 10^3$		o
$\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_2^-$	$1.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$		
$\text{H}^+ + \text{HCO}_2^- \rightarrow \text{HCOOH}$	$5 \times 10^{10}$	pKa = 3.55	b
$\text{HCO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^{\bullet-}$	$3.2 \times 10^9$		t
$\text{HCO}_2^- + \text{O}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_2^{\bullet-}$	$1.4 \times 10^9$		u
$\text{HCO}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2^{\bullet-}$	$2.1 \times 10^8$		t
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	$3.1 \times 10^7$	*	v
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$7.7 \times 10^6$		x
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{O}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + 2\text{OH}^-$	$2.6 \times 10^9$		y
$\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-} + \text{CO}_2$	$2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$		z
$\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{CO}_2$	$5 \times 10^8$	(assumed)	z
$\text{HCOO}\bullet + \text{HCOO}\bullet \rightarrow 2\text{HC}\bullet\text{O} + \text{O}_2$	?		$\alpha$
$\rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}_2$			
$\text{HCOO}\bullet + \text{HCHO} \rightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	?		$\alpha$
$\bullet\text{CO}_2\text{H} + \bullet\text{CO}_2\text{H} \rightarrow (\text{COOH})_2$	$2.1 \times 10^9$		e
$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{HCOOH}$			
$\bullet\text{CO}_2\text{H} + \text{HCHO} \rightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	?		$\alpha$
$\text{HC}\bullet\text{O} + \text{H}\text{C}\bullet\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{HCHO}$	?		$\alpha$
$\rightarrow (\text{HCO})_2$			
$\text{HC}\bullet\text{O} + \bullet\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{HCOCOOH}$	?	glyoxalic acid	$\alpha$
$\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \bullet\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_2\text{OH})_2$	$2.25 \times 10^9$		$\beta$
$\rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO}$	$1.5 \times 10^8$		$\alpha$
$\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \bullet\text{CO}_2\text{H} (\text{HCO}_2\bullet)$			
$\rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$	?		$\alpha$
$\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{HC}\bullet\text{O} \rightarrow \text{HCOCH}_2\text{OH}$	?	Glycolaldehyde	$\alpha$
$\text{CO} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{CO}^-$	$1 \times 10^9$		$\gamma$
$\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{HC}\bullet\text{O}$	$1 \times 10^8$		$\delta$
$\text{CO} + \text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{COOH}$	$4.4 \times 10^8$		$\gamma$

---

#### 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 2-8 塩素オキソ酸水溶液中の放射線反応を記述する反応セット

**Rate constants of radiation induced reactions in aqueous oxychloride solution**

Reaction	Rate Constants / $M^{-1}s^{-1}$	reference
$Cl^- + \cdot OH \rightarrow ClOH^-$	$4.3 \times 10^9$	g
$ClOH^- \rightarrow \cdot OH + Cl^-$	$6.1 \times 10^9 s^{-1}$	g
$ClOH^- + H^+ \rightarrow \cdot Cl + H_2O$	$2.1 \times 10^{10}$	g
$\cdot Cl + H_2O \rightarrow ClOH^- + H^+$	$1.6 \times 10^5 s^{-1}$	j
$\cdot Cl + OH^- \rightarrow ClOH^-$	$1.8 \times 10^{10}$	j
$\cdot Cl + \cdot OH \rightarrow HClO$	$1 \times 10^9$	assumed
$\cdot Cl + \cdot Cl \rightarrow Cl_2$	$8.8 \times 10^7$	r
$\cdot Cl + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\cdot -}$	$2.1 \times 10^{10}$	g
$Cl_2^{\cdot -} \rightarrow \cdot Cl + Cl^-$	$1.1 \times 10^5 s^{-1}$	g
$\cdot Cl + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2^{\cdot -}$	$K = 1.9 \times 10^5 M^{-1}$ ( $K = 4.7 \times 10^3 M^{-1}$ )	g u
$ClOH^- \rightarrow \cdot Cl + OH^-$	$23 s^{-1}$	j
$ClOH^- + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\cdot -} + OH^-$	$9 \times 10^4$	t
$Cl_2^{\cdot -} + OH^- \rightarrow ClOH^- + Cl^-$	$4.5 \times 10^7$	m
$Cl_2^{\cdot -} + \cdot H \rightarrow 2Cl^- + H^+$	$8 \times 10^9, (7 \times 10^9)$	k, l
$Cl_2^{\cdot -} + \cdot OH \rightarrow HClO + Cl^-$	$1 \times 10^9$	n
$Cl_2^{\cdot -} + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+ + 2Cl^-$	$7.2 \times 10^3, (1.3 \times 10^3) s^{-1}$	n
$\cdot OH + H^+ + 2Cl^- \rightarrow Cl_2^{\cdot -} + H_2O$	$2.11 \times 10^{11} M^{-3}s^{-1}$	n
$Cl_2^{\cdot -} + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + 2Cl^- + H^+$	$1.4 \times 10^5$	m
$Cl_2^{\cdot -} + HO_2\cdot \rightarrow 2Cl^- + H^+ + O_2$	$1.0 \times 10^9$	l
$Cl_2^{\cdot -} + Cl_2^{\cdot -} \rightarrow Cl_3^- + Cl^-$	$4.0 \times 10^9$	l (2k)
$Cl_2^{\cdot -} + \cdot Cl \rightarrow Cl_3^-$	$6.3 \times 10^8$	r
$Cl_2 + HO_2\cdot \rightarrow Cl_2^{\cdot -} + H^+ + O_2$	$1.0 \times 10^9$	q
$Cl_2 + Cl^- \rightarrow Cl_3^-$	$1.8 \times 10^5$	i
$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-$	$11 s^{-1}$	c
$HClO + H^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2 + H_2O$	$1.8 \times 10^4 M^{-2}s^{-1}$	c
$Cl_2 + OH^- \rightarrow HClO + Cl^-$	$3.8 \times 10^{11}$	y
$Cl_2 + 2ClO_2^- \rightarrow 2ClO_2\cdot + 2Cl^-$	$2.1 \times 10^1 [Cl_2(aq)] [ClO_2^-]$	b
$HClO + 2ClO_2^- + H^+ \rightarrow 2ClO_2\cdot + Cl^- + H_2O$	$1.06 \times 10^6 [HOCl] [ClO_2^-] [H^+]$	b
$2HClO + ClO_2^- \rightarrow ClO_3^- + Cl_2 + H_2O$	$2.1 \times 10^{-3} M^{-2}s^{-1}$	d
$HClO + \cdot Cl \rightarrow Cl^- + ClO\cdot + H^+$	$3 \times 10^9$	j

$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$3.4 \times 10^3$	assumed
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2\text{OH}^- + \text{H}^+$	$6.12 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	c
$\text{Cl}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 10^{10}$	c
$\text{Cl}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{OH}^- + \text{H}^+$	$2 \times 10^5$	c
$\text{Cl}_2 + \text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2\text{OH}^- + \text{H}^+$	$10^{10}$	c
$\text{Cl}_3^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$1.6 \times 10^6$	i
$\text{Cl}_3^- + \cdot\text{H} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}_2^- + \text{H}^+$	$3 \times 10^{10}$	x
$\text{Cl}_3^- + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^9$	q
$\text{HClO} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Cl}^- + \cdot\text{OH}$	$6.5 \times 10^8$	v
$\text{ClO}^- + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}^\bullet$	$(5.3 \times 10^{10}, 7.0 \times 10^9), 8.3 \times 10^9$	k, p, v
$\text{HClO} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{HCl} + \cdot\text{OH}$	$3 \times 10^9$	assumed
$\text{HClO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \times 10^8$	v
$\text{ClO}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{OH}^-$	$(9.0 \times 10^9), 2.7 \times 10^9$	k, v
$\text{ClO}^- + \text{O}^\bullet (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{ClO}^\bullet + 2\text{OH}^-$	$2.4 \times 10^8$	k
$\text{ClO}^- + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{Cl}^-$	$8.2 \times 10^9$	j
$\text{ClO}^- + \text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{O}^\bullet + \text{O}_2 + \text{Cl}^-$	$7.7 \times 10^6$	e
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- + \text{O}_2$	$3.4 \times 10^3$	h
$\text{ClO}^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{Cl}^- + \text{O}_2$	$4.4 \times 10^7$	h
$\text{HClO} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$3.0 \times 10^2$	$\text{pK}_a=7.53$
$\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}$	$10^{10}$	z
$\text{HClO} + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.12 \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$	d
$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{ClO}_2^- \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}^-$	$5.4 \times 10^4 (-10^5)$	d
$2\text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2^\bullet + \text{Cl}_2$	$6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	d
$\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{Cl}^-$	$4.0 \times 10^4$	d
$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	$1 (-10) \text{ s}^{-1}$	d
$\text{ClO}^\bullet + \text{ClO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{ClO}_2^- + 2\text{H}^+$	$2.5 \times 10^9$	j
$\text{ClO}^\bullet + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{ClO}_2^\bullet$	$9.4 \times 10^8$	s
$\text{ClO}_2^- + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}^\bullet$	$(4.5 \times 10^{10}, 2.5 \times 10^9) 4.0 \times 10^9$	k, o, v
$\text{ClO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{OH}^-$	$(6.3 \times 10^9, 7 \times 10^9), 7.9 \times 10^9$	k, o, v
$\text{ClO}_2^- + \text{O}^\bullet (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{ClO}_2^\bullet + 2\text{OH}^-$	$(1.9 \times 10^8), 2.0 \times 10^8$	o, k
$\text{H}^+ + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{HClO}_2$	$1.0 \times 10^{10}$	$\text{pK}_a=2.5$
$\text{HClO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$3.16 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	b
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{HO}_2^\bullet$	$8 \times 10^4, (1.3 \times 10^5)$	o, f
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}_2$	$3.3 \times 10^9$	o
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{ClO}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_3$	$1 \times 10^9$	assumed

$\text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+$	$1 \times 10^4$	assumed
$\text{ClO}_2^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow$ over all	$(4.0 \times 10^9), 3.5 \times 10^9$	a, v
$\text{ClO}_2^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HClO} + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^9$	a
$\text{ClO}_2^\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	$2.6 \times 10^9$	a
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow$ over all	$2.7 \times 10^9$	a
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}_2$	$4.9 \times 10^8$	a
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{O}^{\bullet-} \rightarrow \text{ClO}_3^-$	$2.2 \times 10^9$	a
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow$ over-all	$k_q = 2.1 \times 10^{10}$	v
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{ClO}_2^-$	$q k_q$	
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \text{O}^{\bullet-}$	$(1-q) k_q$	
$\text{ClO}_2^\bullet + \bullet\text{H} \rightarrow$ over-all	$k_s = 1 \times 10^9$	assumed
$\text{ClO}_2^\bullet + \bullet\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$s k_s$	
$\text{ClO}_2^\bullet + \bullet\text{H} \rightarrow \text{ClO}^\bullet + \bullet\text{OH}$	$(1-s) k_s$	

\* The dissociation rate is calculated after the assumption of the recombination rate constant of  $\text{H}^+$  with anion to be  $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  when the  $\text{pK}_a$  value is known.

\*\* The rate constants in the bracket are reported but not used for calculation.

#### References

- i: R. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1550 (1953)  
c: M. Eigen and K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1355 (1962)  
z: J. C. Morris, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3798 (1966)  
p: M. Amber and E. J. Hart, *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 79 (1968)  
k: G. V. Buxton and M. S. Subhani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **68**, 947 (1972)  
g: G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **69**, 1597 (1973)  
h: A. M. Held, D. J. Halko and J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5732 (1978)  
m: K. Hasegawa and P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **82**, 854 (1978)  
e: C. A. Long and B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **84**, 555 (1980)  
r: D. Wu, D. Wong and B. Di Bartolo, *J. Photochem.*, **14**, 303 (1980)  
l: S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 159 (1980)  
q: E. Bjergbakke, S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5926 (1981)  
o: T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merenyi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2115 (1981)  
x: A. V. Gogolov, I. E. Makarov and A. K. Pikaev, *High Energy Chem.*, **18**, 390 (1984)  
t: E. Bjergbakke, K. Sehested, L. O. Rasmussen and H. Christensen, *Risø-M-2430* (1984)  
j: U. K. Klänning and T. Wolff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 243 (1985)  
n: I. Wagner, J. Karthäuser and H. Strehlow, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 861 (1986)  
s: Z. B. Alfassi, R. E. Huie, S. Mosseri and P. Neta, *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 85 (1988)  
d: G. Peintler, I. Nagypál and I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2954 (1990)  
a: U. K. Klänning and K. Sehested, *J. Phys. Chem.*, **95**, 740 (1991)  
b: I. R. Epstein, K. Kustin and R. H. Simoyi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5852 (1992)

- y: S. Saunder and H. Christensen, *Nucl. Tech.*, **104**, 403 (1993)
- f: J. Hoigné and H. Bader, *Wat. Res.*, **28**, 45 (1994)
- u: D. J. Adams, S. Barlow, G. V. Buxton, T. M. Malone and A. Salmon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 3303(1995)
- v: Z. Zuo, Y. Katsumura, K. Ueda and K. Ishigure, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 1885 (1997)

表 2-9 水中窒素酸化物の放射線誘起反応を記述する反応セット

**Rate constants of important radiolysis products in nitrogen oxides in aqueous solutions**

reactions	rate constant / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	reference
(1) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	9.7x10 <sup>9</sup>	b
(2) NO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1x10 <sup>10</sup>	assumed
(3) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → NO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	4.1x10 <sup>9</sup>	b
(4) HNO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → HNO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4x10 <sup>9</sup>	assumed
(5) NO + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → NO <sup>-</sup>	2.3x10 <sup>10</sup>	c
(6) N <sub>2</sub> O + e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> → N <sub>2</sub> + O <sup>-</sup>	9.1x10 <sup>9</sup>	b
(7) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H → HNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.4x10 <sup>6</sup>	r
	1.0x10 <sup>7</sup>	s
(8) NO <sub>2</sub> + H → HNO <sub>2</sub>	1.0x10 <sup>10</sup>	s
(9) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H → HNO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7.1x10 <sup>8</sup>	r
(10) HNO <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4.5x10 <sup>8</sup>	assumed
(11) NO + H → HNO	1.1x10 <sup>10</sup>	d
(12) N <sub>2</sub> O + H → N <sub>2</sub> + OH	2.1x10 <sup>6</sup>	b
(13) NO <sub>2</sub> + OH → ONOOH	1.3x10 <sup>9</sup>	e
	1.2x10 <sup>10</sup>	J
	4.5x10 <sup>9</sup>	s
(14) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + OH → NO <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	1.0x10 <sup>10</sup>	b
	6.0x10 <sup>9</sup>	s
(15) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O → NO <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	3.1x10 <sup>8</sup>	b
(16) HNO <sub>2</sub> + OH → NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2x10 <sup>9</sup>	f
(17) NO + OH → H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.2x10 <sup>10</sup>	g
	1.0x10 <sup>10</sup>	m
(18) H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → HNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5x10 <sup>10</sup>	h
(19) HNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.6x10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	pK <sub>a</sub> = 7.5 e
(20) H <sup>+</sup> + HNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	5x10 <sup>10</sup>	h
(21) H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> → H <sup>+</sup> + HNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.9x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	pK <sub>a</sub> = 4.8 e
(22) NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O → NO <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	1.0x10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	e, s
(23) HNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → NO <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	2.0x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	e, s
(24) H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	7.0x10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	s
(25) NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + OH → NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	3.0x10 <sup>9</sup>	s
(26) H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> → HNO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5x10 <sup>10</sup>	h

(27) $\text{HNO}_2^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^{2-}$	$1.0 \times 10^3$	$\text{pK}_a = 7.7$	i
(28) $\text{H}^+ + \text{HNO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_2$	$5 \times 10^{10}$		h
(29) $\text{H}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HNO}_2^-$	$1.0 \times 10^5$	$\text{pK}_a = 5.7$	i
(30) $\text{NO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	$1.1 \times 10^3$		i
(31) $\text{HNO}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{OH}^-$	$5.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$		i
(32) $\text{H}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$5.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	assumed	
(33) $\text{H}^+ + \text{ONOO}^- \rightarrow \text{ONOOH}$	$5 \times 10^{10}$		h
(34) $\text{ONOOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ONOO}^-$	$2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$\text{pK}_a = 5.3$	j
	$1.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$\text{pK}_a = 6.5$	s
(35) $\text{ONOOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	$1.1 \text{ s}^{-1}$		j, s
(36) $\text{ONOO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	17		j
(37) $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	$4.5 \times 10^8$		i
(38) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$6.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$		i
(39) $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	18		i
(40) $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	$1.1 \times 10^9$		k
(41) $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	$2.2 \times 10^4$		l
(42) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$	$2.9 \times 10^6$		p
(43) $2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	13.4		p
(44) $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^-$	36		l
(45) $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1 \times 10^8$		l
(46) $\text{NO} + \text{NO}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^-$	$1.7 \times 10^9$		m
(47) $\text{N}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{NO}^-$	$6.6 \times 10^4$	$\text{pK} = 4.4$	m
(48) $\text{N}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}^-$	$3.5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$		m
(49) $\text{NO} + \text{HNO} \rightarrow \text{HN}_2\text{O}_2$	$1.7 \times 10^9$		m
(50) $\text{HN}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{HNO}$	$8.0 \times 10^6$	$\text{pK} = 2.3_3$	m
(51) $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{N}_3\text{O}_3^-$	$3.0 \times 10^6$		m
(52) $\text{N}_3\text{O}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$	$2.4 \times 10^2$		m
(53) $\text{NO} + \text{HN}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HN}_3\text{O}_3$	$8.0 \times 10^6$		m
(54) $\text{HN}_3\text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	$1.6 \times 10^4$		m
(55) $\text{H}^+ + \text{NO}^- \rightarrow \text{HNO}$	$5 \times 10^{10}$		h
(56) $\text{HNO} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}^-$	$1.0 \times 10^6$	$\text{pK}_a = 4.7$	v
(57) $\text{H}^+ + \text{N}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{HN}_2\text{O}_2$	$5 \times 10^{10}$		h
(58) $\text{HN}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{N}_2\text{O}_2^-$	$2.8 \times 10^7$	$\text{pK}_a = 3.2_5$	m
(59) $\text{H}^+ + \text{N}_3\text{O}_3^- \rightarrow \text{HN}_3\text{O}_3$	$5 \times 10^{10}$		h
(60) $\text{HN}_3\text{O}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{N}_3\text{O}_3^-$	$2.3 \times 10^8$	$\text{pK}_a = 3.1$	v

(61) $\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{NOOH}$	$1 \times 10^7$		n
	$1.8 \times 10^9$		t
(62) $\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2\text{NOO}^-$	$4.5 \times 10^9$		t
(63) $\text{O}_2\text{NOOH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$8.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$		n
(64) $\text{O}_2\text{NOOH} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	$7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$		t
(65) $\text{O}_2\text{NOO}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2^-$	$0.04 \text{ s}^{-1}$		n
	$1.0 \text{ s}^{-1}$		t
(66) $\text{O}_2\text{NOOH} + \text{HNO}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^-$	12		t
(67) $\text{H}^+ + \text{O}_2\text{NOO}^- \rightarrow \text{O}_2\text{NOOH}$	$5 \times 10^{10}$		h
(68) $\text{O}_2\text{NOOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\text{NOO}^-$	$5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$\text{pK}_a = 5.0$	n
	$7.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$\text{pK}_a = 5.85$	t
(69) $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{HNO}_2$	$5 \times 10^{10}$		h
(70) $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$\text{pK}_a = 3.2$	n
(71) $\text{H}^+ + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_2^+$	$5 \times 10^{10}$		h
(72) $\text{H}_2\text{NO}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{HNO}_2$	$4.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$		o
(73) $\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$2 \times 10^8$		n
(74) $\text{NO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2^-$	$5.0 \times 10^6$		assumed
(75) $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.1		assumed
(76) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	omitted		q
(77) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	pH dependent		
	$4.6 \times 10^3 [\text{H}^+]$		u
(78) $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$1.7 \times 10^9$		w
(79) $\text{HNO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \times 10^8$		w
(80) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	-		w, x
(81) $\text{NO} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{ONOO}^-$	$6.7 \times 10^9, 4.3 \times 10^9$		y, z
	$3.8 \times 10^9$		$\alpha$
(82) $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ONOOH}$	$3.2 \times 10^9$		z
(83) $4\text{NO} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+$	$K = 2.1 \times 10^6 \text{ M}^2\text{s}^{-1}$		
	$-\text{d}[\text{O}_2]/\text{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$		$\beta$

#### References

- (a) The units of the rate constants are  $\text{s}^{-1}$  for unimolecular reactions and  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  for bimolecular reactions.  $[\text{H}_2\text{O}] = 55.5 \text{ M}$ . In some reactions,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ , and  $\text{OH}^-$  are omitted.
- (b) ; G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A.B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513 (1988)
- (c) ; W. A. Seddon and M. J. Young, *Can. J. Chem.*, **48**, 393 (1969)
- (d) ; R. J. Knight and H. C. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2628 (1967)

- (e) ; M. Grätzel, A. Henglein und S. Taniguchi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 292 (1970)
- (f) ; P. Y. Jiang, PhD Thesis, The University of Tokyo (1992)
- (g) ; T. W. Woodward and H. C. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 70 (1966)
- (h) Assumed for all protonation reactions when unknown. The rate constants of the corresponding dissociation reactions are then calculated from the pKa values.
- (i) ; M. Grätzel, A. Henglein, J. Lilie und G. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 646 (1969)
- (j) ; I. Wagner, H. Strehlow and G. Busse, *Z. Phys. Chem.*, **123**, 1 (1980)
- (k); M. Grätzel, S. Taniguchi und A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 488 (1970)
- (l) ; E. Trenin and A. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5821 (1970)
- (m); W. A. Seddon, J. W. Fletcher and F. C. Sopchyshyn, *Can. J. Chem.*, **51**, 1123 (1973)
- (n); G. Lammel, D. Perner and P. Warneck, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6141 (1990)
- (o); P. K. Bhattacharyya and R. Veeraraghavan, *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 629 (1977)
- (p); J. -Y. Park and Y. -N. Lee, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6294 (1988)
- (q); only gas phase data available.
- (r); B. Smaller, E. C. Avery and J. R. Remko, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2414 (1971)
- (s); T. Løgager and K. Sehested, *J. Phys. Chem.*, **97**, 6664 (1993)
- (t); M. Grätzel, S. Taniguchi und A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 1003 (1970)
- (u); D. E. Damschen and L. R. Martin, *Atmos. Environm.*, **17**, 2005 (1983)
- (v); M. Grätzel, S. Taniguchi und A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 1003 (1970)
- (w); Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Oishi, K. Ishigure and Y. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4435 (1991)
- (x); R. E. Huie and P. Neta, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1193 (1986)
- (y); R. E. Huie and S. Padmaja, *Free Radical Res. Comms.*, **18**, 195 (1993)
- (z); S. Goldstein and G. Czapski, *Free Radical Biol. Med.*, **19**, 505 (1995)
- (α); K. Kobayashi, M. Miki and S. Tagawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2885 (1995)
- (β); H. H. Awad and D. M. Stunbury, *Int. J. Chem. Kinet.*, **25**, 375 (1993)



表 2-10 水中鉄イオンの酸化還元反応セット

**Reaction set for Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in aqueous solution**  
(August 25, 1997)

Reactions	Reaction Constants / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	reference
e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + Fe <sup>2+</sup> →	1.6x10 <sup>8</sup>	a
-----→ Fe <sup>3+</sup>	Finally Fe <sup>3+</sup> is formed ?	pH 4.9-5.7 s
e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + Fe <sup>3+</sup> → Fe <sup>2+</sup>	6.0x10 <sup>10</sup> Acidic	b
e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> + Fe(OH) <sup>2+</sup> → FeOH <sup>+</sup>	6.0x10 <sup>10</sup> pH ~7	c
H + Fe <sup>2+</sup> → FeH <sup>2+</sup>	7.4x10 <sup>7</sup> pH <0.0	d
	7.5x10 <sup>6</sup> pH 0.0	e
FeH <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub>	1.06x10 <sup>4</sup>	e
H + Fe <sup>3+</sup> → Fe <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	<2x10 <sup>6</sup> pH 1.0-2.0	f
	<7.5x10 <sup>5</sup> pH 0.3	g
	1x10 <sup>9</sup> pH 4.9-5.7	s
H + FeOH <sup>2+</sup> → Fe <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	1.2x10 <sup>9</sup> pH 1.0-2.0	f
	1.2x10 <sup>9</sup> pH 0.3	g
OH + Fe <sup>2+</sup> → FeOH <sup>2+</sup>	4.6x10 <sup>8</sup> pH 3.0	h
	3.2x10 <sup>8</sup> pH 7.0	i
	2.3x10 <sup>8</sup> pH 1.0	j
	3.5x10 <sup>8</sup> pH 4.5-6.2	k
Fe <sup>2+</sup> + HO <sub>2</sub> → Fe <sup>3+</sup> HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.2x10 <sup>6</sup> 0.1M HClO <sub>4</sub>	l
	9x10 <sup>5</sup> 0.1M HClO <sub>4</sub>	l
	2.1x10 <sup>6</sup> pH 0-2.1	e
Fe <sup>3+</sup> HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → Fe <sup>3+</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.8x10 <sup>3</sup> 0.1M HClO <sub>4</sub>	l
	8x10 <sup>8</sup> pH 0-2.1	e
O <sup>-</sup> + Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup>	3.8x10 <sup>9</sup> pH ~4.6	k
OH + Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> → Fe(OH) <sub>n</sub> <sup>2-n</sup> + H <sub>2</sub> O + OH <sup>-</sup>	>8.5x10 <sup>7</sup> 0.2M NaOH	m
HO <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.2x10 <sup>6</sup> pH 1.0-7.0	t
	1.2x10 <sup>6</sup> pH 1.2	l
HO <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.1x10 <sup>6</sup> pH 0.0-2.1	e
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1x10 <sup>7</sup> pH 1.0-7.0	t
HO <sub>2</sub> + Fe <sup>3+</sup> → O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	2.0x10 <sup>4</sup> pH 1.5, 3.1x10 <sup>5</sup> pH 2.7 in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n
	2.1x10 <sup>5</sup> pH 1.5, 1x10 <sup>6</sup> pH 2.7 in HClO <sub>4</sub>	n
	4.5x10 <sup>5</sup> pH 1.0	o

	6.6x10 <sup>3</sup>	0.25M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p
	<1.2x10 <sup>4</sup> ,	pH 0.4, 1x10 <sup>5</sup> pH 2.1	q
	1.3x10 <sup>5</sup> pH 2.0,	3.6x10 <sup>5</sup> pH 2.7	r
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + FeOH <sup>2+</sup> → O <sub>2</sub> + FeOH <sup>-</sup>	1.5x10 <sup>8</sup>	pH 7.0	t
O <sup>2-</sup> + Fe <sup>3+</sup> → O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup>	1.8x10 <sup>8</sup>	neutral	s
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup> + OH + OH <sup>-</sup>	60	pH 0.4	u, v

## Reference

- [a] J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, **286**, 320-336 (1965)
- [b] C. D. Jonah, J. R. Miller and M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1618-1622 (1977)
- [c] G. L. Greenstock, C. Banerjee and G. W. Ruddock, The 4th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, (Keszthely, Hungary, 1-6 June, 1976) P. Hedvig and R. Schiller (eds.) Akad. Kaido. 1977, pp871-879
- [d] F. S. Dainton, B. J. Holt, N. A. Philipson and M. J. Pilling, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 257-267 (1976)
- [e] G. G. Jayson, J. P. Keene, D. A. Stirling and A. J. Swallow, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2453-2464 (1969)
- [f] J. H. Baxendale, R. S. Dixson and D. A. Scott, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2398-2401 (1968)
- [g] G. Navon and G. Stein, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3630-3640 (1966)
- [h] H. Christensen and K. Sehested, *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 723-731 (1981)
- [i] Z. Stuglik and Z. p. Zagorski, *Radiat. Phys. Chem.*, **17**, 229-233 (1981)
- [j] G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68**, 2053-2058 (1972)
- [k] D. Zahavi and J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1738-1744 (1971)
- [l] G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **69**, 236-242 (1973)
- [m] J. D. Rush and B. H. J. Bielski, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 523-525 (1986)
- [n] K. Sehested, F. Bjergbakke, O. L. Rasmussen and H. Fricke, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3159-3166 (1969)
- [o] J. Pucheault, C. Ferradini and A. Buu, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 209-218 (1969)
- [p] G. Dobson and G. Hughes, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1117-1122 (1960)
- [q] W. G. Rothschild and A. O. Allen, *Radiat. Res.*, **8**, 101-110 (1958)
- [r] A. O. Allen and V. D. Hogan and W. G. Rothschild, *Radiat. Res.*, **7**, 607-608 (1957)
- [s] R. W. Maththews, *Aust. J. Chem.*, **36**, 1305-1317 (1983)
- [t] J. D. Rush and B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5062-5066 (1985)
- [u] W. Barb. P. Baxendale, P. George and K. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 591 (1951)
- [v] H. N. Po and N. Sutin, *Inorg. Chem.*, **7**, 621 (1968)

表 2-11 鉄イオンの加水分解

**Hydrolysis reactions at pH 3-4**

(1)	$\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$2.6 \times 10^6 \text{s}^{-1}$	a
(2)	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	$1.5 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	a
(3)	$\text{FeOH}^{2+}_{\text{aq}} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+_{\text{aq}} + \text{H}^+$	$6.1 \times 10^4 \text{s}^{-1}$	b
(4)	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+_{\text{aq}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}^{2+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	$8 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	b

$\text{Fe}^{2+}$  is hexahydrated ferrous ion,  $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ .

$\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$  is hexahydrated ferric ion,  $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ .

$\text{FeOH}^{2+}$ ;  $\text{FeOH}^{2+}_{\text{aq}}$  is hexahydrated ferric ion,  $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$ .

$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+_{\text{aq}}$  is hexahydrated ferric ion,  $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .

[a] Z. Luz and R. S. Shulman, "Proton Magnetic Resonance Shifts in Aqueous Solutions of Paramagnetic Metal Ions", *J. Chem. Phys.*, **43**, 3750- 3756 (1965)

[b] P. Hemmes, L. D. Rich, D. L. Cole and E. M. Eyring, "Kinetics of Hydrolysis of Ferric Ion in Dilute Aqueous Solution", *J. Phys. Chem.*, **75**, 929-932 (1971)

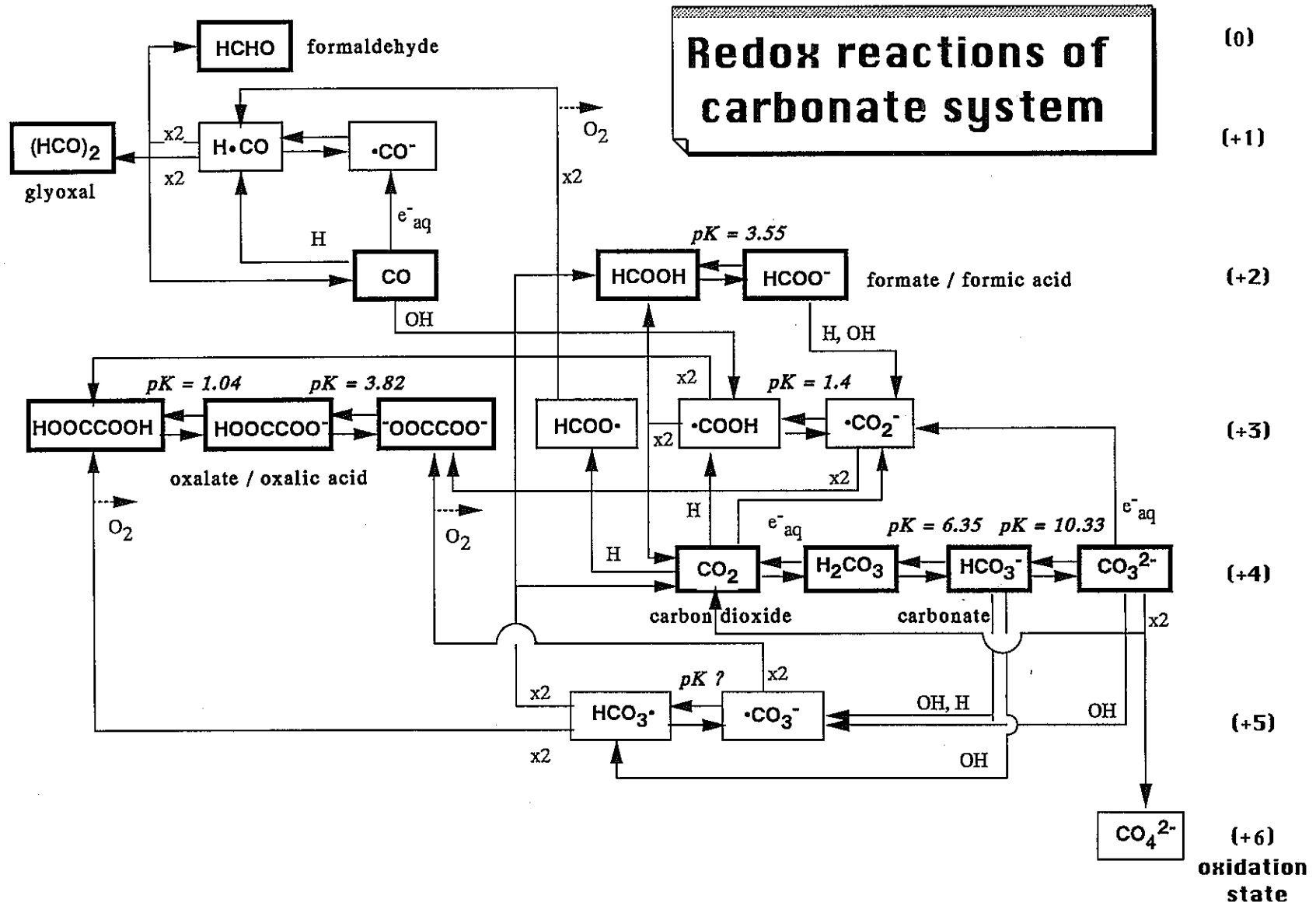


図 2-1 炭酸水溶液中の放射線誘起酸化還元反応

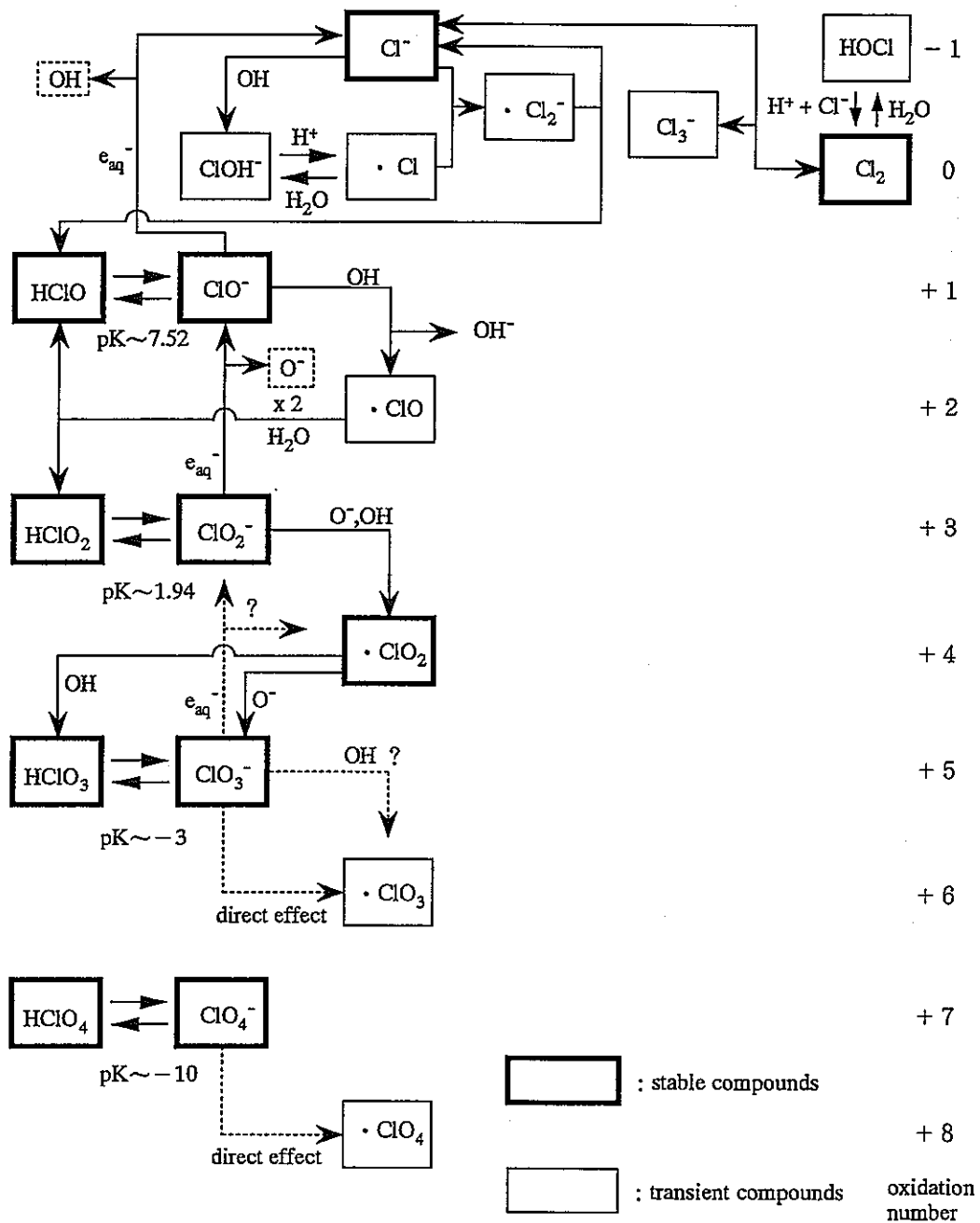


図 2-2 塩素オキソ酸水溶液の放射線誘起酸化還元反応

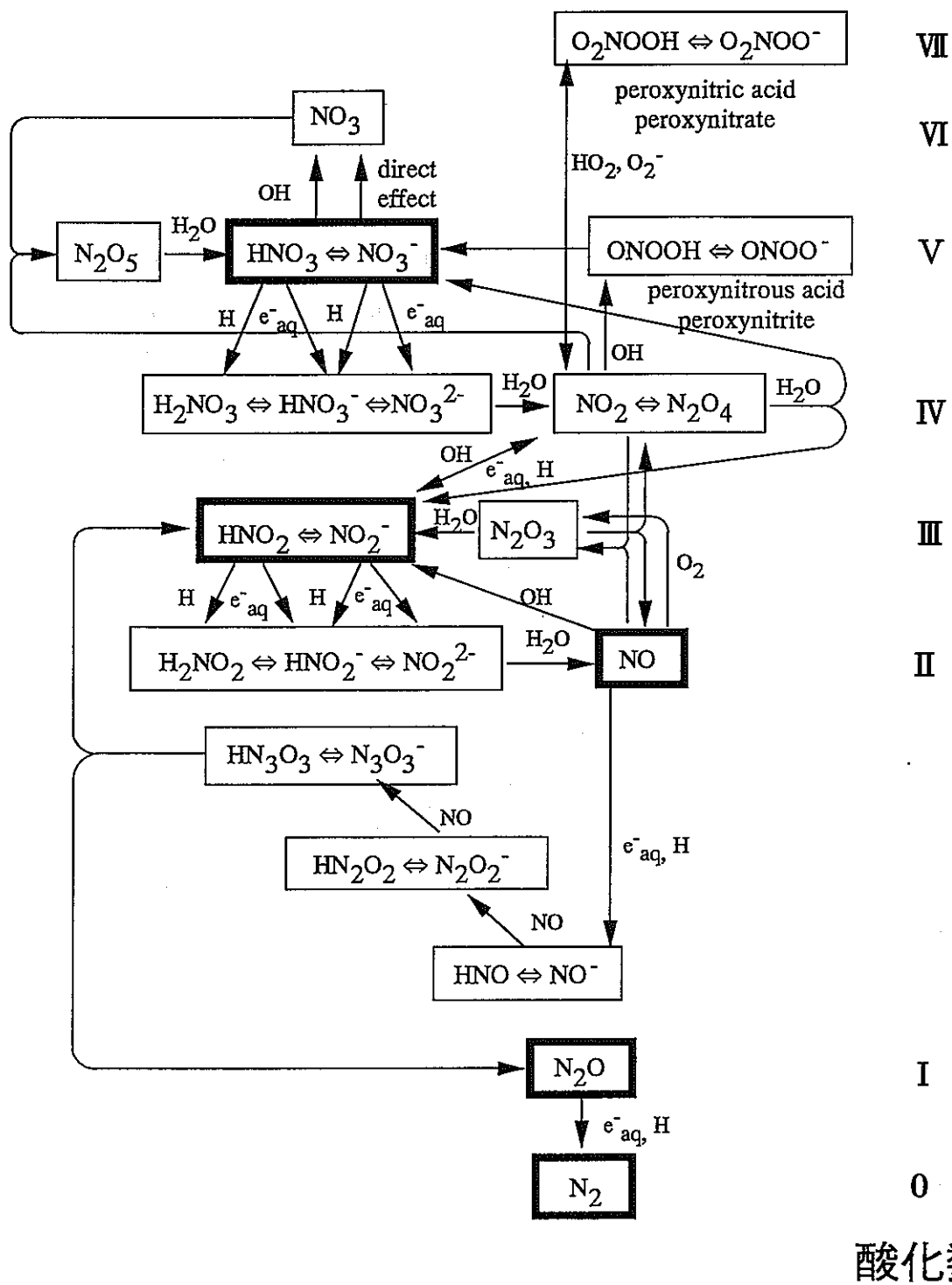


図 2-3 水溶液中窒素酸化物の放射線誘起酸化還元反応

### 第3章 炭酸ラジカルの pKa 値の再評価と反応性の実験

#### 3.1 はじめに

これまでに  $\text{HCO}_3\cdot$  ラジカルの pKa 値については2つのグループが報告している。Chen ら [1] は、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3^+$  錯体、あるいは他の Co の錯体のレーザーフラッシュフォトリシスにより  $\text{HCO}_3\cdot$  ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ) ラジカルを生成して実験を行った。酸性あるいはアルカリ性での吸収スペクトルは一致する。彼らは indol-3-propionic acid (IPA) を選択して炭酸ラジカルとの反応性について検討した。IPA はプロピオン酸 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ) の誘導体で、その pKa 値は約 4 である。従って、中性及びアルカリ性領域では塩基型の状態で -1 に解離している。炭酸ラジカルと IPA の反応の擬一次反応速度の pH とイオン強度イオン存在性について測定した。帯電化学種の水溶液中での反応速度はイオン強度に依存し、Brønsted-Debye 式

$$\log_{10} \frac{k}{k_0} = 1.02 Z_a Z_b \frac{I^{1/2}}{1 + 0.8 I^{1/2}} \quad (1)$$

で表わされる。ここで、 $I$  は溶液のイオン強度、 $k_0$ ,  $k$  は各々イオン強度  $I = 0, 1 \text{ M}$  での反応速度定数、 $Z_a$ ,  $Z_b$  は a, b 両化学種の符号も含めた電荷である。図 3-1 に示すように、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$  と IPA の反応速度定数のイオン強度  $I^{1/2} (1+0.8 I^{1/2})$  依存性の種々 pH から、pH 7 ではイオン強度依存性はほとんどゼロで、pH 増加とともに増加し、pH 11 では 1.0 になる。これから pH 7 では炭酸ラジカルは解離しておらず中性で、pH 11 では -1 に帯電していると結論した。イオン強度 0.1M に固定し、 $k(\text{CO}_3^{\cdot-} + \text{IPA})$  の反応速度の pH 依存性を調べ pKa を  $9.6 \pm 0.3$  と導出した (図 3-2)。同様の依存性は N-acetyltryptophan や  $\beta, \beta'$ -dithiodipropionic acid 等についても示されている。

一方、Erikson ら [2] はパルスラジオリシス法を用い、パルス照射後  $5 \mu\text{s}$  での波長 600 nm の吸光度の pH 依存性を測定した (図 3-3)。この図からわかるように pH 9 以下で吸光度の減少が見える。 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  の pKa = 6.2 より、 $\text{HCO}_3^-$  の pH 7 以下での測定は  $\text{CO}_2$  の発生のため困難である。 $\cdot\text{OH}$  ラジカルの再結合の速度定数が  $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  であれば 35 kGy 線量下では  $\text{HCO}_3^-$  と 94% 以上の  $\cdot\text{OH}$  が反応すると考え、 $\text{HCO}_3\cdot$  の pKa 値は pH 7 と pH 8.2 の間にあるとした。600 nm でのモル吸光係数の比  $\varepsilon(\text{HCO}_3\cdot) / \varepsilon(\text{CO}_3^{\cdot-})$  を 0.25 とし、図のようなフィッティングにより pKa = 7.9 と判断した。

以上のように炭酸ラジカルの pKa について、2つの異なった値が報告されていることになる。炭酸水溶液の放射線効果を検討する上で炭酸ラジカルの pKa の評価は非常に重要で、一般に、酸性側とアルカリ側で反応性が異なるのが一般的である。その挙動は地下水環境の pH と深く結びついていると考えられるため、矛盾を正すための再評価を行った。

### 3.2 実験

パルスラジオリシス及びレーザーフォトリシスシステムについては既にこれまでに報告している [4, 5]。試薬は全て特級を用い、Millipore で超純水を調整した。pH の調整にはリン酸、過塩素酸、水酸化ナトリウムを用いた。実験は室温 (298K) で行った。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 レーザーフォトリシス実験

$\text{HCO}_3\cdot$  ( $\text{CO}_3\cdot^-$ ) ラジカルは、 $\text{SO}_4\cdot^-$  ラジカルと炭酸イオンの反応で発生させた。この実験に先立ち、硫酸ラジカルの減衰について検討する必要がある。

##### 3.3.1-1 硫酸ラジカルの減衰

硫酸ラジカル ( $\text{SO}_4\cdot^-$ ) はペルキソニ硫酸イオン ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) のレーザー光分解により生成し、その減衰挙動を異なった pH で観測した。図 3-4 は pH 5 で 450nm の半減期の吸収極大値の初期濃度の逆数に対する依存性を示したものである。よい直線性を示すことから硫酸ラジカルは次に示すような 2 次の再結合反応によって減衰していることが判る。



モル吸光係数を  $1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、セルの光路長を 1.8 cm、(1) の反応式の数定数  $k_1$  は図から  $I = 0.015 \text{ M}$  で  $7.58 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $I = 0$  に外挿して、 $5.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  である。pH 5, 10 で  $k_1$  のイオン強度依存性を図 3-5, 3-6 に示す。pH 5 では  $I = 0$  での  $k_1$  は  $4.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、pH 10 では  $5.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求まった。これから  $k_1$  は pH に依存せず、 $I = 0$  で  $(5.2 \pm 0.7) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  となり、McElroy [5] が報告している pH 5.1,  $I = 0$  での  $4.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  とよい対応を示す。ところが pH > 11 のアルカリ溶液中では、レーザー強度、即ち初期濃度に依存しない減衰を示すが、イオン強度には依存している。減衰速度は  $\text{OH}^-$  濃度の増加に従って増加する。図 3-7 にこの結果を示す。硫酸ラジカルと  $\text{OH}^-$  との反応は次のようである。





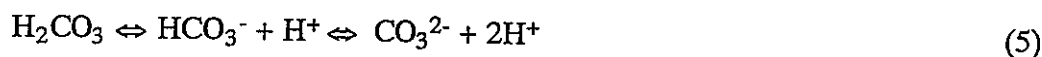
速度定数は  $I = 0.02 \text{ M}$  で  $7.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $I = 0 \text{ M}$  で  $5.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と決定できた。この結果は Redpath ら [6] の報告 ( $8.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $I = 0.06 \text{ M}$ ,  $5.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $I = 0$ ) に一致している。

### 3.3.1-2 硫酸ラジカルと炭酸イオン及び炭酸水素イオンとの反応

反応(2)により  $\cdot\text{OH}$  ラジカルが生成し、炭酸イオンと反応して、これも炭酸ラジカルを生成するので、 $\cdot\text{OH}$  ラジカルは *t*-ブタノールを用いて捕捉し、硫酸ラジカルと炭酸イオンの反応を観測した。反応定数は 600 nm の炭酸ラジカルの立ち上がりを観測することで pH 域 11.49-11.81,  $I = 0.256 \text{ M}$  とこれからの外挿値  $I = 0 \text{ M}$  で求めた。この結果を図 3-8, 3-9 に示す。反応式(3)の速度定数を  $I = 0 \text{ M}$  で  $5.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と決定した。



さて、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{HCO}_3^-$  の pKa 値は 6.4 と 10.3 である。



反応(5)を pH 領域 7.2-10.1 の間で観測した。



600 nm で観測される炭酸ラジカルの立ち上がりの速度  $k_{\text{obs}}$  は次のように表現される。

$$k_{\text{obs}} = k' [\text{HCO}_3^-] \quad (8)$$

$$k' = k_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] + k_{\text{HCO}_3^-} \quad (9)$$

$$= k_{\text{CO}_3^{2-}} K / [\text{H}^+] + k_{\text{HCO}_3^-} \quad (10)$$

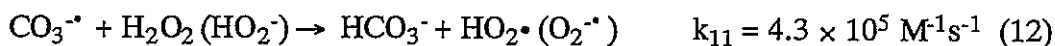
図 3-10 から 3-14 は  $k_{\text{obs}}$  と  $[\text{HCO}_3^-]$  の関係を pH 7.2, 8.0, 9.0, 9.7 と 10.1 で求めたもので、 $I = 0.115 \text{ M}$  で  $k'$  は  $3.08 \times 10^6$ ,  $3.5 \times 10^6$ ,  $2.96 \times 10^6$ ,  $4.59 \times 10^6$  と  $1.03 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  となる。

これらの結果を(9)式に基き  $[\text{H}^+]$  でプロットしたものが図 3-15 であり、このプロットの傾きと切片から  $k_{\text{CO}_3^{2-}}$  と  $k_{\text{HCO}_3^-}$  は  $1.1 \times 10^7$  と  $2.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求まり、 $I = 0 \text{ M}$  に外挿して  $6.5 \times 10^6$ ,  $1.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と算出できる。この  $k_{\text{CO}_3^{2-}}$  値は(4)式で求めた値とほぼ一致する。

### 3.3.1-3 炭酸(水素)ラジカルの減衰

pH > 11 のアルカリの領域での  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  ラジカルの減衰を t-ブタノールの有無の条件下で調べた。t-ブタノールを添加すると、ラジカルの減衰は一次のようであり、イオン強度に依存しない。Chen ら [1] は pH 5.6 で t-ブタノールとの反応を  $160 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と報告している。しかし、2次反応を無視すると、pH 11.5 では  $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と推定できる。t-ブタノールを添加しなければ完全な2次反応である。図 3-16 から 3-18 は減衰速度のイオン強度依存性である。ここで図 3-17 では Weeks and Rabani [7] に従い  $I^{1/2} (1+0.8I^{1/2})^{-1}$  を用いている。図 3-18 は  $I^{1/2} (1+I^{1/2})^{-1} - 0.2 I$  である。図 3-17 を用いると傾きは 1.18 でほぼ 1 であり、切片は  $k_0$  を与える。I = 0 M での  $k_0$  は  $6.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  で Weeks and Rabani [7] に対応する。

pH ≤ 10 では、2次のプロットは直線性が初期の 60% で、10 ms の領域で速く減衰する。これは、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$  の再結合が  $\text{H}_2\text{O}_2$  (あるいは  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ) を生成し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の蓄積により  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  とこの  $\text{H}_2\text{O}_2$  との反応が触媒的に進むと提案されている。



しかし、 $k_{10}$  の2次反応速度を 1/ABS から導出しても pH 8.39 ではイオン強度依存性が見られない。この pH 下では電荷をもたないことを示唆しているが、 $\text{HCO}_3^{\cdot}$  の pK を算出することは出来なかった。

### 3.3.1-4 炭酸(水素)ラジカルの吸光係数

炭酸ラジカルのモル吸光係数を決定するために、反応式(4)あるいは(6)を利用した。硫酸ラジカルを完全に炭酸ラジカルに変換させるために、1 mM  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  濃度を用いると  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  の硫酸ラジカルが生成する。炭酸(水素)イオン濃度は 0.1 M とした。どの程度の硫酸ラジカルが炭酸ラジカルに変換するか FACSIMILE を用いて計算したところ、アルカリ領域では反応(3)式で硫酸ラジカルが1部損失するが、96.6% 以上が変換されることが示された。図 3-19 は 600 nm での吸光度を pH を変化させて得られた結果で pH に依存しないように見える。図 3-20 は 600 nm でのモル吸光係数の pH 依存性で  $\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  である。Chen ら [1] の報告と矛盾しない。

### 3.3.2 パルスラジオリシス実験

#### 3.3.2-1 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの炭酸（水素）ラジカルへの変換

レーザーフォトリシス実験では炭酸（水素）ラジカルのモル吸光係数の pH 依存性は見られず、この結果は明らかに Erikson の実験結果とは対立する。そこでまず、Erikson の実験 [2] と同じ実験を行った。0.5 及び 0.9 M の炭酸イオン、あるいは炭酸水素イオン水溶液で、 $\text{HClO}_4$  か  $\text{NaOH}$  で pH 調整を行った。図 3-3 同様の結果が得られ、その結果は図 3-19 に含まれている。

この結果はパルス照射後  $4\mu\text{s}$  の吸光度の pH 依存性を示している。Erikson の結果に対応し、高 pH 側で吸光度は増加する。この条件下では酸素が溶存しているので生成した  $e_{\text{aq}}^-$  は  $\text{O}_2$  と反応し、 $\text{O}_2^{\cdot-}$  となり、炭酸ラジカルとの反応性は遅く、この時間スケールでは炭酸ラジカルの収量は捕捉  $\cdot\text{OH}$  に対応している。

さて、捕捉  $\cdot\text{OH}$  量は捕捉剤との反応速度定数  $k$  と捕捉剤濃度  $S$  の積、即ち、捕捉能  $k[S]$  に依存することが知られ、 $k[S]$  が増加するに従いスパー反応中の  $\cdot\text{OH}$  まで捕捉できるようになるので増加すると説明されている。ここで、式 (5) に示したように、pH に従い  $\cdot\text{OH}$  の反応相手の炭酸イオンの形態が  $\text{HCO}_3^-$  -  $\text{CO}_3^{2-}$  に変化する。

$\cdot\text{OH}$  捕捉収量の捕捉能依存性の実験は  $\text{HCOOH}$  [8-11],  $\text{HCOO}^-$  [9],  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  [12] や  $\text{SCN}^-$  [13] を捕捉剤として用い研究されている。 $k[S] = 10^6, 10^8 \text{ s}^{-1}$  で各々 2.8, 3.3 と評価されている [14]。ピコ秒パルスラジオリシスでは 100 ps での  $\cdot\text{OH}$  収量は 5.9 と観測され [15]、捕捉実験収量のラプラス変換を用いた解析研究とよい対応を示し、最近の stochastic simulation [14] ともよく一致する。

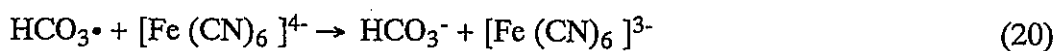
本実験条件の炭酸（水素）イオン濃度 0.5M の時は pH 7.2 と 7.9 で  $6.5 \times 10^5, 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  と考えられる。これから、pH 7.2, 7.9 と 11.1 では捕捉 G 値は 2.7, 2.8 と 3.3 になり、これを用いて、炭酸ラジカルのモル吸光係数を算出すると 1990, 2040, 2060  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  となりレーザーフォトリシス [1] と同様の評価が得られる。

従って、一見してレーザーフォトリシスとパルスラジオリシスは異なった矛盾する結果を与えるように見えるが捕捉剤濃度によるスパー反応への影響を考慮すれば同じ結論に到達する。しかし、Co 錯体のレーザーフォトリシスによる方法は見かけ上の矛盾が無く、低イオン強度での他の物質との反応研究には簡便な方法である。従って、この方法で行って得られたラジカルの吸光度の pH 不依存性の結果のほうが信頼性は高いと判断される。さらに、ラジカルと他の化合物の反応速度の pH とイオン強度依存性を測定するのが、炭

酸ラジカルの pKa 測定に最も適していると考えられる。

### 3.3.2-2 炭酸（水素）ラジカルと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンの反応の pH 依存性

図 3-21 は炭酸（水素）ラジカルの吸収 600 nm での挙動を  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の異なった濃度条件下で調べたものである。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  濃度の増加に従い、炭酸（水素）ラジカルの減衰が加速されることがわかる。420 nm では  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の立ち上がりも観測できる（図 3-22）。反応は以下のようなものである。



600 nm での減衰速度は次のように書けよう。

$$k_{\text{obs}} = (k_{21} + k_{20} [\text{H}^+] / K_6) / (1 + [\text{H}^+] / K_6) \quad (22)$$

$k_{20}$ ,  $k_{21}$  は各々、反応式 (20), (21) の反応速度を示す。 $K_6$  は反応 (6) の平衡定数を示している。図 3-23 は He-Ne (633 nm) を分析光として用い、反応速度を精度よく  $k_{\text{obs}}$  の  $I = 0.5 \text{ M}$  下での pH 依存性を求めた結果を示している。式 (22) に従って  $k_{20}$ ,  $k_{21}$ ,  $pK_6$  をシミュレーションすると  $I = 0.5 \text{ M}$  で各々、 $(5.9 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $(3.0 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $9.60 \pm 0.05$  が得られた。

### 3.3.2-3 炭酸（水素）ラジカルと $\text{SCN}^-$ イオンの反応の pH 依存性

全く同様の実験を  $\text{SCN}^-$  イオンを用いて行った。1 mM KSCN を含むイオン強度  $I = 0.5 \text{ M}$  の炭酸（水素）イオン水溶液の  $k(\text{CO}_3\cdot^- + \text{SCN}^-)$  を図 3-24 に示す。同様にレーザーを分析光として用いている。これから、 $pK_a = 9.40 \pm 0.05$  を算出できる。これらの結果から、炭酸ラジカルの酸塩基解離定数は  $9.5 \pm 0.2$  と決定でき、この結果は Chen ら [1] の  $\text{HCO}_3\cdot$  ラジカルの pKa 値とよく一致する。

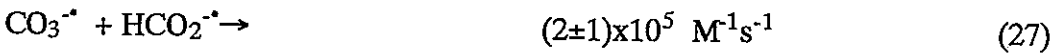
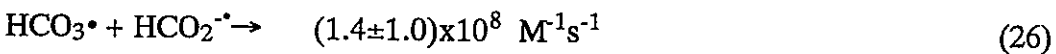
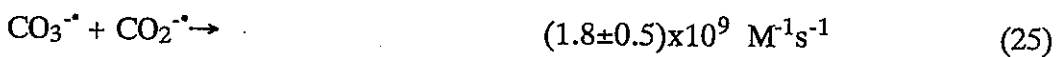
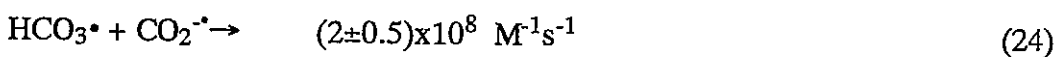
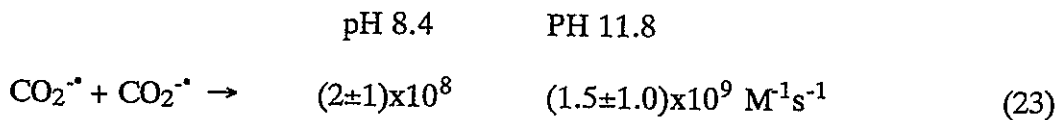
### 3.3.2-4 炭酸（水素）ラジカルの種々化学種との反応性

炭酸ラジカルの値が決定できたので、この値の上下の pH 条件で幾つかのイオンとの反応速度定数を決定した。ここでもレーザーを分析光に用いており、データの精度は高い。この結果は表 3-1 にまとめておく。これらはイオン強度  $I = 0.5 \text{ M}$  での条件下で決定された。これまでの報告はアルカリ領域でのものが大部分であったのに対し、本研究では酸性側の数値を決定したことになる。ここで得られた速度定数は報告値ともよい対応を示しているが、 $\text{SCN}^-$  との反応では報告値と二桁も大きな差異が見られるが、この理由は不明である。

### 3.3.2-5 炭酸（水素）ラジカルとギ酸との反応

炭酸（水素）イオンを含む水溶液の放射線照射によりギ酸が生成物の一つとして期待される。生成したギ酸と炭酸ラジカルの反応性は生成物の安定性を決める重要な因子であると考え実験を実施した。

これらの反応は速くないので直接炭酸ラジカルの減衰の変化の傾きを解析することでは求めることはできない。ギ酸濃度の増加により炭酸ラジカルの生成量が減少するのはギ酸と炭酸（水素）イオンの間で競争反応が起こるためである。以下のような反応を想定し、実験したギ酸濃度全てを説明できるようにパラメーターを振ることによって適切な値を導出した。図 3-25, 3-26 は各々  $0.5 \text{ M}$  の炭酸あるいは炭酸水素イオン水溶液中で得られたものである。解析の結果得られたパラメータを下に示す。



決定すべきパラメーターの数以上の実験結果を再現できることから、精度の高い速度定数を決定することができたと判断した。

### 3.3.2-6 炭酸（水素）ラジカルと亜硝酸イオンとの反応

炭酸（水素）ラジカルと亜硝酸イオンとの反応も前項のシステムと同様に遅いため、亜硝酸イオン濃度を変化させたときの実験データをとるとともに、シミュレーションにより

パラメータを導出した。図 3-27, 3-28 に実験結果とシミュレーションの結果を示す。

### 3.3.3 反応速度定数のマークス電子移動理論による考察

ここで決定した反応速度定数に対応する反応は次のように一般化して記述できる。



ここで、D<sup>-</sup> は電子供与体の [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>, SCN<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup> それに ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> である。

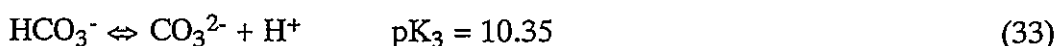
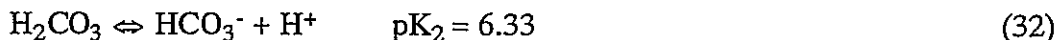
Huie ら [16] は炭酸ラジカルの金属錯体や無機ラジカルとの反応は外圏型の電子移動機構で進行すると提案している。

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{CO}_3^{\bullet-}, \text{H}^+/\text{HCO}_3^-) - E^\circ(\text{D}^\bullet/\text{D}^-) \quad (30)$$

E<sup>°</sup>(CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, H<sup>+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) は pH に依存し、他の pH 条件での計算は

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{CO}_3^{\bullet-}, \text{H}^+/\text{HCO}_3^-) \\ = E_0 + 0.059 \log [(K_2 K_3 + K_2 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) / (K_1 + [\text{H}^+])] \end{aligned} \quad (31)$$

となり、ここで K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> は式 (7) と下の式 (32), (33) の平衡定数であり、E<sub>0</sub> は pH 0 での還元ポテンシャルである。

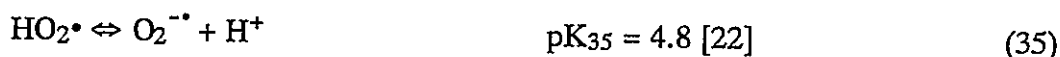
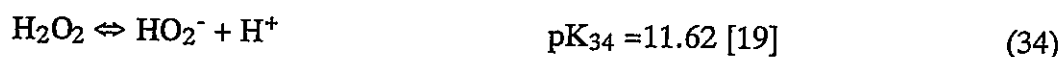


ここで、報告値の pH 12 で E<sup>°</sup>(CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, H<sup>+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 1.59 V/NHE を用いれば、E<sup>°</sup>(CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, H<sup>+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の pH 依存性が計算でき、結果は図 3-29 に示してある。図からわかるように pH < 6 では E<sup>°</sup>(CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, H<sup>+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 値は pH が 1 つ減ると 59 mV ずつ増加する。pH 8.4 で 1.63 V で、これは pH > 11 より 0.04 V 高い値になっている。一方で、D<sup>-</sup> (電子供与体) は強い酸と考えられ、pH > 7 では E<sup>°</sup>(D<sup>•</sup>/D<sup>-</sup>) は一定で、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> は各々、0.69 V [17], 1.6 V (1.3 V for ((SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup>/2SCN)), 1.3 V (1.0 V for I<sub>2</sub><sup>-</sup>/2I<sup>-</sup>), 1.0 V, 0.9 V [18] となる。

HCOOH と HCOO<sup>•</sup> の pK<sub>a</sub> は 3.75 [19] と 1.4 [20] であり、SO<sub>3</sub><sup>•-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> については H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> と HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> の pK<sub>a</sub> が 1.86, 7.2 なる [19] 報告から、HSO<sub>3</sub><sup>•</sup> の pK<sub>a</sub> は 2 以下と推定され、その還元ポテンシャルは pH > 7.2 で 0.63 V で変わらないと考えた [21]。従って、式 (30) の ΔE<sup>°</sup> はすべて正で pH > 11 の時の反応は pH 8.4 の時より 0.04 V も発熱で反応 (28) の方が (29)

よりも速いことになる。表 3-1 のイオン強度  $I = 0 \text{ M}$  の外挿値はよい対応を示している。

しかし、 $\text{H}_2\text{O}_2$  については pH 8.4 の速度定数は pH 11.8 よりも小さな値となっている。 $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{HO}_2\cdot$  の酸 - 塩基平衡は各々次のようになる。



$E^\circ(\text{HO}_2\cdot, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2)$  は同じように pH 依存するから、

$$E^\circ(\text{HO}_2\cdot, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2) = E_0 + 0.059 \log\{(K_{34} + [\text{H}^+]) / (K_{35} + [\text{H}^+])\} \quad (36)$$

$E_0$  として  $1.42 \text{ V/NHE}$  を用いて [18]、式 (30) の  $E^\circ(\text{HO}_2\cdot, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2)$  と (30) 式中の  $E_0$  の pH 依存性を示したものを図 3-29 に示す。 $\Delta E^\circ$  は pH > 5 で増加し、反応は中性側よりアルカリ側の方が速くなることを示し、実験結果と一致する。pH 滴定曲線に対応する結果は既に報告されている [23]。

### 3.4 まとめ

本実験では、硫酸ラジカルと炭酸（水素）イオンの反応を用い、レーザーフォトリシス実験で炭酸（水素）ラジカルのモル吸光依存を決定した。係数は pH に依存しない。さらに、パルスラジオリシスを用い、 $\text{HCO}_3\cdot$  ラジカルと  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の反応の pH 依存性を調べることにより、 $\text{HCO}_3\cdot$  ラジカルの pKa を  $9.7(\pm 0.2)$  と決定することができ、Chen ら [1] の報告が正しいことを示している。

表 3-1

Table 1 Rate constants for reactions of the carbonate radical with inorganic reactants (D<sup>•</sup>) at pH 8.4 and pH 11.8 at room temperature

D <sup>•</sup>	Rate constants (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )			literature data
	pH= 8.4	pH=11.8		
	I=0.5	I=0.5	I=0*	
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	5.5×10 <sup>8</sup>	3.0×10 <sup>8</sup>	6.1×10 <sup>6</sup>	3.6×10 <sup>8</sup> (pH11.4, I=0.3) <sup>11</sup> , 2.7×10 <sup>8</sup> (pH 11.6, I=0.2) <sup>1</sup>
SCN <sup>-</sup>	3.9×10 <sup>7</sup>	2.0×10 <sup>7</sup>	7.6×10 <sup>6</sup>	1.6×10 <sup>5</sup> (pH 11.6, I=3) <sup>11</sup>
I <sup>-</sup>	2.5×10 <sup>8</sup>	2.0×10 <sup>8</sup>	7.6×10 <sup>7</sup>	2.5×10 <sup>8</sup> (pH 11.4, I=0.3) <sup>11</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.7×10 <sup>6</sup>	8.0×10 <sup>5</sup>	3.0×10 <sup>5</sup>	6.6×10 <sup>5</sup> (pH 11.4, I=1.5) <sup>11</sup> , 4.0×10 <sup>5</sup> (pH 11.0, I=0) <sup>44</sup>
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4.7×10 <sup>7</sup>	3.3×10 <sup>7</sup>	1.2×10 <sup>7</sup>	3.4×10 <sup>7</sup> (pH 11.4, I=0.3) <sup>11</sup>
HCOO <sup>-</sup>	1.0×10 <sup>5</sup>	1.8×10 <sup>5</sup>	6.8×10 <sup>4</sup>	1.1×10 <sup>5</sup> (pH 6.4, I=0.03) <sup>10</sup> 1.5×10 <sup>5</sup> (pH >11, I=1.5~3) <sup>45</sup>
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3.2×10 <sup>7</sup>	4.7×10 <sup>7</sup>	6.7×10 <sup>6</sup>	2.9×10 <sup>7</sup> (pH 11.4, I=0.3) <sup>11</sup> , 1.3×10 <sup>7</sup> (pH 11.0, I=0) <sup>44</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.8×10 <sup>5</sup>	2.0×10 <sup>7</sup>	7.6×10 <sup>6</sup>	8.0×10 <sup>5</sup> (pH 8-9, I=3) <sup>7</sup> , 5.6×10 <sup>7</sup> (pH 13-14, I=3) <sup>7</sup>

\* estimated from data at I=0.5 by:  $\log(k/k_0) = 1.02 Z_a Z_b I^{1/2} (1+I^{1/2})^{-1}$



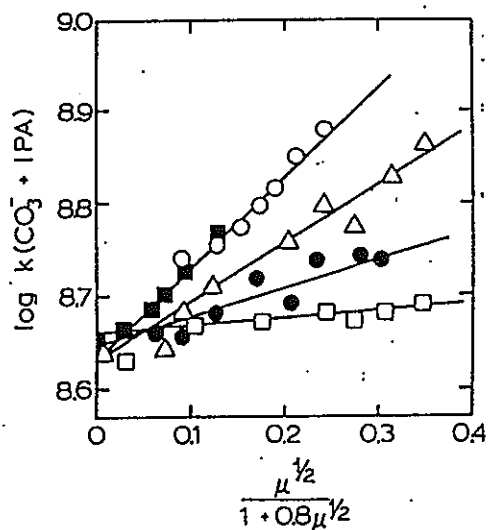


Figure 5. Dependence of  $k(\text{CO}_3^- + \text{indole-3-propionic acid})$  on ionic strength (varied by  $\text{NaClO}_4$ ):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{IPA}] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ :  $\square$ , pH 7.0;  $\bullet$ , pH 8.3;  $\Delta$ , pH 9.9;  $\blacksquare$ , pH 11.0;  $\circ$ , pH 12.0.

図 3-1 炭酸ラジカルと IPA の反応速度の pH 依存性 [1]

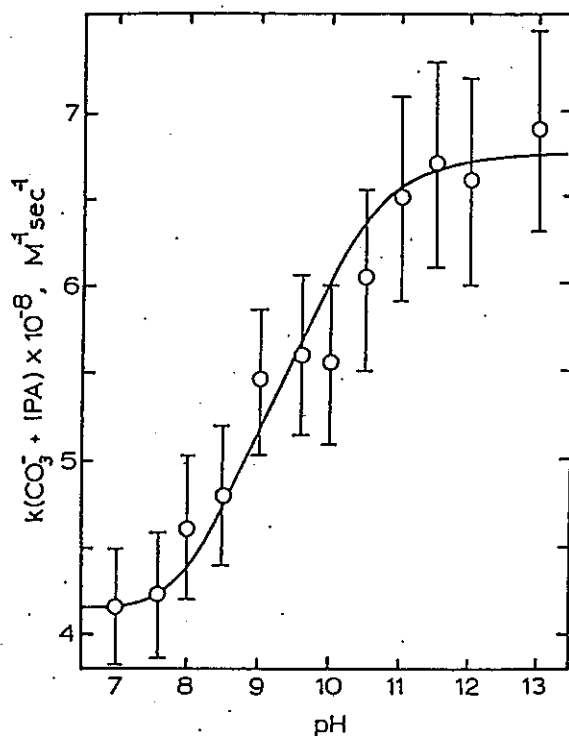


Figure 6. Dependence of  $k(\text{CO}_3^- + \text{indole-3-propionic acid})$  on pH at constant ionic strength (0.1 M):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3^+] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{IPA}] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Error flags represent the uncertainty ( $\pm 10\%$ ) in the determination of the value of  $k$ .

図 3-2 炭酸ラジカルと IPA の反応速度定数の pH 依存性 [1]

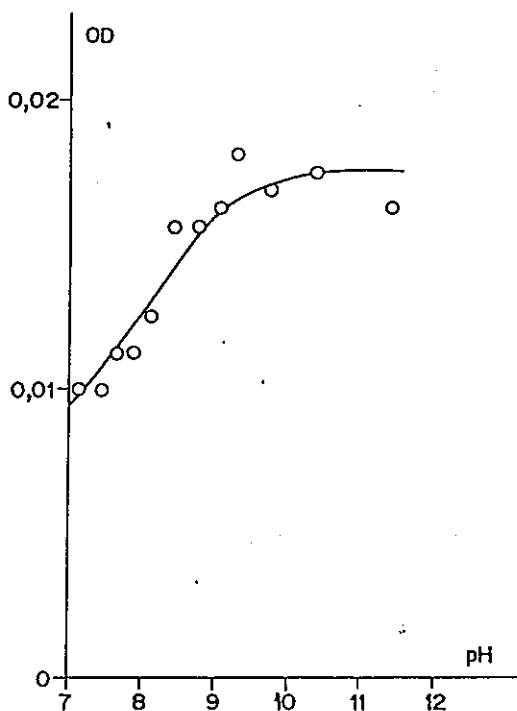


Fig. 1. pH dependence of the optical density at 600 nm, recorded 5  $\mu\text{s}$  after the end of the electron pulse. Air saturated solutions containing  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ; ionic strength 0.1 M. Dose/pulse = 35 Gy.  $\circ$  Experimental points. Solid line: calculated assuming  $pK_a = 7.9$  and  $\epsilon_{\text{HCO}_3^-}^{600} / \epsilon_{\text{CO}_3^{2-}}^{600} = 0.25$ .

図 3-3 炭酸ラジカル (600 nm, 照射後 5 $\mu\text{s}$ , 35 Gy パルス) の吸光度の pH 依存性 [2]

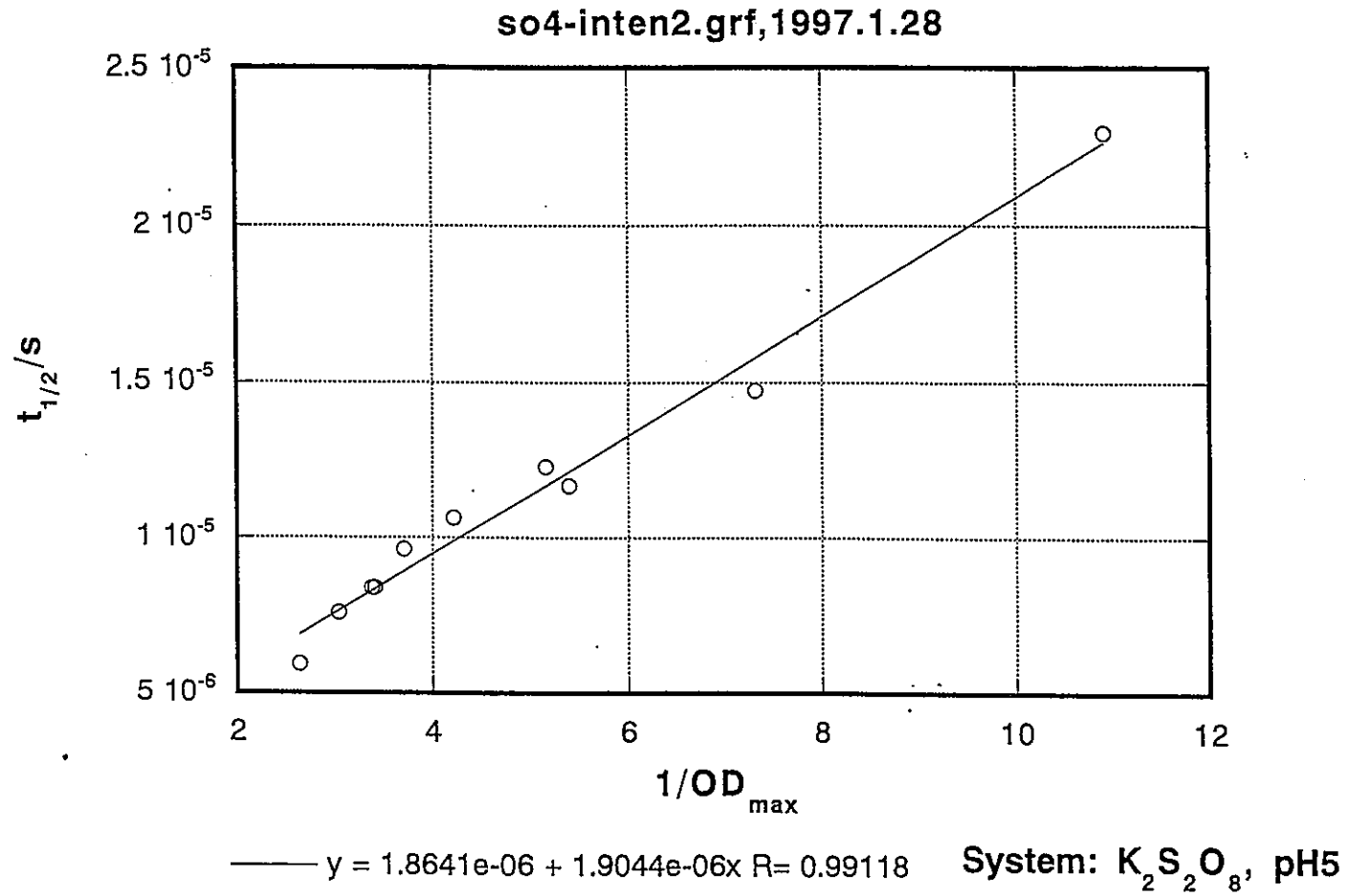


図 3-4 硫酸ラジカルの半減期の初期吸光度の逆数との相関 pH 5

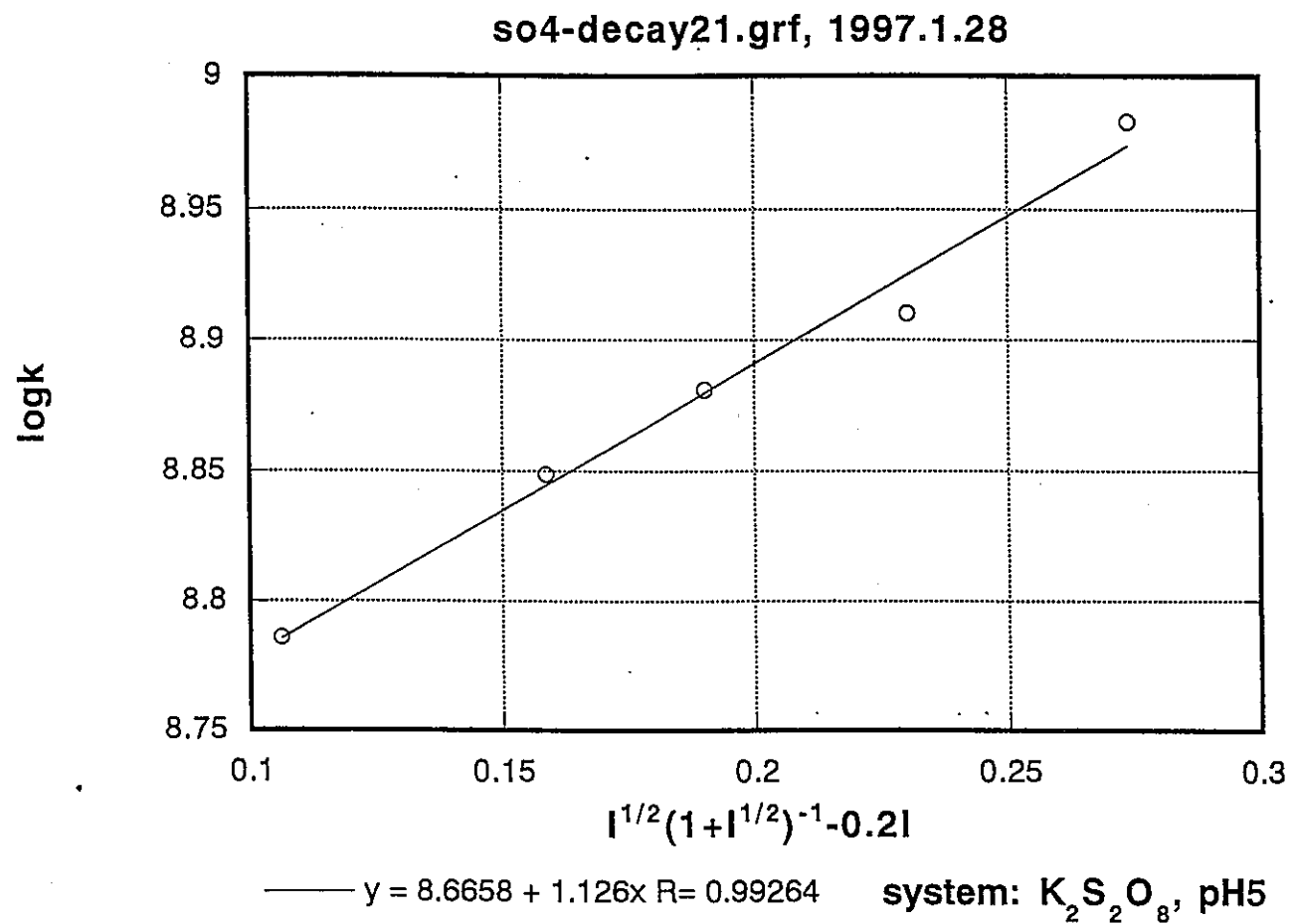


図 3 - 5 硫酸ラジカル pH 5 での反応 (2) の速度のイオン強度依存性

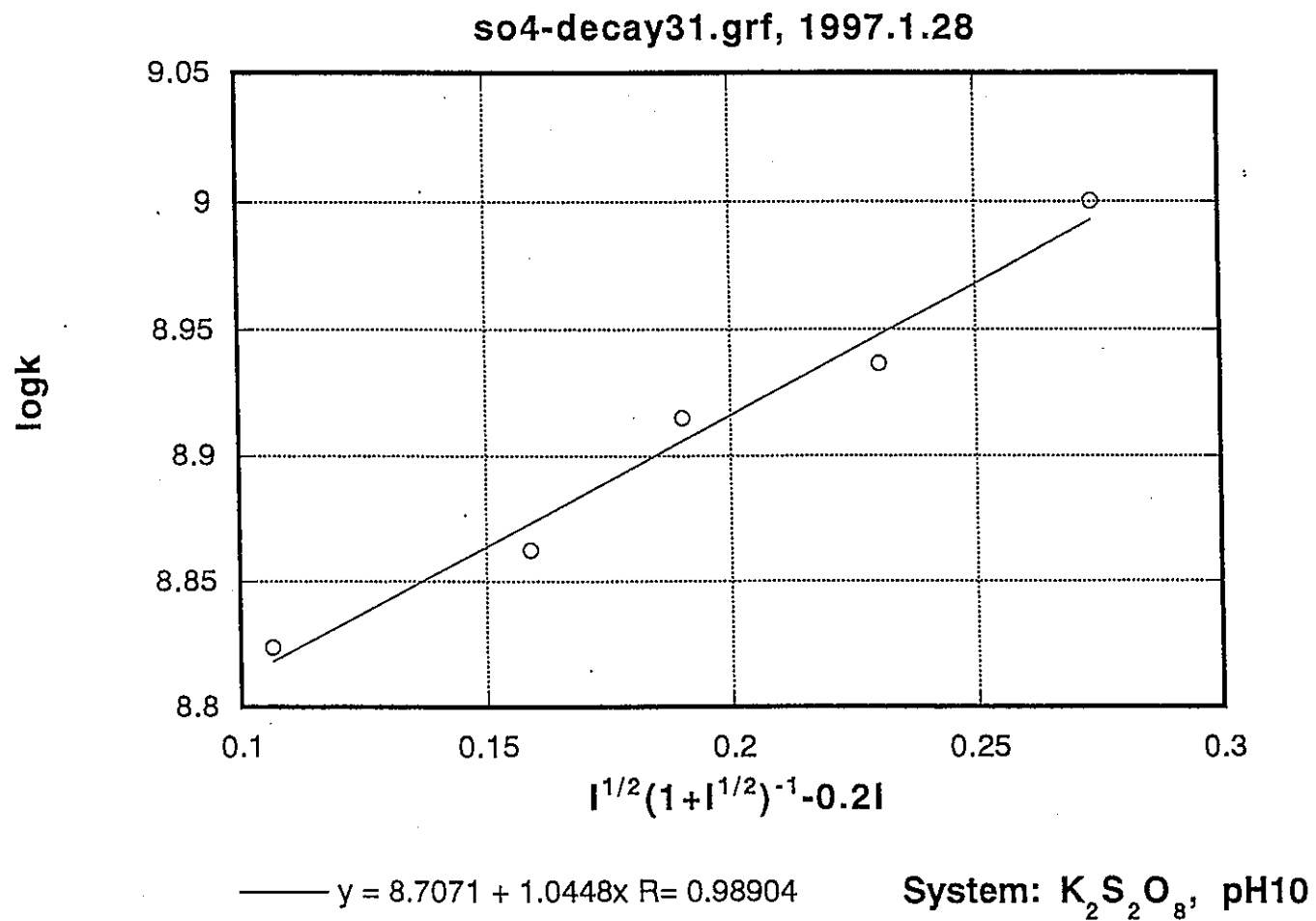


図 3 - 6 硫酸ラジカル pH 10 での反応 (2) の速度定数のイオン強度依存性

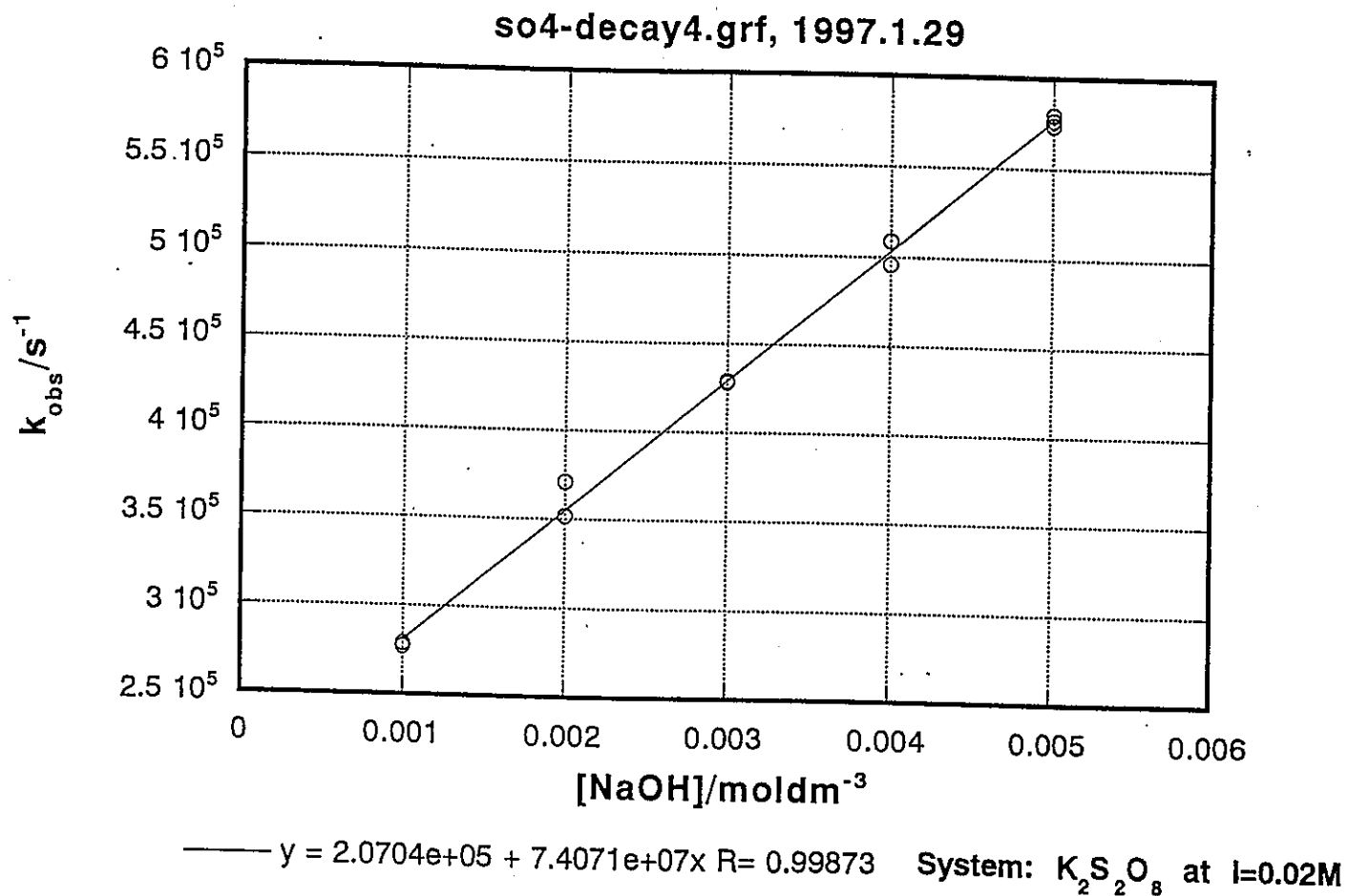


図 3-7 硫酸ラジカルの減衰速度と NaOH 濃度依存性  
 $I = 0.02 \text{ M}$

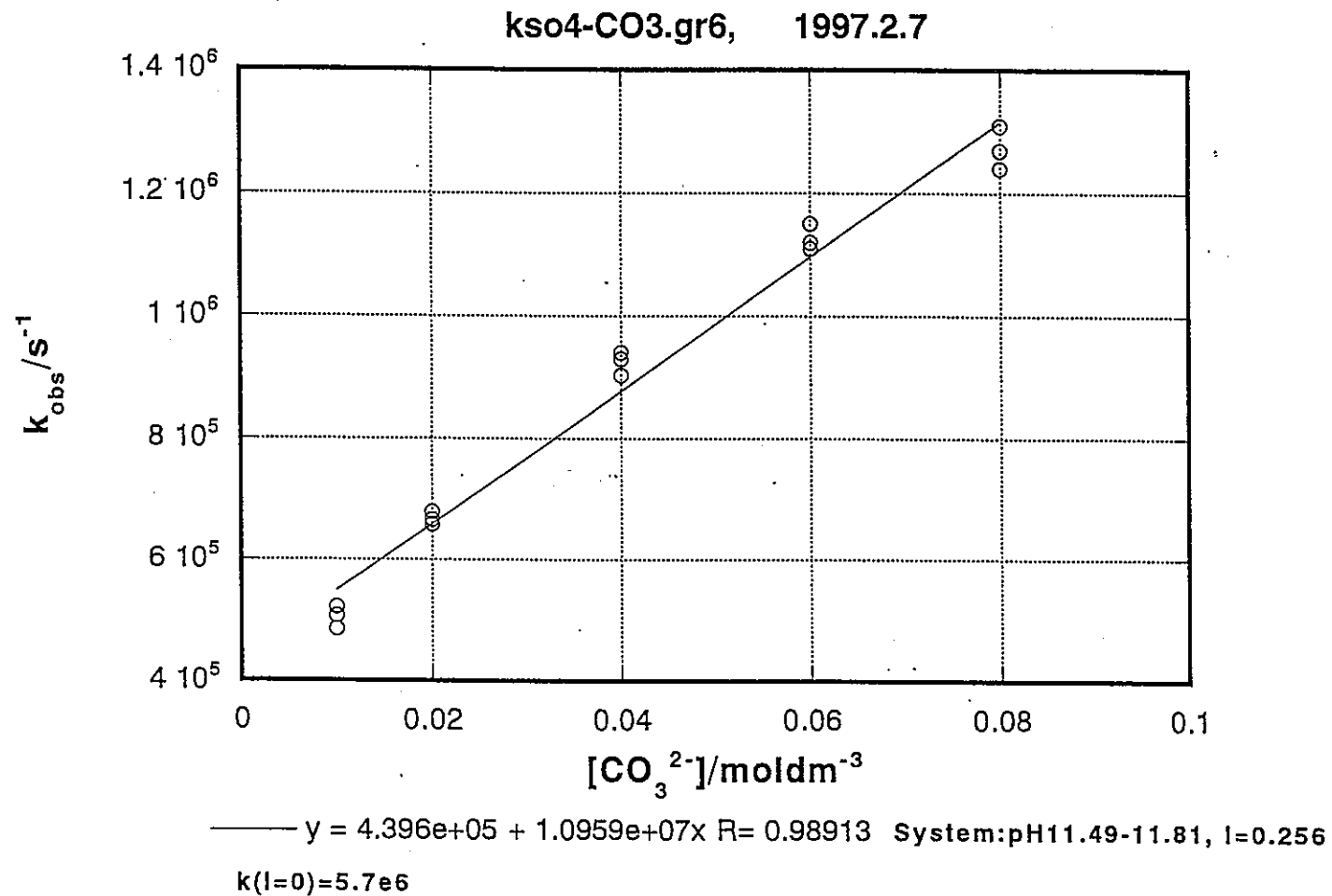


図 3-8 硫酸ラジカルと炭酸イオンの反応速度の炭酸イオン濃度依存性  
 pH 11.5 - 11.8,  $I = 0.256 \text{ M}$

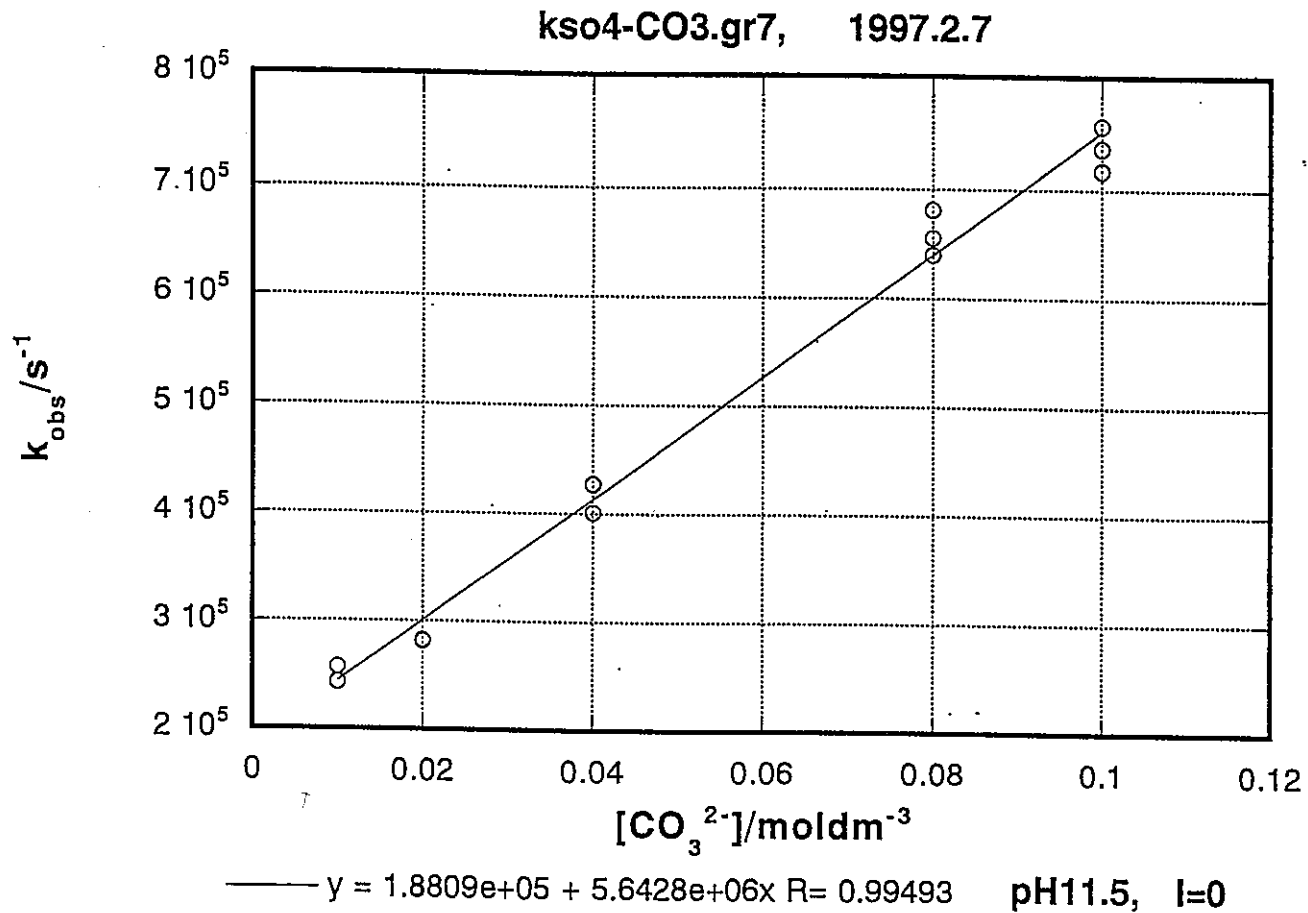


図 3 - 9 硫酸ラジカルと炭酸イオンの反応速度の炭酸イオン濃度依存性  
pH 11.5 - 11.8, イオン強度  $I = 0 \text{ M}$  に外挿したもの。

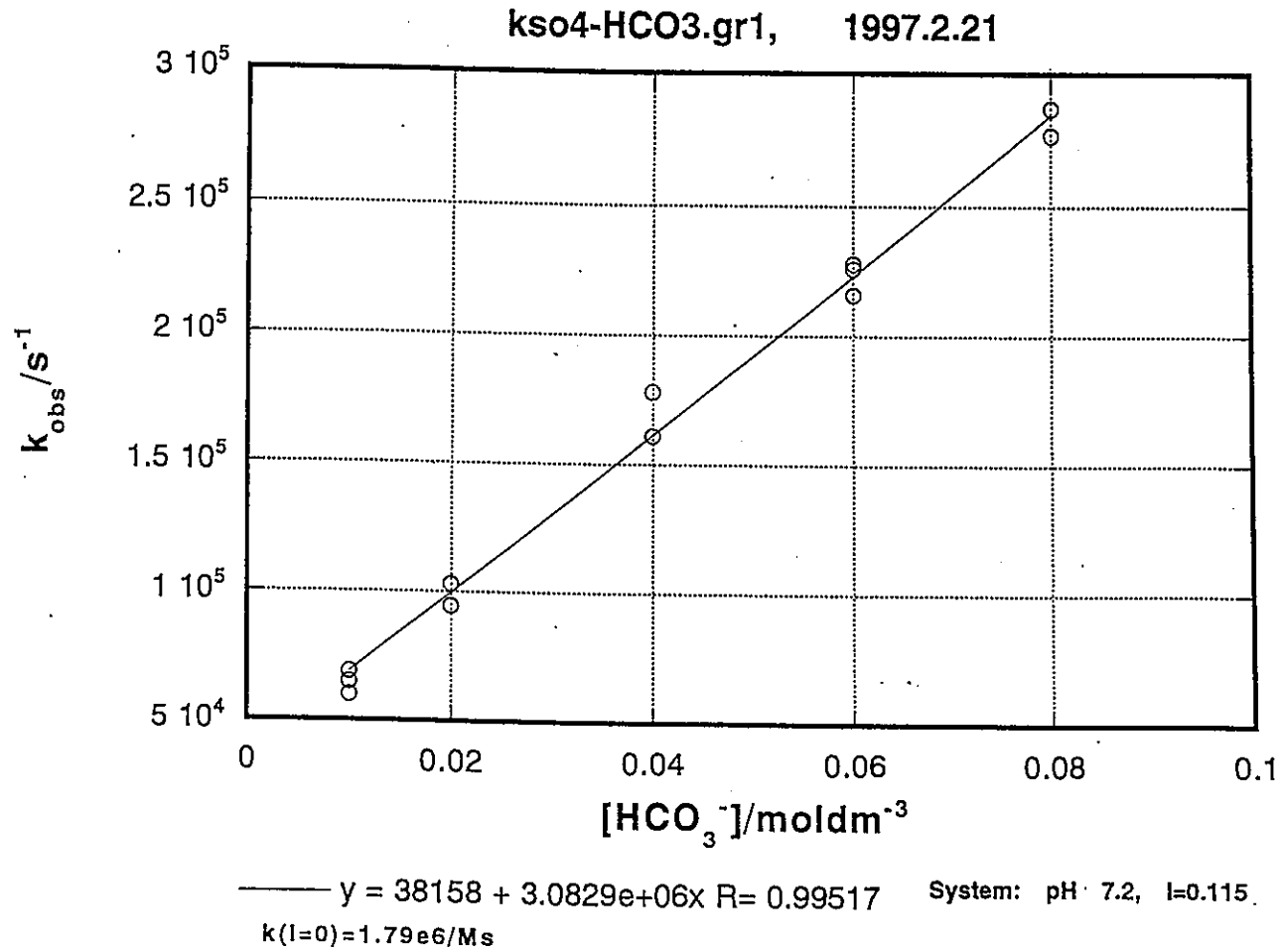


図 3-10 硫酸ラジカルと炭酸水素イオンの反応速度の炭酸水素イオン濃度依存性  
 pH 7.2, I = 0.115 M



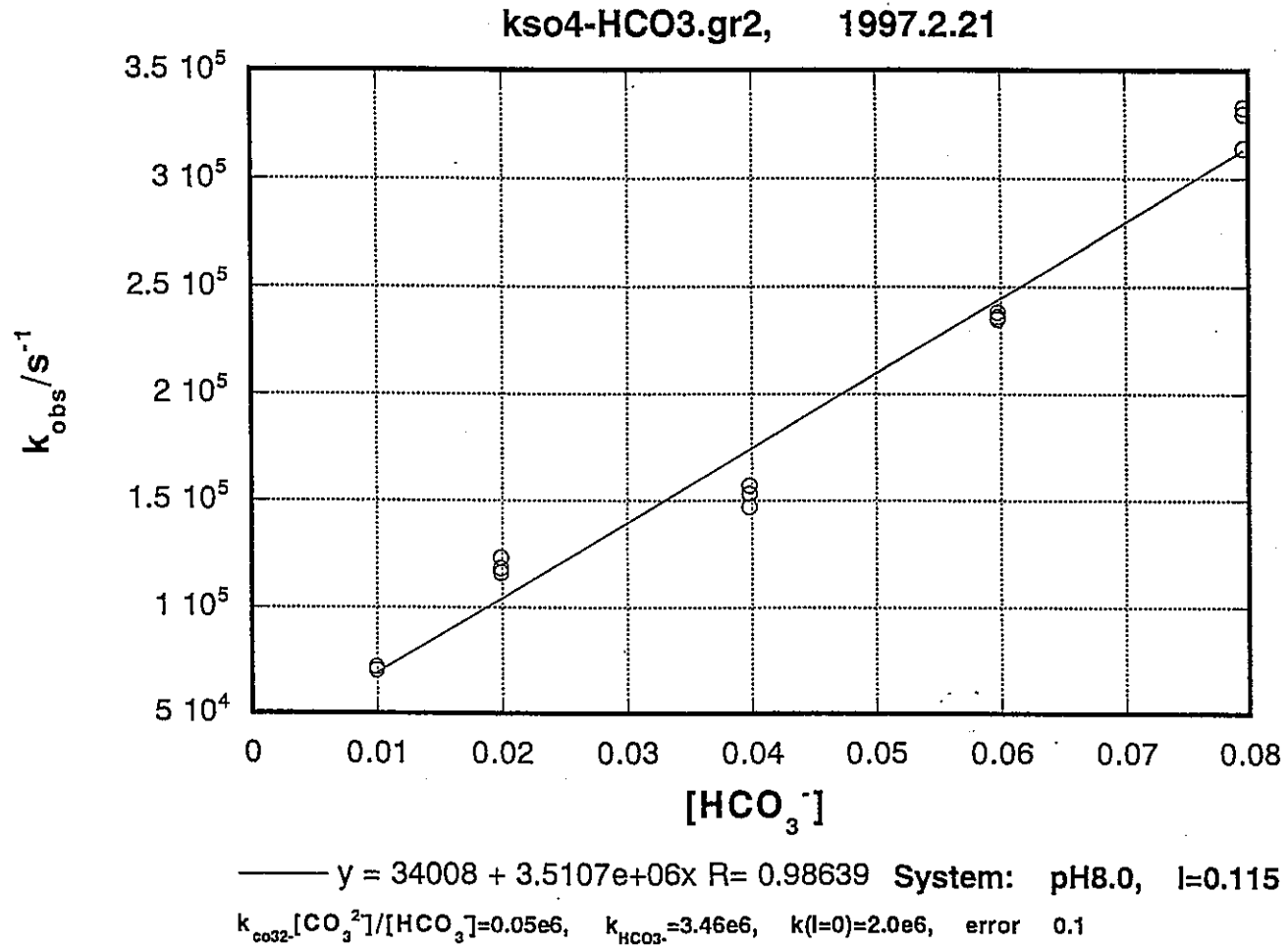


図 3 - 11 硫酸ラジカルと炭酸水素イオンの反応速度の炭酸水素イオン濃度依存性  
pH 8, I = 0.115 M

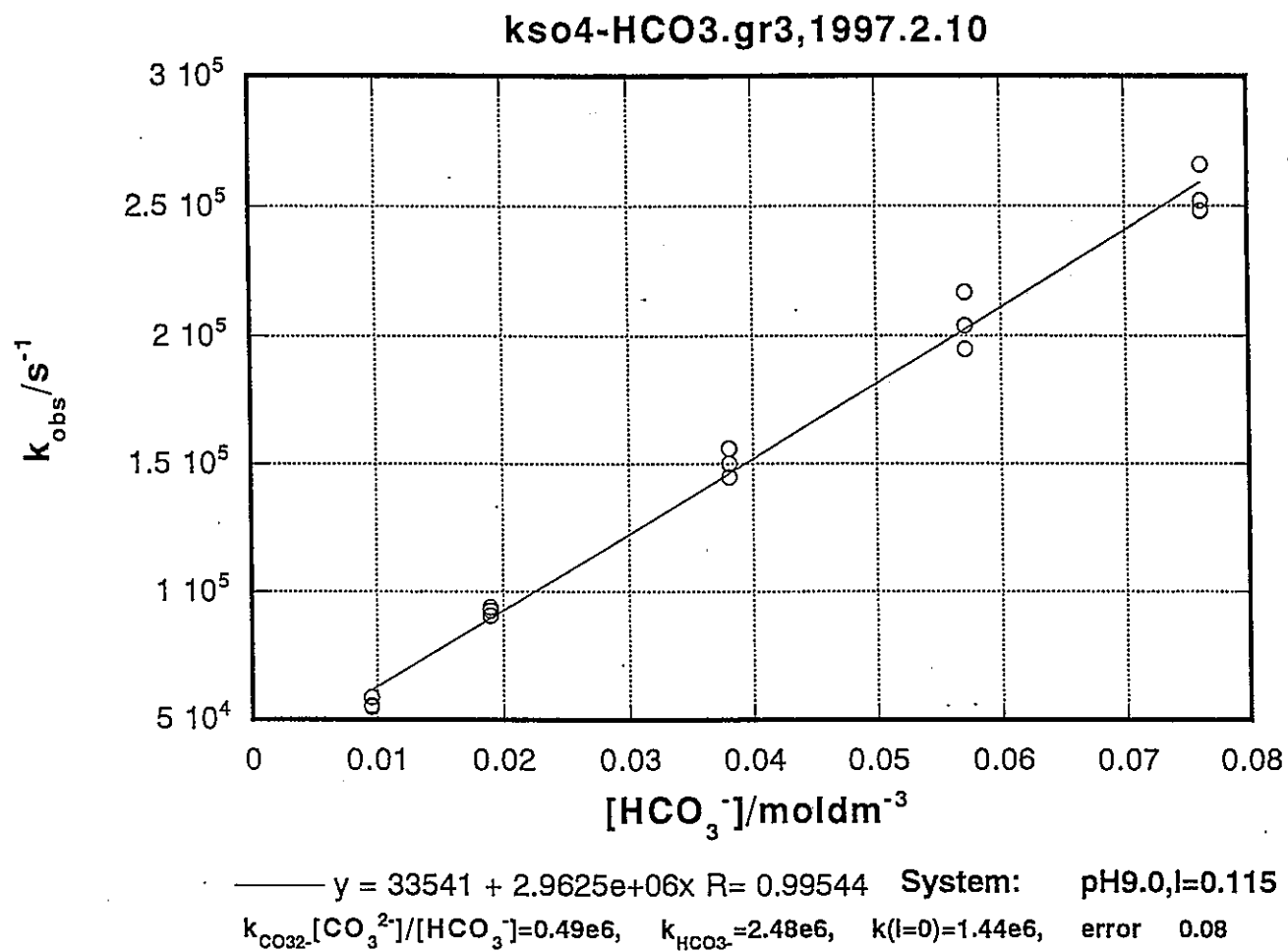


図 3 - 12 硫酸ラジカルと炭酸水素イオンの反応速度の炭酸水素イオン濃度依存性  
pH 9, I = 0.115 M

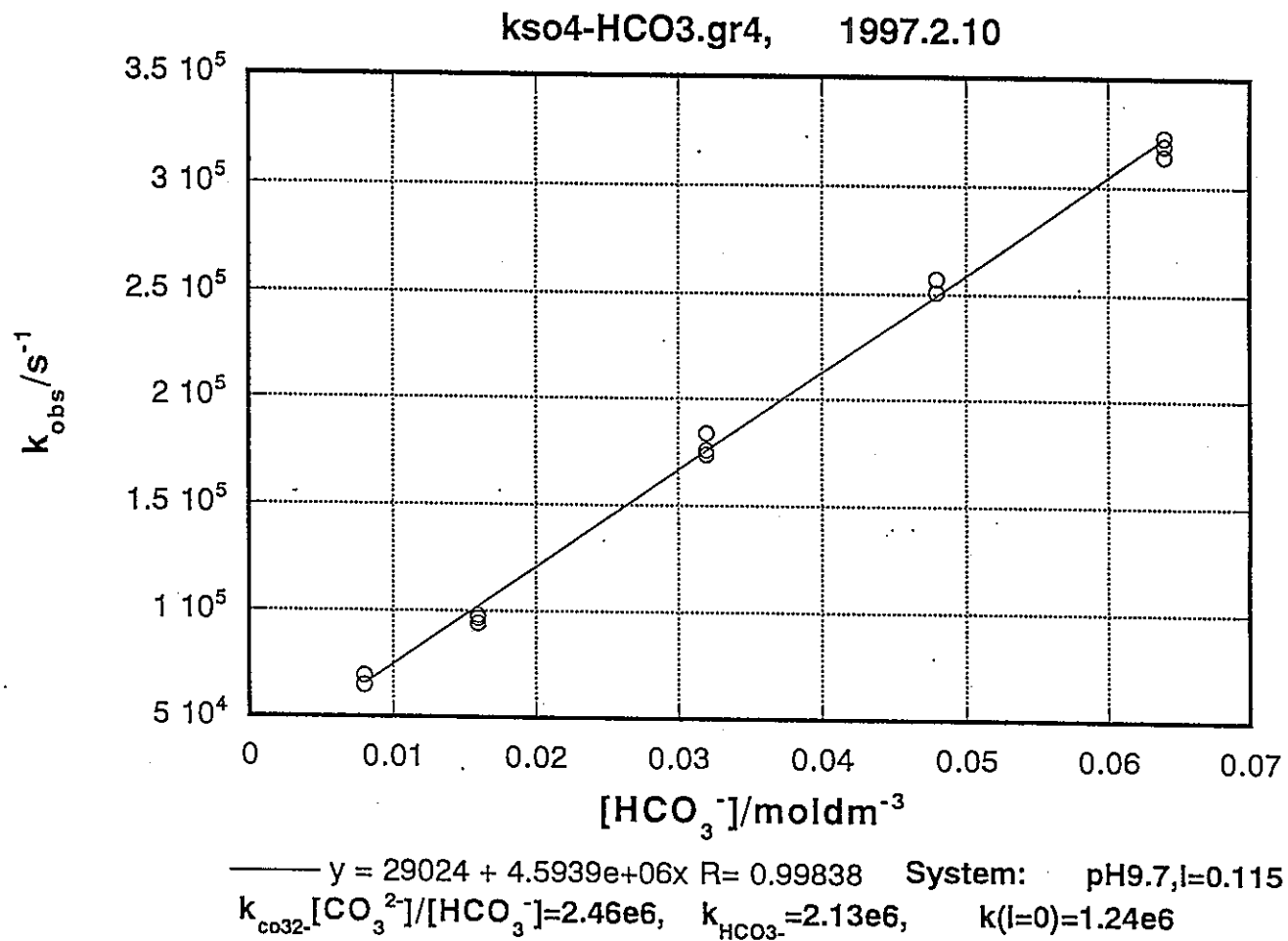


図 3 - 13 硫酸ラジカルと炭酸水素イオンの反応速度の炭酸水素イオン濃度依存性  
pH 9.7, I = 0.115 M

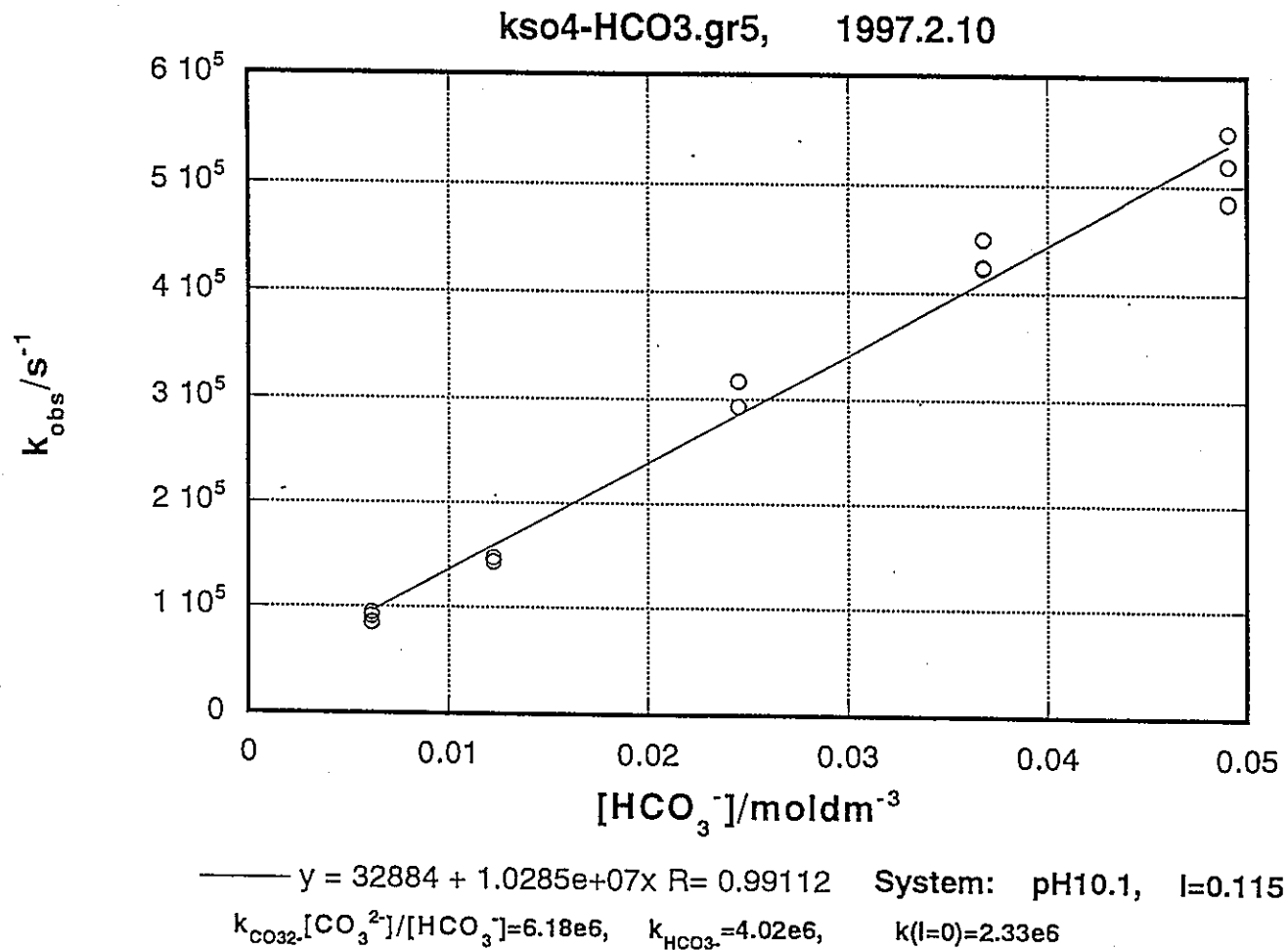


図3-14 硫酸ラジカルと炭酸水素イオンの反応速度の炭酸水素イオン濃度依存性  
pH 10.1, I = 0.115 M

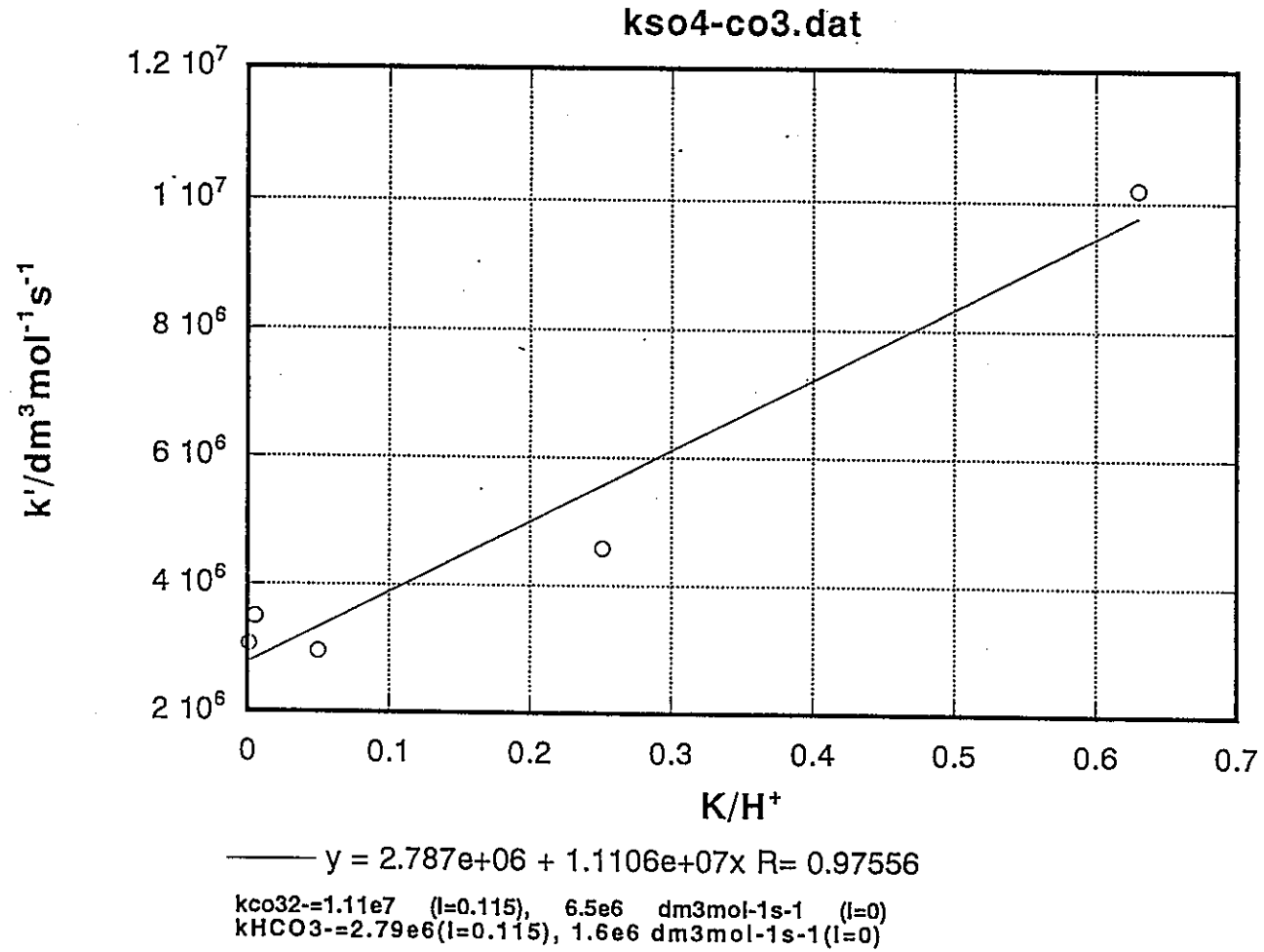


図 3 - 15 式 (9) に基く観測反応速度の  $[\text{H}^+]$  によるプロット

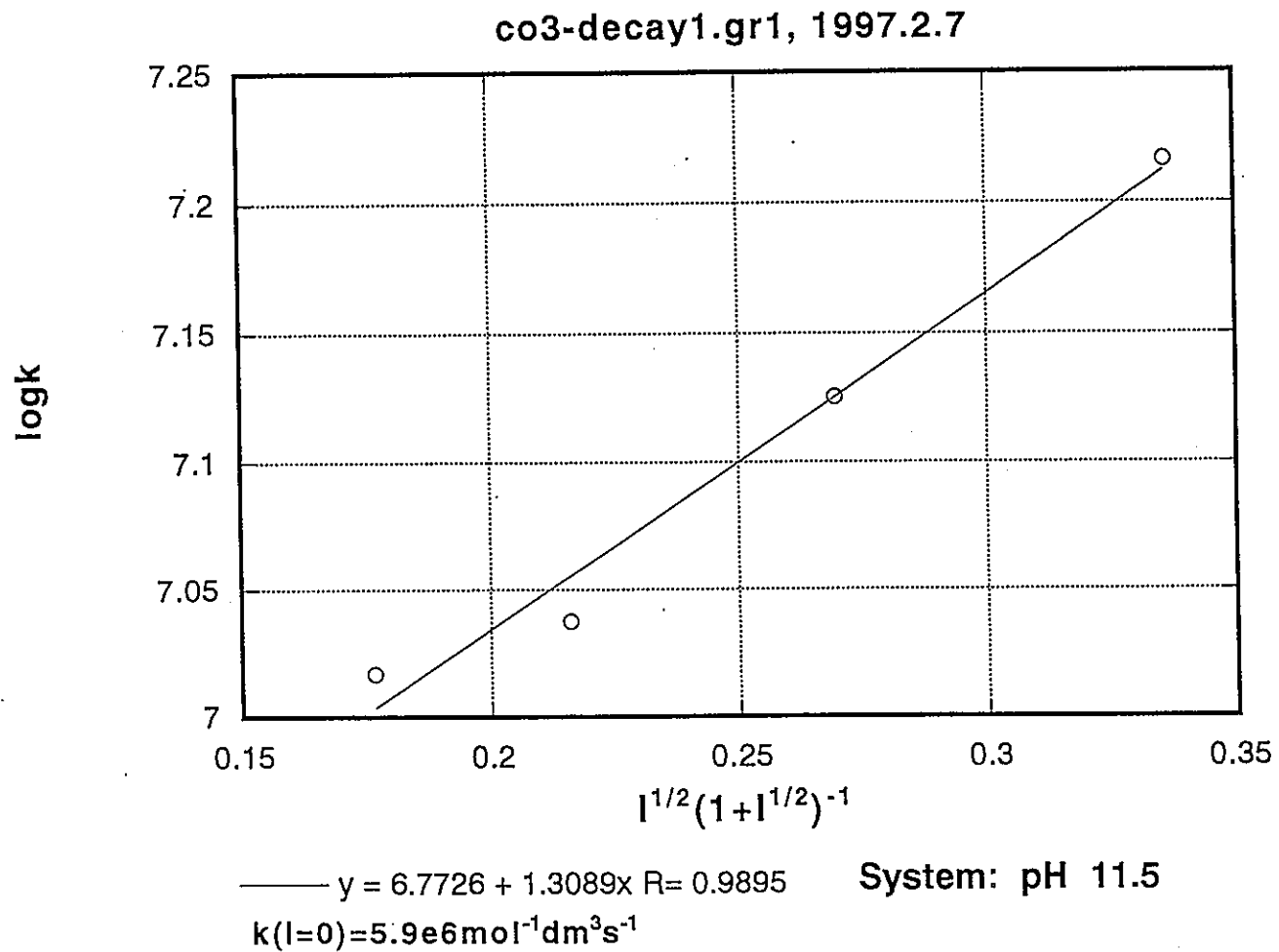


図 3 - 16 炭酸ラジカルの減衰速度のイオン強度依存性  
 $I^{1/2}(1+I^{1/2})^{-1}$  式を利用

CO3-decay1.gr2, 1997.2.7.

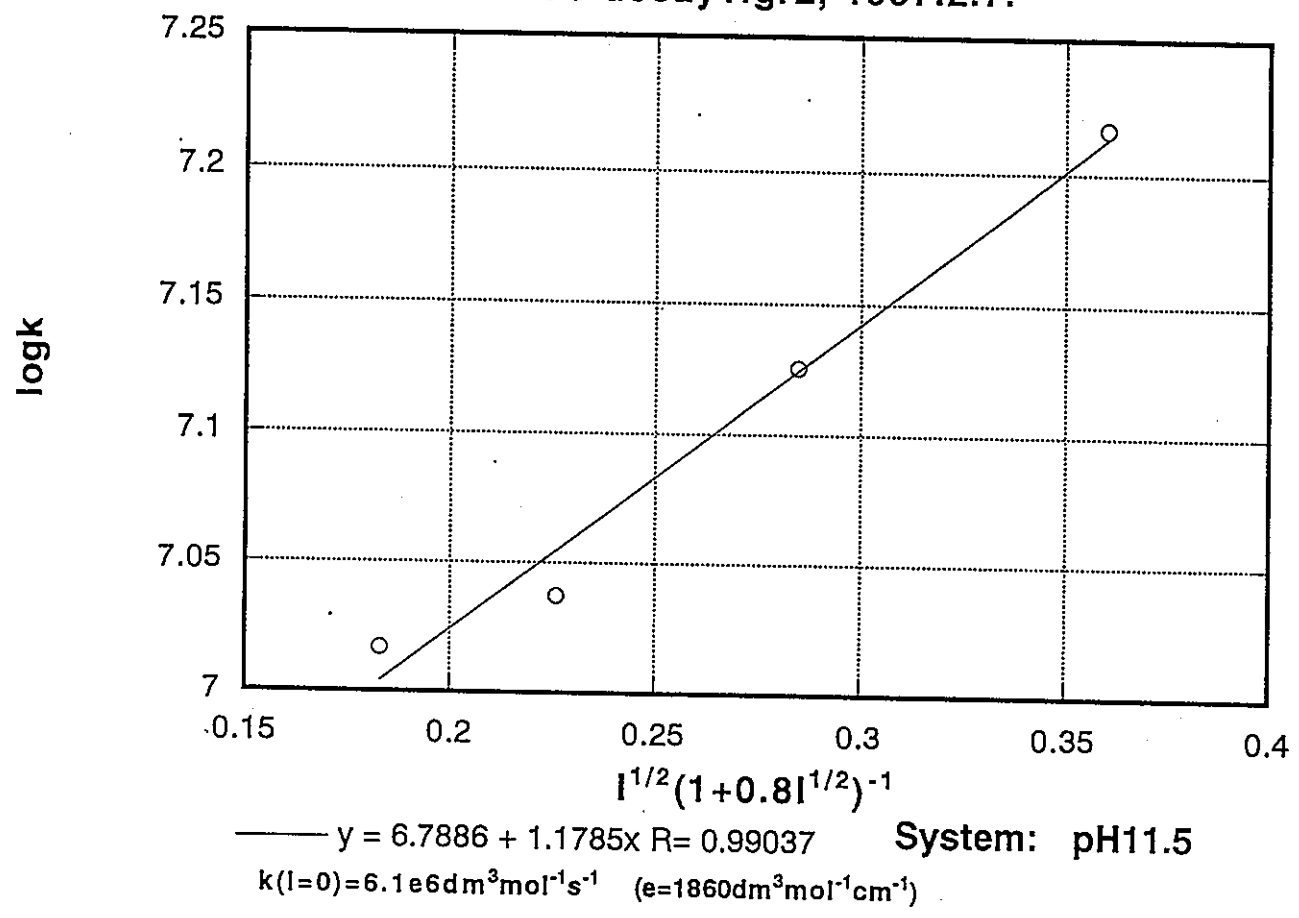


図3-17 炭酸ラジカルの減衰速度のイオン強度依存性  
 $I^{1/2} (1 + 0.8 I^{1/2})^{-1}$  式を利用

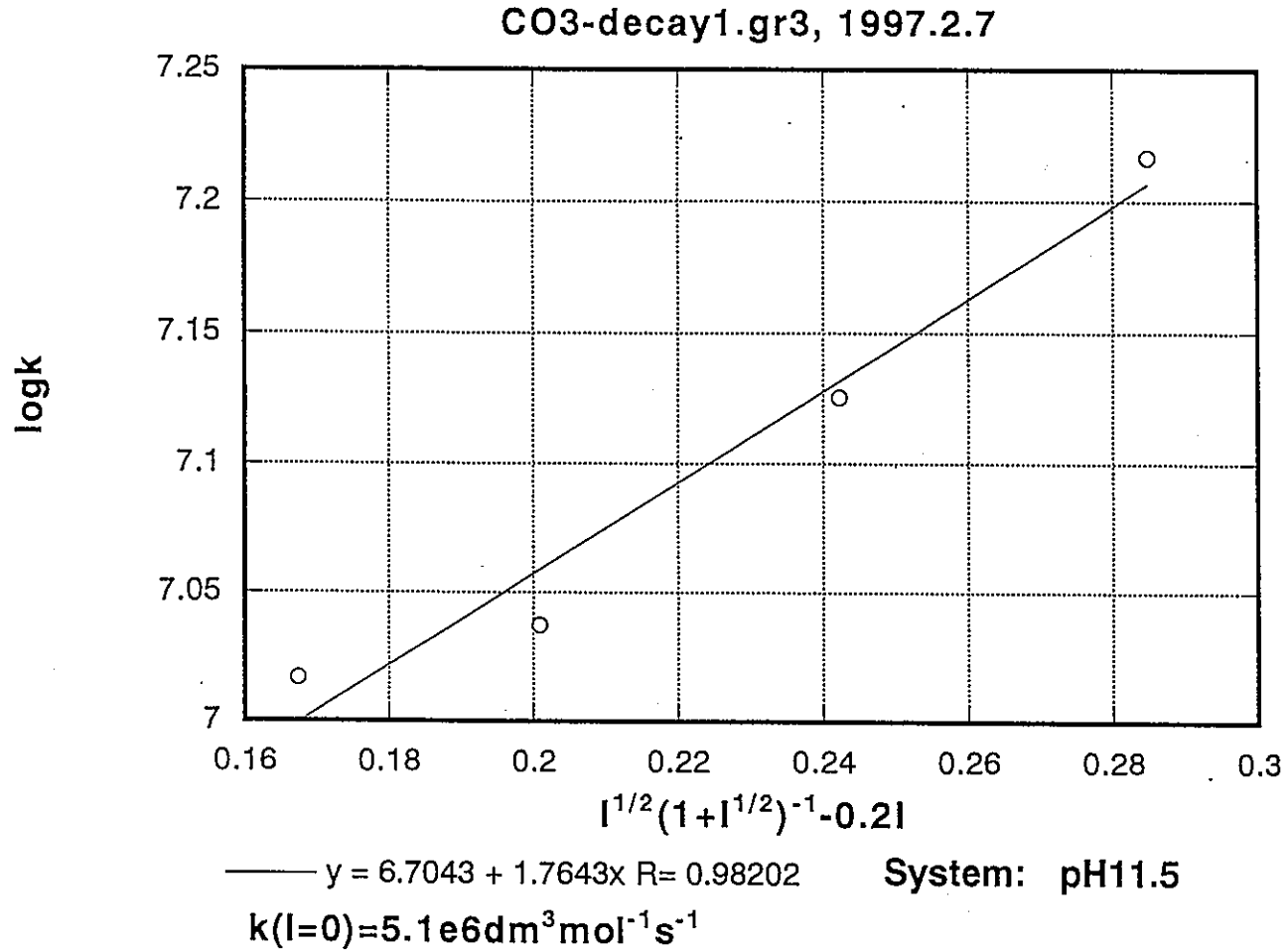


図 3 - 18 炭酸ラジカルの減衰速度のイオン強度依存性  
 $I^{1/2}(1+I^{1/2})^{-1}-0.21$  式を利用



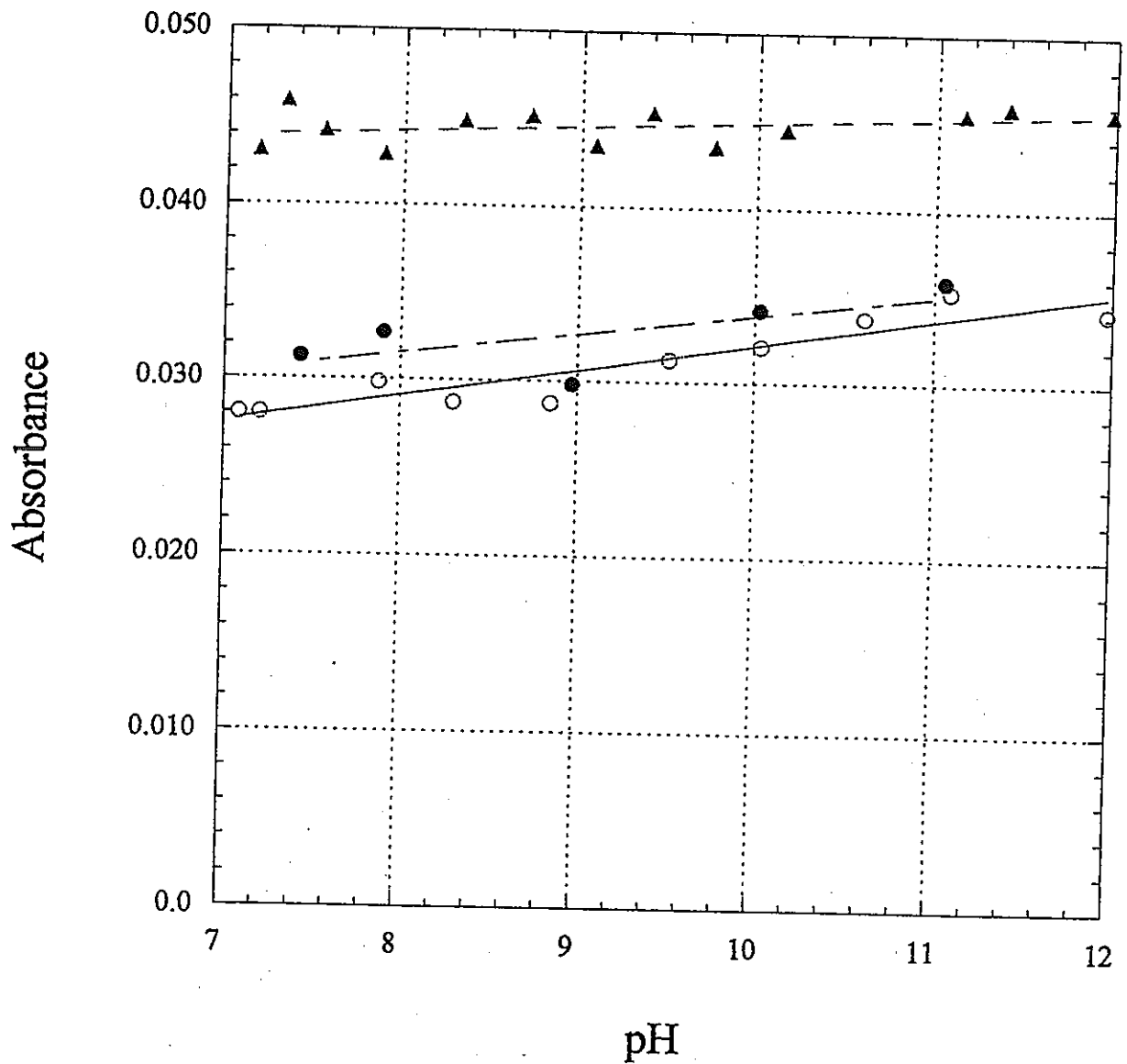


図 3 - 19  $K_2S_2O_8$  1 mM と  $0.1 M HCO_3^- / CO_3^{2-}$  を含む水溶液のレーザーフォトリシスで生成した炭酸ラジカル収量の吸光度 (▲) と空気飽和  $0.5 M$  (○) 及び  $0.9 M$  (●) 炭酸 (水素) イオン水溶液の  $2.9 \text{ krad}$  のパルスで照射したときのパルス後  $4 \mu s$  での炭酸ラジカル収量の吸光度の pH 依存性

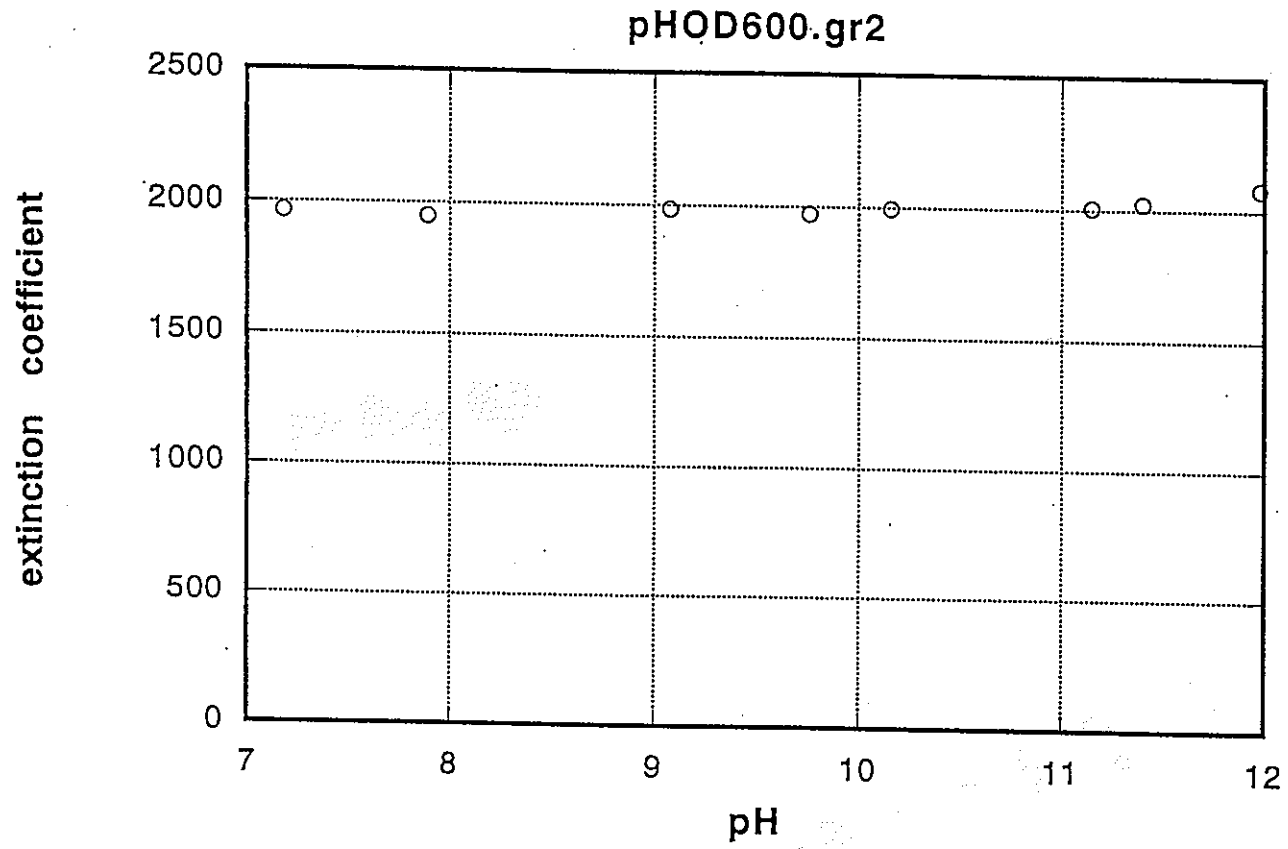


図 3 - 20 炭酸ラジカルの 600 nm 吸収バンドのモル吸光係数の pH 依存性

Absorbance

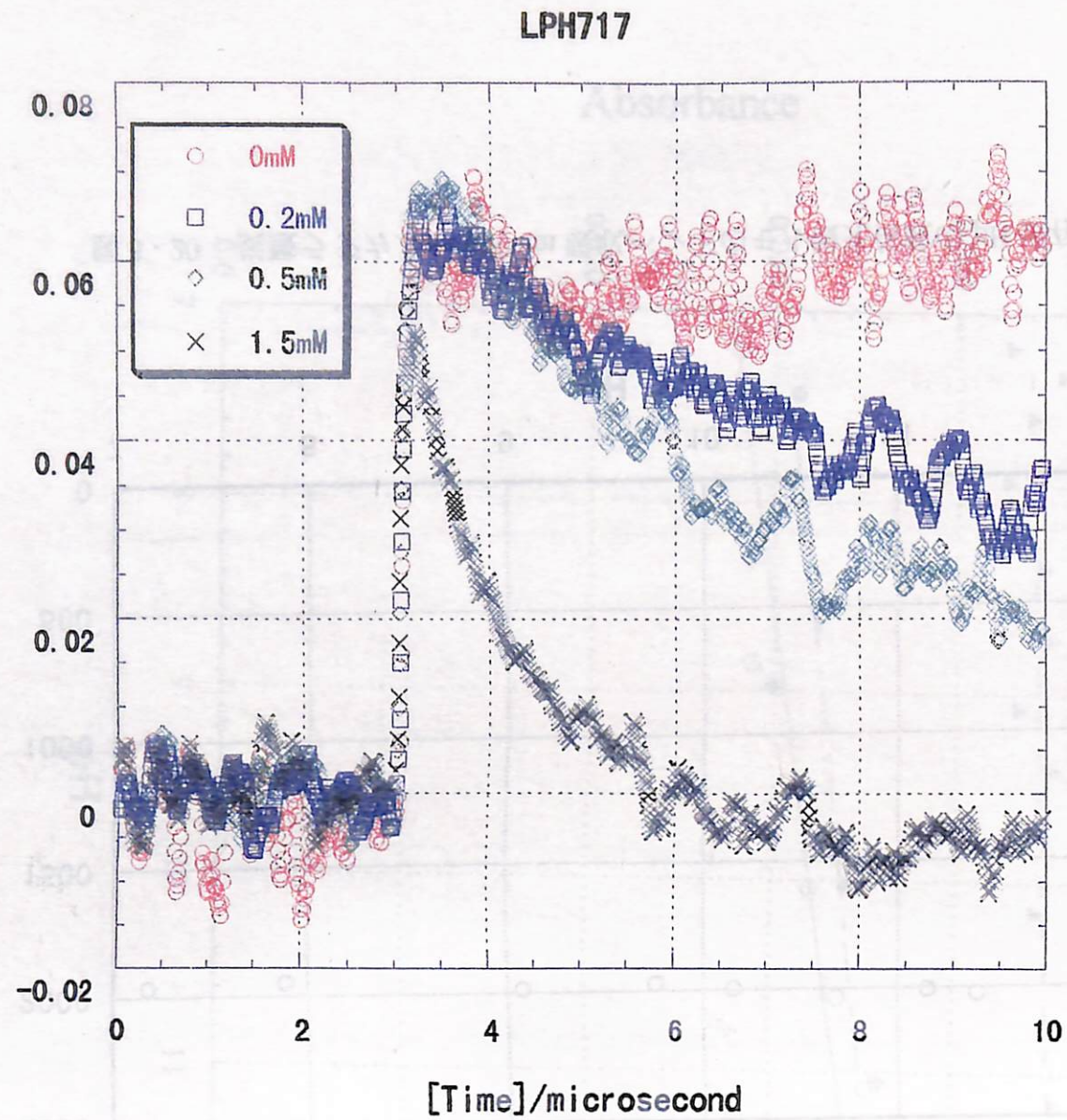


図 3 - 21  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  を含む時の炭酸ラジカル600 nm の吸光度の時間変化 pH 7.2

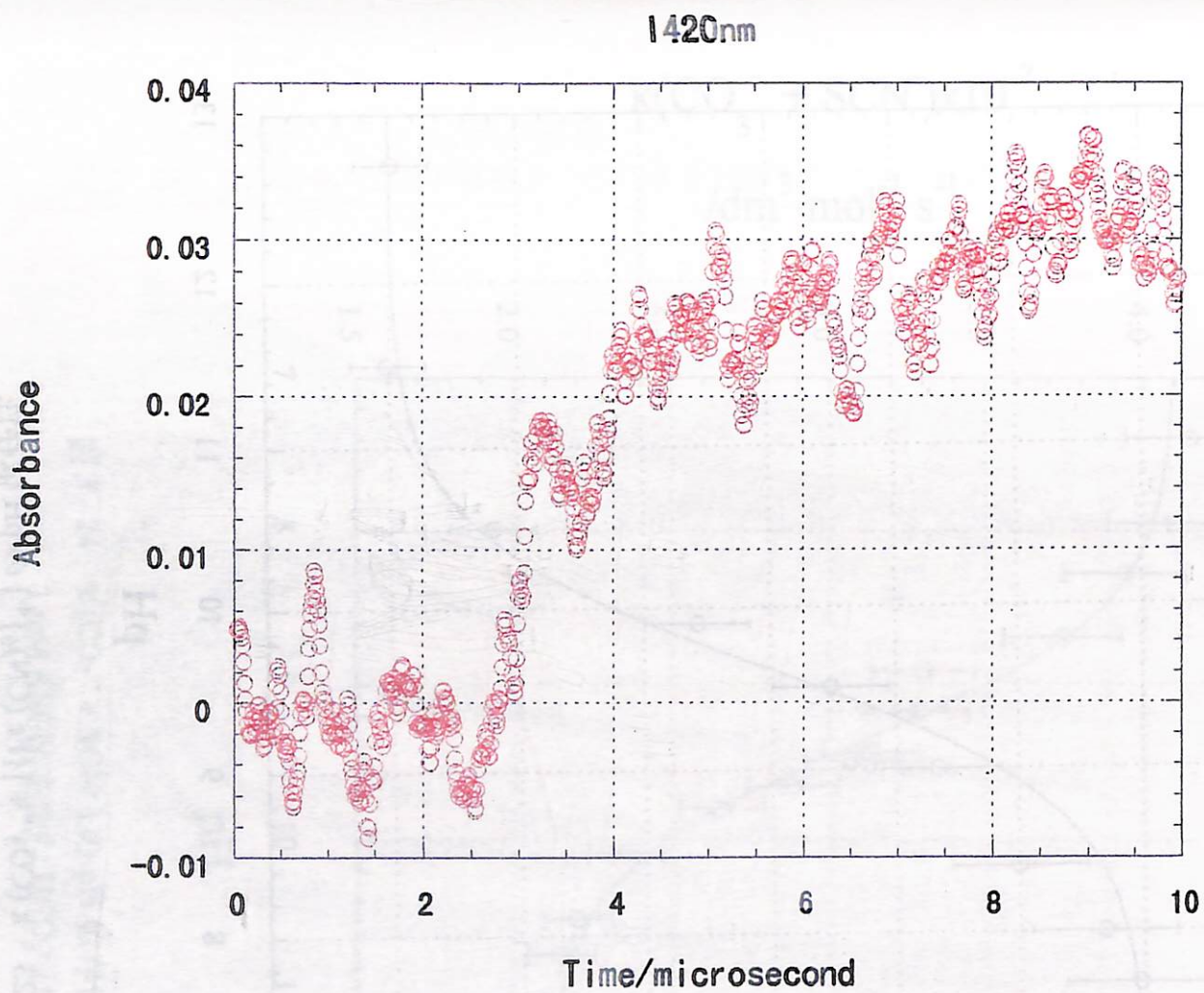


図 3-22  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の生成挙動。  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  濃度, 1.5 mM, pH 7.2

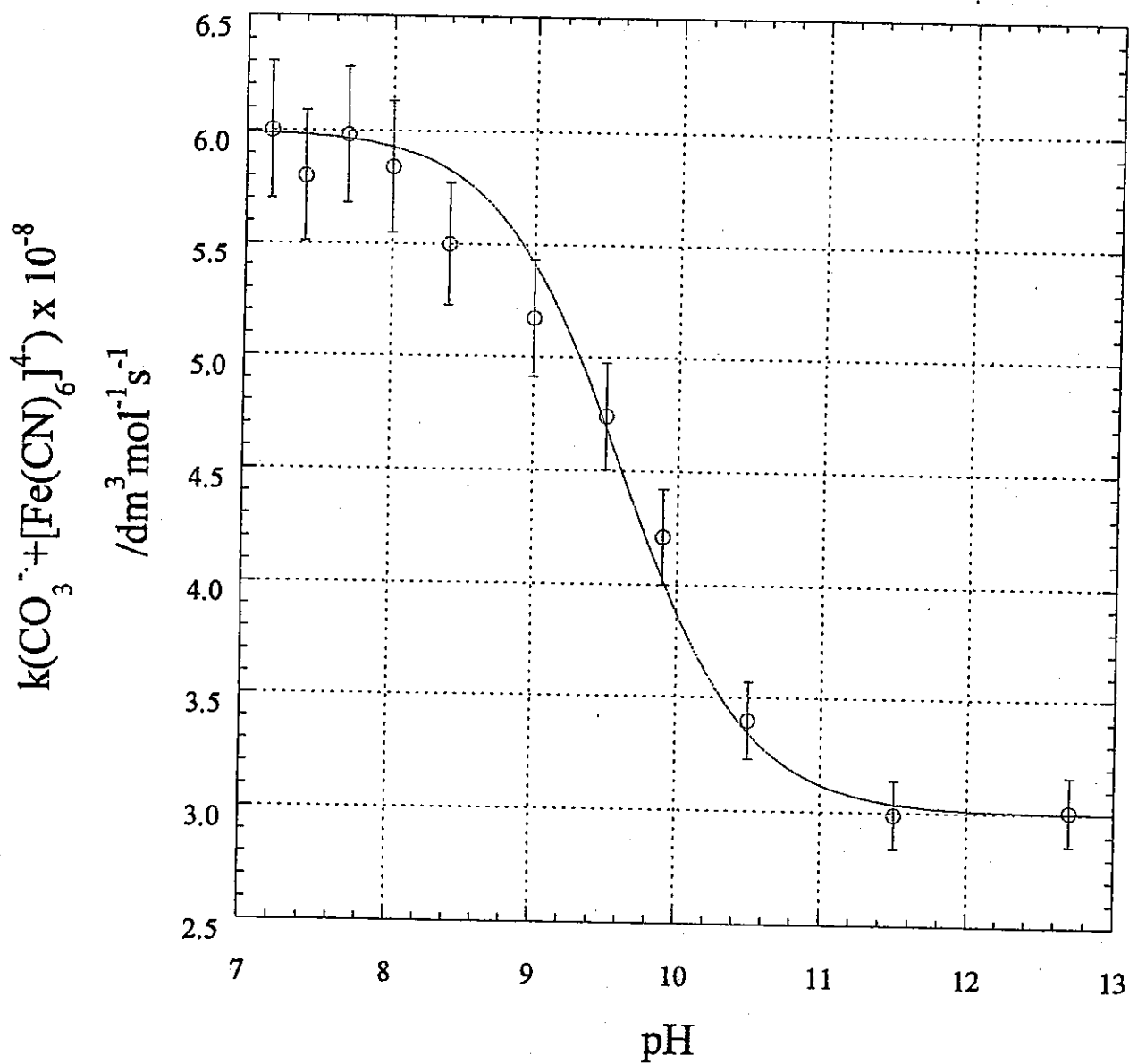


図 3 - 23  $k(\text{CO}_3^{2-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$  の pH 依存性  
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  を含む  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  0.5 M 水溶液 1 mM

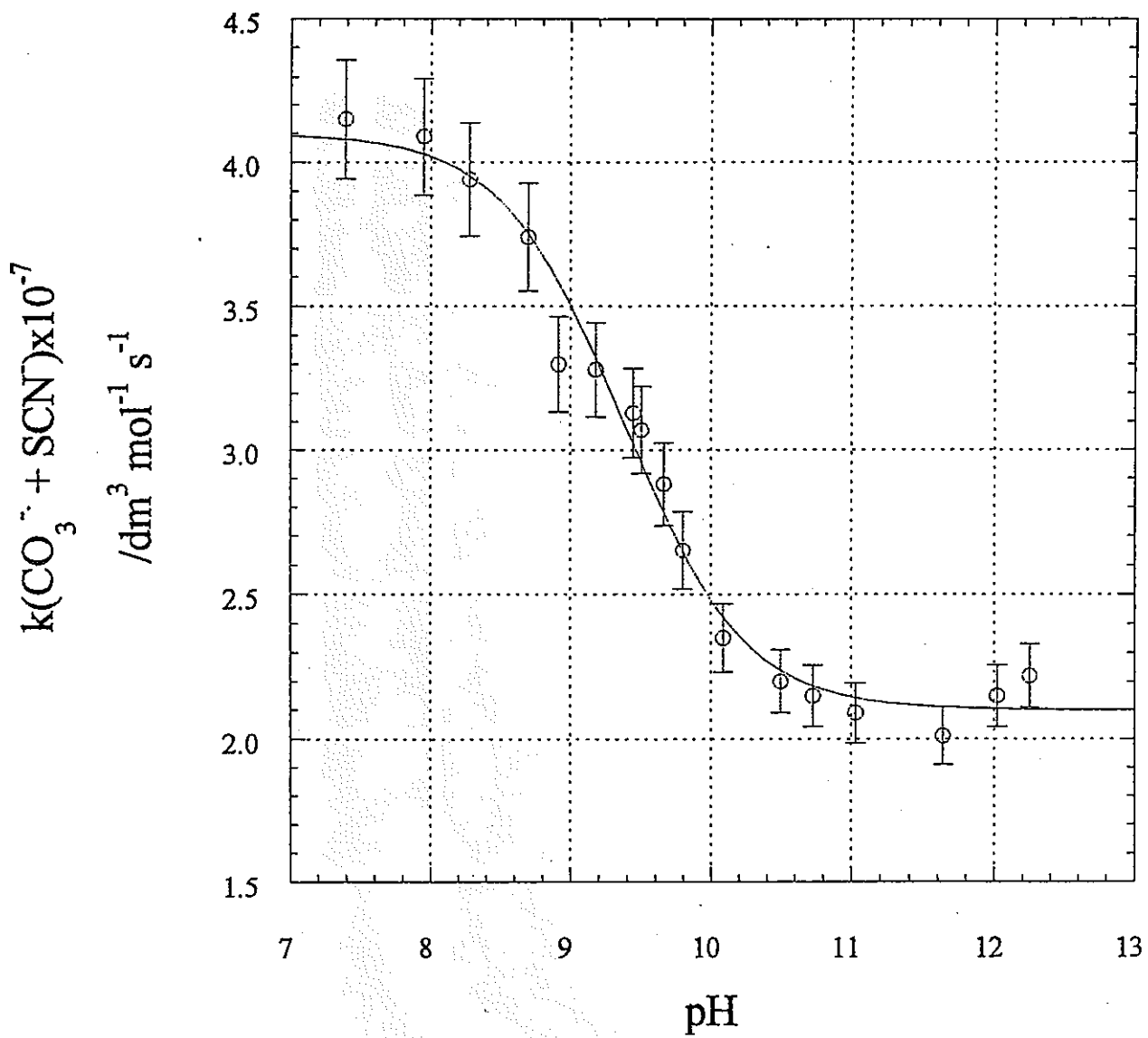


図 3-24  $k(\text{CO}_3^{2-} + \text{SCN}^-)$  の pH 依存性  
 1 mM KSCN を含む  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  0.5 M 水溶液

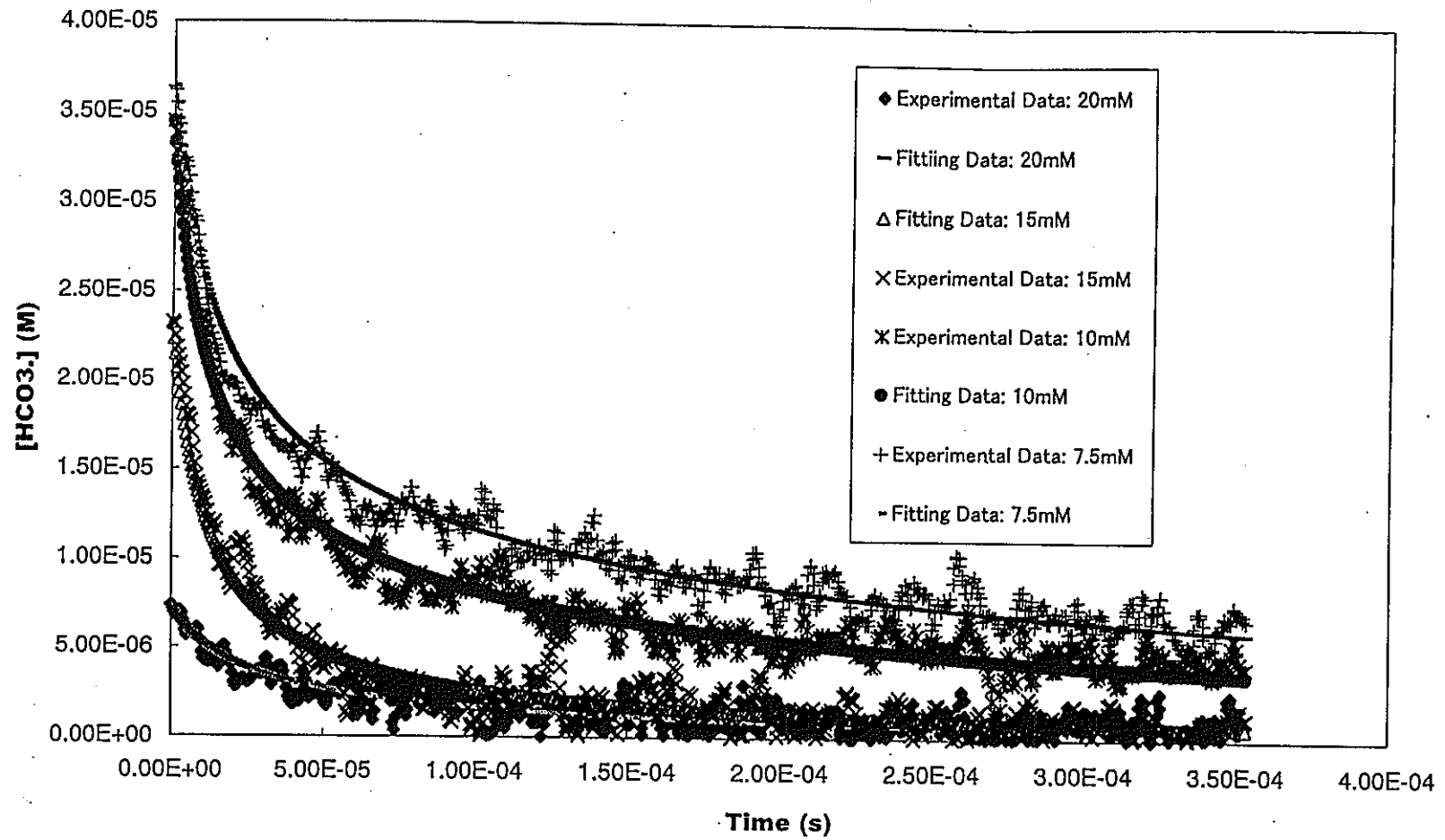


図 3 - 25 0.5M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液中に生成する炭酸ラジカルのギ酸イオンとの反応の実験結果とシミュレーション結果

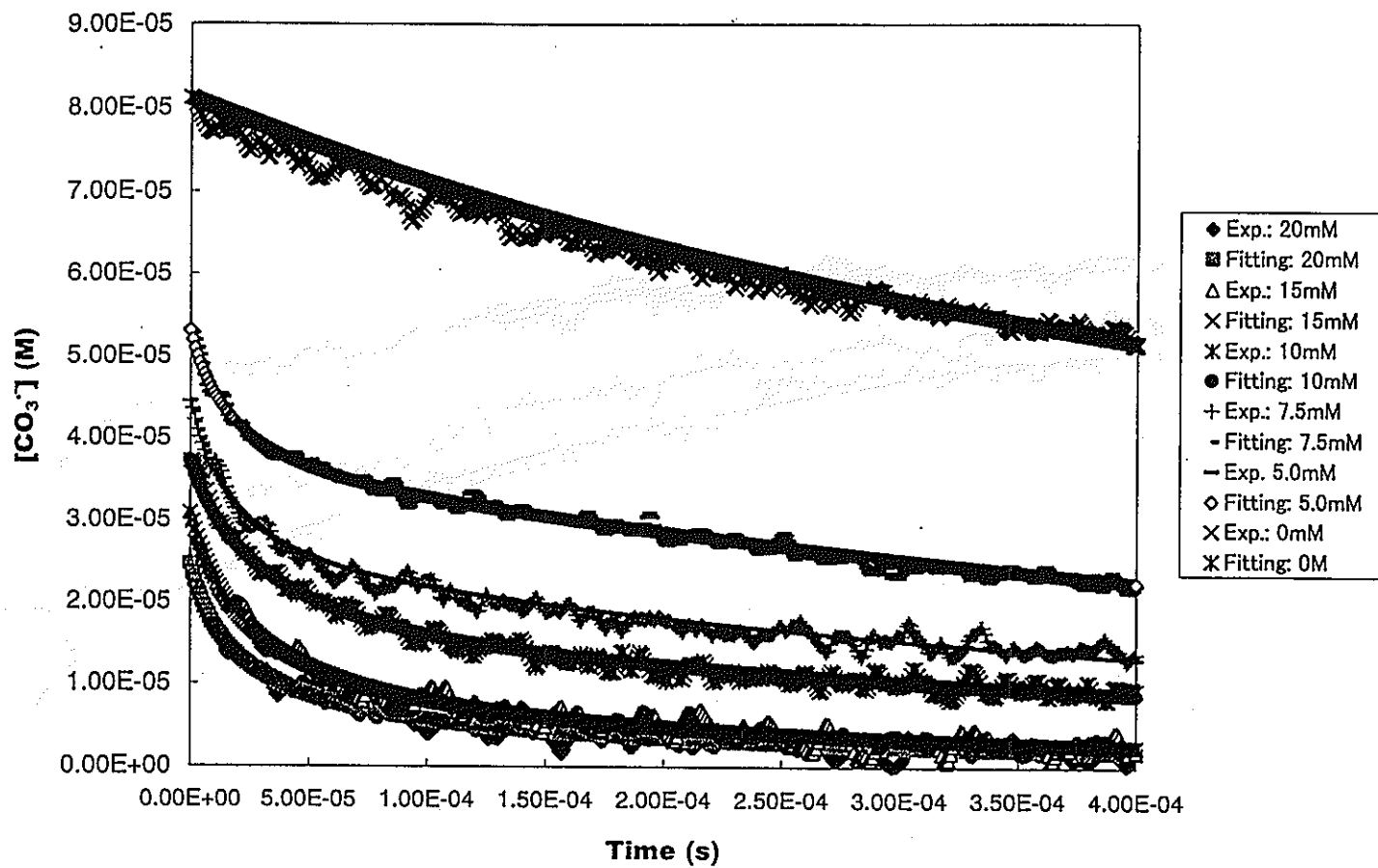


図 3 - 26  $0.167 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$  水溶液中に生成する炭酸ラジカルのギ酸イオンとの反応の実験結果とシミュレーション結果



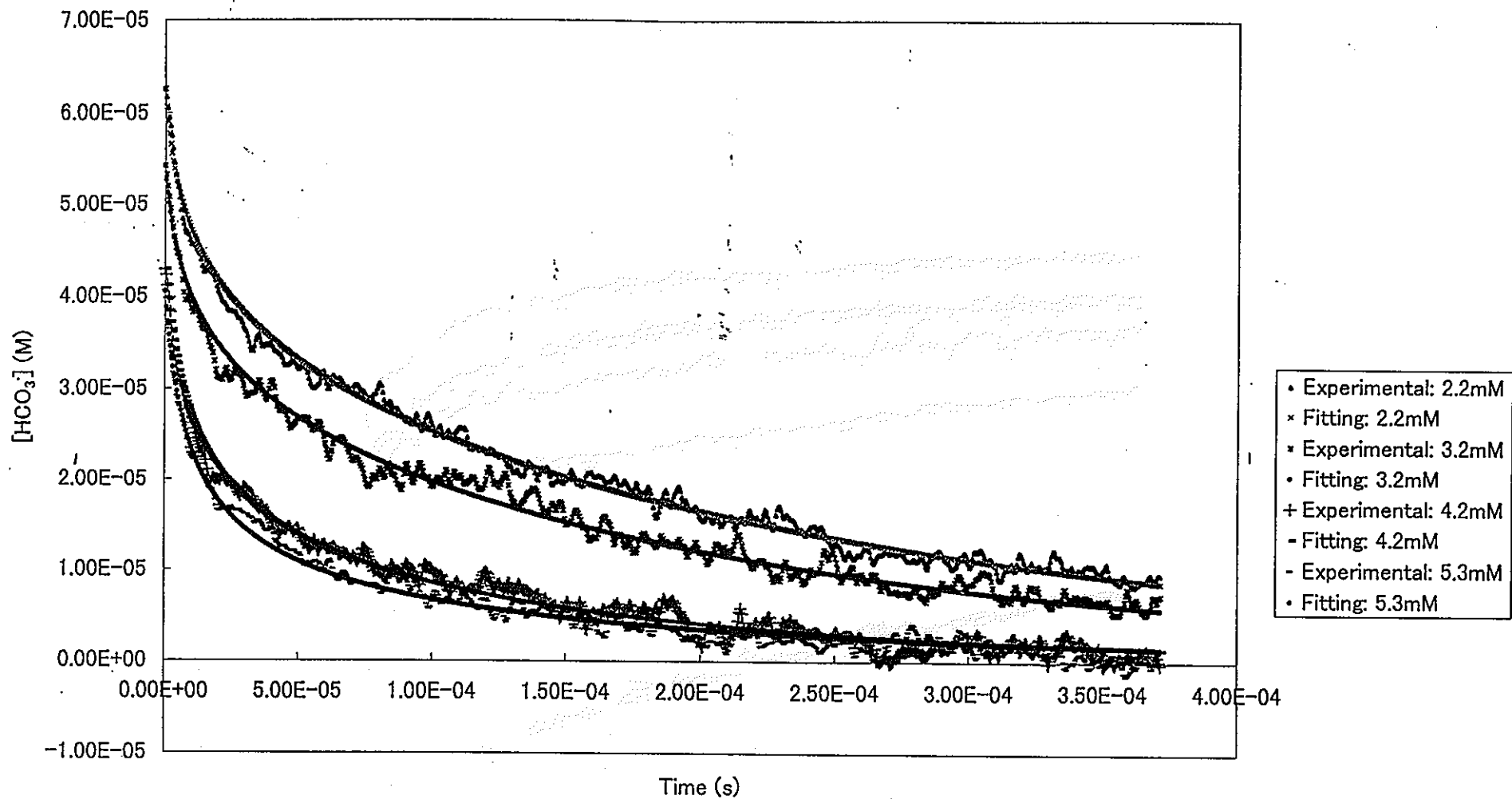


図 3 - 27 0.5 M  $\text{NaHCO}_3$  水溶液中に生成する炭酸ラジカルの亜硝酸イオンとの反応の実験結果とシミュレーション結果

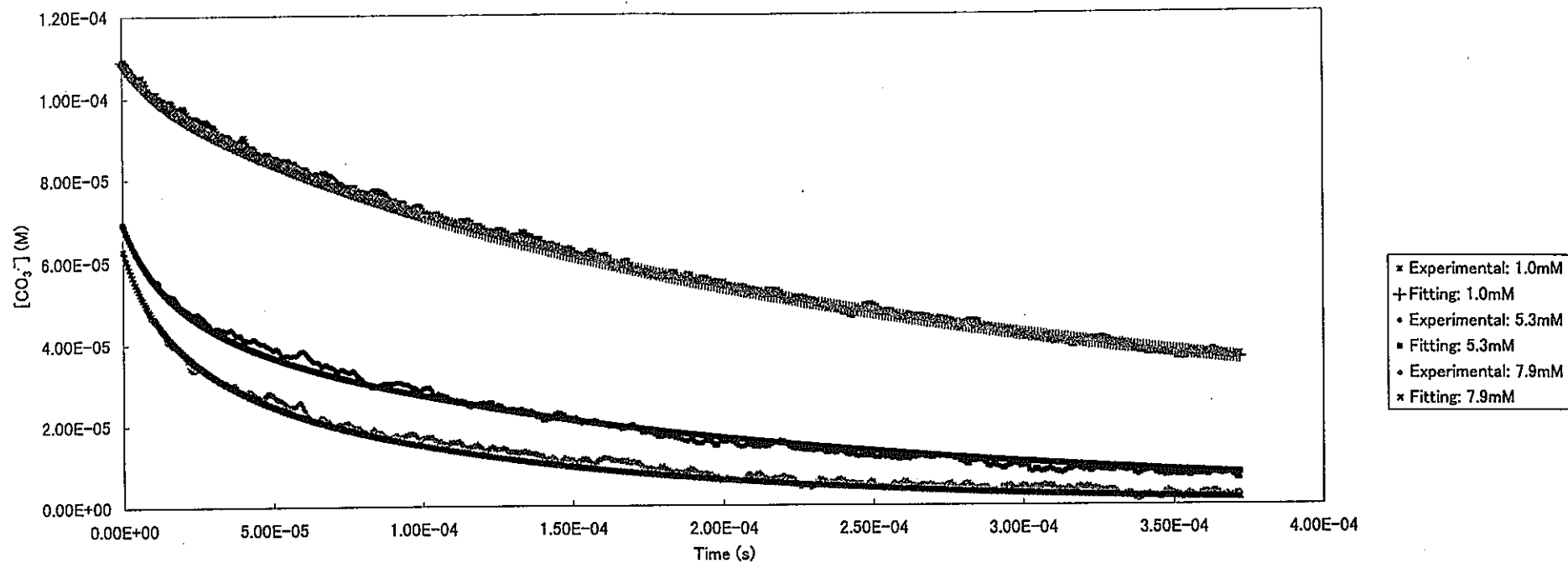


図 3 - 28 0.167 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液中に生成する炭酸ラジカルの亜硝酸イオンとの反応の実験結果とシミュレーション結果

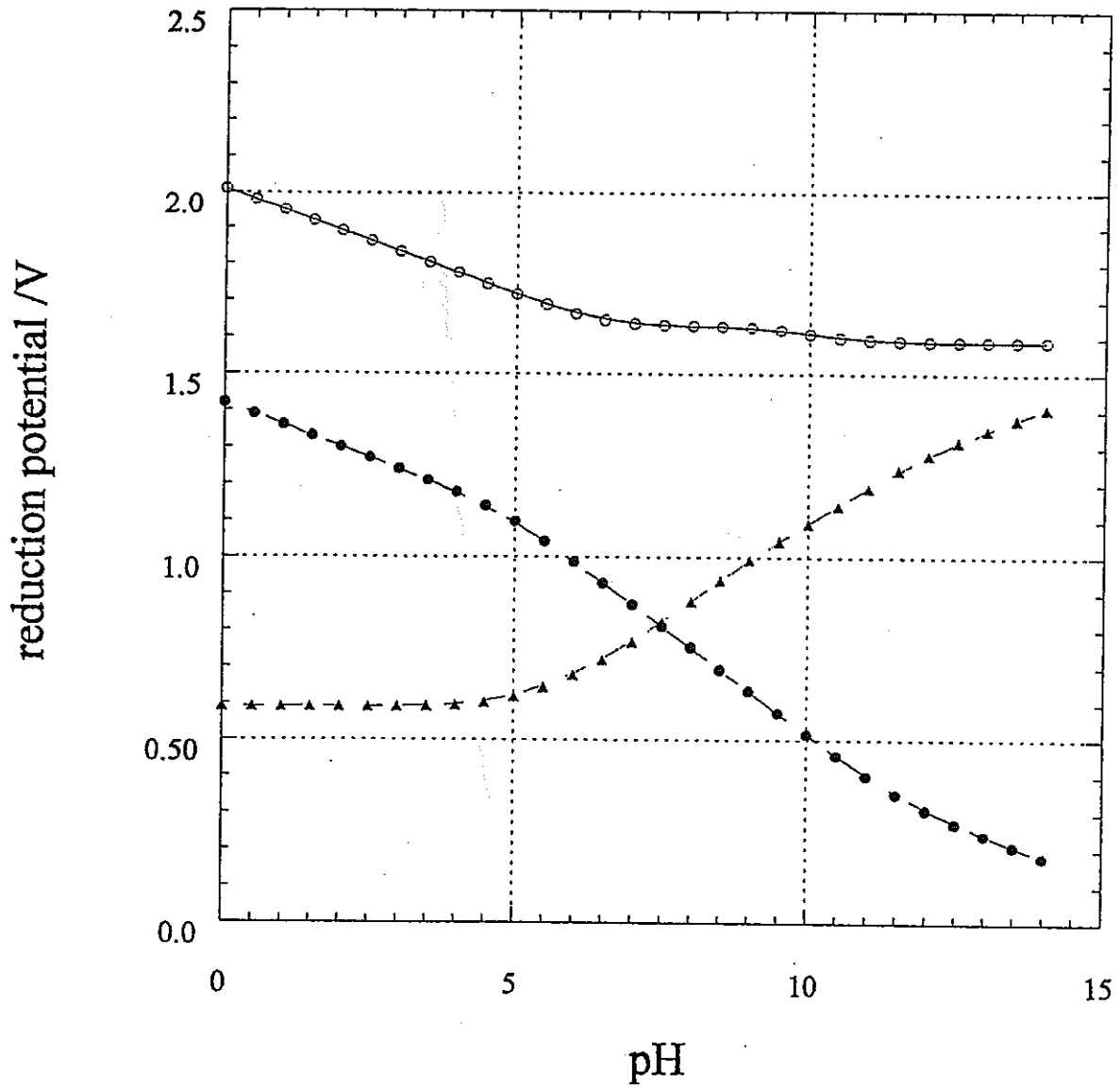


図 3 - 29 炭酸ラジカル (○), HO<sub>2</sub>• ラジカル (●) の還元ポテンシャルとその差 (▲) の pH 依存性

## 第4章 ガラス固化体周囲の放射線分解生成物の 空間時間挙動のシミュレーション

### 4.1 はじめに

ガラス固化体が緩衝材に包まれて埋設された後、地下水の浸入が起こる。ガラス固化体は放射性廃棄物を含むため必然的に放射線を放出し、周囲の地下水に放射線分解反応を引き起こす。ガラス固化体周辺の放射線強度は固化体からの距離に依存し、放射線反応は空間依存性を示す。同時に地下水は拡散し、放射線反応の混合を引き起こす。これらの空間依存性の反応と拡散は放射線の線量率と拡散定数を用いて分類記述することが出来る。本章ではガラス固化体の周囲の放射線強度分布を与え、強度を変えるとともに、緩衝材中の地下水を純水とみなし化学種の空間分布の時間変化を拡散係数を変えて検討した。線量率と拡散係数をパラメータとして現象を分類し、マクロに捉える場合の指標を示した。

### 4.2 計算実施方法

#### ガラス固化体周囲の設定

ガラス固化体は直径 104 cm とし（固化体周囲のオーバーパック含む）直径 300 cm までの円筒を設定し、軸方向は無限大として二次元で中心から径方向の分布のみを対象とする。ガラス固化体の外側直径 300 cm までは緩衝材と地下水を考えるが、緩衝材は地下水中の反応に対し不活性とし、しかも、地下水の充填率を 100 % と仮定する。いわば円筒の中心部を抜いた水柱を解析対象とし、図 4-1 に図示する。

#### ガラス固化体周辺の線量分布

ガラス固化体周辺の線量分布はガラス固化体中心からの距離に依存する。コンピュータソフト開株株式会社 (CSD) 社の計算結果を参考に、ガラス固化体表面と中心から 150 cm（円筒境界）までの強度分布は指数関数と仮定した。モデル計算には、固化体表面の線量率を変え、強度分布は同じ形状のものとした。

#### 放射線反応のシミュレーション

地下水の空間はガラス固化体表面から円筒境界までを 10 等分しそれぞれの中心点での放射線強度を用いて各々の空間部分での反応を計算する。各々の空間部分は他の部分と接し、この接触面を介して化学種の拡散が生ずると仮定している。

放射線反応は純水系の反応リストを用いる。放射線は低 LET 放射線を想定し、低 LET

の放射線分解 G 値を利用し、反応は室温で進行するものとする。

拡散係数は溶質、対象化学種により異なるが、ここでは全て同一として計算する。D =  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s が純水中の化学種の典型的な値であるが、緩衝材による拡散抑制効果等はこの D を変化させることで模擬している。

計算は FACSIMILE コードを用いて空間毎に扱っている。

#### 4.3 線量率と定常状態到達時間

まず、空間を分割しない単一相を用いて放射線照射開始から定常状態到達時間を検討した。線量率の異なった条件下で計算を行い、横軸を時間軸、縦軸を濃度でプロットした。ある時間以降では濃度が一定の定常状態に達するが、その定常状態になるまでの到達時間を評価した。具体的には  $10^4$  -  $10^{-4}$  Gy/s の範囲で線量率を 1 桁ずつ変化させて評価した。例として図 4-2, 4-3, 4-4 に  $10^4$ ,  $10^0$ ,  $10^{-4}$  Gy/s の線量率下での濃度変化を示している。一つ特徴的なのは低線量率では水の分解は  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \{\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2\}/2$  に記述できるが、高線量率では  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \{2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2\}/4$  なる物質収支の関係が成立する。その遷移は  $2 \times 10^{-2}$  Gy/s 程度である。確認のため、 $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $2.8 \times 10^{-2}$  Gy/s の線量率下での各化学種の濃度の時間変化を図 4-5, 4-6 に示す。

これらの図から判るように定常濃度、定常状態への到達時間は線量率に大きく依存する。 $10^4$  Gy/s では 1 秒、 $1$  Gy/s で、100-1000 秒、 $10^4$  Gy/s で  $10^4$  秒と評価され、線量率の逆数の平方根に比例し、定常状態到達時間は

$$t_{\text{DR}} \approx 10^2 / \sqrt{\text{Dose Rate}}$$

で表現でき、ここで Dose Rate は Gy/s 単位である。処分後 0 年で、緩衝材中心付近 (0.96 m) での線量率は  $7.8 \times 10^{-3}$  m Gy/hr と評価され、これは  $2 \times 10^{-9}$  Gy/s に対応する。従って、 $t_{\text{DR}}$  を上の表式を用いて計算すると  $2 \times 10^6$  s となり、大体 1 ヶ月に対応する。以下、 $t_{\text{DR}}$  を線量率支配時間と呼ぶこととする。

#### 4.4 拡散定数と拡散支配時間

地下水中のイオンや溶解物質は同一濃度に到達しようと拡散現象を示す。この拡散現象を模擬するための計算を実施した。図 4-7 がその結果で、最内側のセルに時間、 $t=0$  で  $10^{-7}$  M の化学種が存在し、それ以外のセルでは濃度がゼロと想定し、時間経過とともにその濃度分布の変化を追跡したものである。ここでは、拡散定数として典型的な値よりも 2

桁大きな  $D = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  という値を用いている。

この図から  $10^4 - 10^5$  秒が拡散効果が明確に現われる時間  $t_D$  を考えると、ランダムウォーク (random walk) の考え方から

$$r \approx \sqrt{6Dt_D}$$

であり、ここで  $r = 0.1 \text{ m}$ ,  $D = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  とすると  $t_D = 2 \times 10^4 \text{ s}$  となり、計算結果により対応をする。これをもとに、 $t_D$  の一般の形を示すと、

$$t_D = (600D)^{-1}$$

となり  $D$  は  $\text{m}^2/\text{s}$  の単位で示す。幾つかのケースを計算すると下のようになる。

$$D = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \quad 1.7 \times 10^4 \text{ 秒}$$

$$D = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad 1.7 \times 10^5 \text{ 秒}$$

$$D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad 1.7 \times 10^6 \text{ 秒}$$

$$D = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad 1.7 \times 10^7 \text{ 秒}$$

$$D = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad 1.7 \times 10^8 \text{ 秒}$$

以下、 $t_D$  は拡散支配時間と呼ぶことにする。

#### 4.5 線量率支配時間と拡散支配時間

以上に述べたような計算により、2つの特性時間を定義することが出来た。想定される線量率、拡散係数については巾があることから線量率と、拡散係数を用いて、どちらの効果が先に現われるかという観点から、図4-8に示すような関係にまとめた。線量率支配時間は線量率の平方根の逆数に比例し、拡散支配時間は拡散定数の逆数に比例するため、この図で両者の支配領域は傾き2の直線で示される。

線量率支配領域では、線量率支配時間が拡散支配時間よりも小さな値をとっているため、拡散現象が顕著になる前に放射線反応は定常状態に達してしまう。従って、拡散支配時間に到達しても、その拡散効果は現われないことになる。このケースとして図4-9から図4-11は線量率  $10^{-4} \text{ Gy/s}$ , 拡散定数  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  の場合の  $10^3, 10^4, 10^5$  秒の挙動を示している。濃度分布は  $10^4 \text{ s}$  で定常状態に到達する。それ以降の時間この分布の変化はない。線量率支配領域との呼び方にふさわしい。

今度は逆に拡散支配領域を考える。拡散支配では物質の拡散が優先的に起こる。仮想的に拡散係数が非常に大きい場合を想定すると、場所ごとの線量分布は拡散により平均化さ

れ場所の依存性を示さなくなるはずである。勿論、それほど極端でない場合はオーバーパック表面と緩衝材最外側の2桁の線量率の違いは拡散で薄められて線量率分布比よりも小さくなるはずである。図4-12から図4-15は線量率  $10^{-8}$  Gy/s, 拡散定数  $10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s の場合の照射開始から  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^6$ ,  $10^8$  秒後の分布を示している。 $10^6$  秒以降は拡散係数が大きいことから多くの生成物の空間分布は小さくなっていることがよくわかるであろう。

#### 4.6. まとめ

ガラス固化体を含むオーバーパックの外側の緩衝材中の地下水を純水で模擬し、線量率強度と拡散定数の変化により放射線生成物の挙動の空間と時間依存性について検討を行い、2つの特性時間, 線量率支配時間と拡散支配時間の関係で状態を分類することができることを示した。このシミュレーションでは純水を想定しているが、実際の地下水は溶質を含み、その反応生成物も考慮する必要がある。より現実的な対象の検討については将来の課題となるが、ここで議論したのと同様の考え方を適用することが出来るのではないかと考えている。

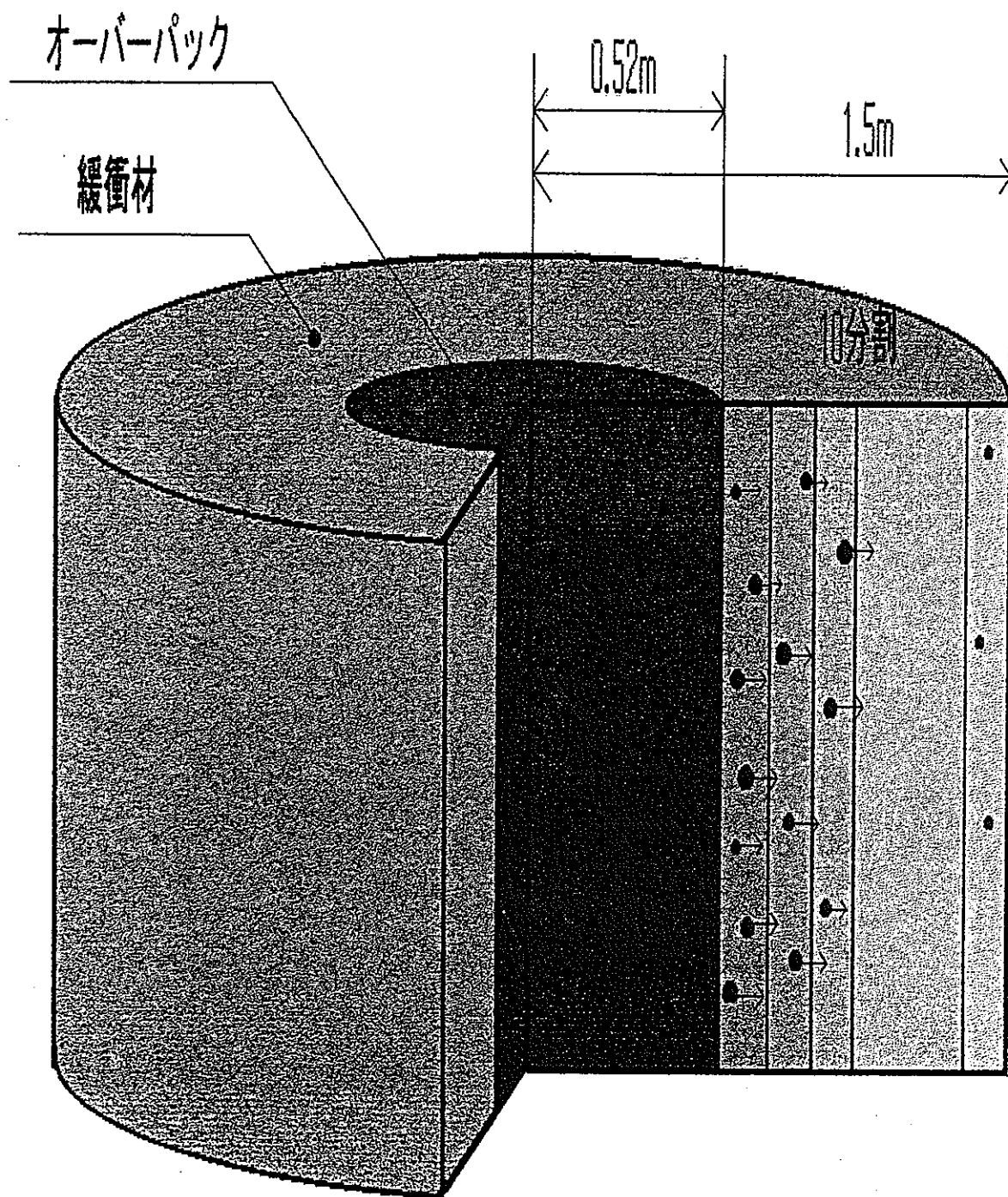


図 4 - 1 計算体系（無限長の円柱体系）



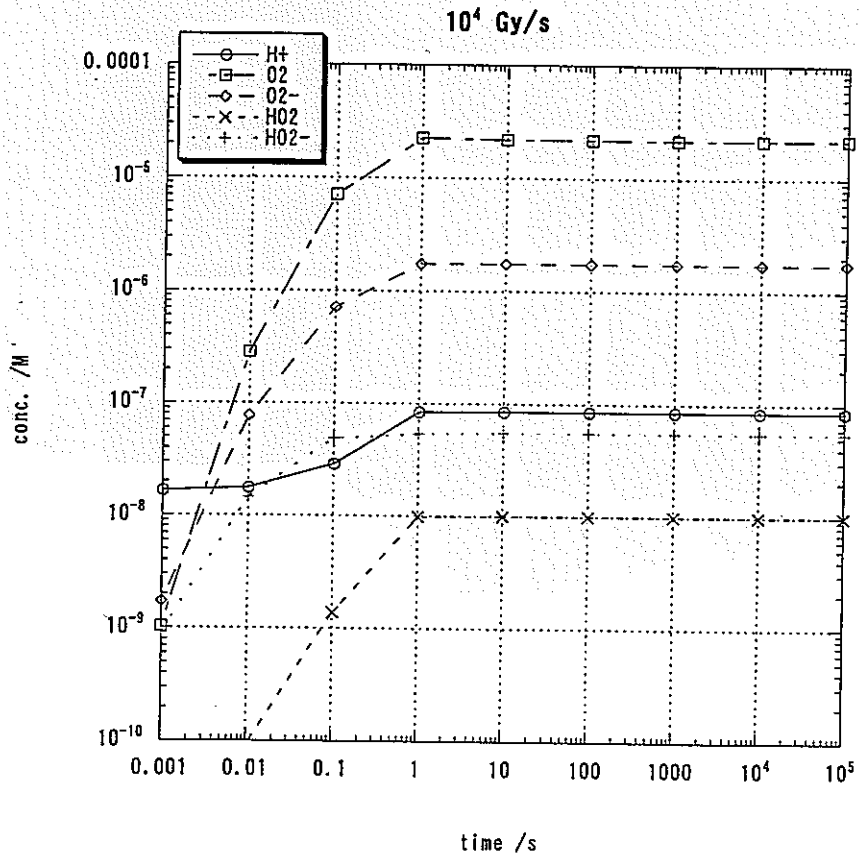
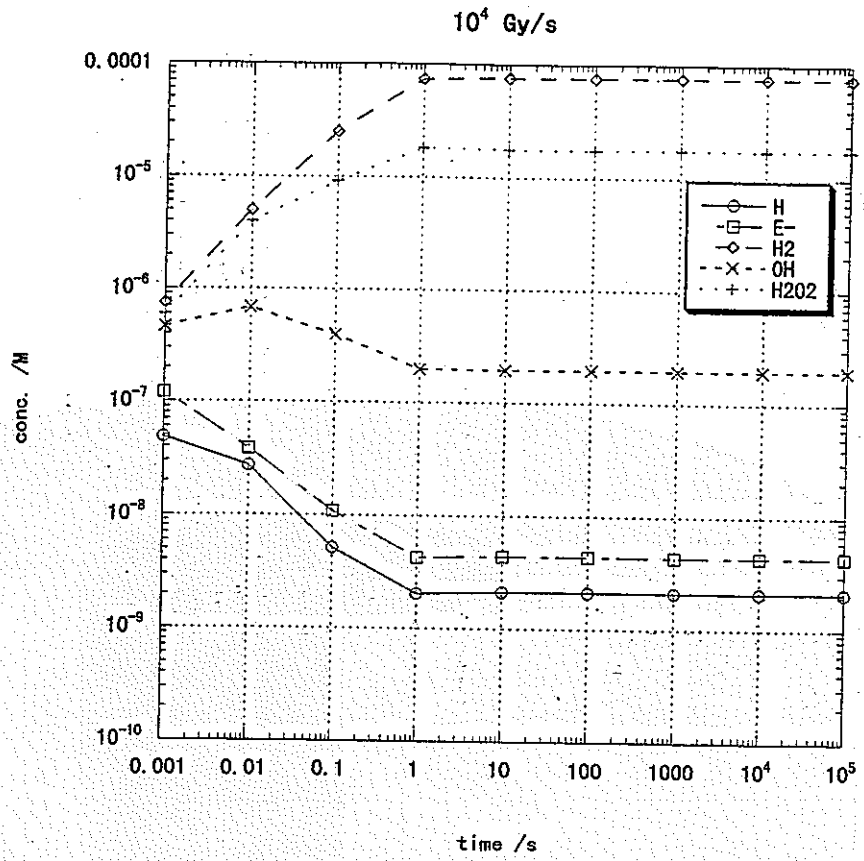


図 4-2 線量率  $10^4 \text{ Gy/s}$  下での水分解生成物濃度分布の時間挙動

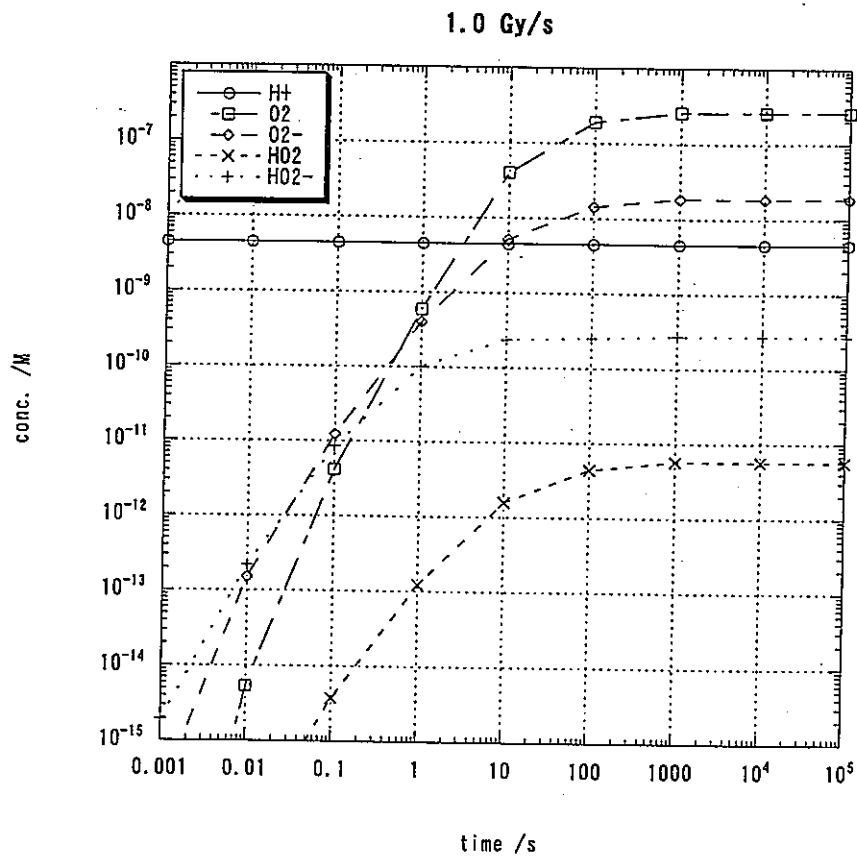
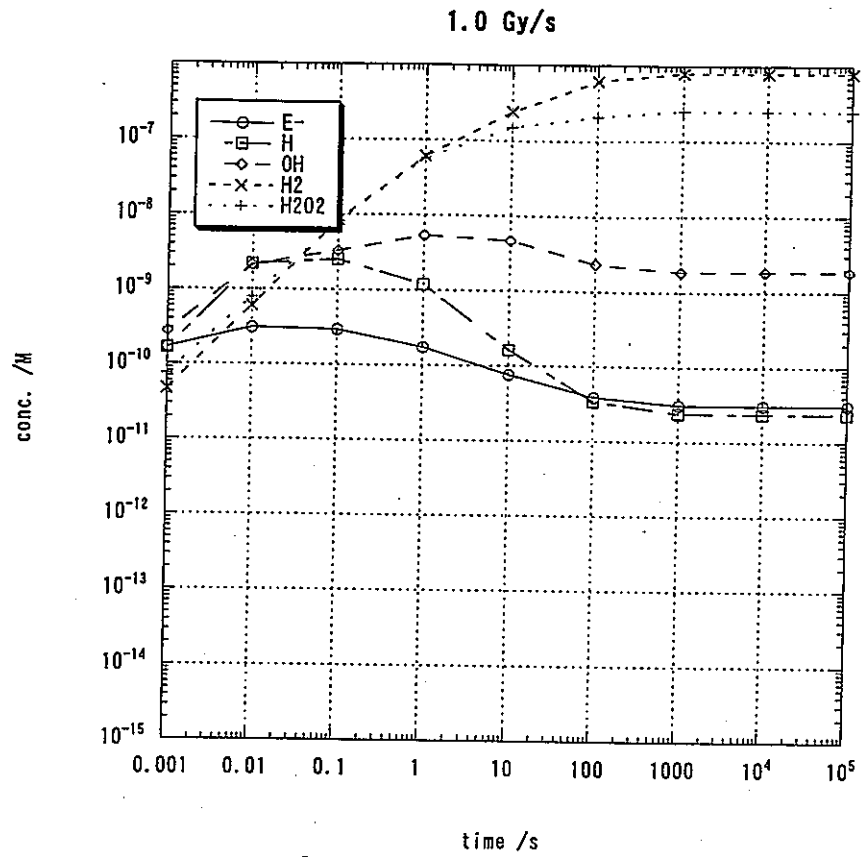


図 4-3 線量率 1 Gy/s 下での水分解生成物濃度分布の時間挙動

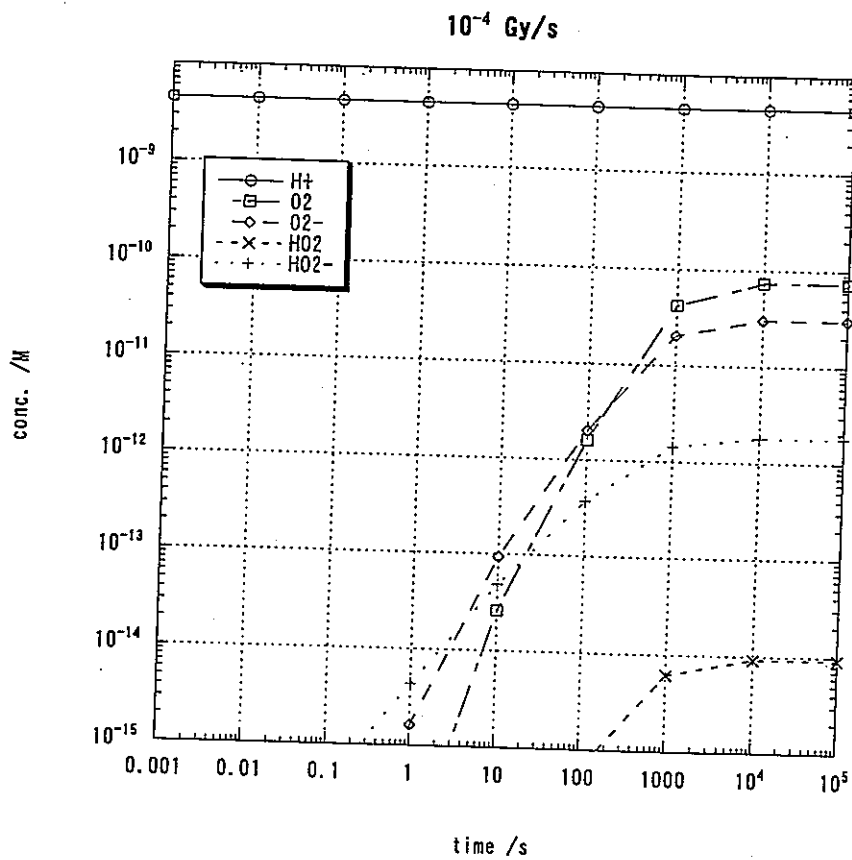
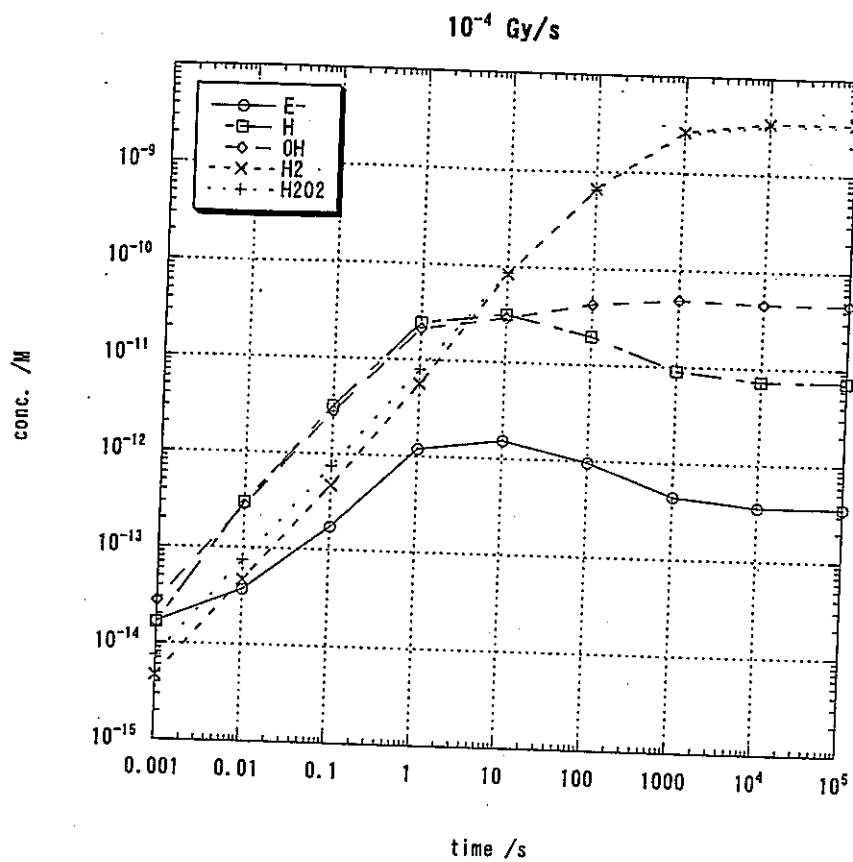


図 4-4 線量率  $10^{-4}$  Gy/s 下での水分解生成物濃度分布の時間挙動

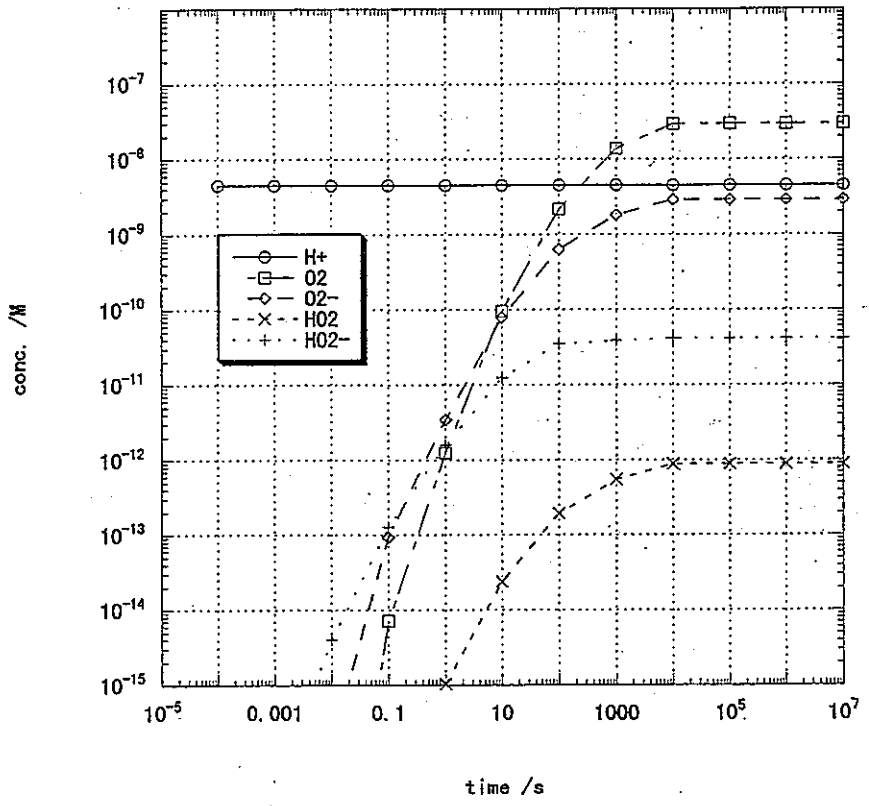
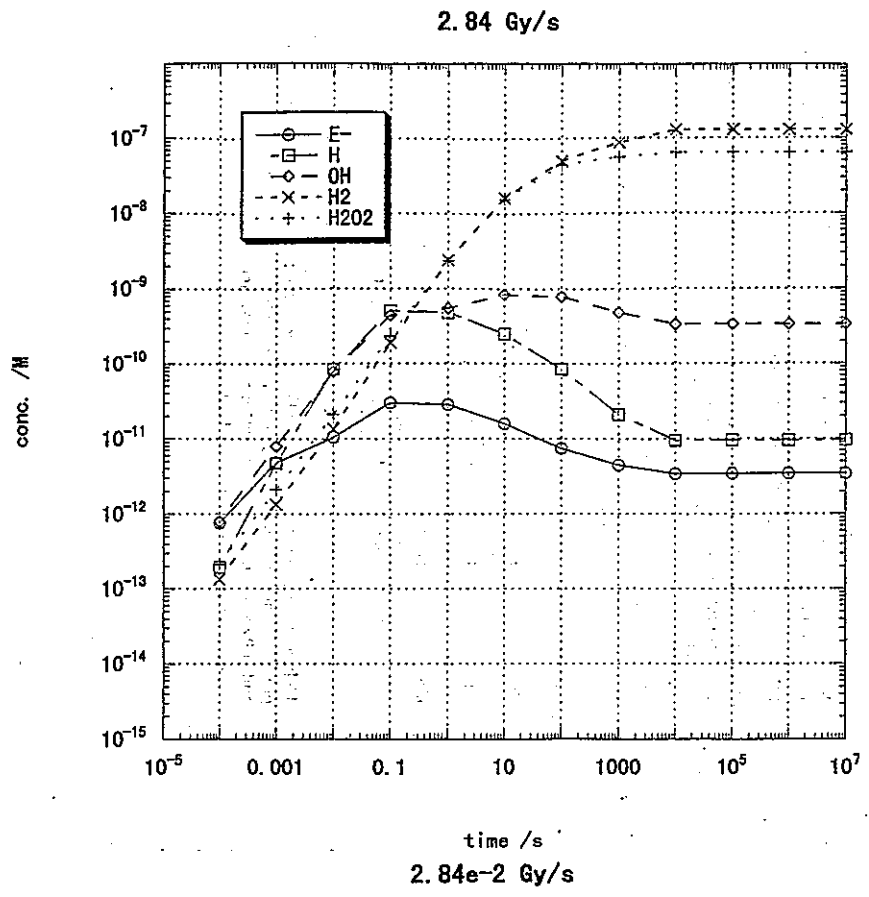


図 4 - 5 線量率  $2.8 \times 10^{-2}$  Gy/s 下での水分解生成物濃度分布の時間挙動

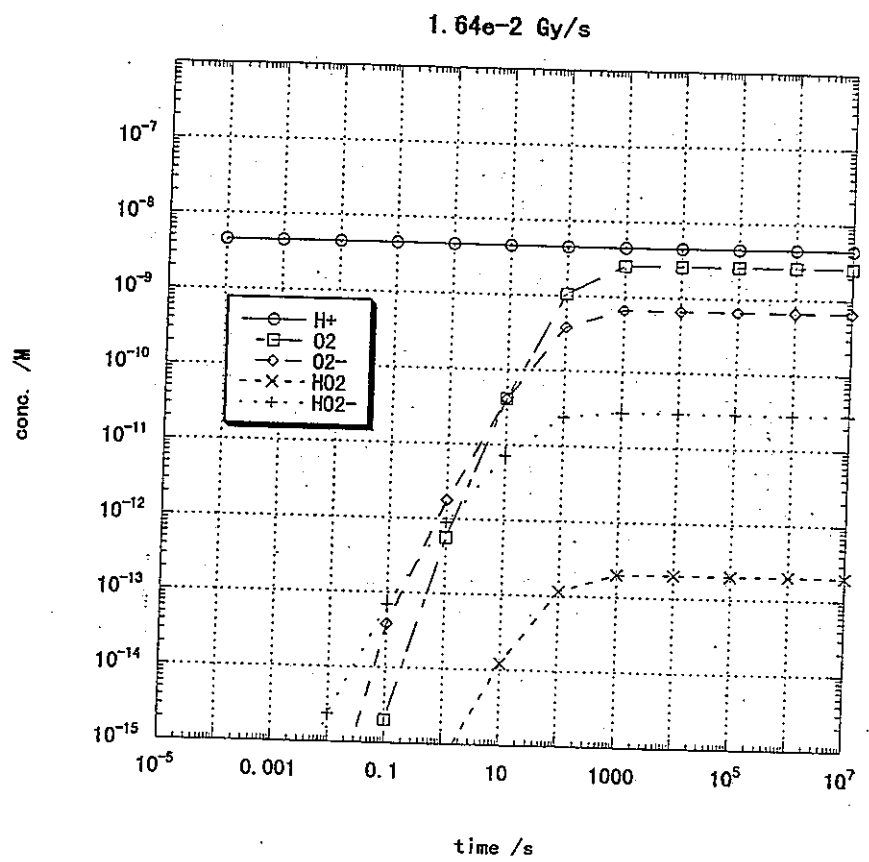
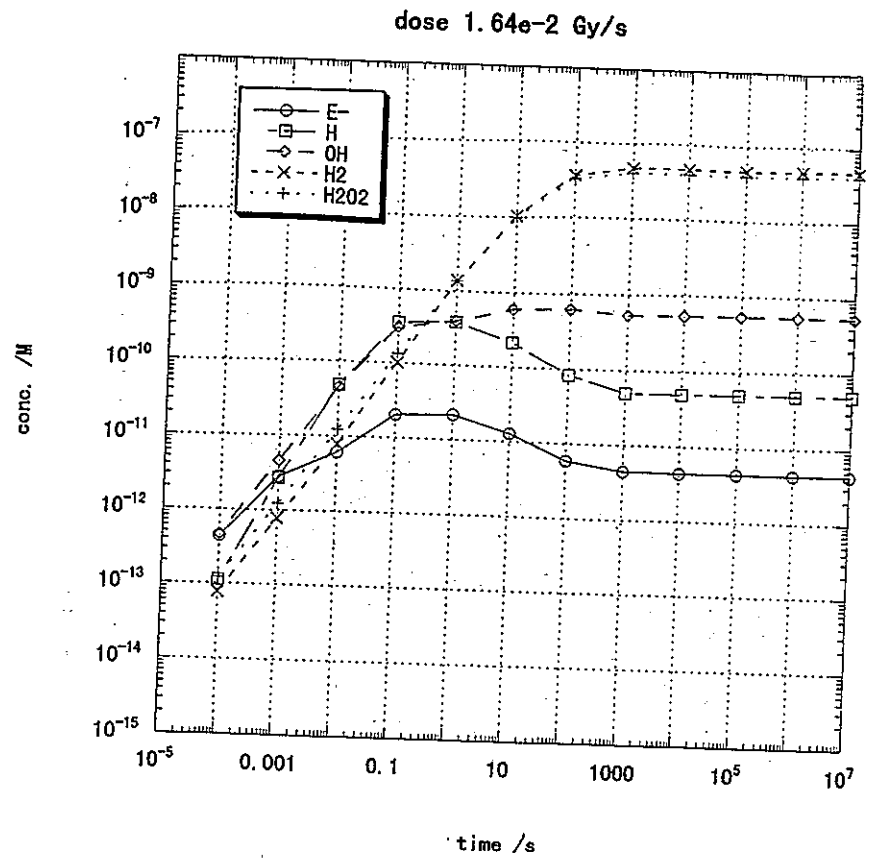


図 4-6 線量率  $1.6 \times 10^{-2}$  Gy/s 下での水分解生成物濃度分布の時間挙動

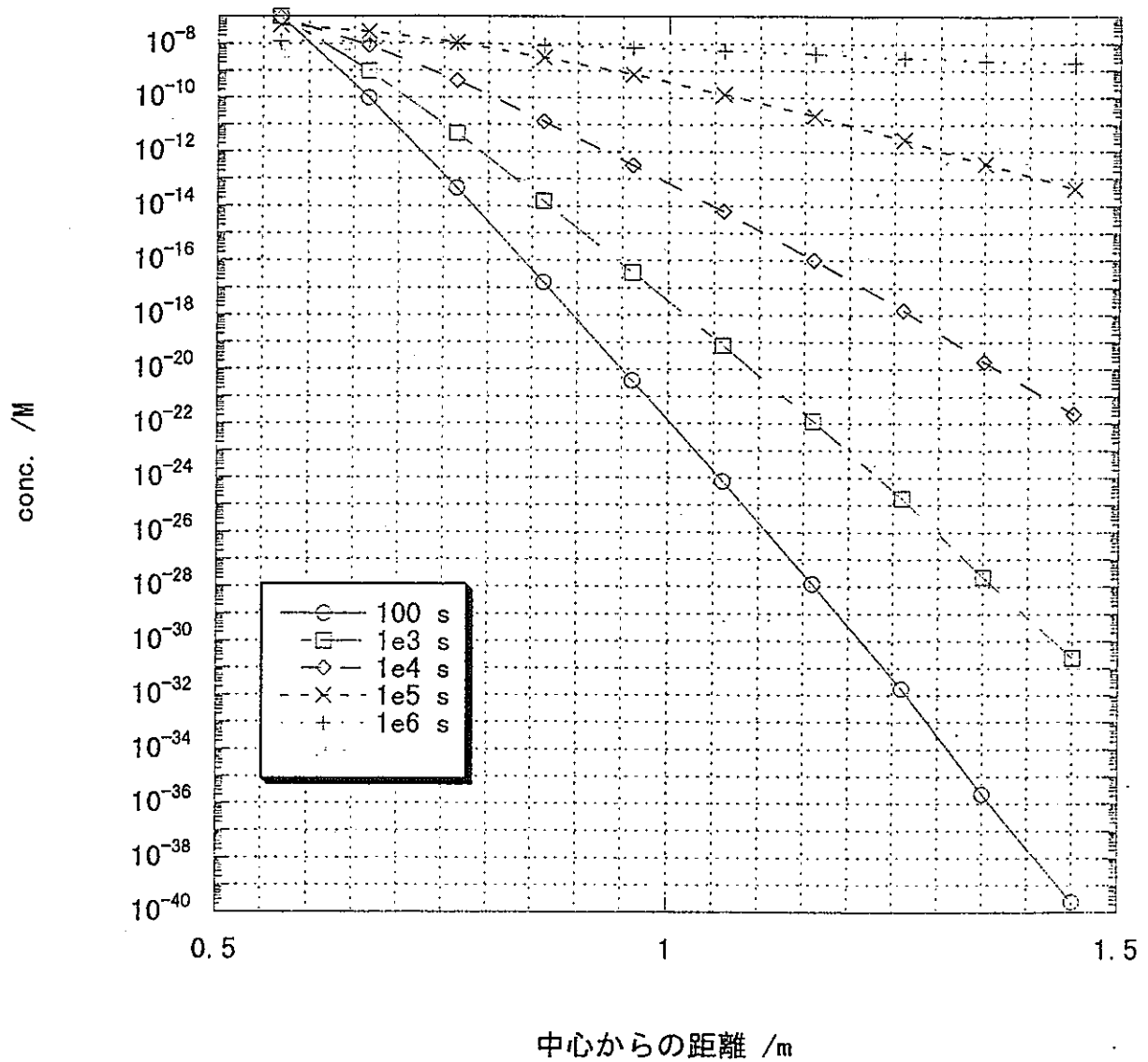


図 4 - 7 最内側セル初期濃度  $10^{-7}$  M の物質の緩衝材内の拡散  
 拡散定数  $10^{-7}$  m<sup>2</sup> / s

Dose rate and diffusion controlled domain

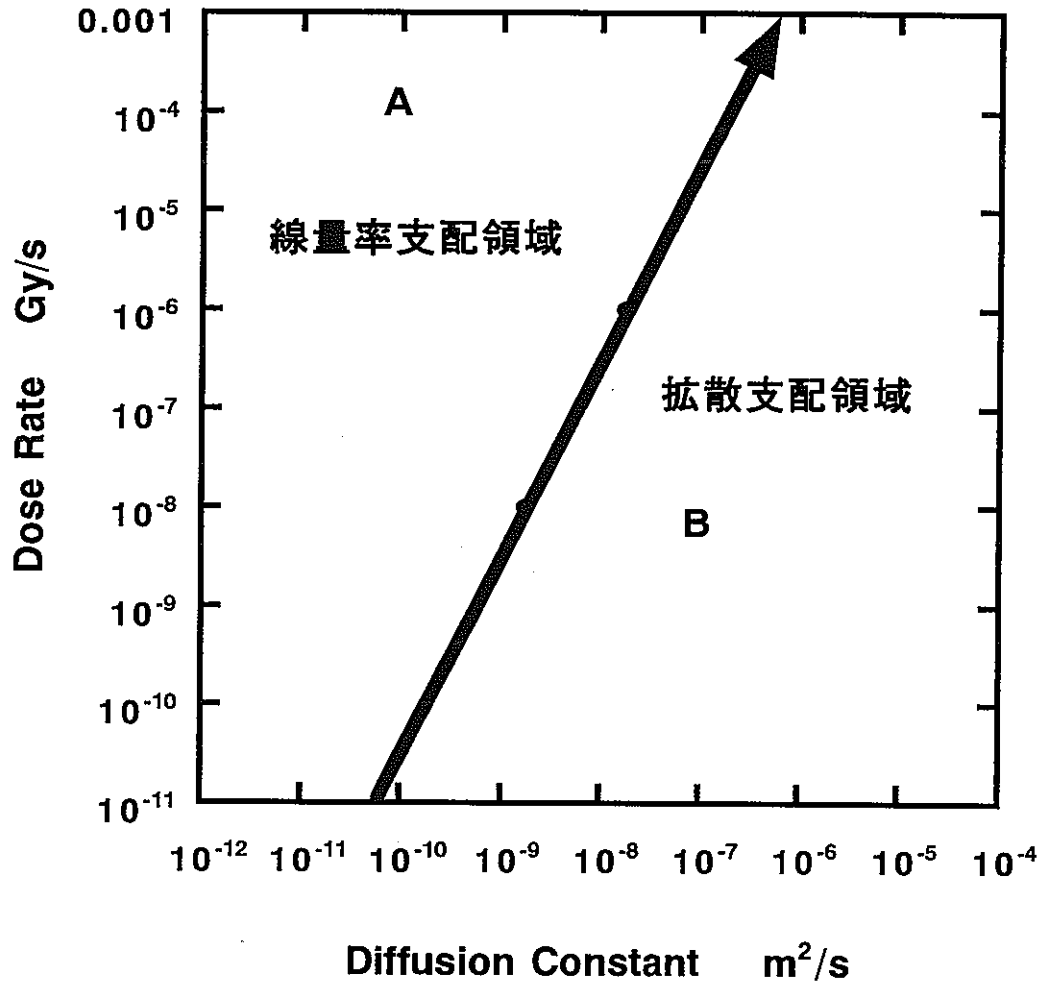


図 4 - 8 線量率と拡散定数による領域の分類

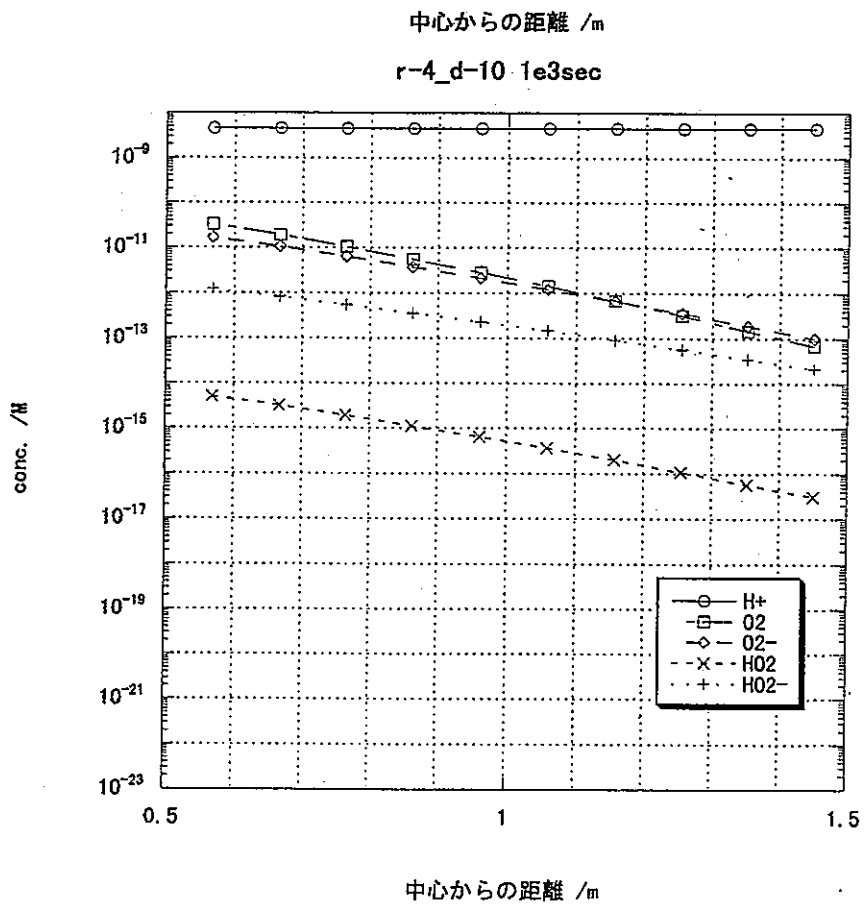
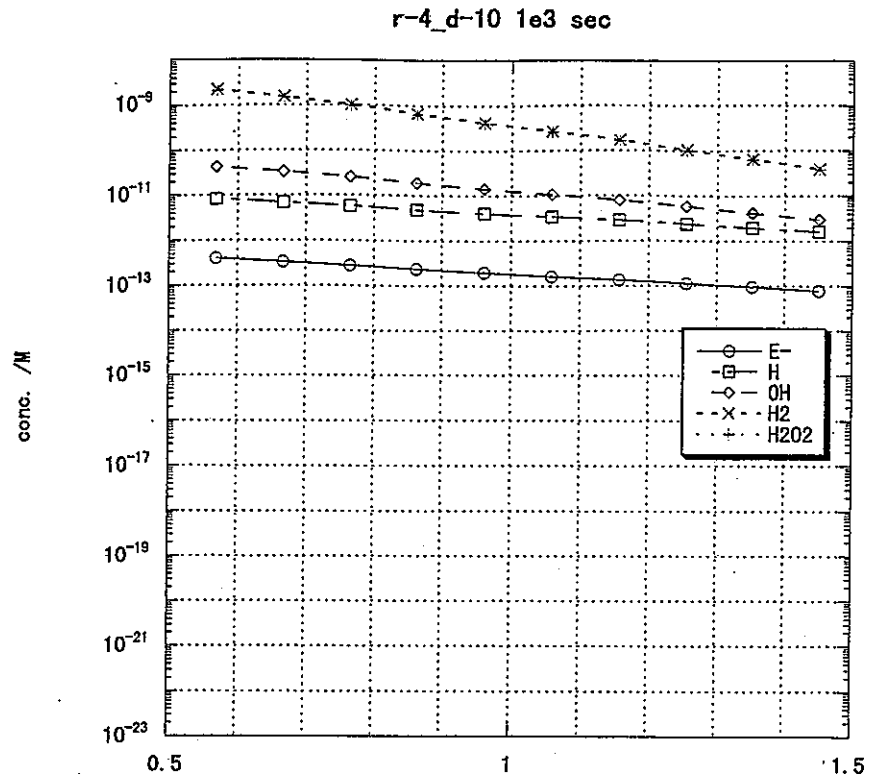


図 4-9 線量率  $10^{-4}$  Gy/s, 拡散定数  $10^{-10}$   $m^2/s$  の  $10^3$  秒後の水の分解生成物の分布 (図 4-8 中の A 条件)



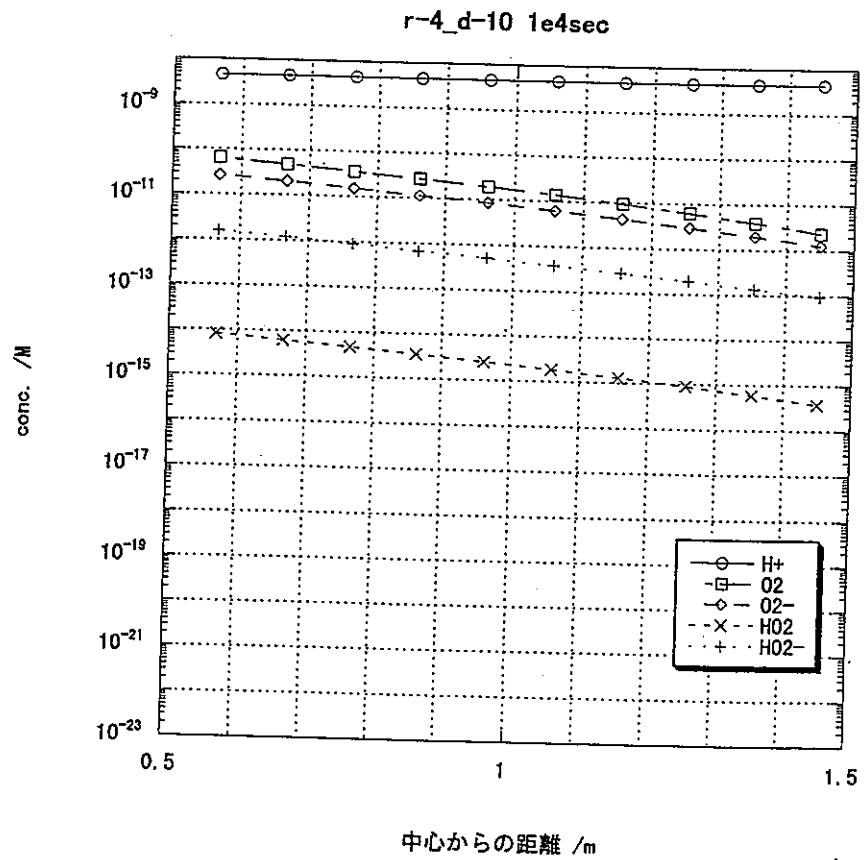
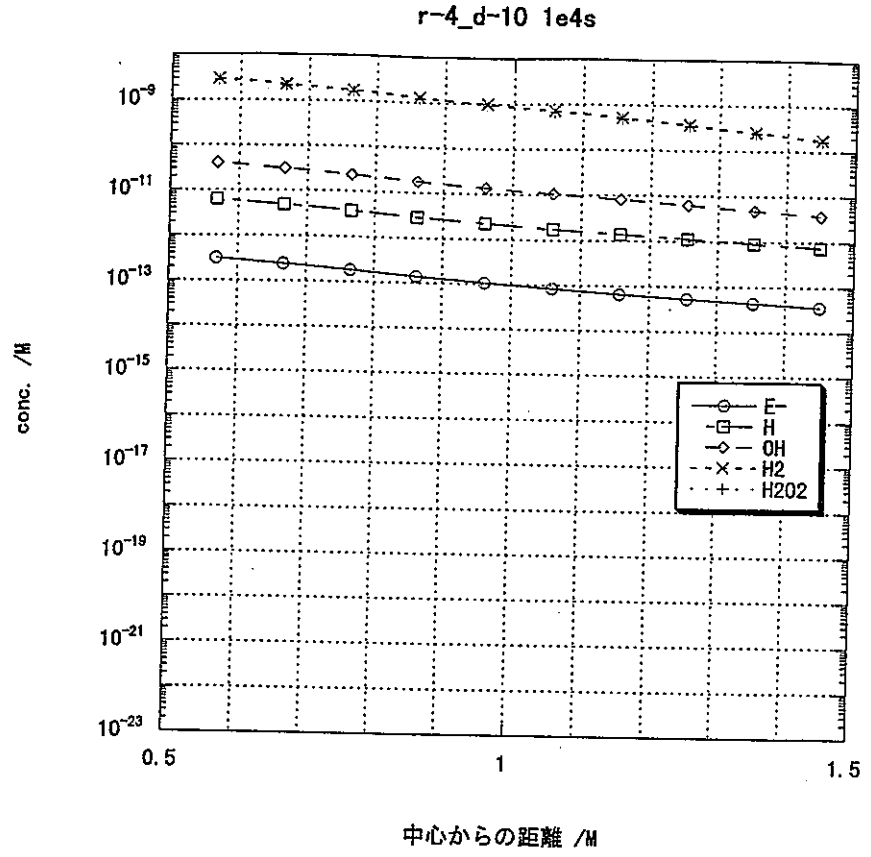


図 4 - 10 線量率  $10^{-4}$  Gy / s, 拡散定数  $10^{-10}$  m<sup>2</sup> / s の  $10^4$  秒後の水の分解生成物の分布 (図 4 - 8 中の A 条件)

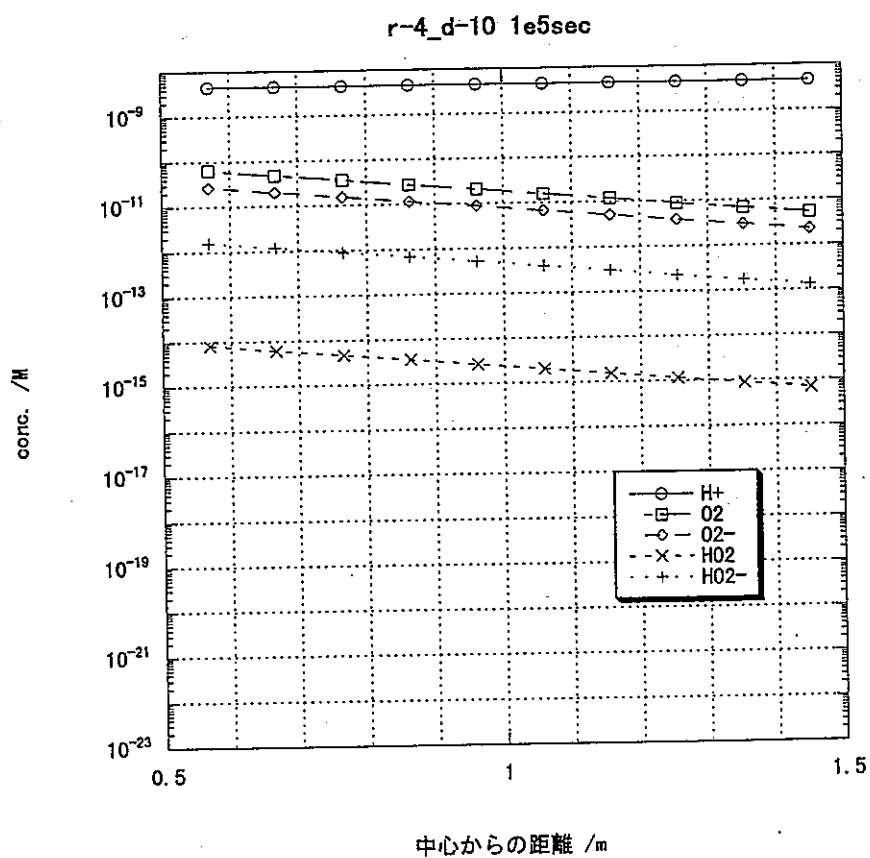
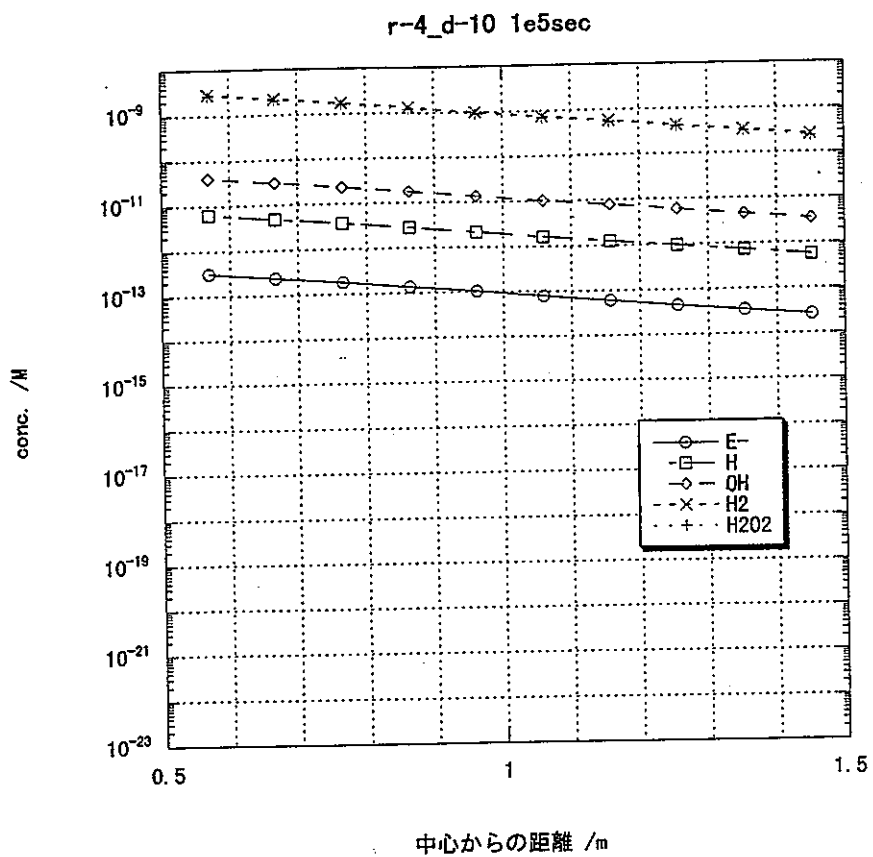


図 4 - 11 線量率  $10^{-4}$  Gy / s, 拡散定数  $10^{-10}$   $\text{m}^2 / \text{s}$  の  $10^5$  秒後の水の分解生成物の分布 (図 4 - 8 中の A 条件)

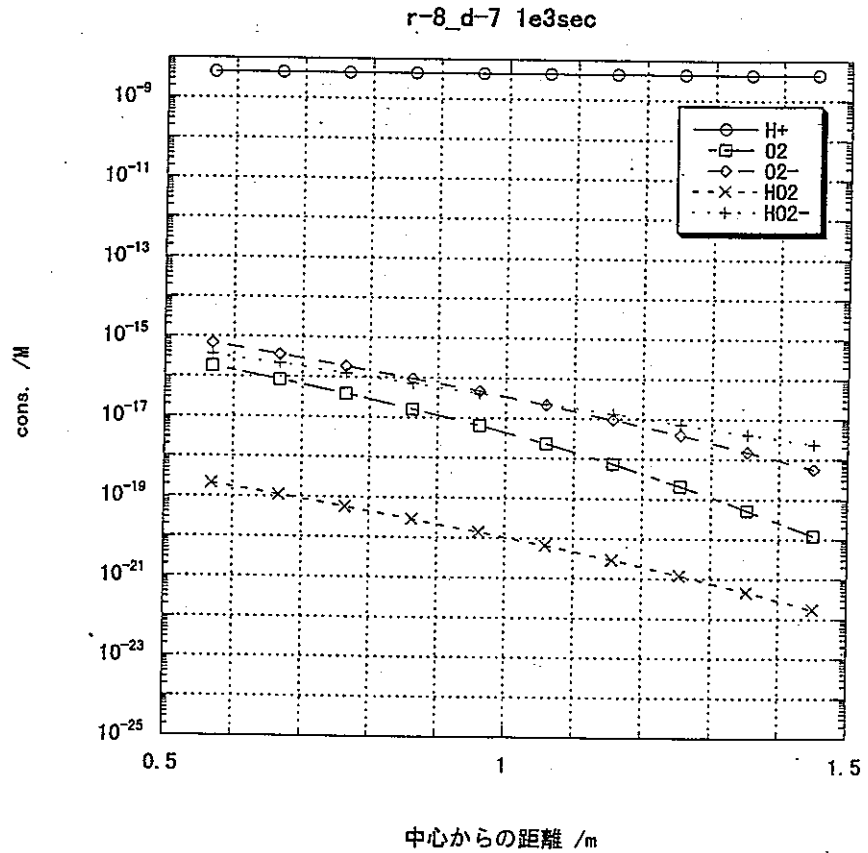
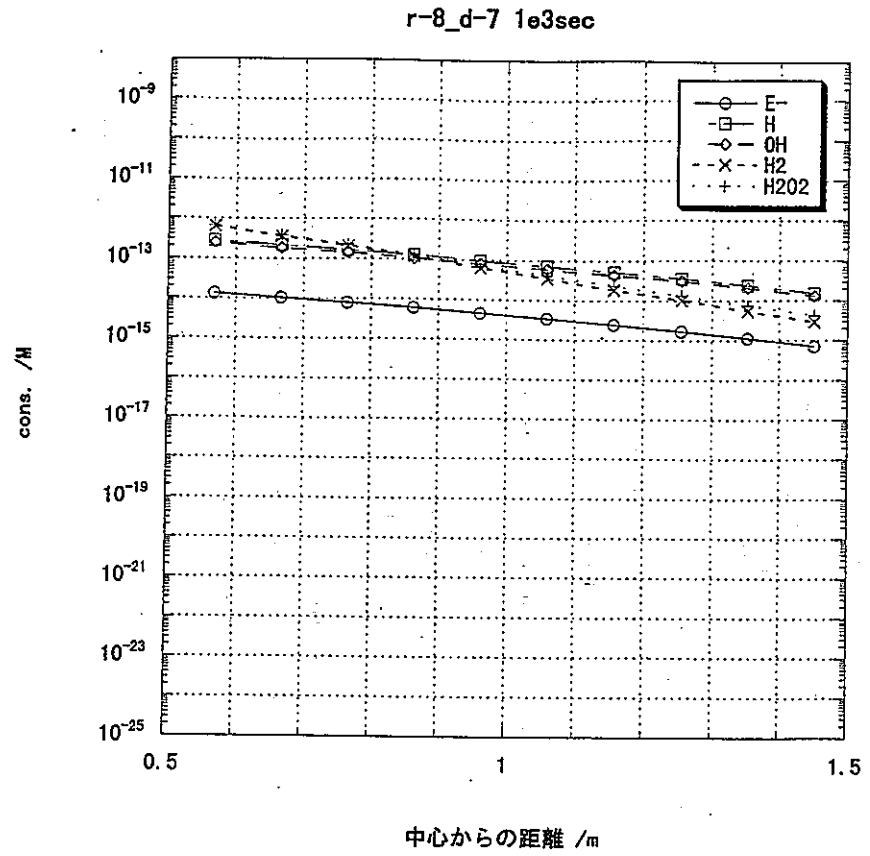


図 4 - 12 線量率  $10^{-8}$  Gy / s, 拡散定数  $10^{-7}$   $m^2$  / s の  $10^2$  秒後の水の分解生成物の分布 (図 4 - 8 中の B 条件)

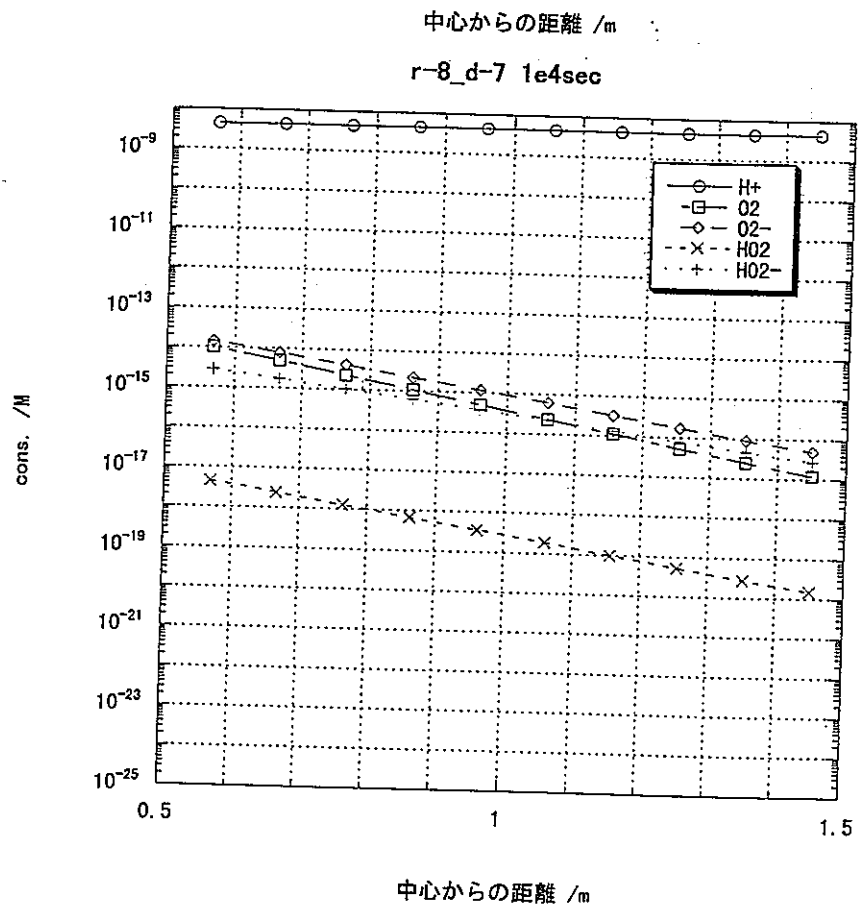
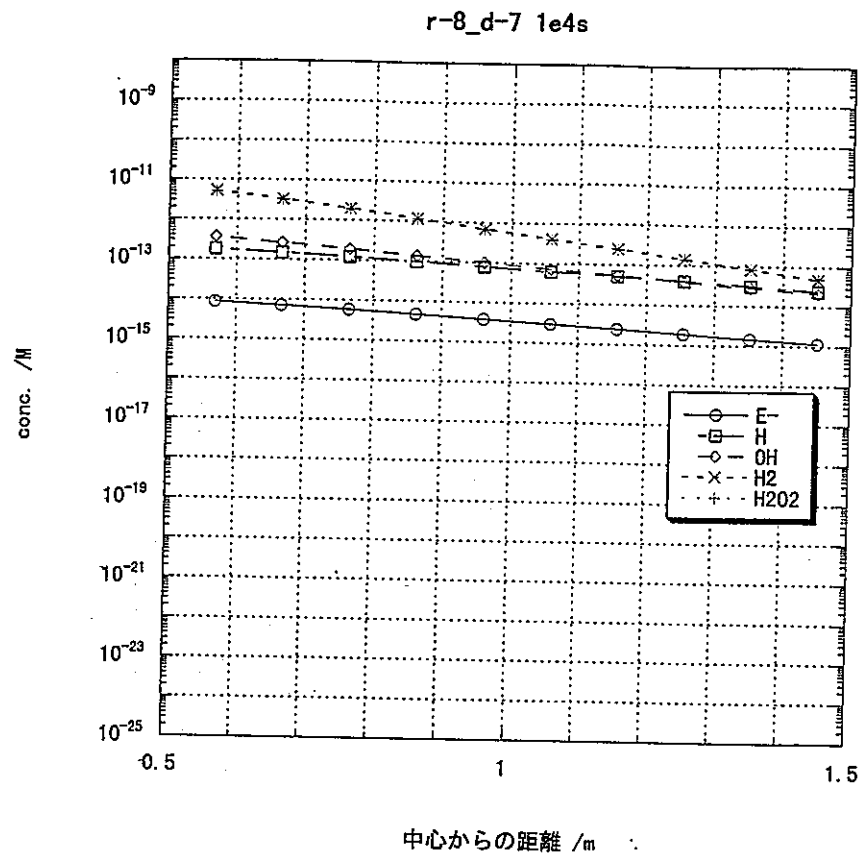


図 4-13 線量率  $10^{-8}$  Gy/s, 拡散定数  $10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s の  $10^4$  秒後の水の分解生成物の分布 (図 4-8 中の B 条件)

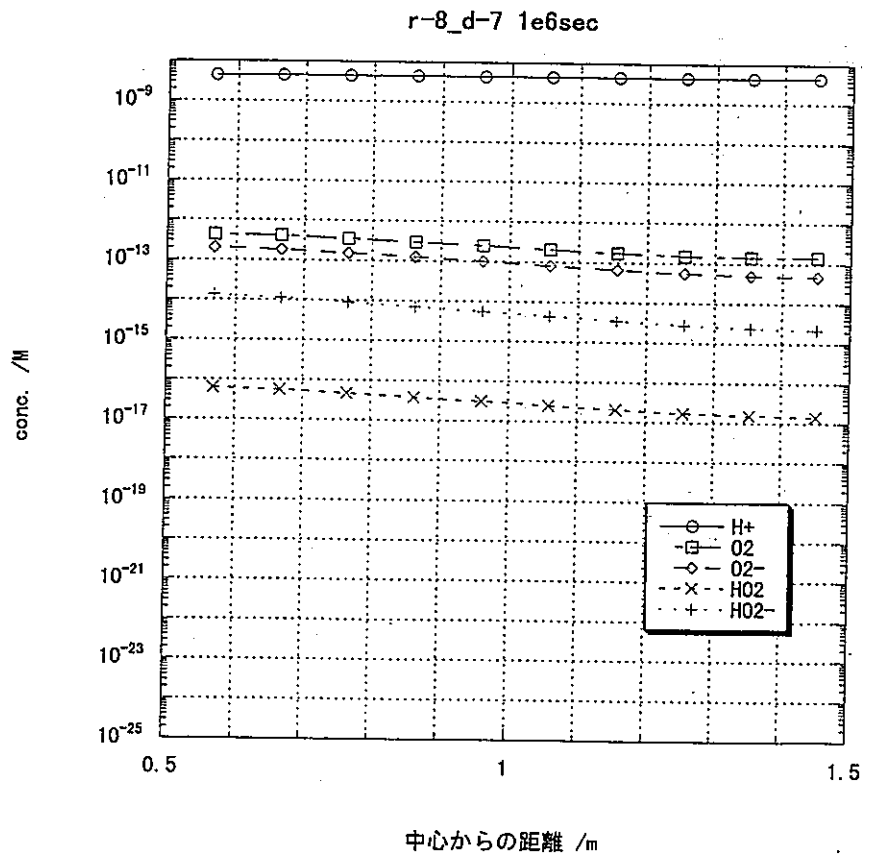
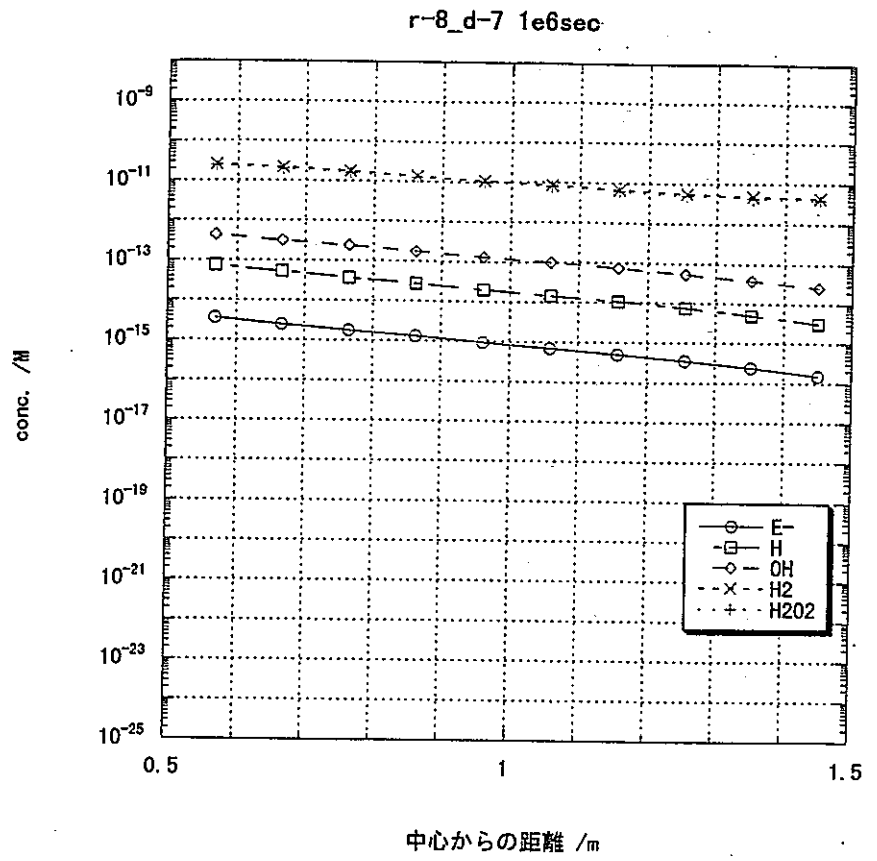


図 4 - 14 線量率  $10^{-8}$  Gy / s, 拡散定数  $10^{-7}$  m<sup>2</sup> / s の  $10^6$  秒後の水の分解生成物の分布 (図 4 - 8 中の B 条件)

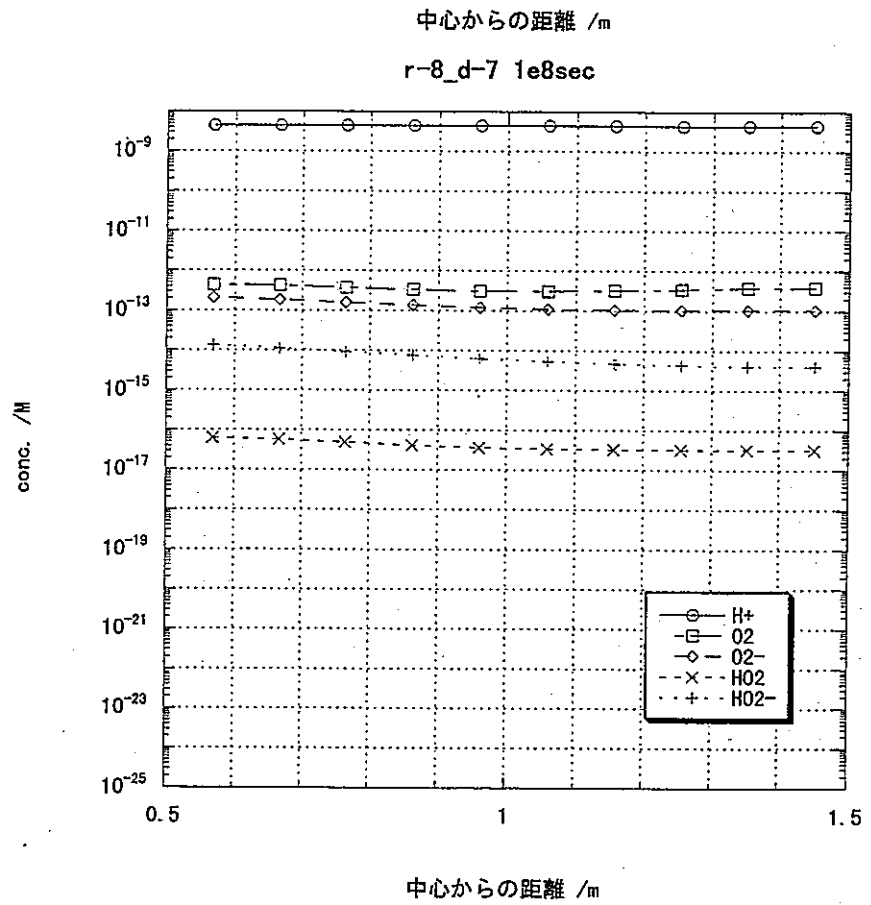
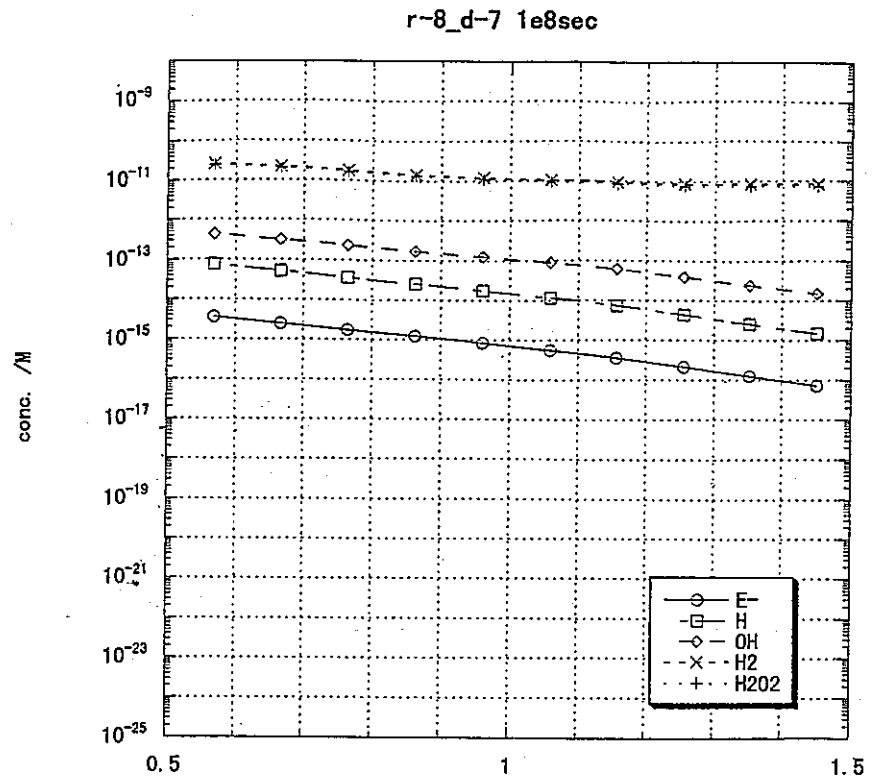


図 4 - 15 線量率  $10^{-8}$  Gy / s, 拡散定数  $10^{-7}$  m<sup>2</sup> / s の  $10^8$  秒後の水の分解生成物の分布 (図 4 - 8 中の B 条件)

## 第5章 高濃度炭酸、炭酸水素水溶液中でのギ酸、シュウ酸の分析

### 5.1 はじめに

炭酸イオンは地下水に溶け込んでいる主要イオンであると考えられるため、放射性廃棄物の地層処分においては炭酸水溶液中での放射線誘起反応の理解のための研究が重要となる。炭酸水溶液の放射線反応による主要生成物はギ酸とシュウ酸でその収量は低くほんの $10^{-6}$  Mと報告されている [1]。地下水中の炭酸イオンの濃度はその種類によって異なるものの10から50 mMと予想され、放射線照射で生成したギ酸とシュウ酸濃度の4桁も高い値であるためその分析に大きな影響を与える事になる。従って、この研究は高濃度炭酸及び炭酸水素イオン水溶液中での $10^{-6}$  Mレベルのギ酸とシュウ酸のイオンクロマト法による分析手法を確立することを目的としている。

### 5.2 実験

用いた装置は日立製のHPLCシステムでL-7100のポンプ、L-7200カラムオープン、L-7400 UVディテクター、L-7470電気伝導度ディテクター、L-7500データ処理システムと1200 $\mu$ l サンプルループから構成されている。

分析には#2740アニオン交換カラム( $\phi$ 4.6x150 mm)にphthalic acidとtris(hydroxymethyl)-aminometaneを溶離液として使い、オープン温度は40 $^{\circ}$ C、圧力は30kgf/cm<sup>2</sup>、流量は1.5 ml/minである。溶離液のpHはphthalic acid水溶液にtris(hydroxymethyl)-aminometaneを加えることにより行った。試料は容量1 ml、吸着量100mgのVarian製SCX (strong cation exchange)カートリッジを用いている。カートリッジは1mlのエタノールと5mlのMilliporeの超純水で試料調整前に洗浄した。

全ての試料はMilliporeの超純水で作成し、全ての薬品は特級である。

### 5.3 結果と議論

#### 5.3.1 保持時間を支配する因子

あるカラムを用いた分析での保持時間に影響を与える実験パラメーターにはカラム温度、流量、溶離液組成、濃度とpHがある。通常、カラム温度と流量を上昇すると保持時間は減少する。しかし、#2740アニオン交換カラムを使用する場合、稼働可能領域では40 $^{\circ}$ C、流量は1.5 mlが上限である。一価及び二価のイオンを含むのでphthalic acidを溶離液として選択した。ベースラインの分離が得られるように、pH、phthalic acid濃度、Water tip、システムピーク、カートリッジ由来の不純物ピークの効果を検討した。

### 5.3.1-1 溶離液の pH

図 5-1 に示すように、溶離液に 1.0 mM phthalic acid 濃度を使用する場合には pH 増加に対応して Water tip 以外は全て減少する。その上、pH の変化により隣どうしのピークの分解能が影響を受ける。低い pH ではギ酸の分析には Water tip は余り大きな悪影響を与えないものの、時間を要する事とシュウ酸位置と不純物の分解能に悪影響が出る。シュウ酸 ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  と  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) の解離平衡は  $\text{pK}_{a1}=1.27$ ,  $\text{pK}_{a2}=4.19$  [2] であることから、pH 5 でシュウ酸と不純物ピークが逆転する。一方、高 pH では分析時間の短縮、シュウ酸ピークと不純物ピークの分離の点からは好都合であるが、Water tip がギ酸の定量が厳しくなる。従って適切な pH 領域は 6 近辺となる。

### 5.3.1-2 溶離液濃度

pH 4.6 と 6.8 での phthalic acid 濃度の保持時間へ与える影響を図 5-2 に示す。溶離液濃度が上昇するにしたがってそれぞれの成分の保持時間は短くなるものの、隣どうしのピーク分離、特にシュウ酸、不純物ピークと Water tip は悪くなる。そのため、時間を節約するためには、分離能とバランスを計ることが必要となる。図 5-2 には適度な保持時間を持って分解能を上げるためには濃度よりも pH の調整の方が容易であることも示す。

## 5.3.2 検出感度に影響を与える因子

### 5.3.2-1 検出法

ギ酸とシュウ酸の分析に伝導度と UV 測定の両者が利用できる。溶離液が phthalic acid の場合 UV によるギ酸とシュウ酸の分析は伝導度より数倍感度が高いが、残念ながら UV 測定は pH に非常に大きく影響される。pH が減少すると UV 測定のノイズは増加する。pH 4.6 では UV 測定のノイズは大き過ぎ使用できない。phthalic acid の UV 吸収と  $\text{D}_2$  ランプの発光特性の依存性に理由があると思われる。多分、ランプの発光極大の 230 nm エネルギーに寄るためであろう。図 5-3 に示すように pH 低下で phthalic acid の吸収バンドとモル吸光係数がシフトする。pH 6.8 では  $272 \text{ nm}$ ,  $7.9 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  で pH 4.6 では  $280 \text{ nm}$  で  $1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  である。pH 条件と濃度が複雑に絡まっているためか、感度と pH は溶離液との濃度のあいだに明確な関係が見い出せなかった。しかし、伝導度よりも高い感度を生かすためには UV ノイズの減少の必要から高 pH 条件が望ましい。

### 5.3.2-2 溶離液

図 5-4, 5-5 に示すように、ギ酸、シュウ酸の伝導度測定時の感度は一定 pH では濃度



に、一定濃度では pH 減少に従い劣化する。従って、伝導度測定には低 pH が推奨される。

Fritz [3] らによれば溶離液濃度より分析対象物質の濃度が大幅に低い場合には対象物質に係わる伝導度の変化は次のように表現できる。

$$\Delta K = [(\Lambda_{E+} + \Lambda_{A-})] \alpha_{A-} C_A / 10^{-3} K \quad (1)$$

さらにバックグラウンド伝導度は次のようになる。

$$\chi_B = (\Lambda_{E+} + \Lambda_{E-}) \alpha_E C_E / 10^{-3} K \quad (2)$$

$\chi$	電気伝導度で $S \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ の単位を持つ。
$\Lambda_{E+}, \Lambda_{A-}, \Lambda_{E-}$	溶離液カチオン、対象イオンと溶離液アニオンである。
$C_E, C_A$	溶離液と対象物質の濃度
$\alpha_{E+}, \alpha_{A-}$	溶離液と対象物質の解離定数
$K$	セル定数

式(1)により、検出信号は溶質の濃度のみならず、溶離液カチオンの等量イオン伝導度に依存する。同様に、対象アニオンは解離度にも依存する。式からはバックグラウンド伝導度は溶離液カチオンとアニオンの等量伝導度と解離定数に依存する。Phthalic acid は  $pK_{a1} = 2.1$ ,  $pK_{a2} = 5.5$  で、ギ酸は  $pK_{a1} = 3.75$ 、シュウ酸は  $pK_{a1} = 1.27$ ,  $pK_{a2} = 4.19$  の弱酸である。溶離液一定の場合、pH が減少すれば  $\alpha_{E+}$  も減少するため、 $\alpha_{A-}$  と  $\Lambda_{A-}$  の両者は減少する。その上、オキソニウムイオン ( $350 S \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ) は Tris ammonium<sup>+</sup> ( $<80 S \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ) より大きいため、検出感度はさらに増加する [4]。一定 pH で溶離液濃度を減少させればバックグラウンドの伝導度の減少が感度増加になるであろう。

### 5.3.2-3 最終分析条件

溶離液の pH と濃度の保持時間、分離能と感度への影響を勘案し、最終的に #2740 カラムを  $40^\circ\text{C}$ ,  $1.5 \text{ ml/min}$  で使用する場合に  $0.5 \text{ mM}$  phthalic acid +  $0.8 \text{ mM}$  tris を選択した。典型的なギ酸、シュウ酸のクロマトグラムを炭酸、炭酸水素イオンの存在しない場合と、各存在する場合を図 5-6 から 5-11 に示す。各試料の分析は  $35 \text{ min}$  を要するものの、全ての成分は分離できギ酸とシュウ酸の検出感度は達成される。

### 5.3.3 試料中炭酸濃度の問題

#### 5.3.3-1 炭酸イオン存在下での直接測定

最初に炭酸、炭酸水素イオンの除去を行わず、ギ酸とシュウ酸を直接測定することを行った。しかし、ベースラインの大きなドリフトが炭酸イオンにより引き起こされ、高交換容量のカラムといえども高い分離能が要求されるため、感度は減少する。Nuclosil 100-10S (10 $\mu$ m,  $\phi$ 4.6x250 mm), 60°C, 1ml/min で 4.0 mM phthalic acid + 0.8 mM tris では検出感度は 20  $\mu$ M であった。このため、炭素イオンの除去が必要となる。

### 5.3.3-2 SCX カートリッジによる炭酸、炭酸水素イオンの CO<sub>2</sub> 化処理による分析

固相抽出法は阻害物質を除去し後の分析に適する処理をするクロマトグラフィーの手法である。この手法は分析対象物質を保持し他成分を洗い流すか、逆に阻害物質のみを保持させることで行う。強いカチオン交換交換カラム (SCX) の H<sup>+</sup> を試料溶液中の Na<sup>+</sup> と交換することにより、炭酸と炭酸水素イオンは CO<sub>2</sub> に変換される。しかし、カートリッジは分析が複雑になるため少し取扱法を検討する必要がある。

### 5.3.3-3 SCX カートリッジ処理で出現するピーク源

図 5-6 から 5-11 を比較して判るように、50 mM NaCO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> にギ酸、シュウ酸を含む試料をカートリッジ処理すると 5 つのピーク interference (T<sub>R</sub> = 2.0, 2.9, 4.8, 5.9 and 13.9 min) が現われるとともにギ酸の信号は増加する。新しく出現したピークの源と同定を行うため、Millipore 水と 50 mM NaHCO<sub>3</sub> をカラム処理して検討した。そのクロマトグラムを図 5-12 から 5-15 にしめす。この図から判るように新ピークはカートリッジに由来するものである。炭酸イオンは新ピークを強めることから、これらは SCX カートリッジの保存時あるいは製造時に吸着したものと思われる。T<sub>R</sub> = 3.7 min はギ酸ピークに対応し、再現性を高めるためにギ酸シグナル強度に影響を与える因子を検討する必要がある。

## 5.3.4 カートリッジの前処理

### 5.3.4-1 メタノールによる処理

カートリッジのシリカ結合はベンゼンスルホン酸で活性化するため、使用時はメタノールで洗浄される。従って、残留メタノールあるいはギ酸がギ酸シグナルを強めているのかもしれない。6.8  $\mu$ M HCOONa, 6.8  $\mu$ M と 6.8  $\mu$ M HCOONa + 2% CH<sub>3</sub>OH の信号を比較した。これが表 5-1 にまとめてある。メタノール残査が存在するため、ギ酸信号を強めていることがわかった。次はどれだけの容量の水でカートリッジを洗浄するかが問題となる。

表 5-1 ギ酸のシグナル強度の比較

Sample	Area Counts by Conductance	Hight Counts by Conductance	Area Counts by UV	Height Counts by UV
6.8 $\mu\text{M}$ HCOONa	8.8e2	9e1	9.2e3	6.7e2
6.8 $\mu\text{M}$ HCOONa	8.9e2	9e1	8.5e3	6.3e2
6.8 $\mu\text{M}$ HCOONa with 2% CH <sub>3</sub> OH	1.3e3	1.3e3	1.3e4	7.0e2

#### 5.3.4-2 Millipore 水による洗浄

図 4-16 は SCX カートリッジの洗浄水容量に対して、観測される 6.8  $\mu\text{M}$  HCOO<sup>-</sup>, 12.6  $\mu\text{M}$  C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 信号への影響を示している。結果から見ると、洗浄による効果は余りないが、5 ml 以下ではシュウ酸は洗われ、ギ酸は容量増加に従い減少し、一定値となる。ギ酸の保持時間は water tip 近辺で、シュウ酸はこれより後方であるためメタノールの含有はギ酸に少しの影響を与えるがシュウ酸には影響しない。カートリッジを完全に洗浄せねばいくぶんシュウ酸が吸収され信号の劣化を起こすことになる。そこで再現性を高めるため 5 ml 容量の水でカートリッジを洗浄することにした。

#### 5.3.5 校正曲線

感度は試料の種類による。同じ手順を踏んでも試料毎に校正すべきである。50 mM 炭酸、炭酸水素イオンの有無のときの伝導度と UV 検出によるピーク高さ、面積を用いたギ酸、シュウ酸の校正曲線を測定し、直線性と標準偏差を図 5-17 から 5-28 に示す。

##### 5.3.5-1 炭酸イオンの測定感度に対する影響

図 5-29 と 5-30 で炭酸イオンの差異によるギ酸、シュウ酸の検出感度を比較している。炭酸イオンの差異によらず、UV 検出の感度は伝導度法より 3 倍感度が高い。シュウ酸の感度は両検出法とも SCX 処理により、減少する。これは SCX による吸着によるものであろう。一方、ギ酸は SCX を通すと感度が増加し、これは残留メタノールによると考えられる。感度の点から UV 検出が推奨される。

### 5.3.5-2 直線性に与える影響

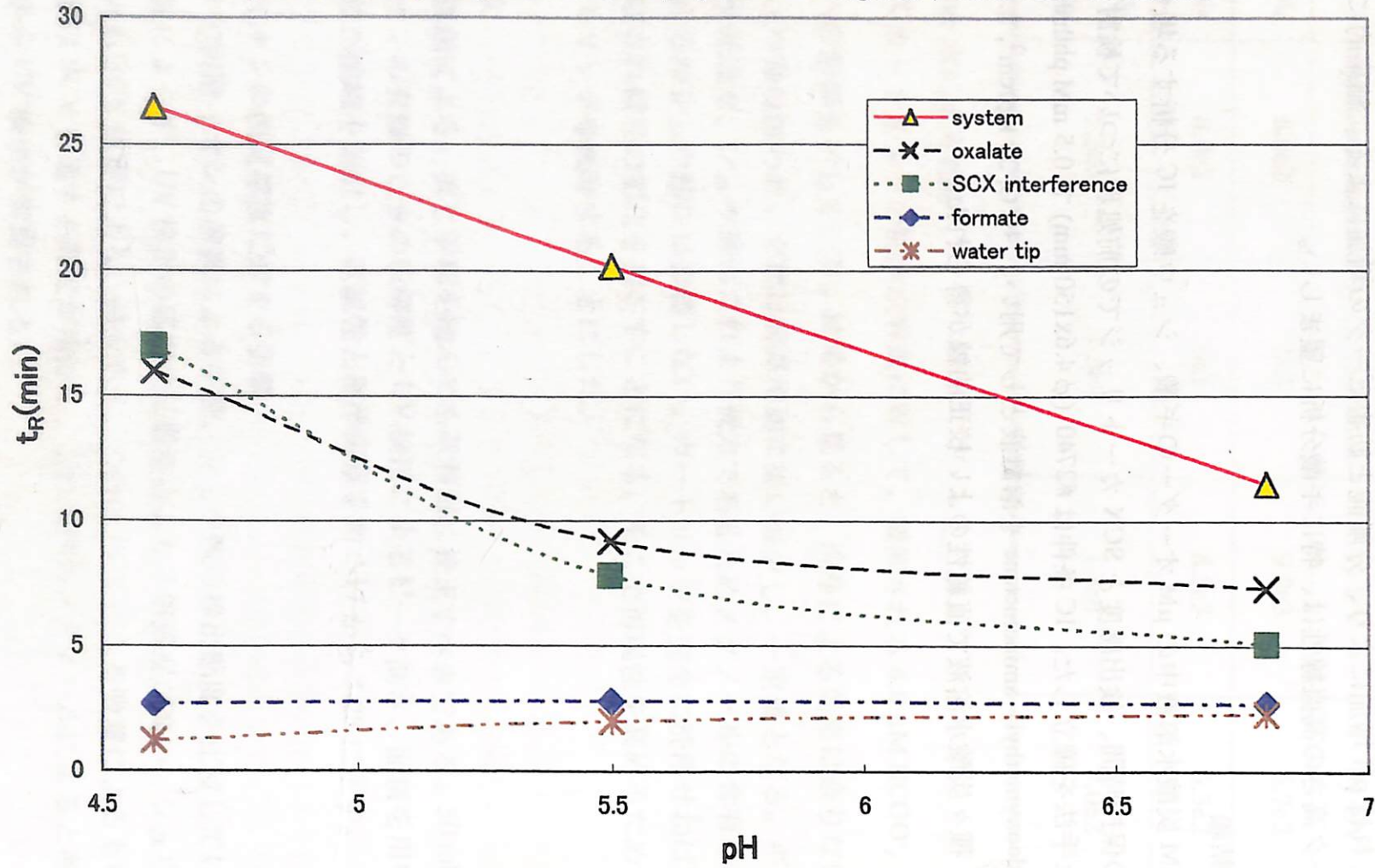
図 5-31 に示すとおり、試料の炭酸濃度によらず、直線性の相関係数は 1.0 に近い。しかし、ギ酸では試料に依存する。特に高 pH では UV 検出のピーク高さはよい直線性を示す。これは pH 増加により、分離能と妨害ピークの増加による。結果的には UV 検出によるピーク高さの高直線性は、特にギ酸分析に望ましい。

### 5.4 結論

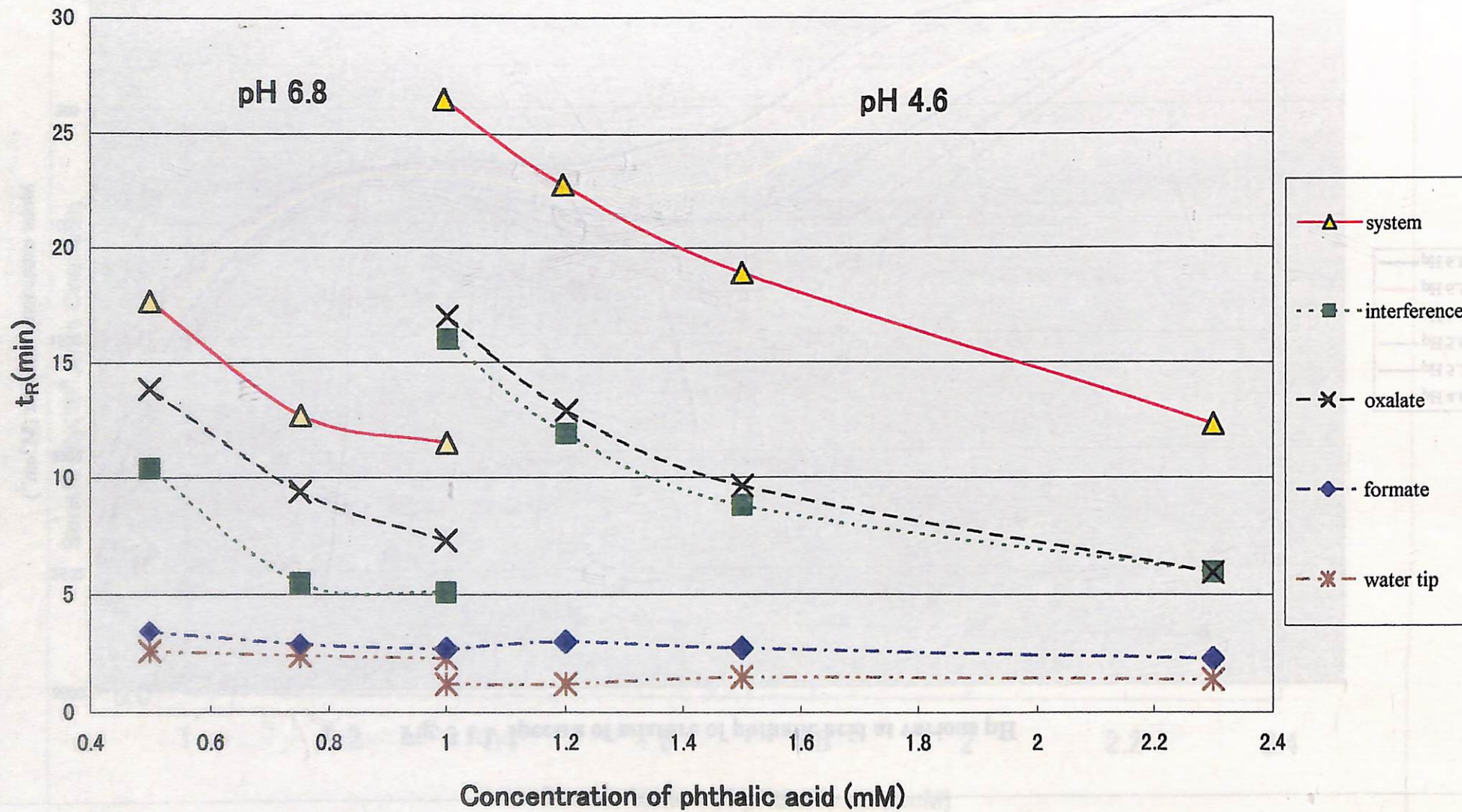
50mM 炭酸水溶液中の  $\mu\text{M}$  オーダーのギ酸、シュウ酸を IC 分析する場合の溶離液、pH、濃度の保持時間、検出感度と SCX カートリッジでの前処理について検討し、満足すべき条件と手法を確立した。IC 条件は #2740 ( $\phi 4.6 \times 150 \text{ mm}$ ) で 0.5 mM phthalic acid と 0.8 mM tris(hydroxymethyl)-aminometane を溶離液として用い、 $40^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ kgf/cm}^2$ ,  $1.5 \text{ ml/min}$  で操作する。種々炭酸水溶液で直線性のよい校正曲線が得られた。

Fig.1 pH Dependence of retention time of analytes and interferences using 1mM phthalic acid as eluent

(column #2740, temperature 40°C , pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>, flow rate 1.5ml/min)

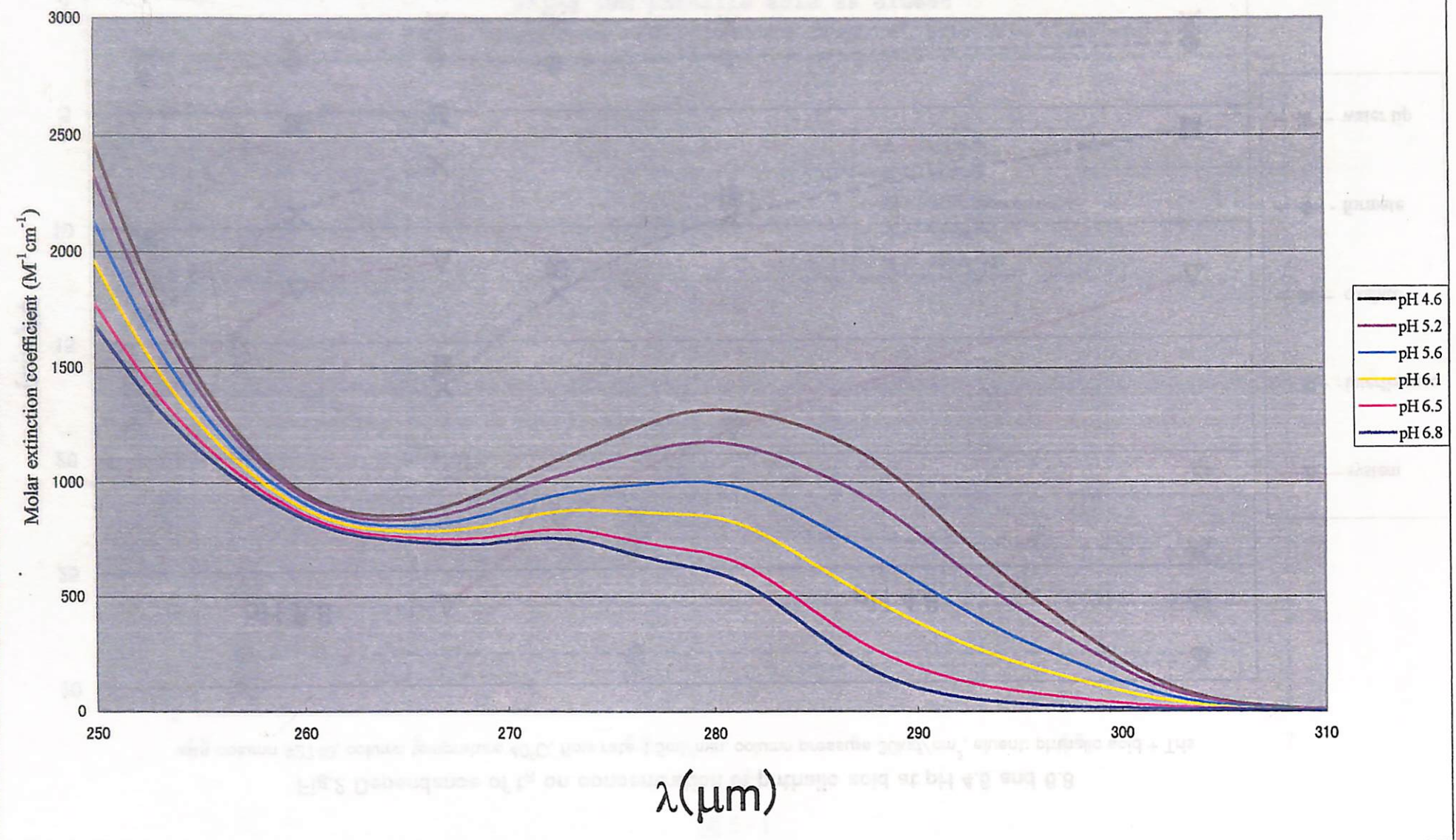


**Fig.2 Dependence of  $t_R$  on concentration of phthalic acid at pH 4.6 and 6.8**  
 with column #2740, column temperature 40°C, flow rate 1.5ml/min, column pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>, eluent: phthalic acid + Tris



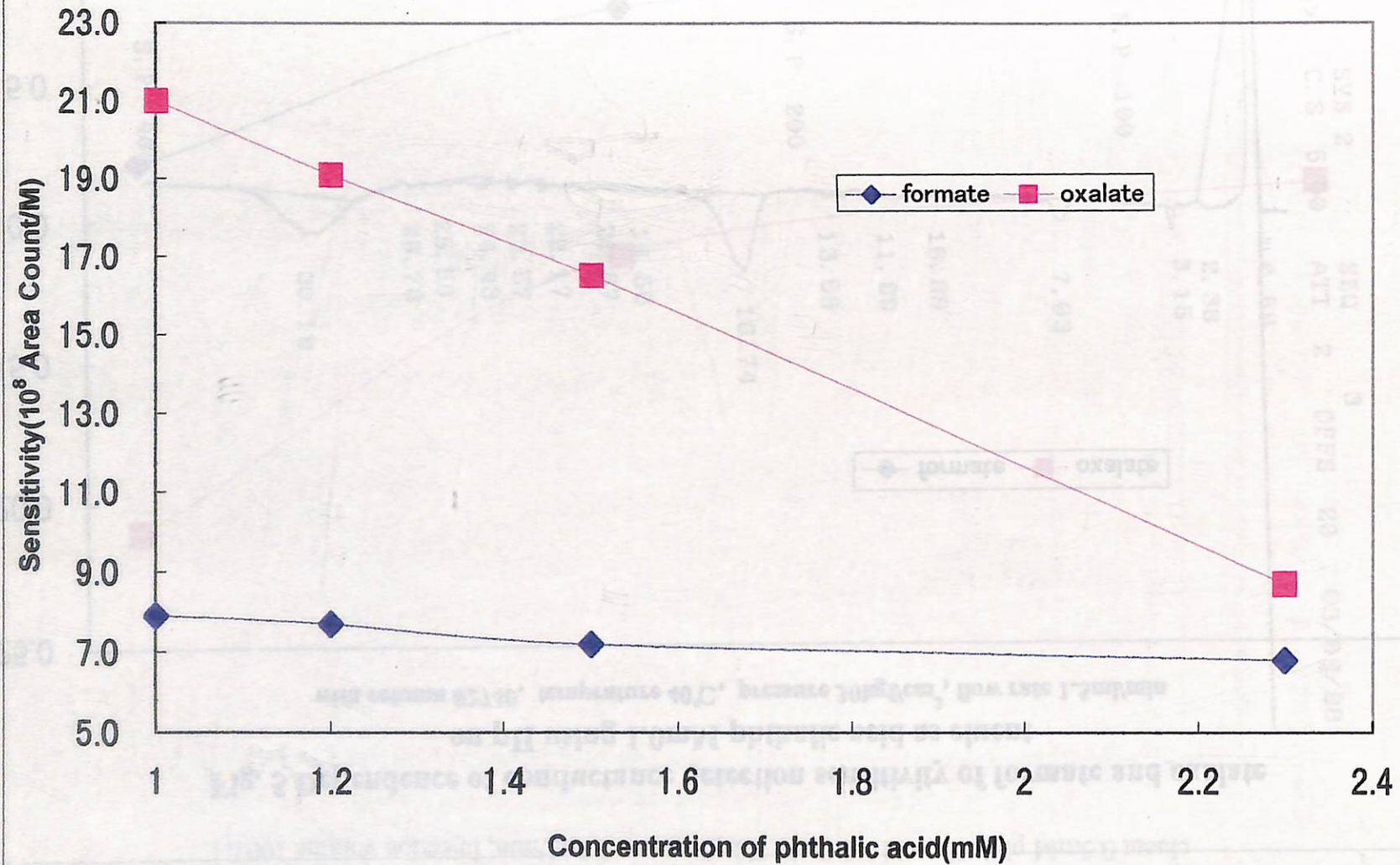
94

Fig. 3 UV spectra of mixture of phthalic acid at various pH



**Fig. 4 Dependence of conductance detection sensitivity of formate and oxalate on concentration of phthalic acid at pH 4.6**

with column #2740, temperature 40°C, pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>, flow rate 1.5ml/min





**Fig. 5 Dependence of conductance detection sensitivity of formate and oxalate on pH using 1.0mM phthalic acid as eluent with column #2740, temperature 40°C, pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>, flow rate 1.5ml/min**

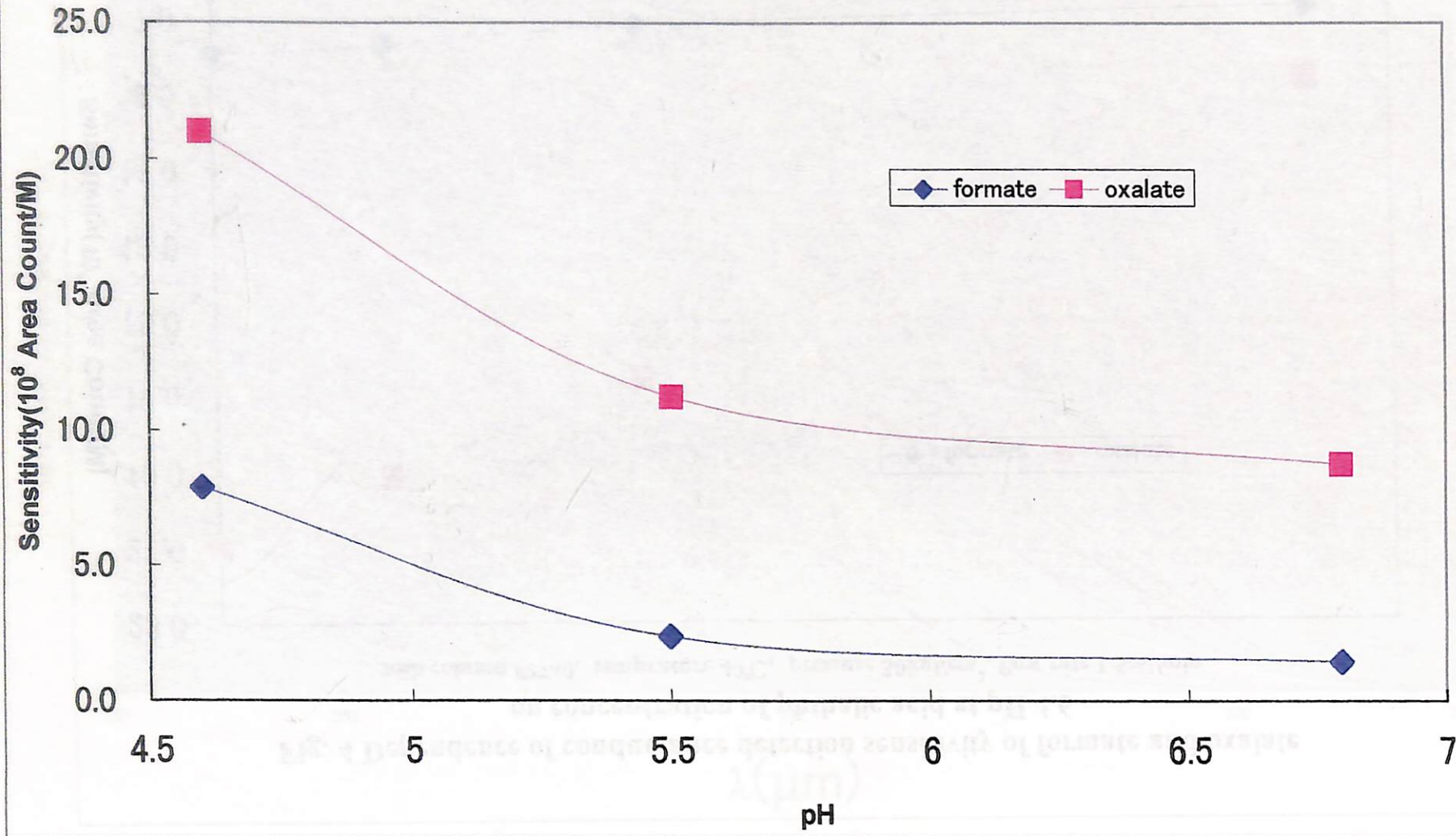


图 5-5

FILE 1    SYS 2    SEQ    3  
 CH. 1<A>    C.S 5.00    ATT 2    OFFS 20    03/09/98

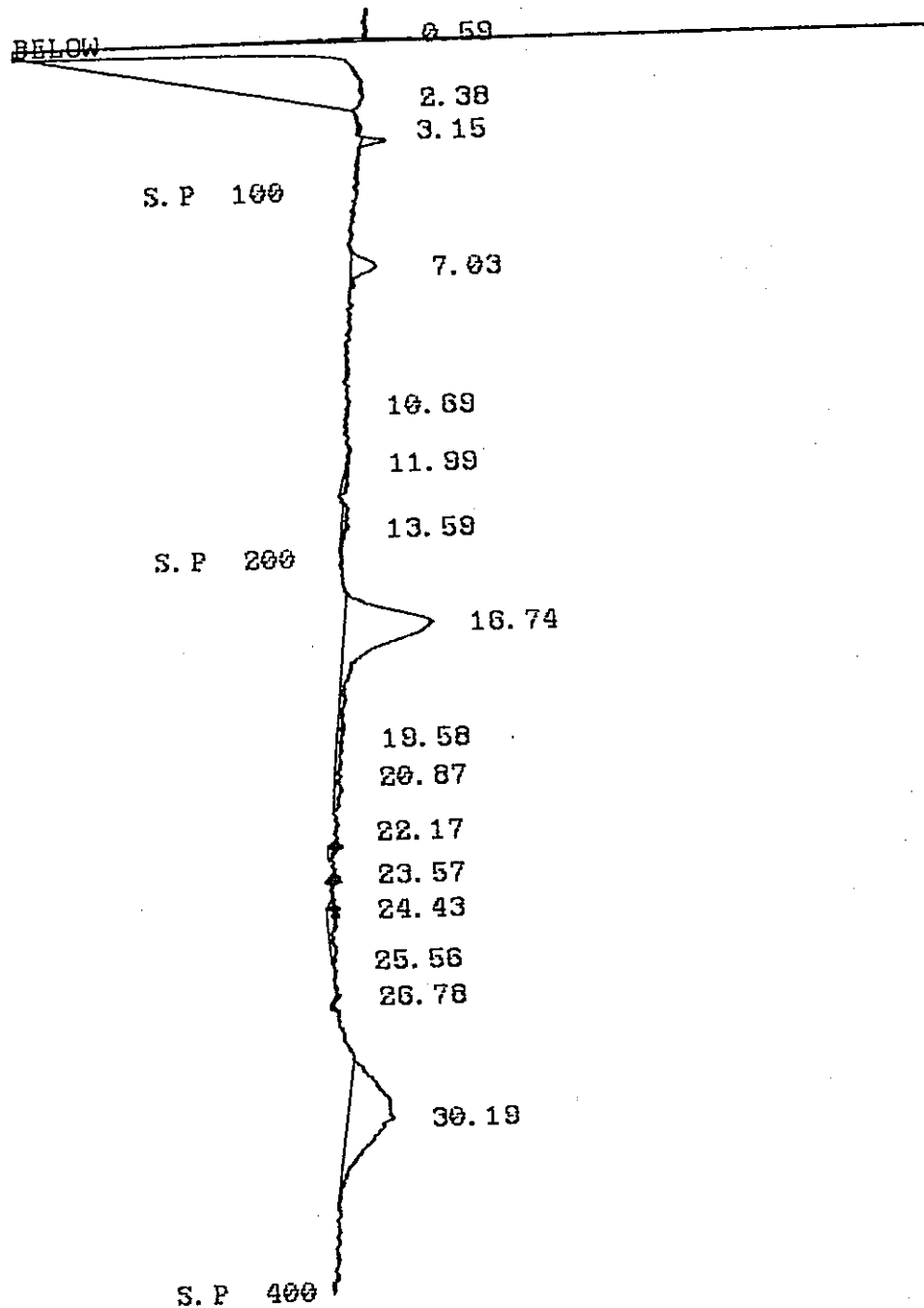


Fig. 6 Ion chromatograph of 6.85  $\mu$  M formate ( $t_r=3.6$ min) and 12.8  $\mu$  M oxalate ( $t_r=17$ min) by conductometric detection  
 Column: #2740( $\phi$  4.6  $\times$  150mm); column temperature 40  $^{\circ}$ C, pressure 30kgf/cm $^2$ ;  
 eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris; flow rate 1.5ml/min, injection volume 100  $\mu$ l.

☒ 5-6

SYS 2 SEQ 3  
C.S 5.00 ATT 2 OFFS 20 03/09/98 16:19

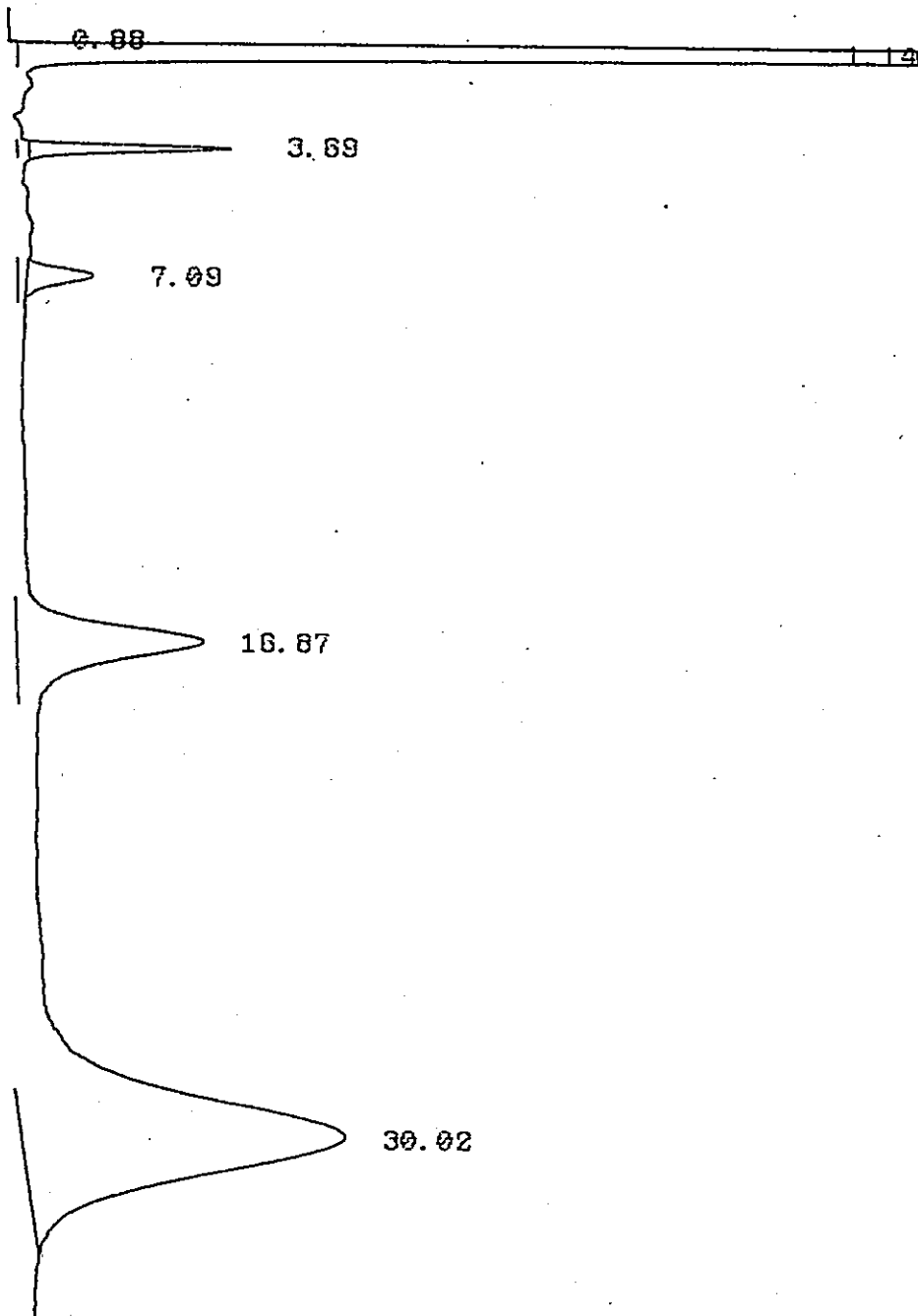


Fig. 7 Ion chromatograph of 6.85  $\mu$  M formate ( $t_r=3.6$ min) and 12.8  $\mu$  M oxalate ( $t_r=17$ min) by indirect UV detection  
Column: #2740 ( $\phi$  4.6  $\times$  150mm); column temperature 40 $^{\circ}$ C, pressure 30kgf/cm $^2$ ; eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris; flow rate 1.5ml/min, injection volume 100  $\mu$ l.

FILE 1    SYS 2    SEQ 10  
 CH: 1<A>    C. S 5.00    ATT 2    OFFS 40    03/10/98    23:29

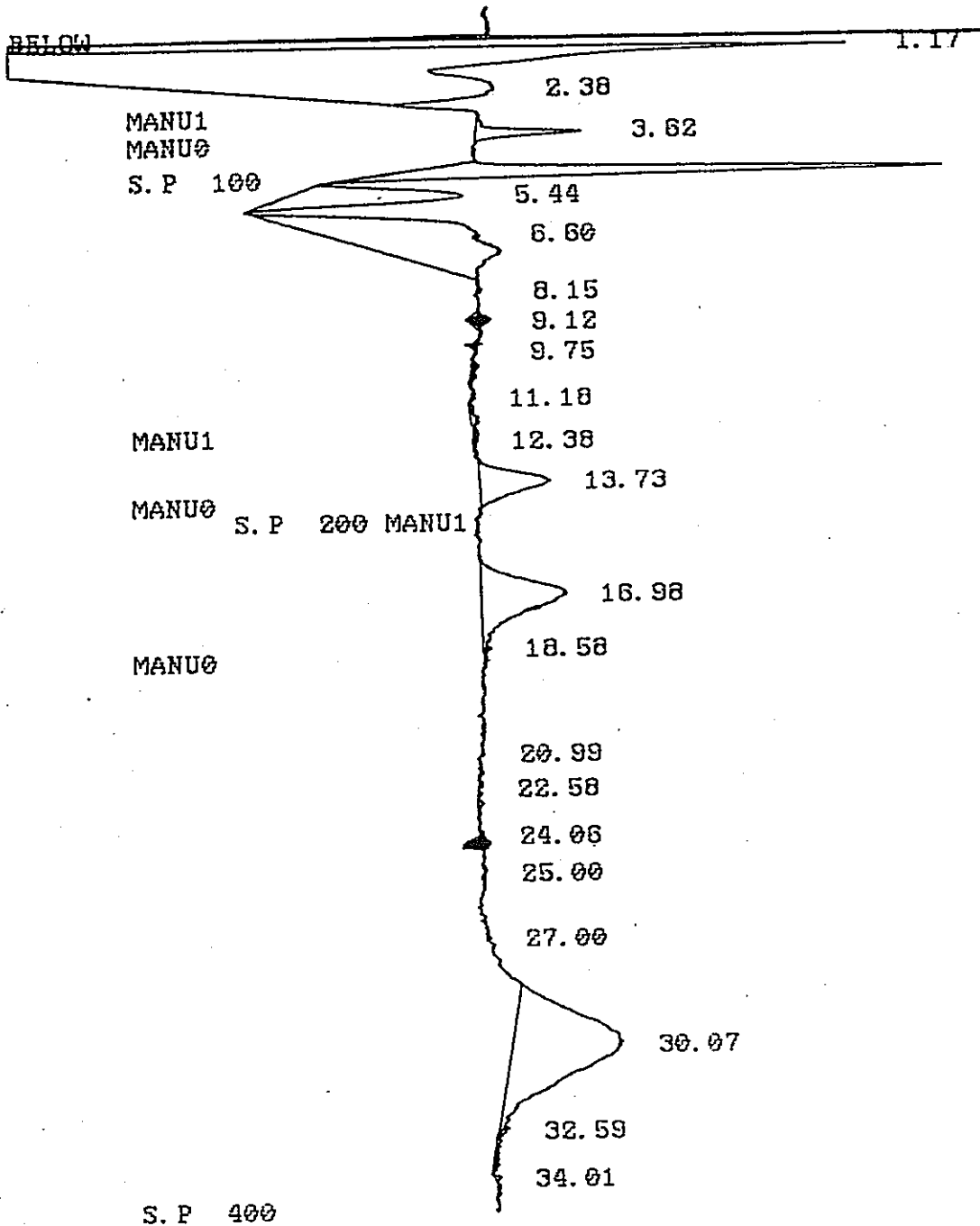


Fig. 8 Ion chromatograph of 6.85  $\mu$  M formate ( $t_r=3.6$ min) and 12.8  $\mu$  M oxalate ( $t_r=17$ min) in 50mM NaHCO<sub>3</sub> by conductometric detection after passing SCX cartridge  
 Column: #2740 ( $\phi$  4.6  $\times$  150mm); column temperature 40°C, pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>;  
 eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris; flow rate 1.5ml/min, injection volume 100  $\mu$ l.

☒ 5-8

2 SEQ 10  
5.00 ATT 2 OFFS 20 03/10/98 23:29

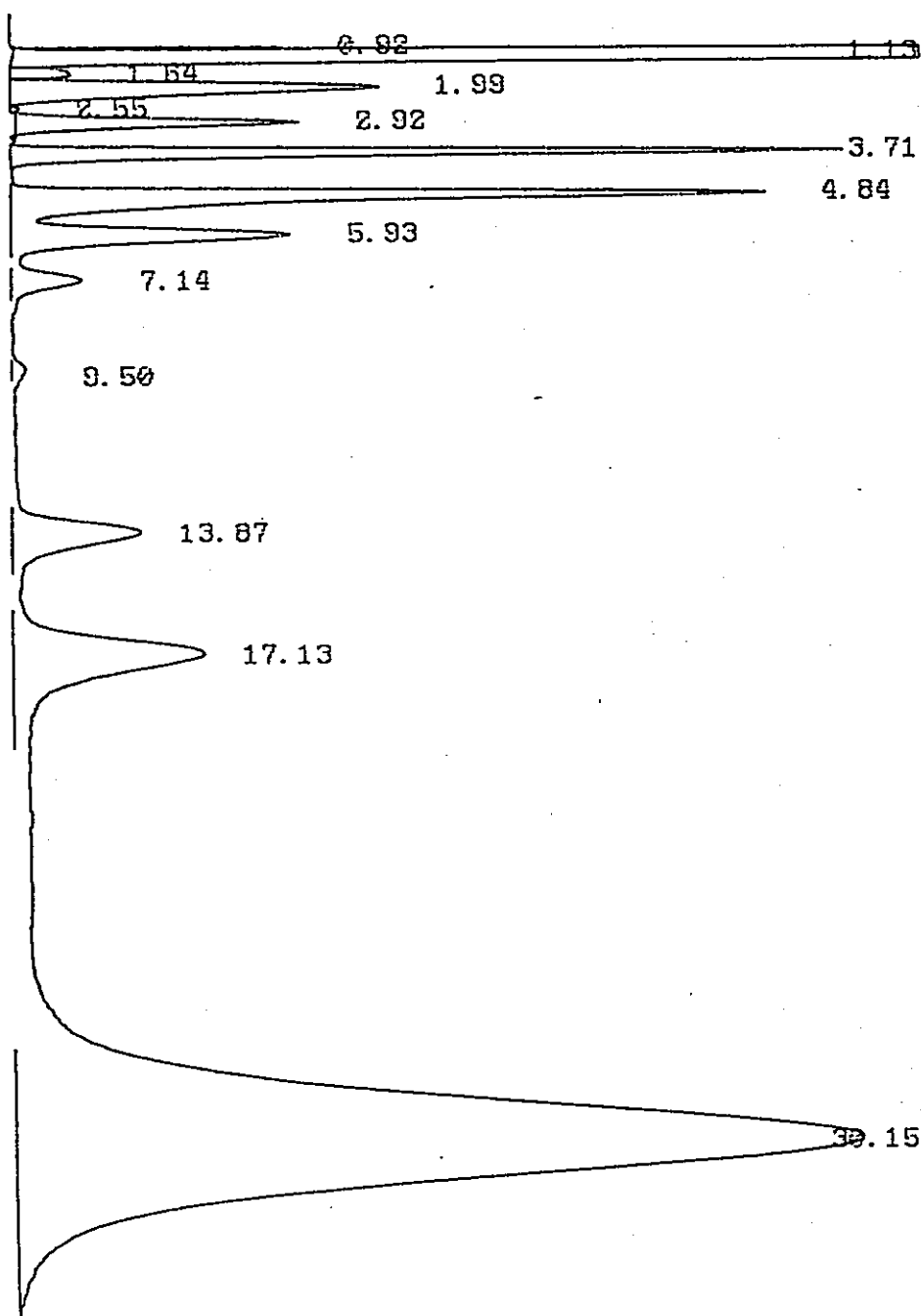
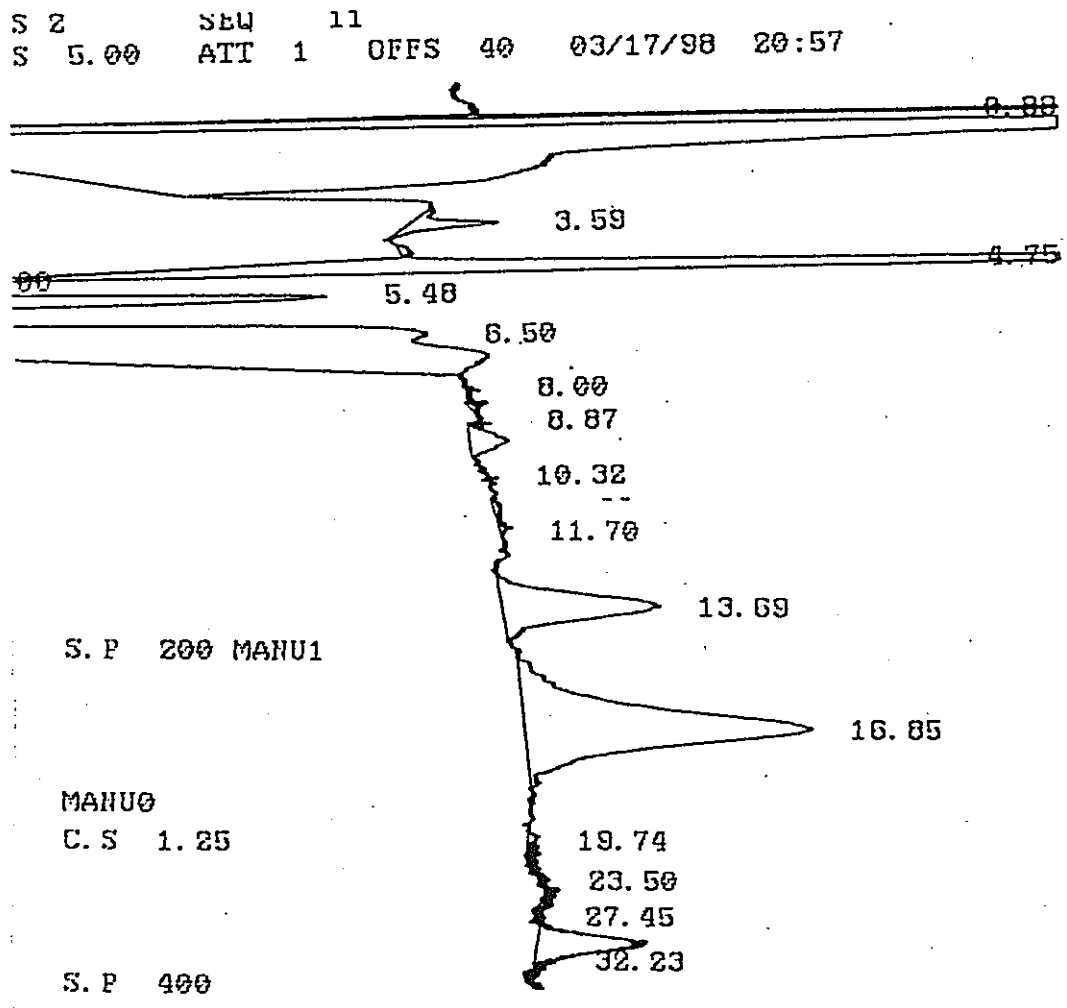


Fig. 9 Ion chromatograph of 6.85  $\mu$ M formate ( $t_r=3.6$ min) and 12.8  $\mu$ M oxalate ( $t_r=17$ min) in 50mM NaHCO<sub>3</sub> by indirect UV detection after passing SCX cartridge  
Column: #2740 ( $\phi$  4.6  $\times$  150mm); column temperature 40°C, pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>; eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris; flow rate 1.5ml/min, injection volume 100  $\mu$ l.

Fig. 10 Ion chromatograph of 5.97  $\mu$  M formate( $t_r$ =3.6min) and 25.3  $\mu$  M oxalate( $t_r$ =17min) in 50mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by conductometric detection after passing SCX cartridge  
 Column: #2740(  $\phi$  4.6 $\times$ 150mm); column temperature 40 $^{\circ}$ C, pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>;  
 eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris;flow rate 1.5ml/min, injection volume 100  $\mu$ l.



☒ 5-10

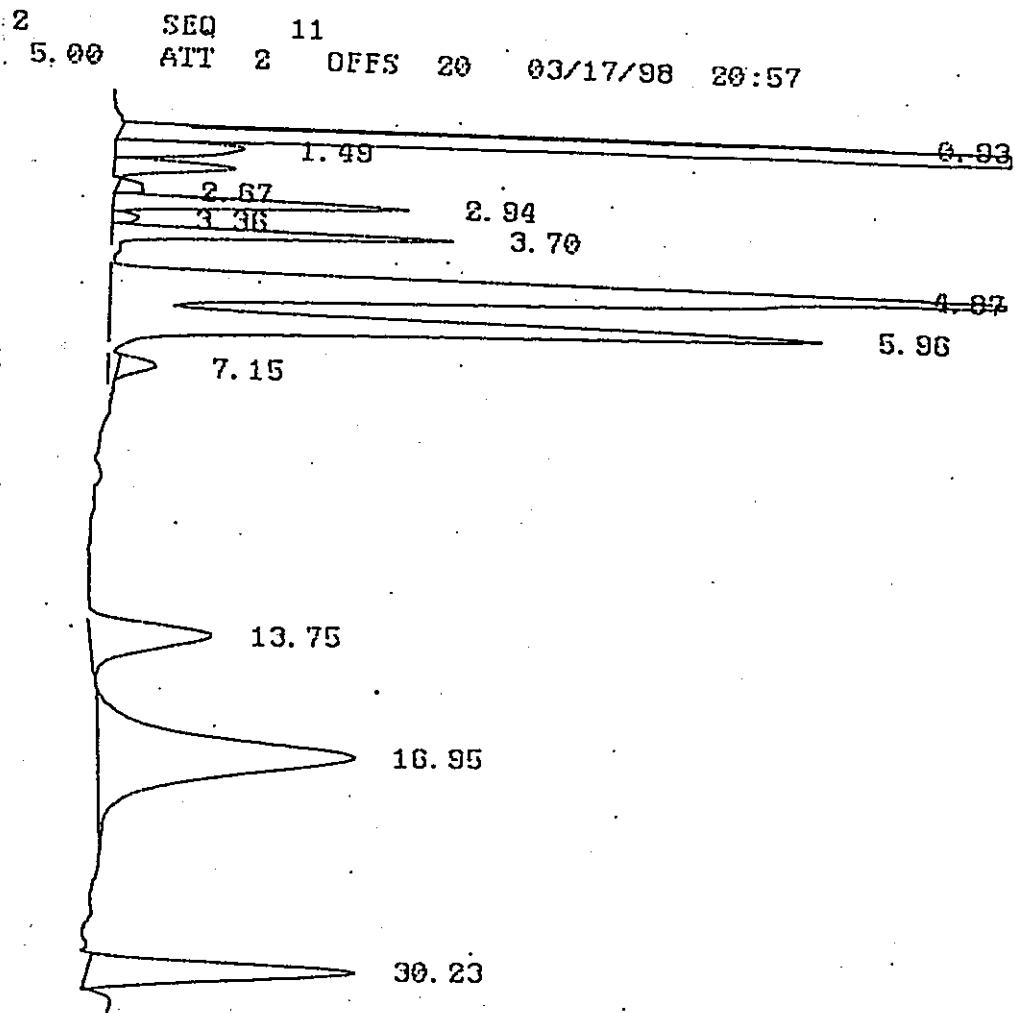


Fig. 11 Ion chromatograph of 5.97  $\mu$ M formate( $t_r=3.6$ min) and 25.3  $\mu$ M oxalate( $t_r=17$ min) in 50mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by indirect UV detection after passing SCX cartridge  
 Column: #2740( $\phi$  4.6 X 150mm); column temperature 40°C, pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>;  
 eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris;flow rate 1.5ml/min, injection volume 100  $\mu$ l.

☒ 5-11

FILE 1    SYS 2    SEQ    5  
 CH. 1<A>    C. S    5.00    ATT 2    OFFS 40

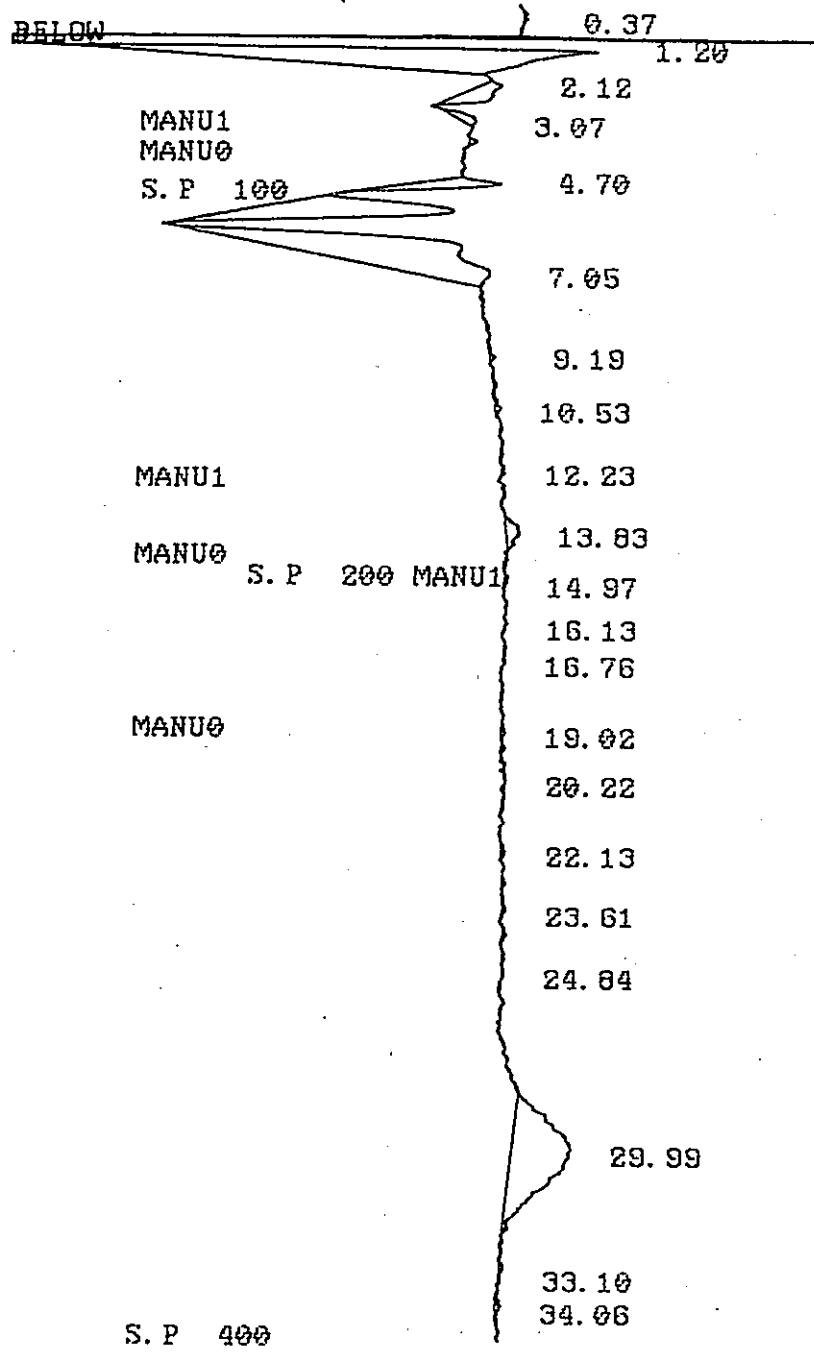


Fig. 12 Ion chromatograph of millipore water by conductometric detection after passing SCX cartridge  
 Column: #2740(φ 4.6×150mm); column temperature 40°C, pressure 30kg/cm<sup>2</sup>;  
 eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris;flow rate 1.5ml/min, injection volume 100 μl.



S 2 SEQ 5  
S 5.00 ATT 2 OFFS 20 03/10/98

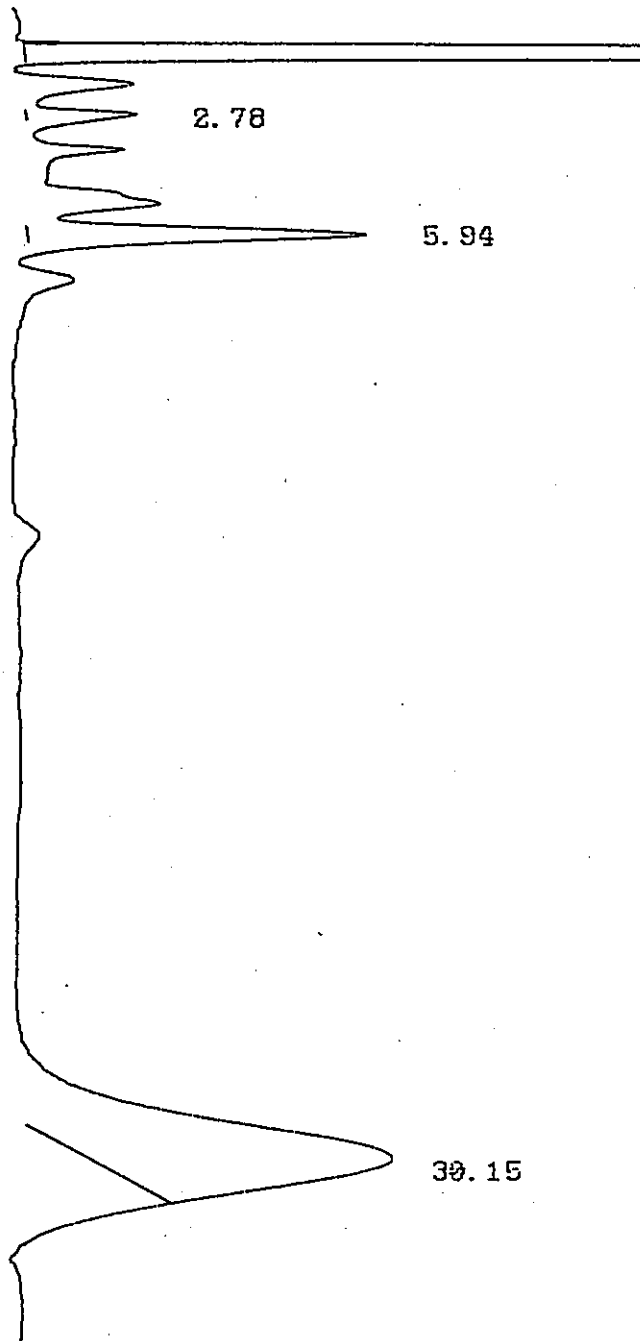


Fig. 13 Ion chromatograph of millipore water by indirect UV detection after passing SCX cartridge  
Column: #2740( $\phi$  4.6  $\times$  150mm); column temperature 40°C, pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>,  
eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris;flow rate 1.5ml/min, injection volume 100  $\mu$ l.

☒ 5 - 13

FILE 1    SYS 2    SEQ    7  
 CH.1<A>    C.S 5.00    ATT 2    OFFS 20    03/09/98

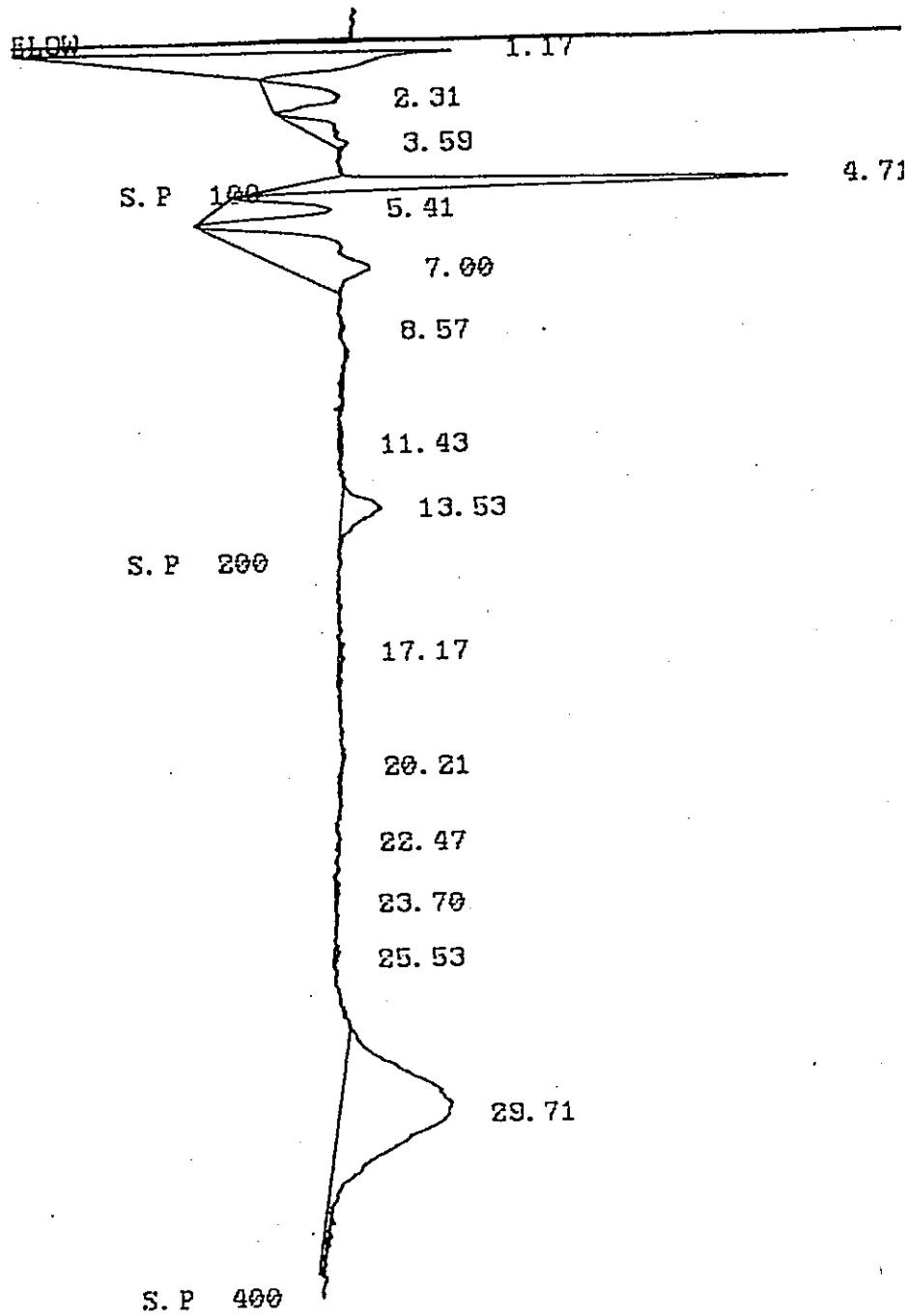


Fig. 14 Ion chromatograph of 50mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by conductometric detection after passing SCX cartridge  
 Column: #2740(φ 4.6 X 150mm); column temperature 40°C, pressure 30kg/cm<sup>2</sup>; eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris; flow rate 1.5ml/min, injection volume 100 μl.

2 SEQ 7  
5.00 ATT 2 OFFS 20 03/09/98 19:45

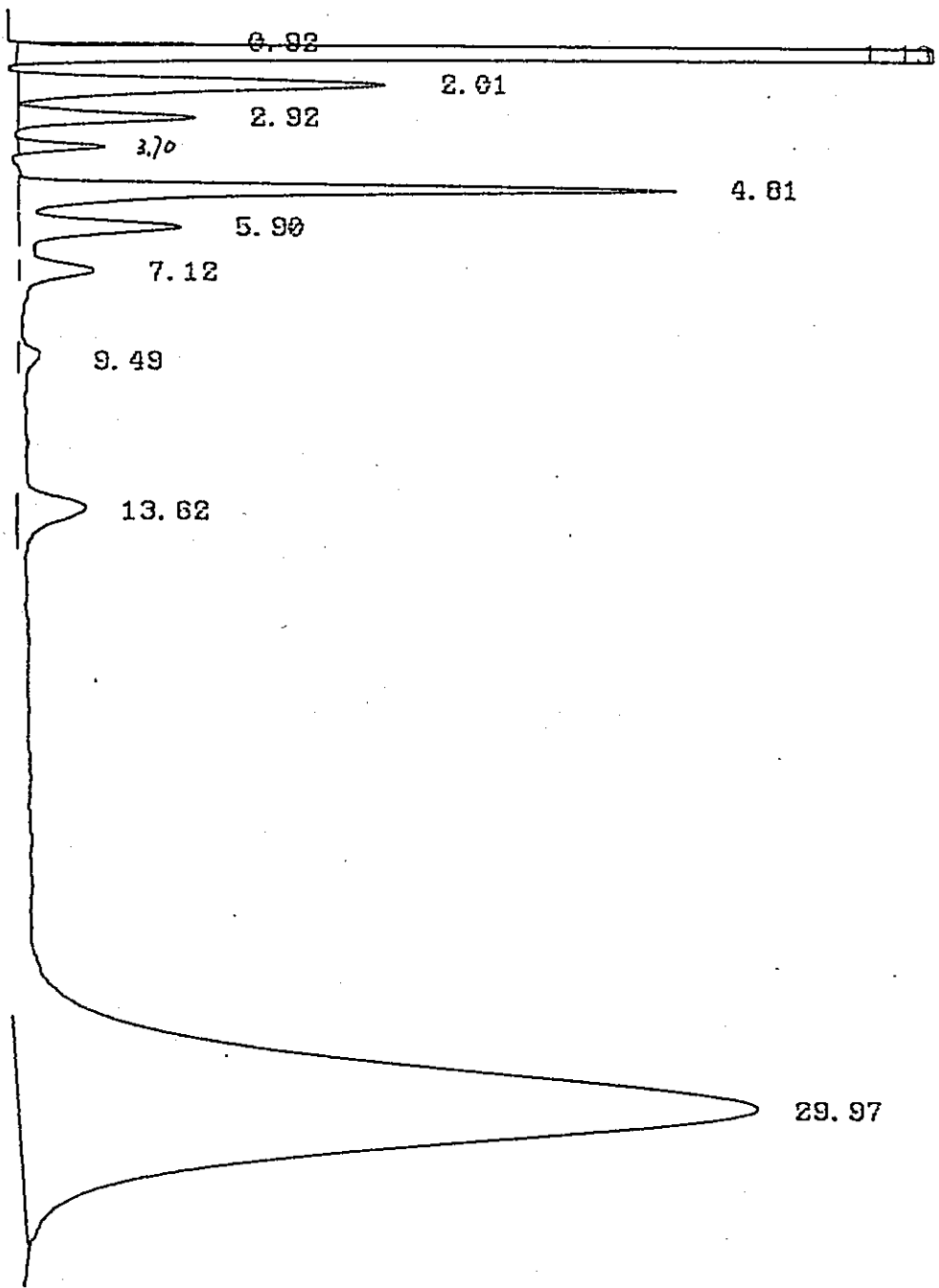
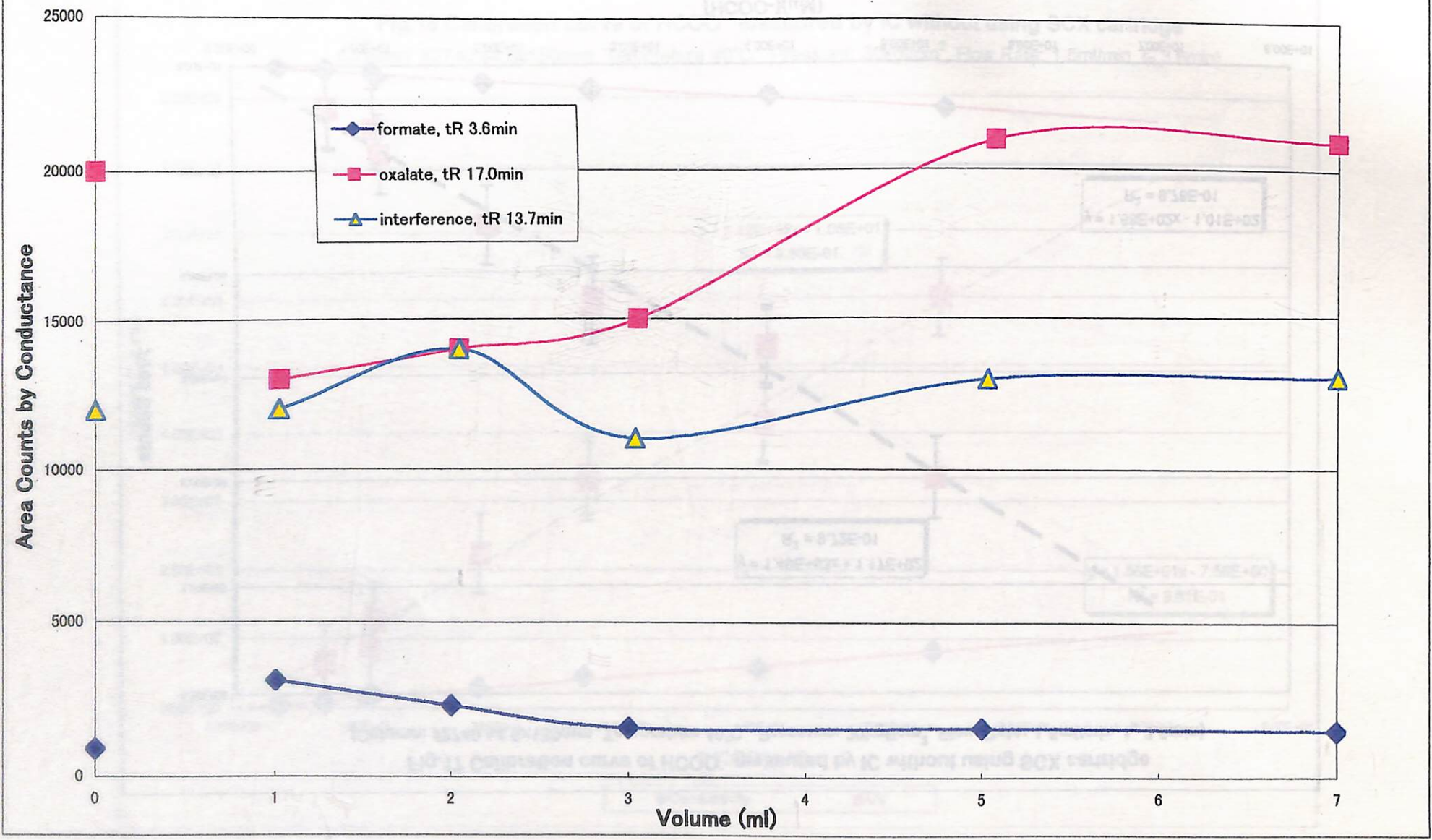


Fig. 15 Ion chromatograph of 50mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by indirect UV detection after passing SCX cartridge  
Column: #2740 (φ 4.6 × 150mm); column temperature 40°C, pressure 30kgf/cm<sup>2</sup>,  
eluent 0.5mM phthalic acid + 0.8mM Tris; flow rate 1.5ml/min, injection volume 100 μl.

☒ 5 - 15

Fig. 16 The influence of water rinsing volume on signal of formate, oxalate and interference



109

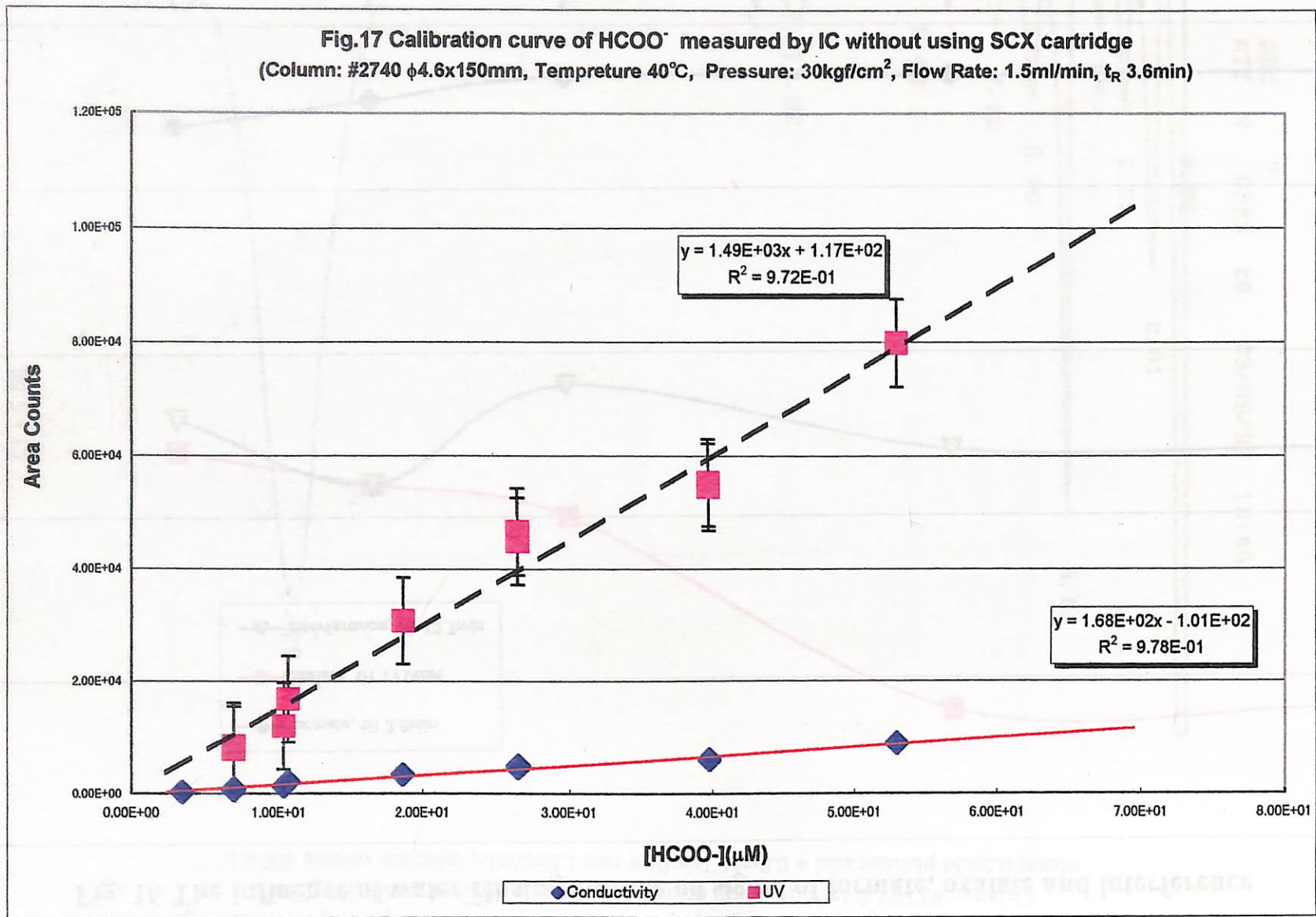
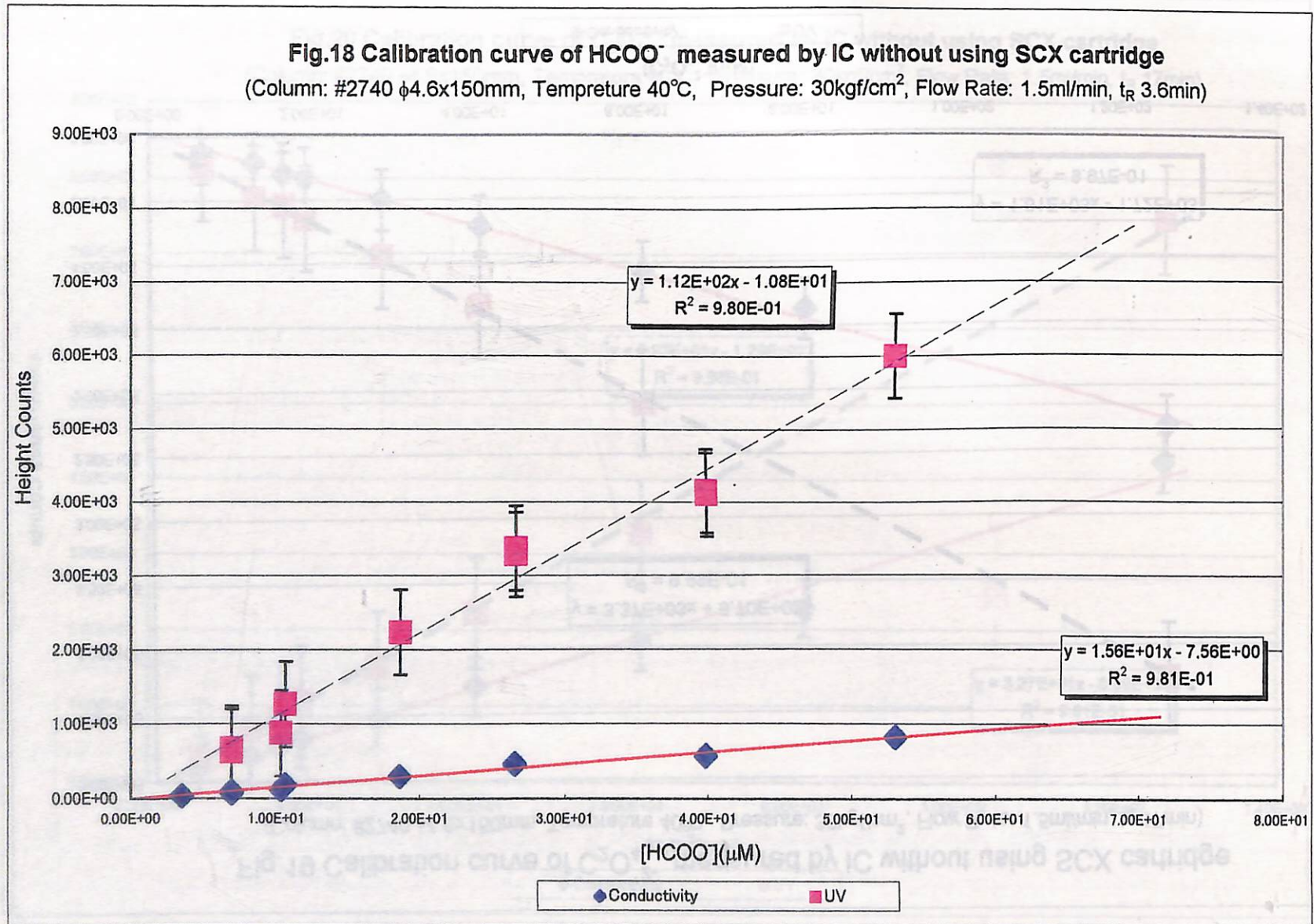


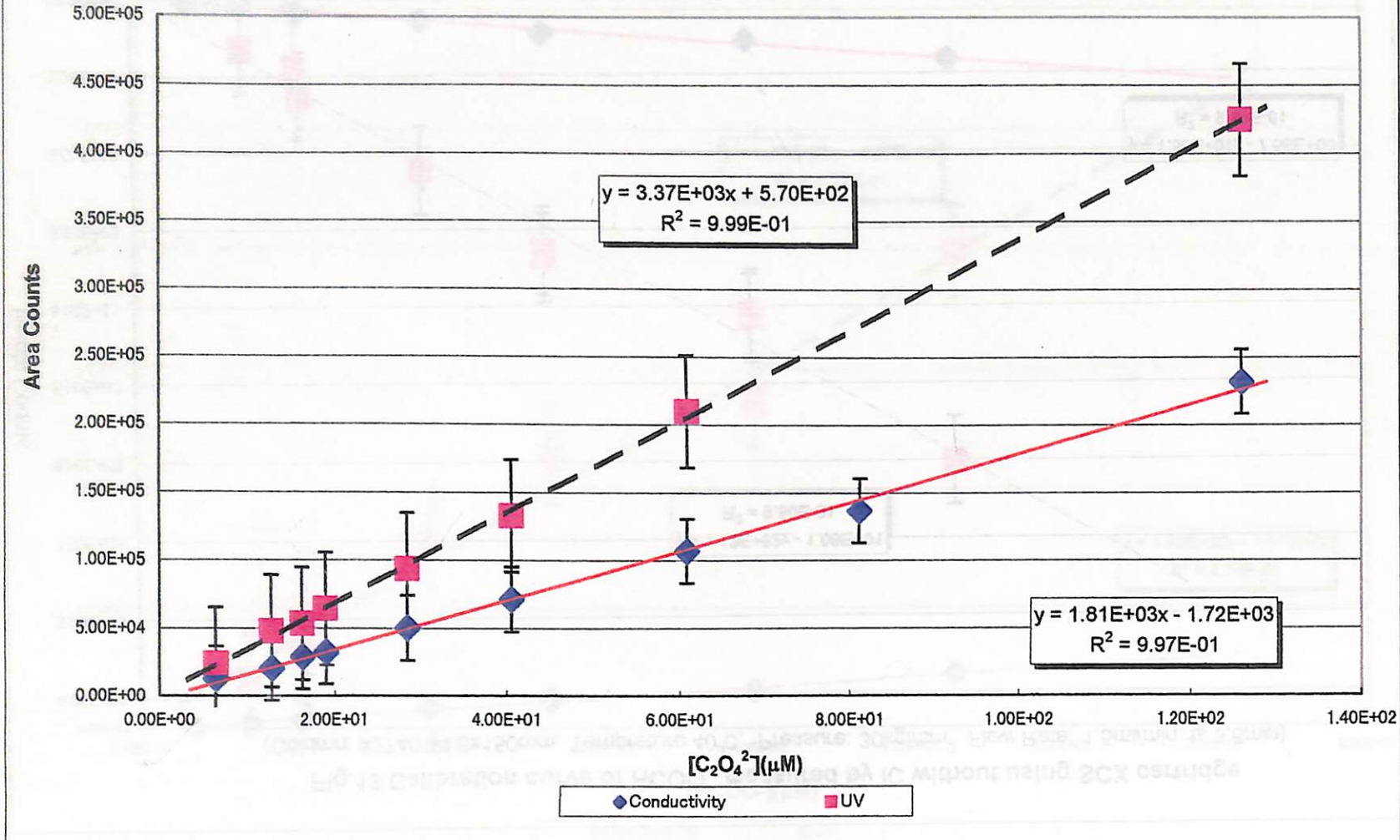
图 5-17



111

Fig.19 Calibration curve of  $C_2O_4^{2-}$  measured by IC without using SCX cartridge

(Column: #2740  $\phi$ 4.6x150mm, Temperature 40°C, Pressure: 30kgf/cm<sup>2</sup>, Flow Rate: 1.5ml/min,  $t_R$  17min)



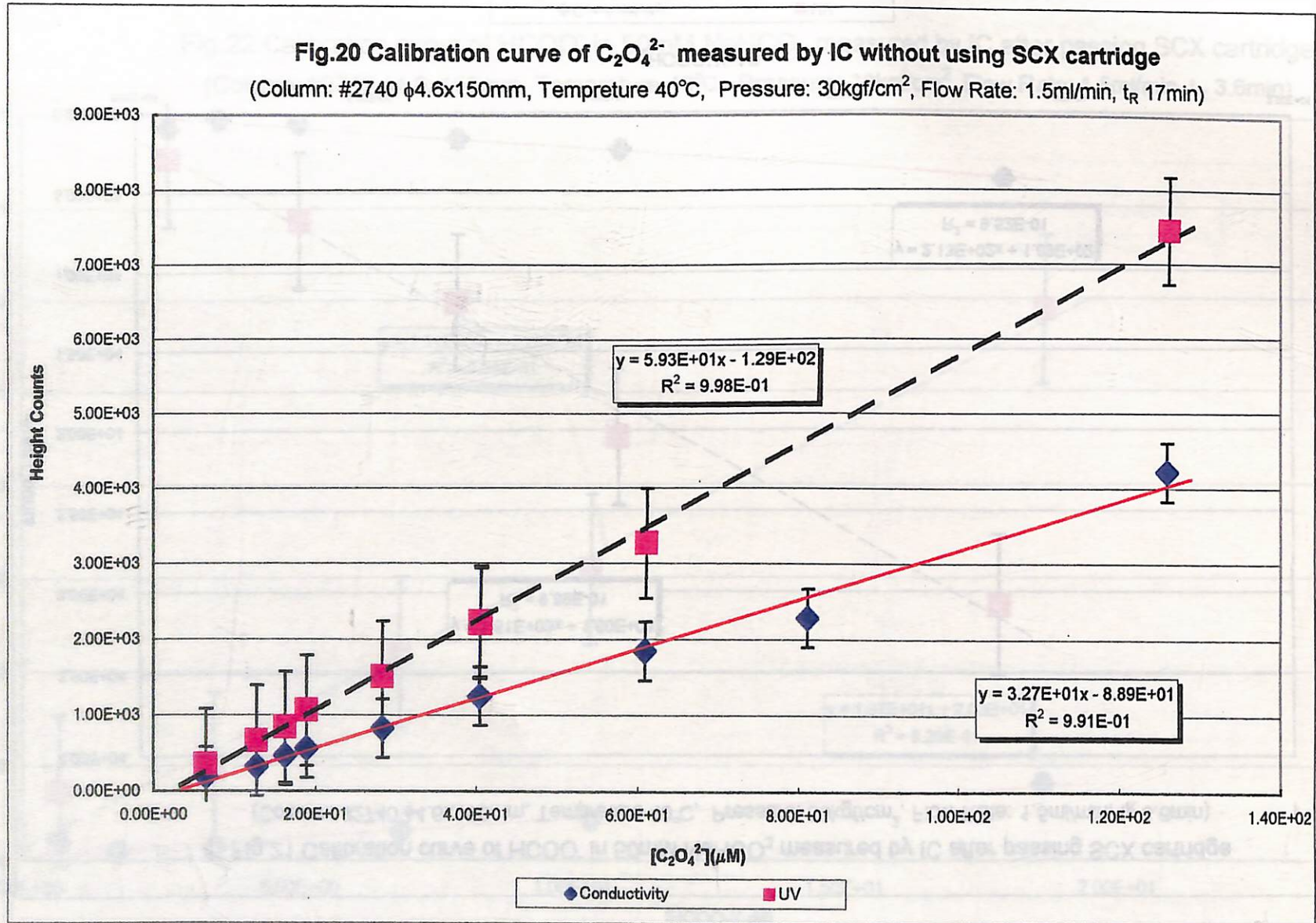
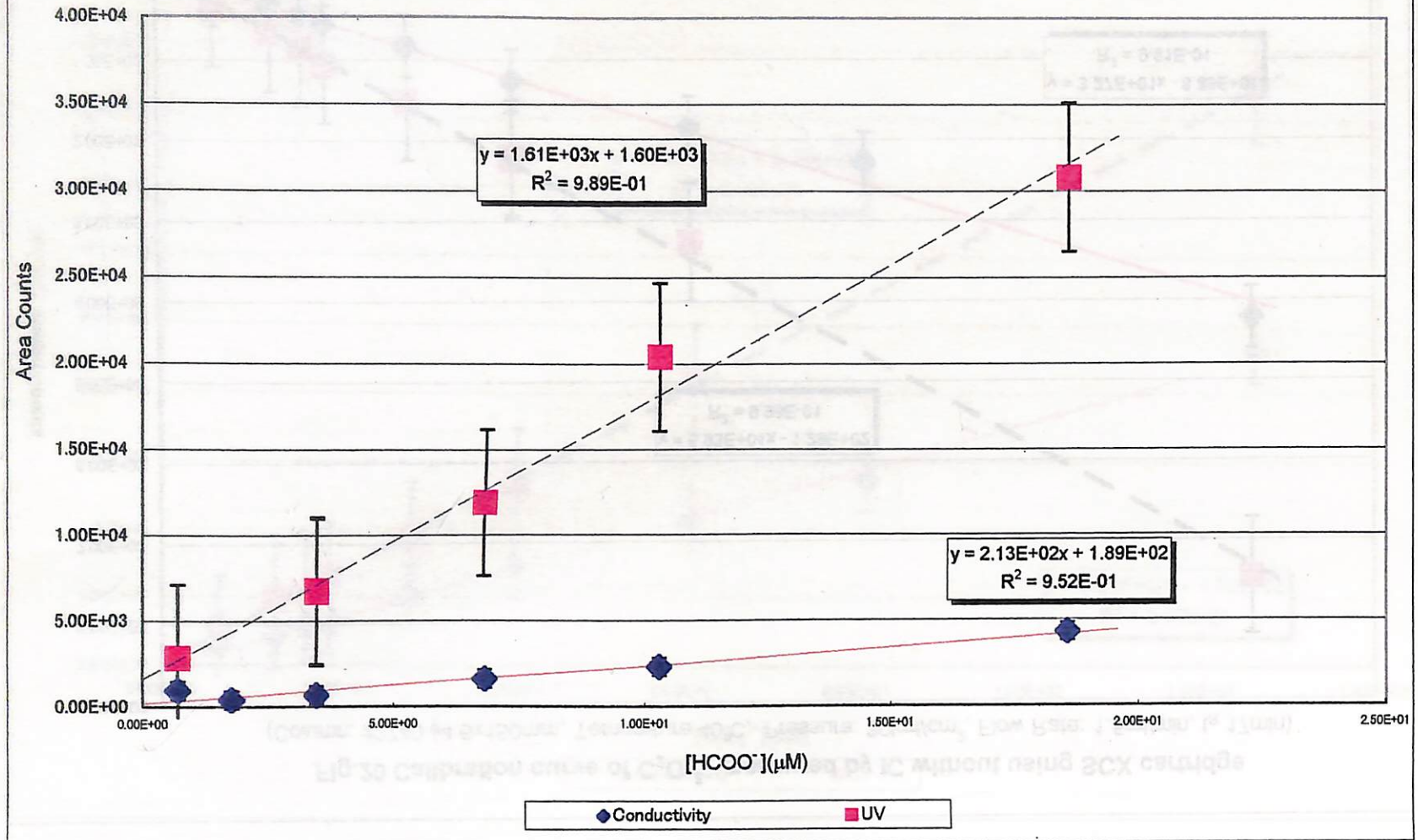




Fig.21 Calibration curve of  $\text{HCOO}^-$  in 50mM  $\text{NaHCO}_3$  measured by IC after passing SCX cartridge  
(Column: #2740  $\phi$ 4.6x150mm, Temperature 40°C, Pressure: 30kgf/cm<sup>2</sup>, Flow Rate: 1.5ml/min,  $t_R$  3.6min)



114

Fig.22 Calibration curve of  $\text{HCOO}^-$  in 50mM  $\text{NaHCO}_3$  measured by IC after passing SCX cartridge  
(Column: #2740  $\phi$ 4.6x150mm, Temperature 40°C, Pressure: 30kgf/cm<sup>2</sup>, Flow Rate: 1.5ml/min,  $t_R$  3.6min)

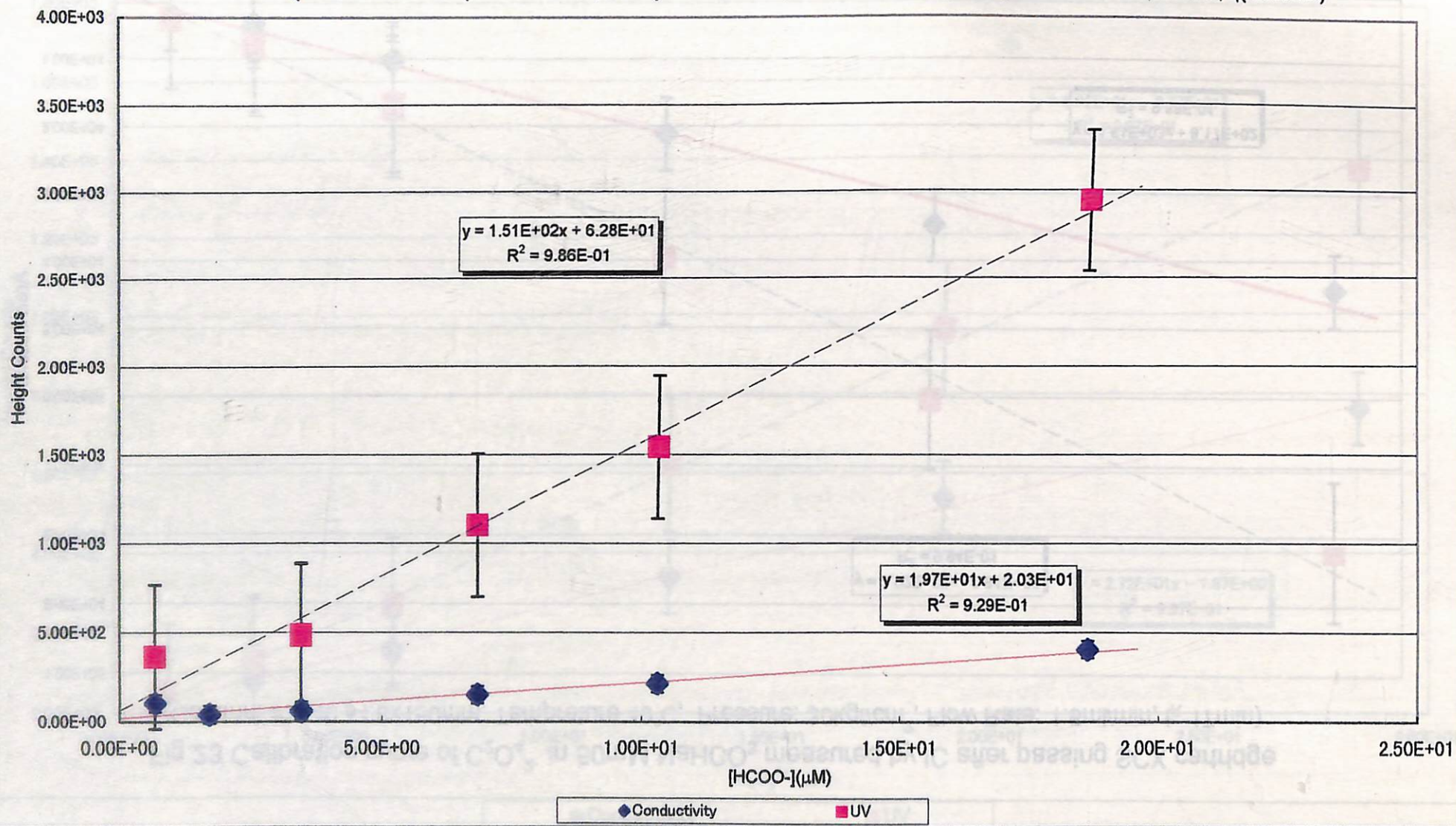
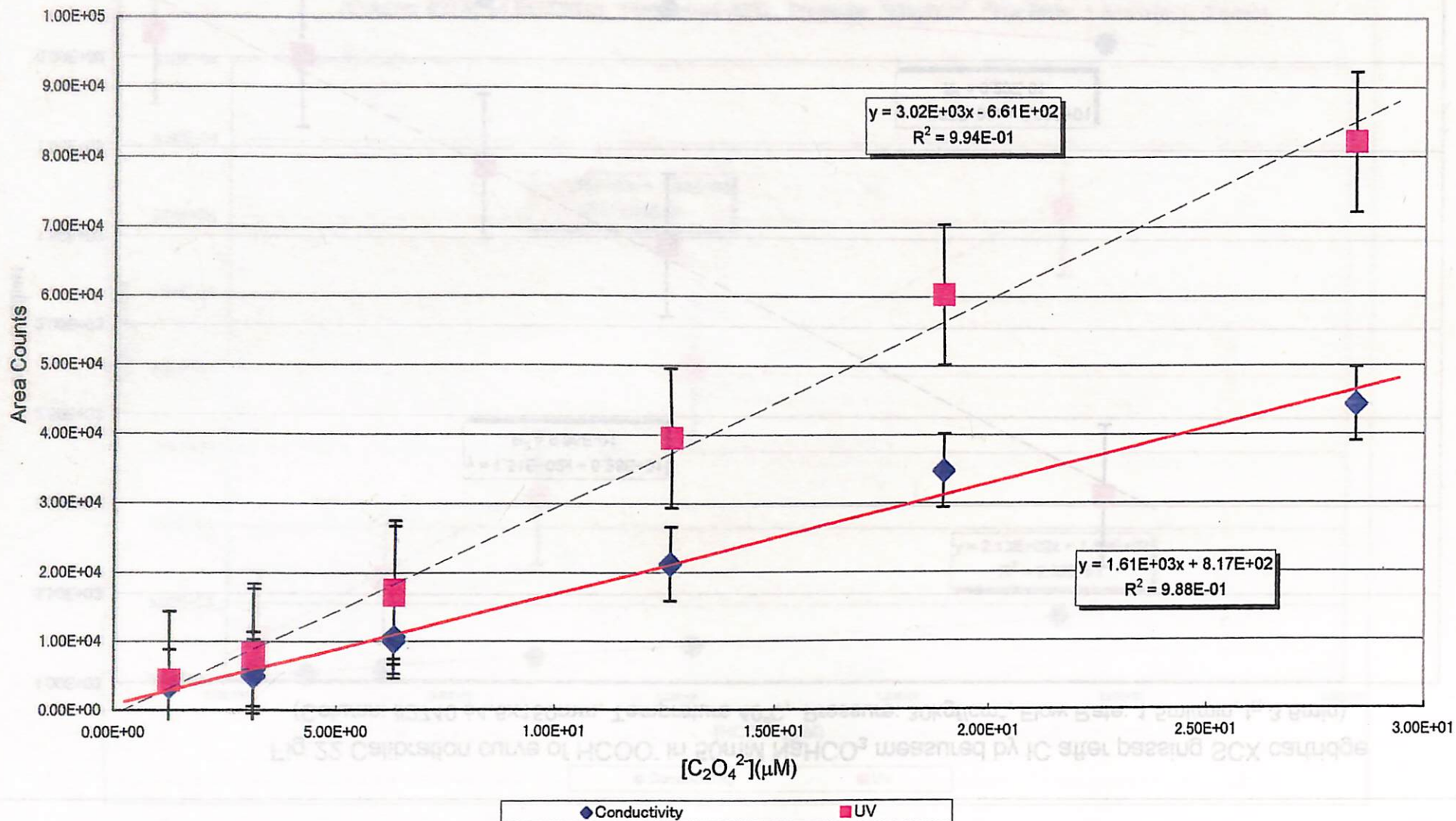
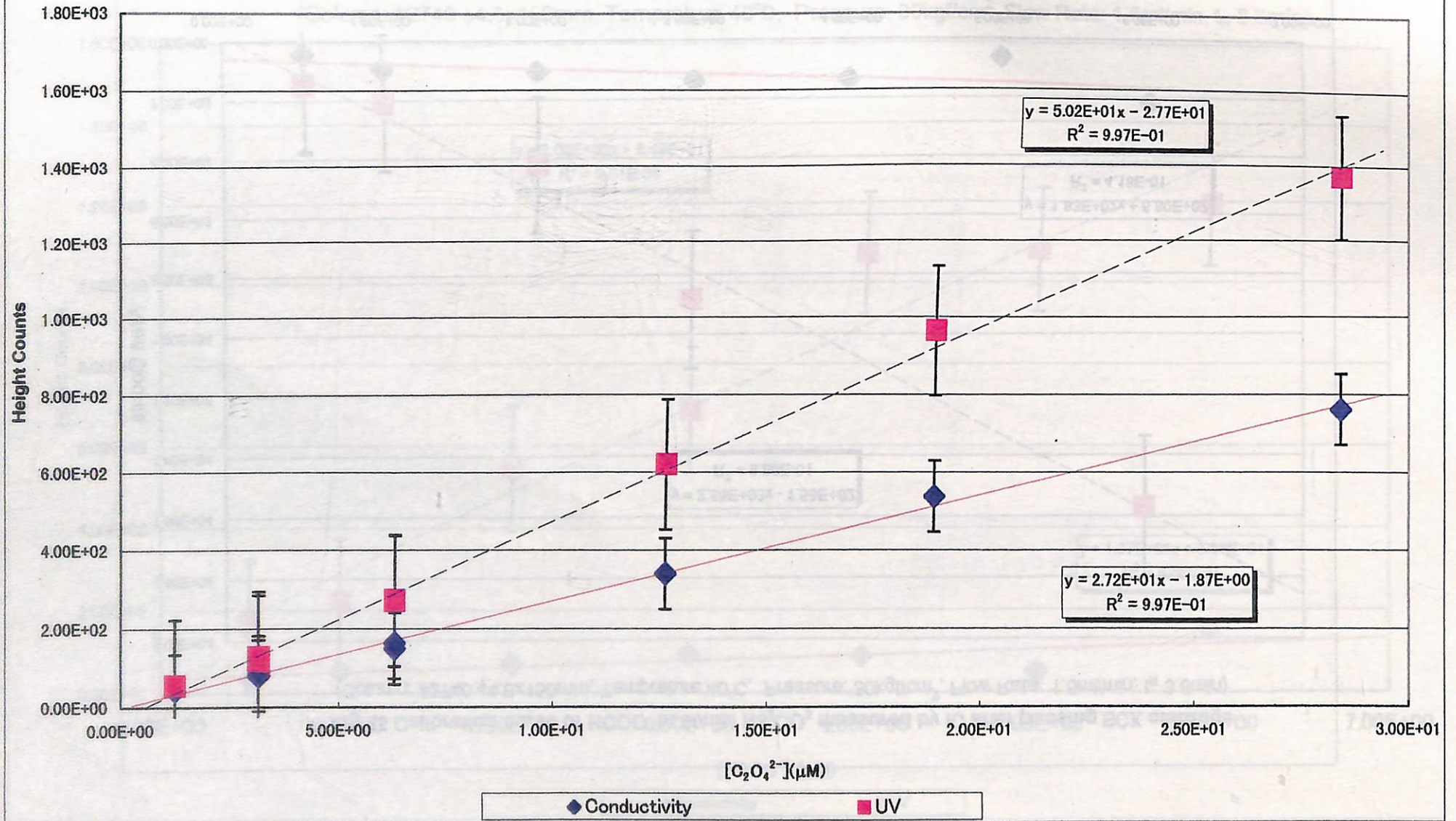


Fig.23 Calibration curve of  $C_2O_4^{2-}$  in 50mM  $NaHCO_3$  measured by IC after passing SCX cartridge  
 (Column: #2740  $\phi$ 4.6x150mm, Temperature 40°C, Pressure: 30kgf/cm<sup>2</sup>, Flow Rate: 1.5ml/min,  $t_R$  17min)



115

Fig.24 Calibration curve of  $C_2O_4^{2-}$  in 50mM  $NaHCO_3$  measured by IC after passing SCX cartridge  
 (Column: #2740  $\phi$ 4.6x150mm, Temperature 40°C, Pressure: 30kgf/cm<sup>2</sup>, Flow Rate: 1.5ml/min,  $t_R$  17min)



**Fig.25 Calibration curve of HCOO<sup>-</sup> in 50mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> measured by IC after passing SCX cartridge**  
(Column: #2740 φ4.6x150mm, Temperature 40°C, Pressure: 30kgf/cm<sup>2</sup>, Flow Rate: 1.5ml/min, t<sub>R</sub> 3.6min)

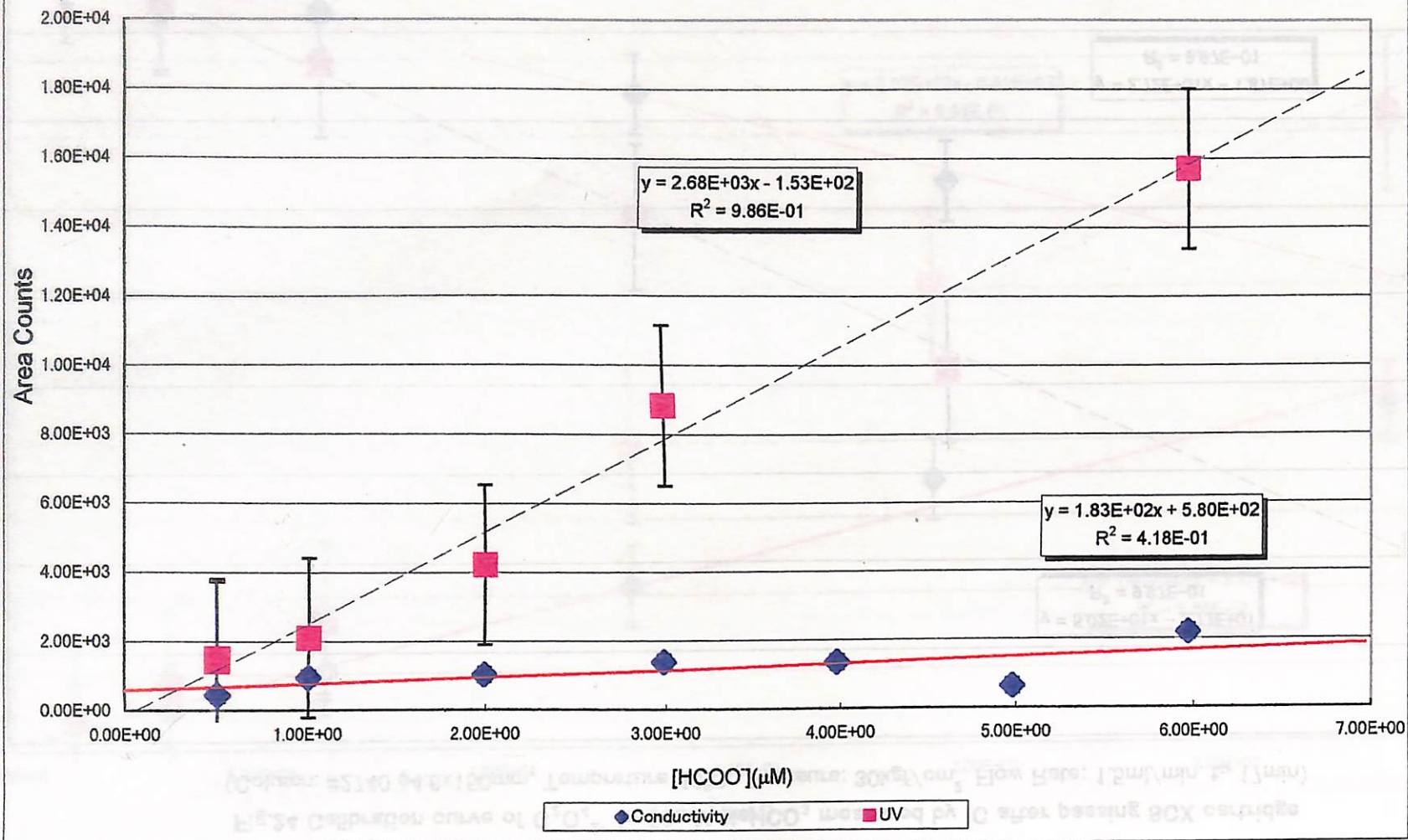
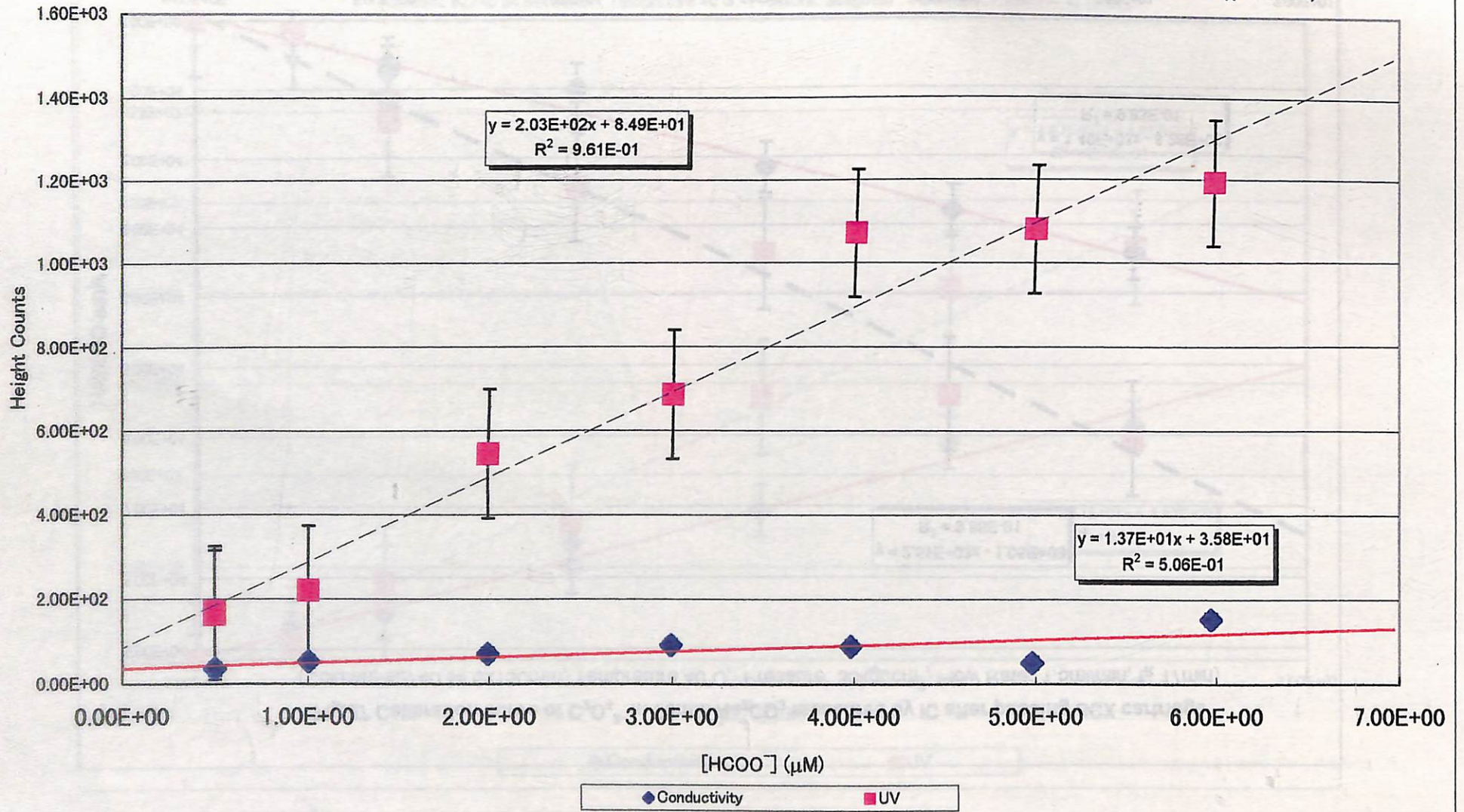
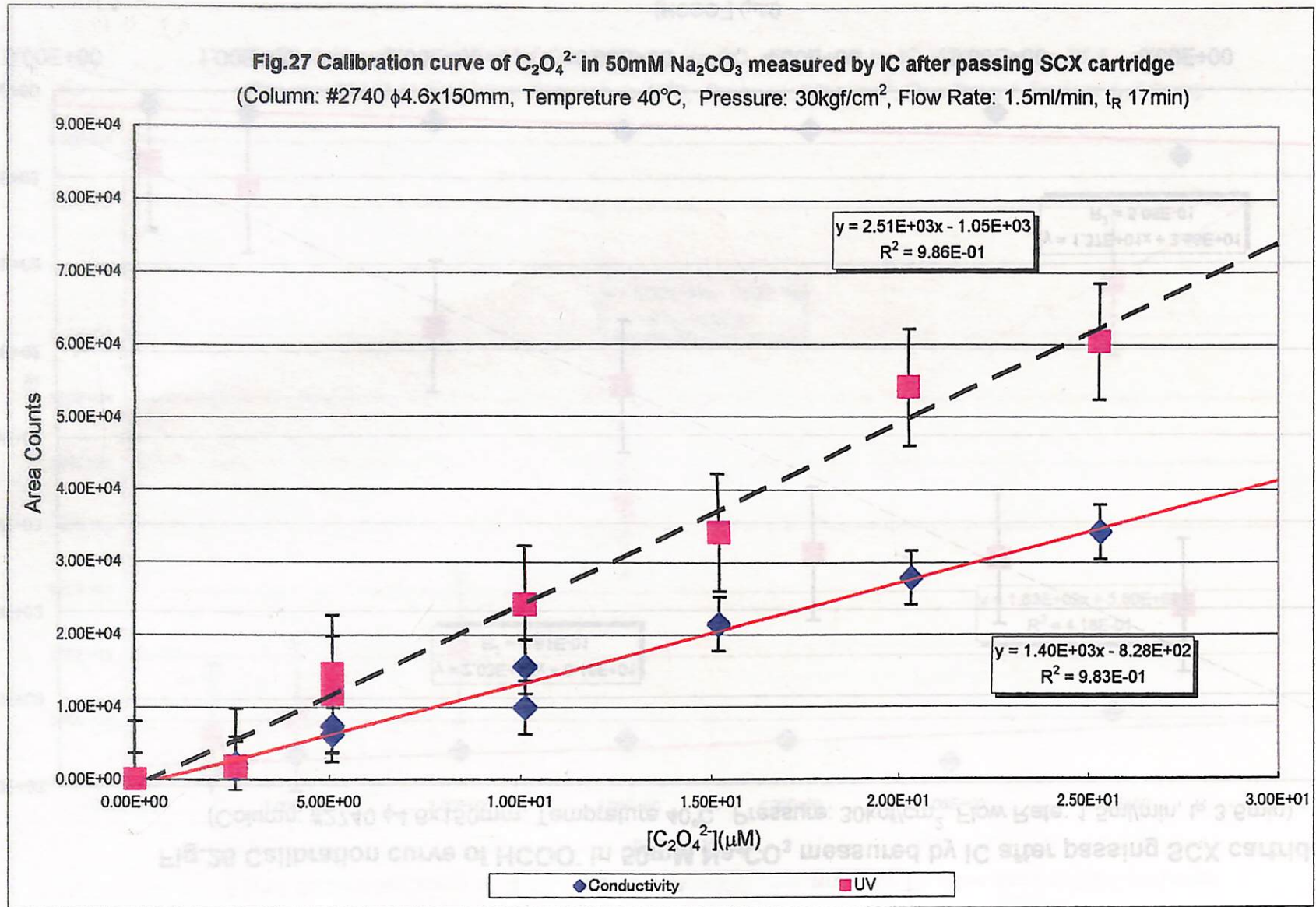


图 5 - 25

Fig.26 Calibration curve of  $\text{HCOO}^-$  in 50mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  measured by IC after passing SCX cartridge

(Column: #2740  $\phi$ 4.6x150mm, Temperature 40°C, Pressure: 30kgf/cm<sup>2</sup>, Flow Rate: 1.5ml/min,  $t_r$  3.6min)





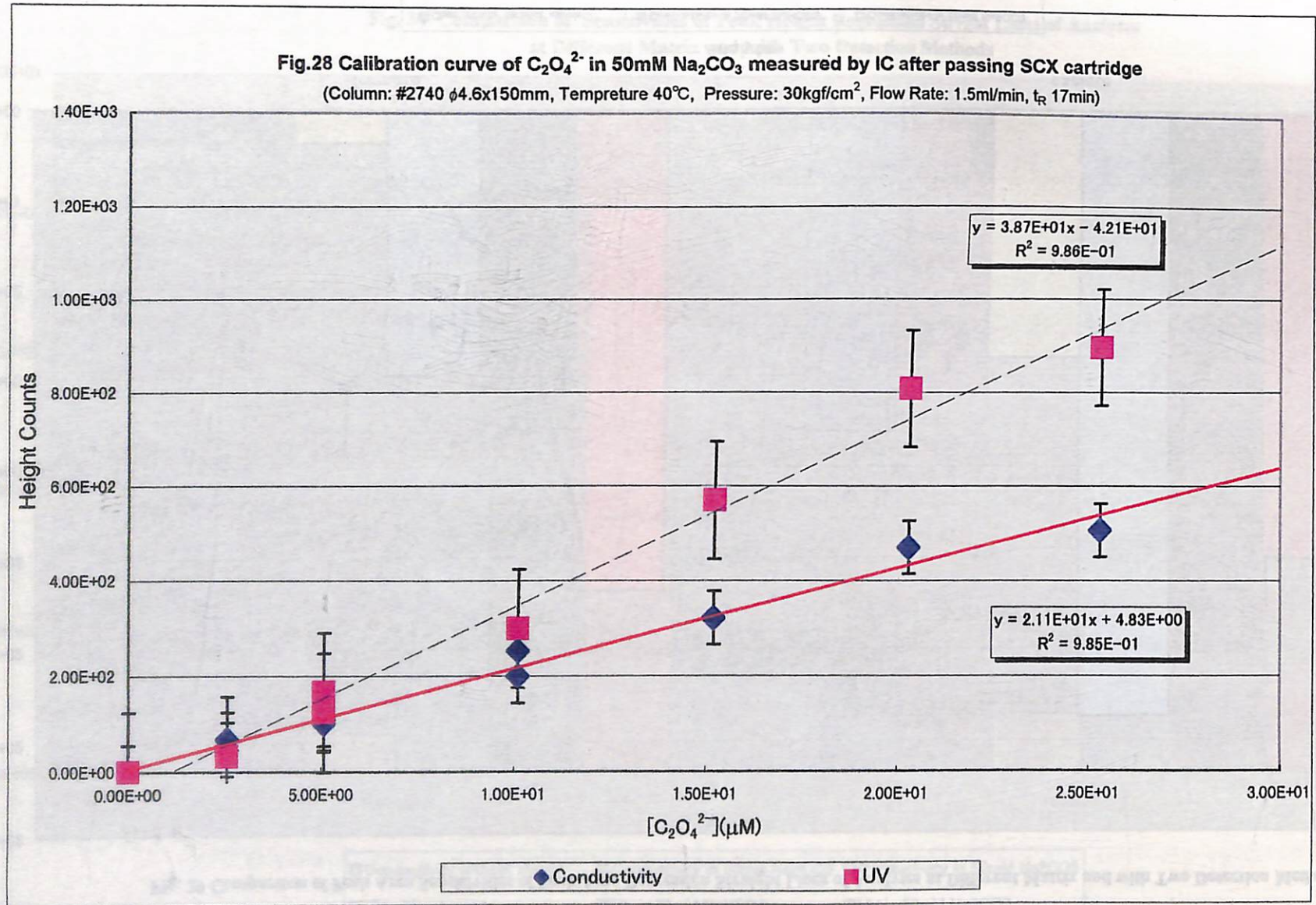




Fig. 29 Comparison of Peak Area Sensitivities of Peak Area Regression Straight Lines of Analytes at Different Matrix and with Two Detection Methods

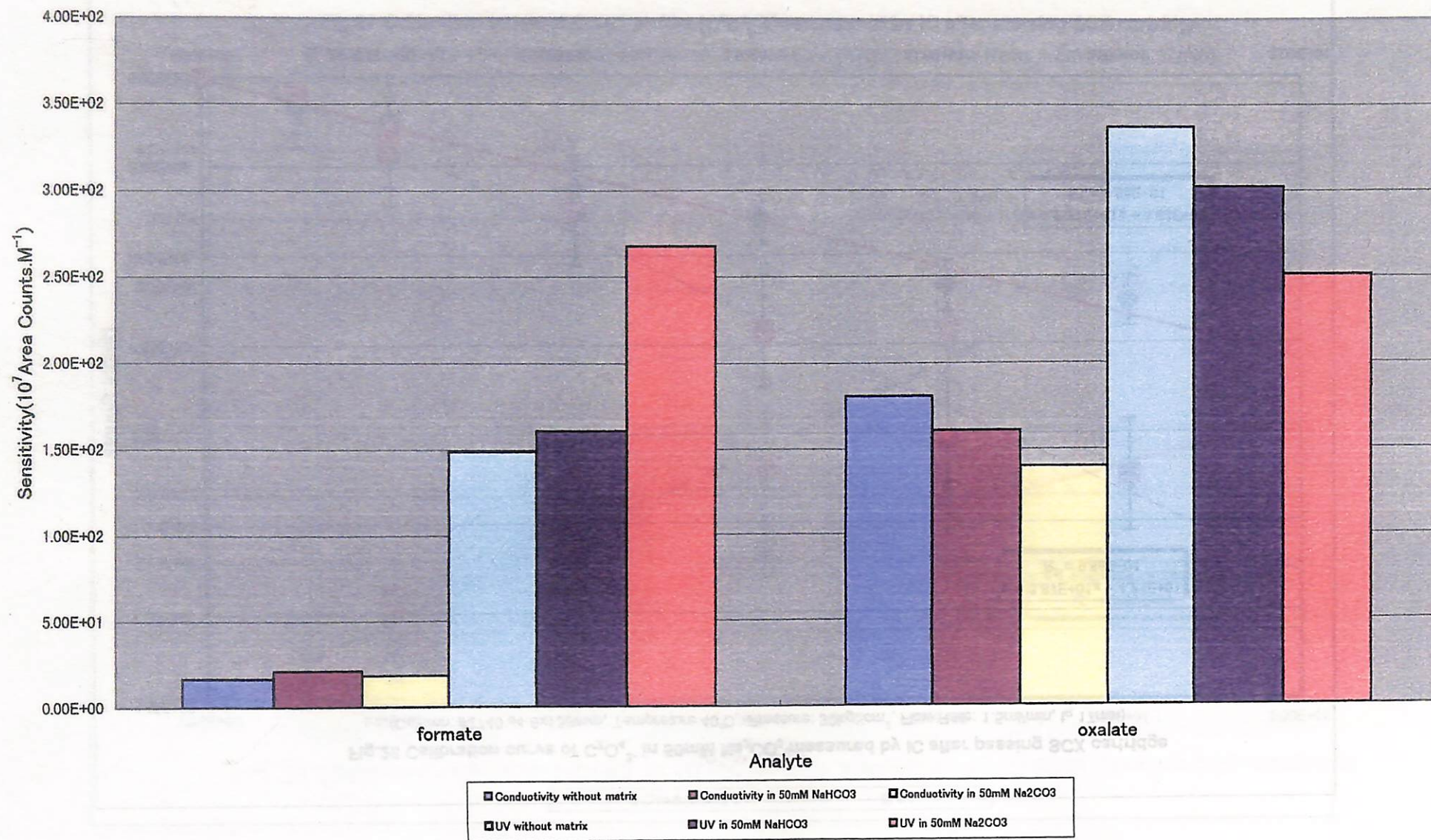


Fig. 30 Comparison of Sensitivities of Peak Height Regression Stright Lines of Analytes at Different Matrix and with Two Detection Methods

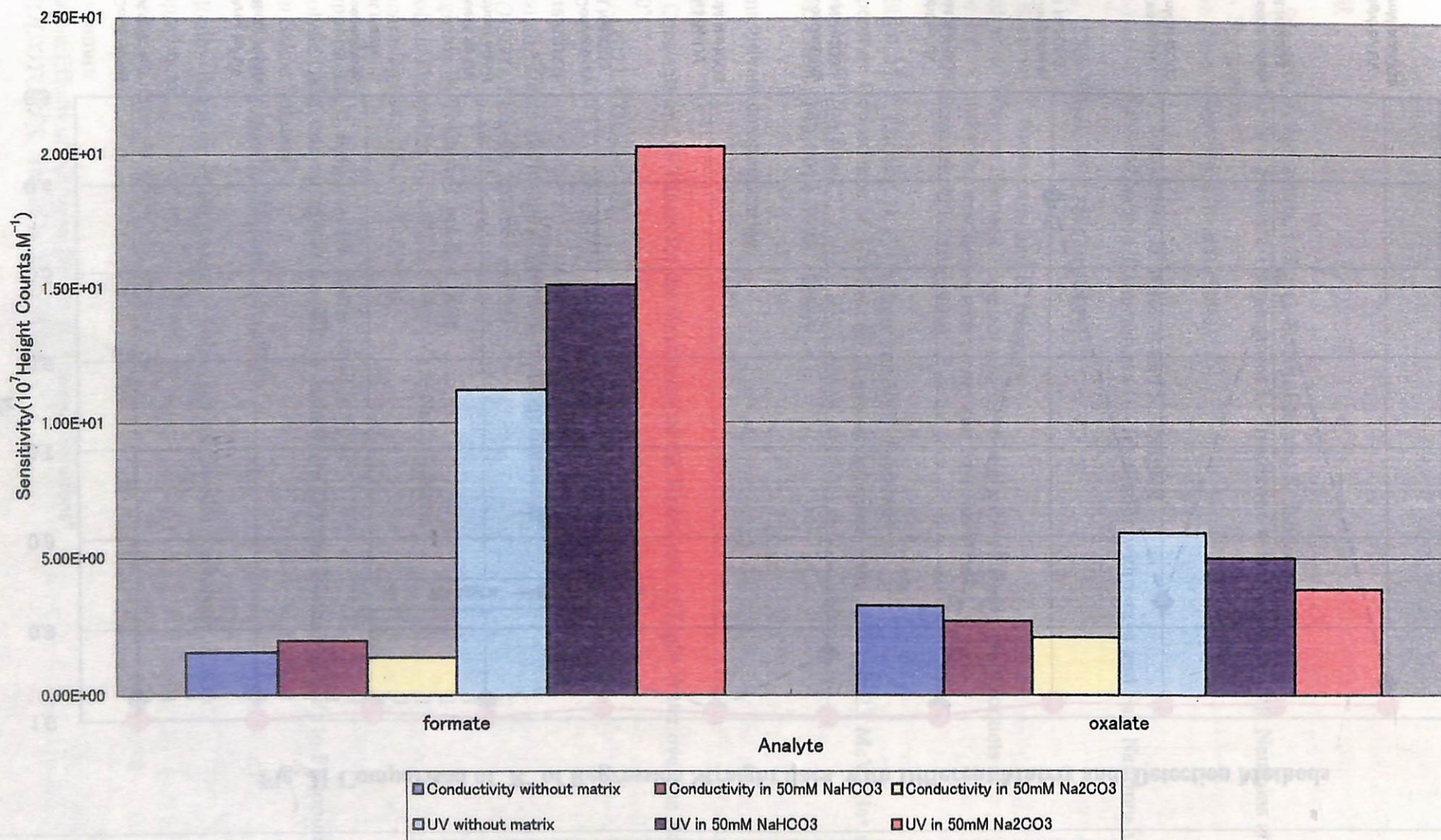
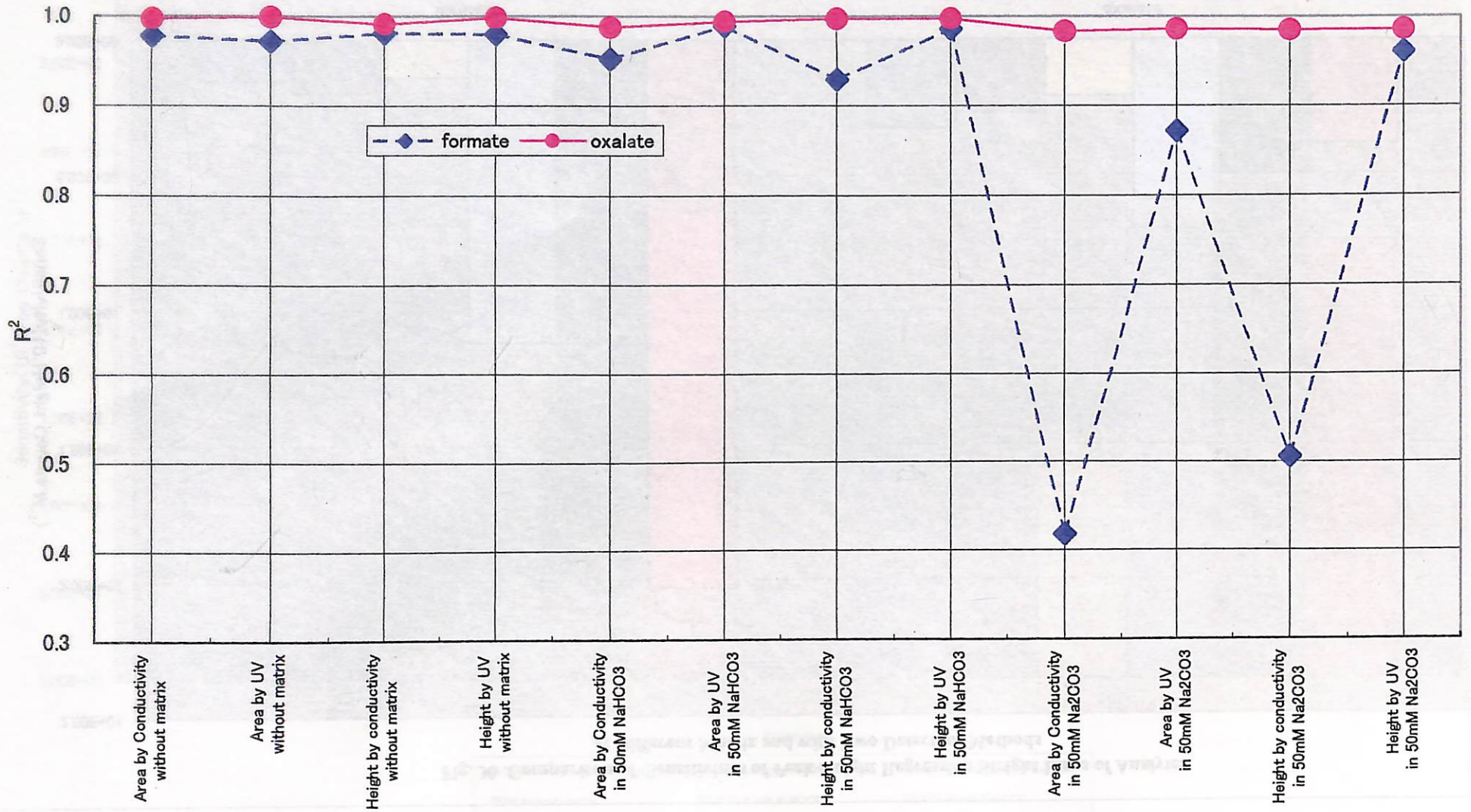


Fig. 31 Comparison of  $R^2$  of Regression Straight lines with Different Matrix and Detection Methods



## 参考文献

### 第二章文献

- [1] G. R. Sunaryo, Y. Katsumura, I. Shirai, D. Hiroishi and K. Ishigure  
"Radiolysis of Water at Elevated Temperatures I - Irradiation with  $\gamma$ -rays and Fast Neutrons at Room Temperature"  
*Radiat. Phys. Chem.* **44**, 273-280 (1994)
- [2] G. R. Sunaryo, Y. Katsumura, D. Hiroishi and K. Ishigure  
"Radiolysis of Water at Elevated Temperatures II - Irradiation with  $\gamma$ -rays and Fast Neutrons up to 250°C"  
*Radiat. Phys. Chem.* **45**, 131-139 (1995)
- [3] G. R. Sunaryo, Y. Katsumura, and K. Ishigure  
"Radiolysis of Water at Elevated Temperatures III -Simulation of Radiolytic Products at 25 and 250 °C under the Irradiation with  $\gamma$ -rays and Fast Neutrons"  
*Radiat. Phys. Chem.* **45**, 703-714 (1995)
- [4] A. J. Elliot, M. P. Chenier, D. C. Quellete and V. T. Koslowsky  
"Temperature Gependence of g Values for Aqueous Solutions Irradiated with 23 MeV  $^2\text{He}^+$  and 157 MeV  $^7\text{Li}^{3+}$  Ion Beam"  
*J. Phys. Chem.*, **100**, 9014-9020 (1996)
- [5] H. Sims, private communication
- [6] 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
- [7] Y. Katsumura  
"Radiation Effects of Nitrogen Oxides in Aqueous Solutions"  
*RADIOISOTOPES*, **46**, 261-262 (1997)
- [8] S. Magirius, W. T. Carnall and K. I. Kim  
"Radiolytic Oxidation of Am(III) to Am(V) in NaCl Solution"  
*Radiochimica Acta* **38**, 29-32 (1985)
- [9] K. Buppelmann, S. Magirius, Dh. Lierse and J. I. Kim  
"Radiolytic Oxidation of Americium (III) to Americium (V) and Plutonium (IV) to Plutonium (VI) in Saline Solution"  
*J. Less-Common Metals*, **122**, 329-336 (1986)
- [10] "The Redox-Behavior of Plutonium in Saline Solution under Radiolysis Effects"  
K. Buppelmann, J. I. Kim and Dh. Lierse  
*Radiochimica Acta*, **44/45**, 65-70 (1988)
- [11] Y. Katsumura  
"Radiation Effects of Nitrogen Oxides in Aqueous Solutions"  
*RADIOISOTOPES*, **46**, 261-262 (1997)

- [12] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George and K. R. Hargrave  
 "Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide"  
*Trans. Faraday Soc.*, **47**, 462-500 (1951)
- [13] Roy A. Whiteker and Norman Davidson  
 "Ion-Exchange and Spectrophotometric Investigation of Iron(III) Sulfate Complex Ions"  
*J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3081-3085 (1953)
- [14] P. George  
 "The Oxidation of Ferrous Perchlorate by Molecular Oxygen"  
 (1954)
- [15] R. M. Milburn and W. C. Vosburgh  
 "A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron(III) Ion. II. Polynuclear Species"  
*J. Am. Chem.*, **77**, 1352-1355 (1955)
- [16] R. C. Turner and Kathleen E. Miles  
 "The Ultraviolet Absorption Spectra of the Ferric Ion and Its First Hydrolysis Product in Aqueous Solutions"  
*Can. J. Chem.*, **35**, 1002-1009 (1957)
- [17] R. E. Connick and C. P. Coppel  
 "Kinetics of the Formation of the Ferric Chloride Complex"  
*J. Chem. Phys.*, **81**, 6389-6494 (1959)
- [18] R. Broszkiewicz, S. Minc  
 "Radiation-Induced Oxidation and Reduction Reactions of Iron in Aqueous Solutions. II. Direct Observations of Redox Processes in Irradiated Fe-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Iso-BuOH-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> System"  
*Nukleonika*, **7**, 581-584 (1962)
- [19] R.W.Ahrens,  
 "Gamma-Irradiation of Aqueous Solutions of Fe(II)-Hydrazine"  
*J. Phys. Chem.*, **66**, 2108-11 (1962)
- [20] R. Broszkiewicz, and S. Minc,  
 "The Radiation Induced Oxidation and Reduction Reactions of Iron in Aqueous Solutions. III. The Reduction of Fe(III) Ions in Perchloric and Sulphuric Acids. The Effects of Isobutyl Alcohol"  
*Nukleonika*, **8**, 157-63 (1963)
- [21] R. Broszkiewicz  
 "The Radiation Induced Oxidation and Reduction Reactions of Iron in Aqueous Solutions. VI. The Direct Observation of Redox Processes in the Irradiated Fe-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Alcohols-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> System. The Effects of the Structure of Alcohol"  
*Nukleonika*, **8**, 627-34 (1963)
- [22] L. Stolarczyk  
 "On Radical Initiated Chain Oxidation of Iron(II) in Air Saturated Acid Solutions Containing

- Alcohols. II. Refined Analysis of G ( $\text{Fe}^{3+}$ ) in the Presence of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  after the Pulse Electron Irradiation"  
*Nukleonika*, **8**, 313-7 (1963)
- [23] L. Stolarczyk  
 "On Radical Initiated Chain Oxidation of Iron(II) in Air Saturated Acid Solutions Containing Alcohols. III. Chain Processes in Gamma Irradiated Solutions Containing  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ "  
*Nukleonika*, **8**, 391-4 (1963)
- [24] R. Broszkiewicz  
 "The Radiation Induced Oxidation and Reduction Reactions of Iron in Aqueous Solutions. V. The Direct Observations of Redox Processes in the Irradiated  $\text{Fe-H}_2\text{SO}_4$ -Isobutyl Alcohol-  $\text{H}_2\text{O-O}_2$  System. The Effect of the Concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ "  
*Nukleonika*, **8**, 617-25 (1963)
- [25] R. Broszkiewicz, S. Minc  
 "The Radiation Induced Oxidation and Reactions of Iron in Aqueous Solutions IV. The Reduction of  $\text{Fe(III)}$  Ions in Perchloric and Sulphuric Acids Solutions. The Effects of Molecular Hydrogen"  
*Nukleonika*, **8**, 171-174 (1963)
- [26] R. Broszkiewicz  
 "The Radiation Induced Oxidation and Reduction Reactions of Iron in Aqueous Solutions. VII. The Direct Observation of Redox Processes in the Irradiated  $\text{Fe-H}_2\text{SO}_4$ -Carboxylic Acids- $\text{H}_2\text{O-O}_2$  System. The Effects of the Structure of Acids"  
*Nukleonika*, **9**, 641-8 (1963)
- [27] J. H. Baxendale E. M. Fielden, C. Capellos, J. M. Francis, J. V. Davies, M. Ebert, C. W. Gilbert, J. P. Keene, E. J. Land and A. J. Swallow  
 "Pulse Radiolysis"  
*Nature*, **201**, 468-470 (1964)
- [28] S.Minc, Z.P.Zagorski and R.Broszkiewicz,  
 "Continuous Methods of Tracing Chemical Changes in Fluids under Gamma-Irradiation"  
*Nukleonika*, **9**, 611-23 (1964)
- [29] J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene  
 "The Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions of Some Inorganic Compounds"  
*Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, **286** 320-336 (1965)
- [30] Z. Luz and R. S. Shulman  
 "Proton Magnetic Resonance Shifts in Aqueous Solutions of Paramagnetic Metal Ions"  
*J. Chem. Phys.*, **43**, 3750- 3756 (1965)
- [31] 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)
- [32] D. M. Brown and F. S. Dainton

- "Matrix Isolation of Unstable Lower Valency States of Metal"  
*Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1139-1150 (1966)
- [33] J. L. Weeks and J. Rabani  
G. G. Jayson and D. A. Stirling  
"Unstable Complexes of Iron Seen in the Pulse Radiolysis of Aqueous Ferrous Perchlorate"  
*Chem. Comm.*, 931-932 (1967)
- [34] Henry N. Po and Norman Sutin  
"The Stability Constant of the Monochloro Complex of Iron(II)"  
*Inorganic Chemistry*, 621-624 (1967)
- [35] G. V. Buxton, F. S. Dainton and J. Kalecinski  
"The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Sodium Nitroprusside"  
*Int. J. Radiat. Chem.*, **1**, 87-98 (1969)
- [36] G. G. Jayson, J. P. Keene, D. A. Stirling and A. J. Swallow  
"Pulse Radiolysis Study of Some Unstable Complexes of Iron"  
*Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2453-2464 (1969)
- [37] K. Sehested, F. Bjergbakke, O. L. Rasmussen and H. Fricke  
"Reaction of  $H_2O_3$  in the Pulse-Irradiated Fe(II)- $O_2$  System"  
*J. Chem. Phys.*, **51**, 3159-3166 (1969)
- [38] R. K. Broskiewicz  
"Radiation Induced Oxidation and Reduction of Iron in Aqueous Solutions. Part X- Radiation Induced Reactions in the Aqueous Ferrous-Nitrate System"  
*Nukleonika*, 14(11), 1131-1140 (1969)
- [39] P. Hemmes, L. D. Rich, D. L. Cole. and E. M. Eyring  
"Kinetics of Hydrolysis of Ferric Ion in Dilute Aqueous Solution"  
*J. Phys. Chem.*, **75**, No.7, 929-932 (1971)
- [40] Gideon Czapski and D. Meisel  
"The Role of the Reaction of  $e_{aq}^-$  with  $Fe^{III}$  in the Radiation Chemistry of Acid Aqueous Solutions"  
*Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **3**, 11-16 (1971)
- [41] G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow  
"Oxidation of Ferrous Ions by Hydroxyl Radicals",  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **68**, 2053-2058 (1972)
- [42] K. H. Schmidt  
"Electrical Conductivity Techniques for Studying the Kinetics of Radiation-Induced Chemical Reactions in Aqueous Solutions"  
*Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **4**, 439-468 (1972)
- [43] R. N. Sylva  
"The Hydrolysis of Iron(III)"  
*Rev. Pure Appl. Chem.*, **22**, 115 (1972)

- [44] G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow  
"Oxidation of Ferrous Ions by Perhydroxyl Radicals"  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **69**, 236-242 (1973)
- [45] G. G. Jason, B. J. Parsons  
"Appearance of Sulphatoferric Complexes in the Oxidation of Ferrous Sulphate Solutions"  
*J. Chem. Soc. Faraday I*, **69**, 1079-1089 (1973)
- [46] G. G. Jason and B. J. Parsons and A. J. Swallow  
"The Mechanism of the Fricke Dosimeter"  
*Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 363-370 (1975)
- [47] Z. Stuglik, Z. P. Zagórski  
"Radiolytic Oxidation of Iron(II) in a Neutral Aqueous Solution"  
*Radichem. Radioanal. Lett.*, **22**, 257-262 (1975)
- [48] W. D. Bowman and J. N. Demas  
"Ferrioxalate Actinometry. A Warning of Its Correct Use"  
*J. Phys. Chem.*, **80**, 2434-2435 (1976)
- [49] N. E. Bibler  
"Radiolytic Instability of Ferrous Sulfamate in Nuclear Process Solutions"  
*Nucl. Technol.*, **34**, 412-5 (1977)
- [50] Buxton and Sellers  
*Coord. Chem. Rev.* **22**, 208-211 (1977)
- [51] Brian B. Hasinoff  
"Fastreaction Kinetics of the Binding of Bromide to Iron(III) Studied on a High Pressure Laser Temperature Jump apparatus"  
*Can. J. Chem.*, **57**, 77-82 (1979)
- [52] R. H. Schuler, L. K. Patterson and E. Janate  
"Yield for the Scavenging of OH Radicas in the Radiolysis of N<sub>2</sub>O-Saturated Aqueous Solutions"  
*J. Phys. Chem.*, **84**, 2088-2089 (1980)
- [53] M. T. Nenadovic, O. I. Micic and A. A. Muk  
"Pulse Radiolysis Studies of Iron(I) in Aqueous Solutions"  
*J. C. S. Dalton*, 586-589 (1980)
- [54] R. H. Schuler, A. L. Hartzell and B. Behar  
"Track Effects in Radiation Chemistry. Concentration Dependence for the Scavenging of OH by Ferrocyanide in N<sub>2</sub>O-Saturated Aqueous Solutions"  
*J. Phys. Chem.*, **85**, 192-199 (1981)
- [55] J. N. Demas, W. D. Bowman, E. F. Zelewski and R. A. Velapoldi  
"Determination of the Quantim Yield of the Ferrioxalate Actinometer with Electrically Calibrated Radiometers"  
*J. Phys. Chem.*, **85**, 2766-2771 (1981)
- [56] Z. Stuglik and Z. P. Zagórski



- "Pulse Radiolysis of Neutral Iron (II) Solutions: Oxidation of Ferrous Ions by OH Radicals"  
*Radiat. Phys. Chem.*, **17**, 229-233 (1981)
- [57] G. V. Buxton & T. Rhodes  
"Radiation-induced dissolution of colloidal haematite"  
*Nature*, **295**, 583-585 (1982)
- [58] G. V. Buxton, T. Rhodes and R. M. Sellers  
"Radiation Chemistry of Colloidal Haematite and Magnetite in Water"  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, **79**(12), 2961-2974 (1983)
- [59] R. W. Maththeews  
"The Radiation Chemistry of Aqueous Ferrous Solutions at Neutral pH"  
*Aust. J. Chem.*, **36**, 1305-1317 (1983)
- [60] A. V. Gogolev et al.,  
"Study of Reactivity of  $\text{Cl}_2^-$  Toward Aqua and Chloro Complexes of Co(II), Fe(II), and Mn(II) in Aqueous Solutions by Pulse Radiolysis Method"  
*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **33**(6), 1307-1309 (1984)
- [61] W. H. Koppenol and J.F. Liebman,  
"The Oxidizing Nature of the Hydroxyl Radical. A Comparison with the Ferryl Ion ( $\text{FeO}_2^+$ )"  
*J. Phys. Chem.*, **88**, 99-101 (1984)
- [62] J. D. Rush and B. H. J. Bielski  
"Pulse Radiolytic Studies of the Reactions of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  with Fe(II)/Fe(III) Ions. The Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  with Ferric Ions and its Implication on the Occurrence of the Haber-Weiss Reaction"  
*J. Phys. Chem.*, **89**, 5062-6 (1985)
- [63] B. H. J. Bielski  
"Fast Kinetic Studies of Dioxygen-Derived Species and their Metal Complexes"  
*Philos. Trans. R. Soc. London*, **B 311**(1152): 473-82 (1985)
- [64] J. D. Rush and B. H. J. Bielski  
"Pulse Radiolysis Studies of Alkaline Fe(III) and Fe(VI) Solutions. Observation of Transient Ion Complexes with Intermediate Oxidation States"  
*J. Am. Chem. Soc.*, **108**(3), 523-525 (1986)
- [65] R. A. Kuharski, J. S. Bader, D. Chandler, M. Sprik, M. L. Klein and R. W. Impey  
"Molecular Model for Aqueous Ferrous-Ferric Electron Transfer"  
*J. Chem. Phys.*, **89**, 3248-57 (1988)
- [66] H. J. Arnikaar, A. H. Kapadi, A.S. Gohad and S. B. Bhosale,  
"Catalytic Activity of Gamma-Irradiated Transition Metal Ions in the Decomposition of Hydrogen Peroxide"  
*J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **85**, 707-9 (1988)
- [67] W. Schneider  
"Iron Hydrolysis and the Biochemistry of Iron- the Interplay of Hydroxide and Biogenic Ligands"

- [68] J. D. Rush and B. H. J. Bielski,  
"Kinetics of Ferrate(V) Decay in Aqueous Solution. A Pulse-Radiolysis Study"  
*Inorg. Chem.*, **28**, 3947-51 (1989)
- [69] P. Behra and L. Sigg  
"Evidence for Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water Droplets"  
*Nature (London)*, **344**, 419-21 (1990)
- [70] B. C. Faust and J. Hoigne,  
"Photolysis of Fe(III)-Hydroxy Complexes as Sources of OH Radicals in Clouds, Fog and Rain"  
*Atmos. Environ.*, **24A**, 79-89 (1990)
- [71] B. H. J. Bielski  
"Generation of Iron(IV) and Iron(V) Complexes in Aqueous Solutions"  
*Methods Enzymol.*, **186**(Oxygen Radicals Biol. Syst., Pt. B): 108-13 (1990)
- [72] O. A. Ileperuma, W. C. B. Kiridena and W. D. D. P. Dissanayake  
"Photoreduction of Nitrogen and Water on Monmorillonite Clays Loaded with Hydrous Ferric Oxide"  
*J. Photochem. Photobil.*, **A59**(2), 191-197(1991)
- [73] J. E. Cyr and B. H. J. Bielski,  
"The Reduction of Ferrate(VI) to Ferrate(V) by Ascorbate"  
*Free Radical Biol. Med.*, **11**, 157-60 (1991)
- [74] I. Yamazaki and L. H. Piette  
"EPR Spin-Trapping Study on the Oxidizing Species Formed in the Reaction of the Ferrous Ion with Hydrogen Peroxide"  
*J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7588-93 (1991)
- [75] V.K.Sharma and B. H. J. Bielski,  
"Reactivity of Ferrate(VI) and Ferrate(V) with Amino Acids"  
*Inorg. Chem.*, **30**, 4306-10 (1991)
- [76] J. Weinstein-Lloyd and S. E. Schwartz  
"Low-Intensity Radiolysis Study of Free-Radical Reactions in Cloudwater: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production and Destruction"  
*Environ. Sci. Technol.*, **25**, 791-800 (1991)
- [77] R. G. Zepp, B. C. Faust and J. Hoigne  
"Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The photo-Fenton Reaction"  
*Environ. Sci. Technol.*, **26**, 313-9 (1992)
- [78] T. Logager, J. Holcman, K. Sehested and T. Pedersen  
"Oxidation of Ferrous Ions by Ozone in Acidic Solutions"  
*Inorg. Chem.*, **31**, 3523-9 (1992)
- [79] A. J. Elliot and M. P. Chenier

- "Radiolysis of 4.5 mol dm<sup>-3</sup> LiOH with 6Li(n, α) <sup>3</sup>H Ion Recoil"  
*J. Nucl. Mater.*, **187**, 230-8 (1992)
- [80] J. D. Rush and B. H. J. Bielski  
"Decay of Ferrate in Neutral and Acidic Solutions. A Premix Pulse Radiolysis Study"  
*Inorg. Chem.*, **33**, 5499-5502 (1994)
- [81] B. L. Gupta  
"Kinetics of Radiolytic Oxidation of Ferrous Ions in Some Aqueous Aerated Systems"  
*Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 611-5 (1994)
- [82] J. Hoigne, Y. Zuo and L. Nowell,  
"Photochemical Reactions in Atmospheric Waters: Role of Dissolved Iron Species"  
*Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp and D.G. Crosby  
(eds.), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1994, p. 75-84
- [83] B. C. Faust  
"A Review of the Photochemical Redox Reactions of Iron(III) Species in Atmospheric, Oceanic, and Surface Waters: Influences on Geochemical Cycles and Oxidant Formation"  
*Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp and D.G. Crosby  
(eds.), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1994, p. 3-37
- [84] B. H. J. Bielski, V. K. Sharma and G. Czapski,  
"Reactivity of Ferrate(V) with Carboxylic Acids: A Pre-Mix Pulse Radiolysis Study"  
*Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 479-84 (1994)
- [85] D. A. Wink, C. B. Wink, R. W. Nims and P. C. Ford,  
"Oxidizing Intermediates Generated in the Fenton Reagent: Kinetic Arguments against the Intermediacy of the Hydroxyl Radical"  
*Environ. Health Perspect.*, **102**, 11-5 (1994)
- [86] Heinz-Jürgen Benkelberg and Peter Warneck  
"Photodecomposition of Iron(III) Hydroxo and Sulfate Complexes in Aqueous Solution: Wavelength Dependence of OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> Quantum Yields"  
*J. Phys. Chem.*, **99**, 5214-5221 (1995)

### 第三章参考文献

- [1] S. Chen, V. W. Cope and M. Z. Hoffman  
"Behavior of CO<sub>3</sub><sup>-</sup> Radicals Generated in the Flash Photolysis of Carbonatoamine Complex of Cobalt(III) in Aqueous Solution"  
*J. Phys. Chem.*, **77**, 1111-1116 (1973)
- [2] T. E. Eriksen and J. Lind and G. Merényi  
"On the Acid-Base Equilibrium of the Carbonate Radical"  
*Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 197-199 (1985)
- [3] Z. Zuo, Y. Katsumura, K. Ueda and K. Ishigure  
"Laser Photolysis Study of the Reactions of Sulfate Radical and Nitrate Radical with Chlorate Ion"

- in Aqueous Solutions: Formation and Redox Potential of  $\text{ClO}_3$  Radical"  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 533-536 (1997)
- [4] Z. Zuo, Y. Katsumura, K. Ueda and K. Ishigure  
 "A Study on Reactions between Some Inorganic Radicals and Oxychlorides by Pulse Radiolysis and Laser Photolysis"  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 1885-1892 (1997)
- [5] S. J. Waygood and W. J. McElroy  
 "Kinetics of the Reactions of the  $\text{SO}_4^-$  Radical with  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ "  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2557 (1990)
- [6] J. L. Redpath and R. L. Willson  
 Chain Reactions and Radiosensitization: Model Enzyme Studies"  
*Int. J. Radiat. Biol.*, **27**, 389-398 (1975)
- [7] J. L. Weeks and J. Rabani  
 "The Pulse Radiolysis of deaerated Aqueous Carbonate Solutions. I Transient Optical Spectrum and Mechanism II pK for OH Radical"  
*J. Phys. Chem.*, **70**, 2100-2106 (1966)
- [8] E. J. Hart,  
 " $\gamma$ -Ray Induced Oxidation of Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of pH"  
*J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4198-4201 (1954)
- [9] I. G. Draganic, M. T. Nenadovic, Z. D. Draganic,  
 "Radiolysis of  $\text{HCOOH} + \text{O}_2$  at pH 1.3 - 13 and the Yields of Primary Products in  $\gamma$  Radiolysis of Water"  
*J. Phys. Chem.*, **73**, 2564 (1969)
- [10] W. G. Burns and H. E. Sims,  
 "Effect of Radiation Type in Water Radiolysis"  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2803-2813 (1981)
- [11] J. A. LaVerne,  
 "Detection of Gaseous Products in the Radiolysis of Aqueous Solutions"  
*J. Phys. Chem.*, **92**, 2808 (1988)
- [12] R. H. Schuler, A. L. Hartzell and B. Behar,  
 "Track Effects in radiation Chemistry. Concentration Dependence"  
*J. Phys. Chem.*, **85**, 192-199 (1981)
- [13] N. Chitose, Y. Katsumura, Z. Zuo, M. Domae, K. Ishigure and T. Murakami,  
 "Radiolysis of Aqueous Solutions with Pulse Helium Ion Beams. Concentration Dependence of  $(\text{SCN})_2^-$  Formation by Scavenging  $\cdot\text{OH}$ "  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 3939-3944 (1997)
- [14] S. M. Pimblott and J. A. LaVerne,  
 "Atochastic Simulation of the Electron radiolysis of Water and Aqueous Solutions"  
*J. Phys. Chem.*, **101**, 5828- (1997)

- [15] C. D. Jonah and J. R. Miller,  
"Yield and Decay of the OH Radical from 200 ps to 3 ns"  
*J. Phys. Chem.*, **81**, 1974-1876 (1977)
- [16] R. E. Huie, L. C. T. Shoute, and P. Neta,  
"Temperature dependence of the Rate Constants for the Reactions of the Carbonate Radical with Organic and Inorganic Reductants"  
*Int. J. Chem. Kinetics*, **23**, 541 (1991)
- [17] W. M. Latimer,  
"The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution", 2nd ed.,  
Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1952.
- [18] P. Wardman,  
"Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution"  
*J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **18**, 1637-1755 (1989)
- [19] D. R. Lide,  
"Handbook of Chemistry and Physics",  
CRC press, Boca Raton, New York, 78th, 1997-1998.
- [20] G. V. Buxton and R. M. Sellers,  
"Acid Dissociation Constant of the Carboxyl Radical. Pulse radiolysis Studies of Aqueous Solutions of Formate"  
*J. Chem. Soc. Faraday trans. 1*, **69**, 555-559 (1973)
- [21] R. E. Huie and P. Neta,  
"Chemical Behavior of  $\text{SO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^-$  Radicals in Aqueous Solutions"  
*J. Phys. Chem.*, **88**, 5665-5669 (1984)
- [22] B. H. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, and A. B. Ross,  
"Reactivity of  $\text{HO}_2^-$  /  $\text{O}_2^-$  Radicals in Aqueous Solution"  
*J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 1041-1100 (1985)
- [23] D. Behar, G. Czapski and I. Duchovny  
"Carbonate Radical in Flash Photolysis and Pulse Radiolysis of Aqueous Carbonate Solutions"  
*J. Phys. Chem.*, **74**, 2206-2210 (1970)

## 第五章参考文献

- [1] Z. D. Draganic, Negron-Mendoza, K. Sehested, S. I. Vojosevic  
"Radiolysis of Aqueous Solutions of Ammonium Bicarbonate over a Large Dose Range"  
*Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 317-321 (1993)
- [2] D. R. Lide ed.  
"CRC Handbook of Chemistry and Physics"  
78th edition, CRC Press, New York, 1997-1998, p.8-43
- [3] D. T. Gjerde and J. S. Fritz  
"Sodium and Potassium Benzoate and Benzoic Acid as Eluents for Ion Chromatography"

*Anal. Chem.*, **53**, 2324-2327 (1981)

- [4] J. Weiss  
"Ion Chromatography"  
2nd edition, VCH Press, Weinheim, German, 1995, p. 295