

# 海水成分を含む水の 放射線分解に関する検討

日本原子力研究開発機構

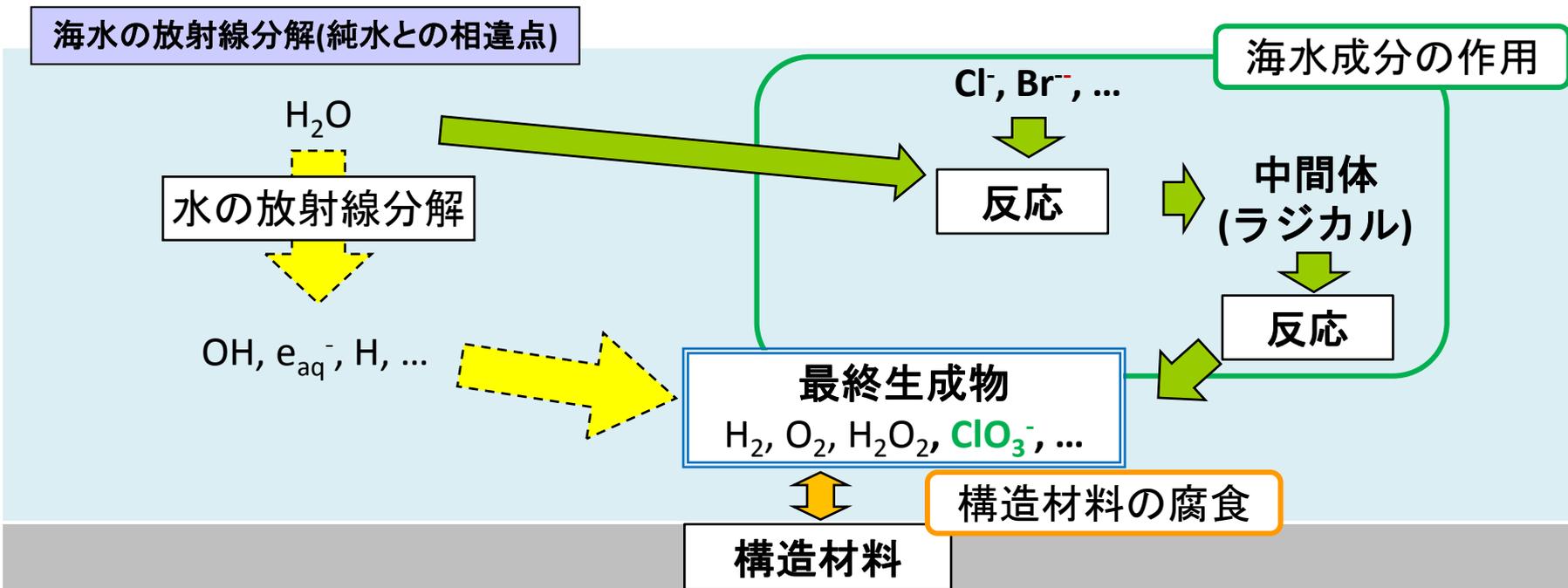
端 邦樹

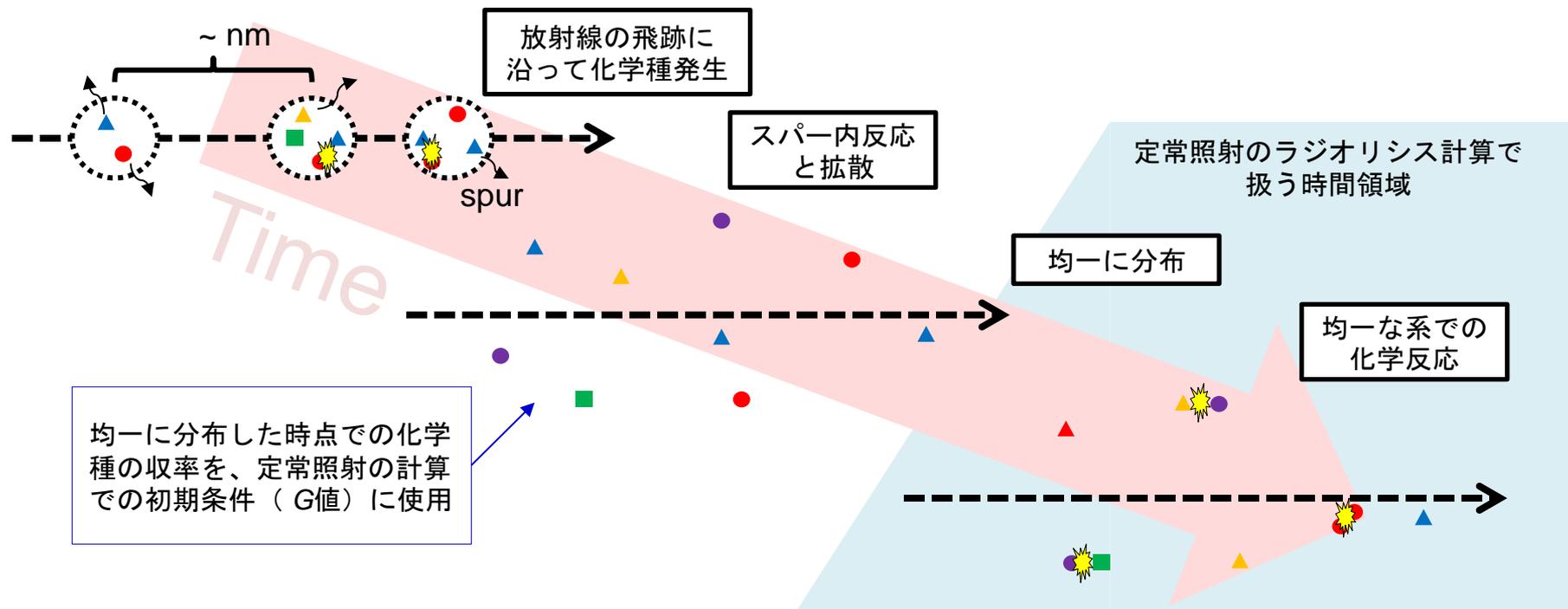
## 目的

- 材料の腐食に対するラジオリシスの影響を適切に評価するため、海水成分を含む水の放射線分解挙動を予測するデータセットを整備する
- 福島原子力発電所事故に対する材料の健全性評価試験の一環として、海水成分を含む水または人工海水を主な研究対象とする

## 発表内容

- 海水成分のうちラジオリシスに影響を与える化学種について、既報のラジオリシス挙動のデータを整理し、ガンマ線照射環境を模擬したラジオリシス計算を実施
- ガンマ線照射施設での海水の放射線分解実験を行い、計算結果を検証





## ラジオリシス計算で必要となるパラメータ

$$\frac{dc_i}{dt} = \underline{g_i} D - \sum \underline{k_{ij}} c_i c_j + \sum \underline{k_{kl}} c_k c_l$$

{

- $C_x$ : 化学種xの濃度
- $g_x$ : 化学種xのプライマリG値
- $G$ 値
- $k_{xy}$ : 化学種xとyの反応の速度定数

生成物濃度の時間変化 = 放射線のエネルギーによって生成する量 (濃度)  
 + 二次反応によって減衰・生成する量 (濃度)

重要なパラメータ : **均一分布後のG値と各化学反応の速度定数**

化学種	海水 / mol dm <sup>-3</sup>	AQ1
Na <sup>+</sup>	0.459	0.531
K <sup>+</sup>	9.7 × 10 <sup>-3</sup>	-
Mg <sup>2+</sup>	5.2 × 10 <sup>-2</sup>	-
Ca <sup>2+</sup>	1 × 10 <sup>-2</sup>	-
Sr <sup>2+</sup>	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	-
Cl <sup>-</sup>	0.535	0.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.8 × 10 <sup>-2</sup>	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.3 × 10 <sup>-3</sup>	2.3 × 10 <sup>-3</sup>
BO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4.4 × 10 <sup>-4</sup>	-
Br <sup>-</sup>	8.14 × 10 <sup>-4</sup>	8.0 × 10 <sup>-4</sup>
F <sup>-</sup>	5.26 × 10 <sup>-5</sup>	-
O <sub>2</sub>	2 × 10 <sup>-4</sup>	2.0 × 10 <sup>-4</sup>
Organic	2 × 10 <sup>-2</sup>	-
pH	8 ± 0.5	8

カチオンは反応性が低いため除外  
 (サンプル全体の電荷をゼロに保つためNa<sup>+</sup>のみ考慮するが、反応には寄与しない)

【SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に期待される反応】  
 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + e<sub>aq</sub><sup>-</sup> → products : k < 1 × 10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (3.6 × 10<sup>-5</sup> s)  
 ※ O<sub>2</sub>の方が早い時間で水和電子と反応 (2.5 × 10<sup>-7</sup> s)

BO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 反応性の低さにより除外

F<sup>-</sup>: 低濃度かつ反応性の低さにより除外

## 計算条件

- 海水と同様のラジオリシス挙動を示すと期待した水溶液 (AQ1)

[H <sub>2</sub> O]	55 M	[Cl <sup>-</sup> ]	$5.0 \times 10^{-1}$ M	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	$2.3 \times 10^{-3}$ M
[Na <sup>+</sup> ]	$5.031 \times 10^{-1}$ M	[Br <sup>-</sup> ]	$8.0 \times 10^{-4}$ M	[O <sub>2</sub> ]	$2.0 \times 10^{-4}$ M

## - pH8

- 線量率 : 1Gy/s (ガンマ線定常照射)
- 入力G値 (プライマリ収量) (右表)

純水 : Ref [1]

0.5 M NaClを含む水溶液 : Ref [2]

## - 化学反応式

純水 : Ref [1]

溶質の反応 : Ref [3]

- 気相への生成物の移行 : 考慮せず

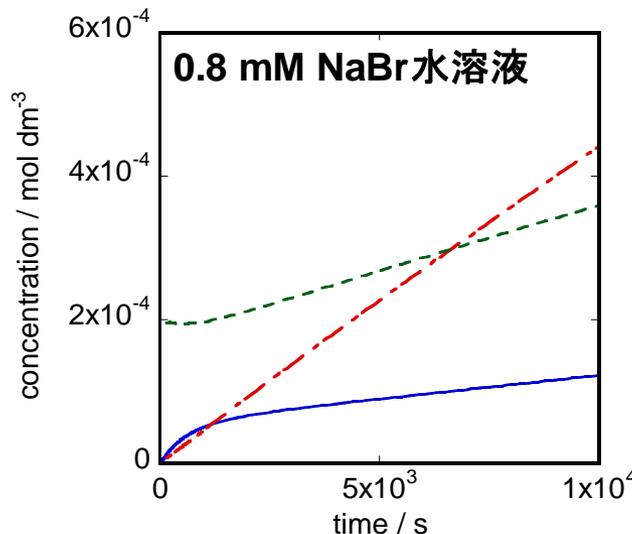
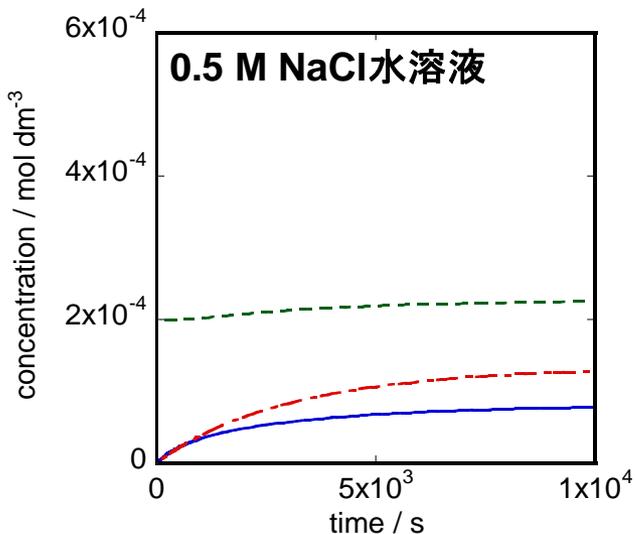
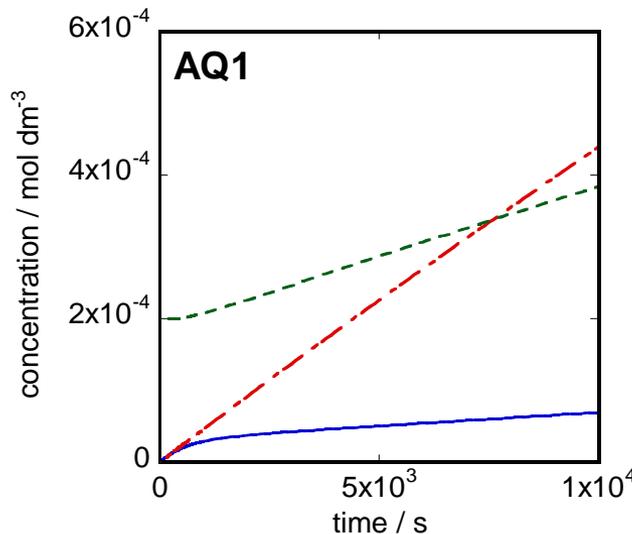
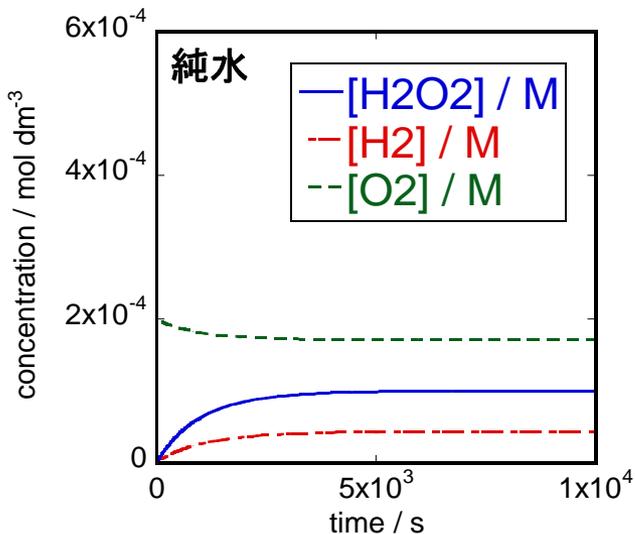
	Pure water <sup>[1]</sup>	0.5 M NaCl <sup>[2]</sup>		Pure water <sup>[1]</sup>	0.5 M NaCl <sup>[2]</sup>
e <sup>-</sup>	2.70	2.85	H <sub>2</sub>	0.45	0.44
H <sup>•</sup>	0.60	0.78	Cl <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	-	0.30
H <sup>+</sup>	3.40	2.55	Cl <sup>•</sup> OH	-	1.39
•OH	2.80	1.82	- H <sub>2</sub> O	4.20	4.51
OH <sup>-</sup>	0.70	0.00	- Cl <sup>-</sup>	-	1.99
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.70	0.50			

[1] B. G. Ershov, *Radiat. Phys. Chem.* **77**. pp. 928, 2008.

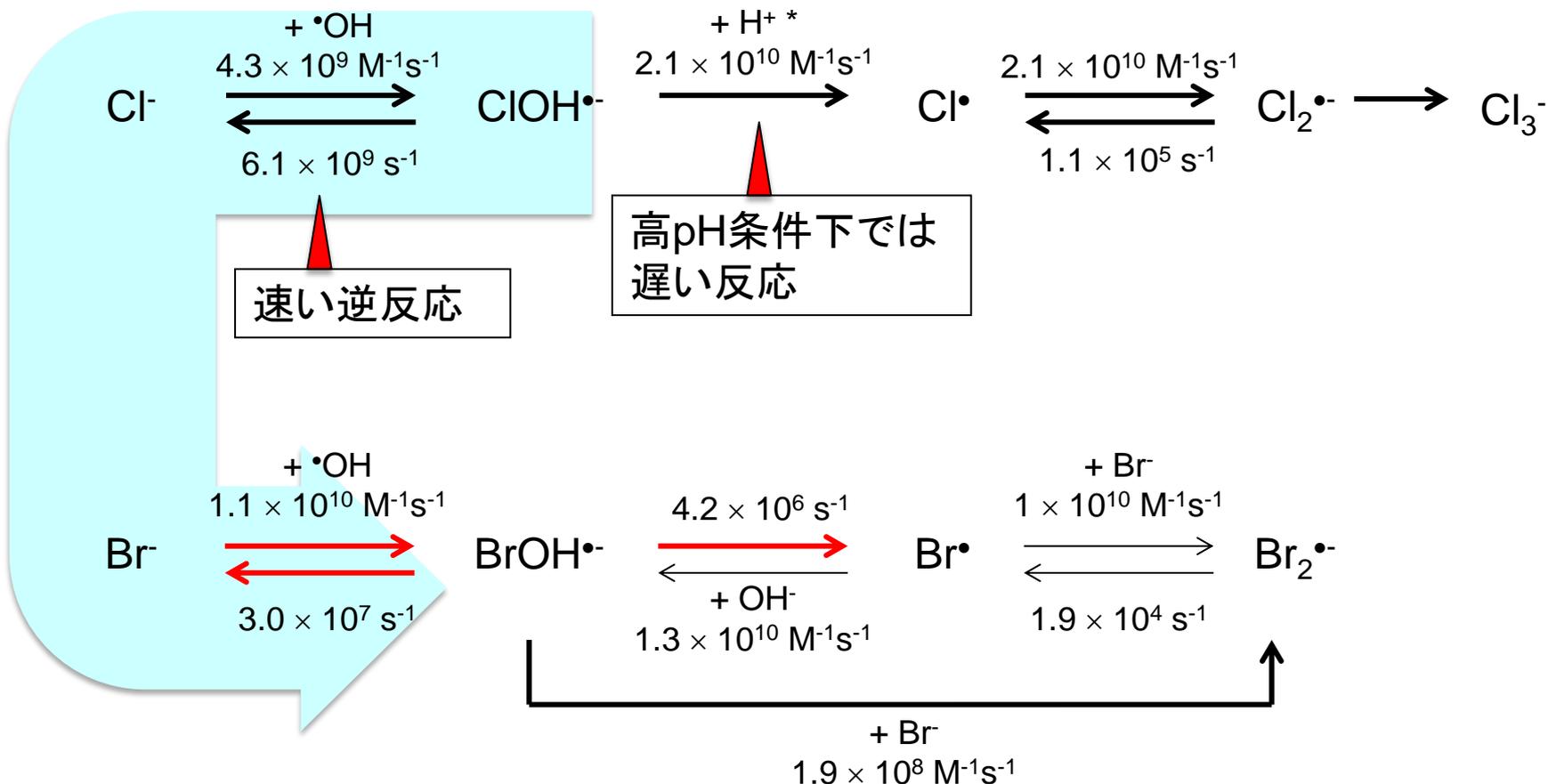
[2] 資源エネルギー庁ホームページ (<http://www.enecho.meti.go.jp/rw/docs/library/rprt4/19fy6.pdf>)

[3] M. Kelm, FZKA6977 report, 2004.

## 1Gy/sのガンマ線定常照射下における分子生成物の濃度の時間変化



- AQ1：各生成物は直線的に増加
- H<sub>2</sub>発生
  - 純水 < NaCl水溶液 << AQ1
  - AQ1のH<sub>2</sub>収量 ≒ 水分解におけるH<sub>2</sub>のプライマリ収量 (0.44 個/100eV)
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成
  - AQ1 < NaBr水溶液
- AQ1における各生成物の挙動は、0.8 mM NaBr水溶液のものと類似



- Cl<sup>-</sup>と•OHとの反応の逆反応によって、この反応の平衡が左(Cl<sup>-</sup>と•OH)に傾く
- 微量のBr<sup>-</sup>が•OHと反応し、Br<sup>-</sup>系の反応が主となる
- 感度解析から、Br<sup>-</sup>と•OHとの反応の初期過程(赤矢印)が生成物の発生量に強く影響していることも示された

ガンマ線による海水の放射線分解  
 - 水素ガスの発生量 -  
 (グレーのプロット)

水素ガス発生量の収量 ( $G(H_2)$ ) は  
 $4.7 \times 10^{-8} \text{ mol J}^{-1}$

≡ 水素分子のプライマリ収量

海水中の成分が $\cdot\text{OH}$ を捕捉 →  
 $\cdot\text{OH}$ による $\text{H}_2$ の分解反応を抑制

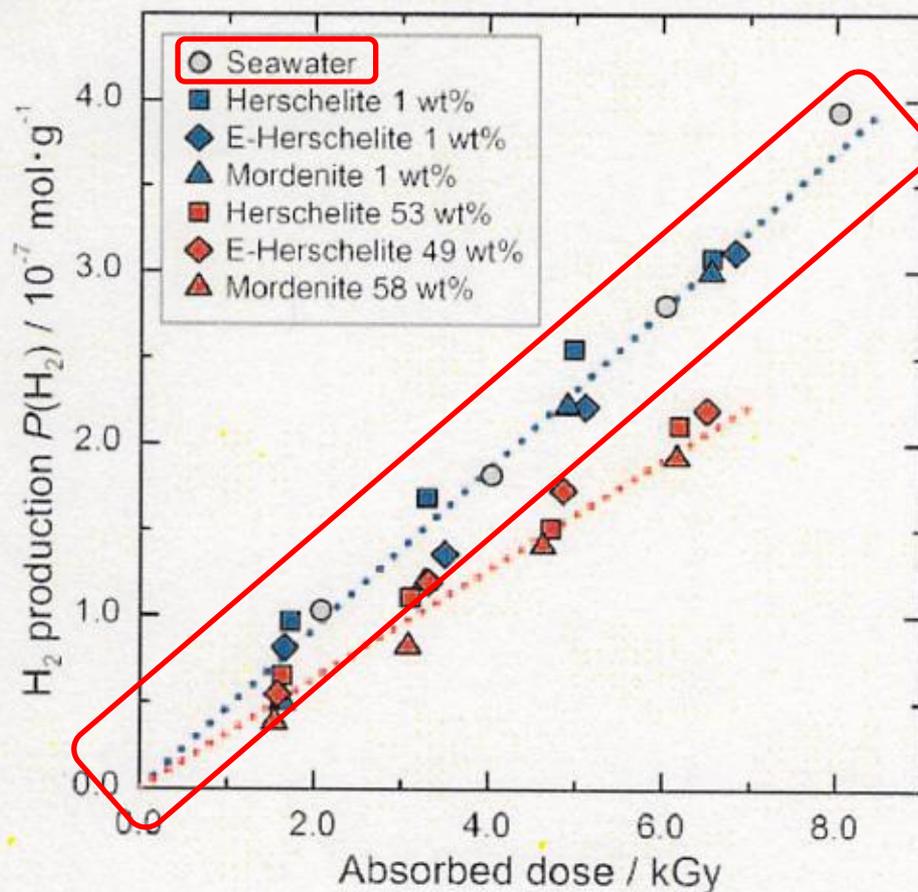
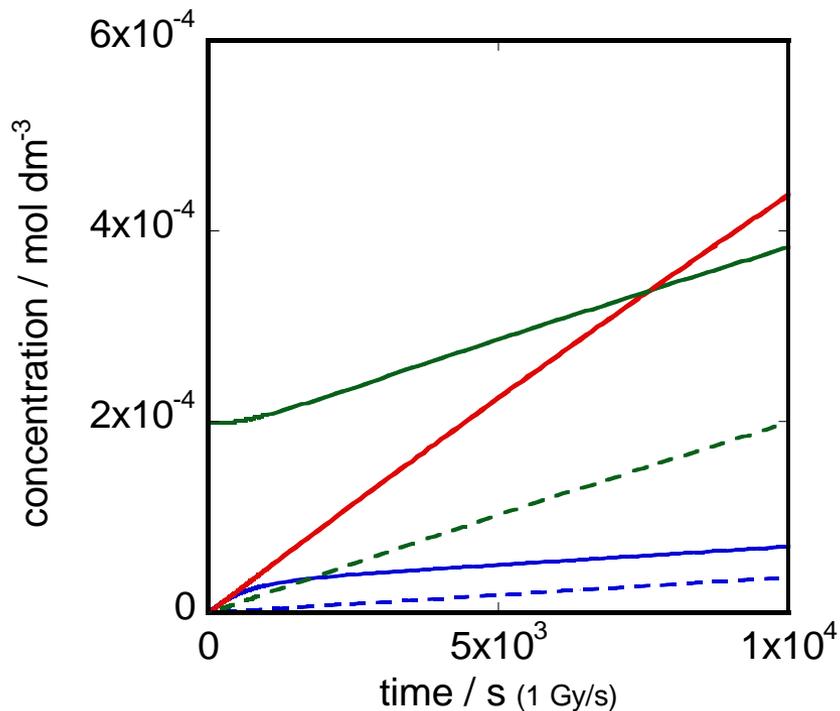


Fig. 1 Hydrogen production by radiolysis of the mixture of the zeolites and seawater

Blue dotted line: linear fit for the samples containing 1 wt% zeolites. Red dotted line: linear fit for the samples containing *ca.* 50 wt% zeolites.

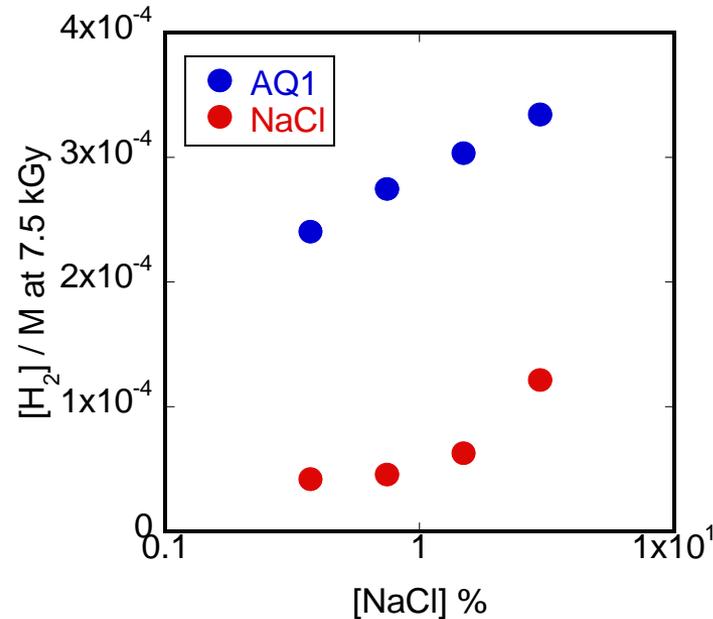
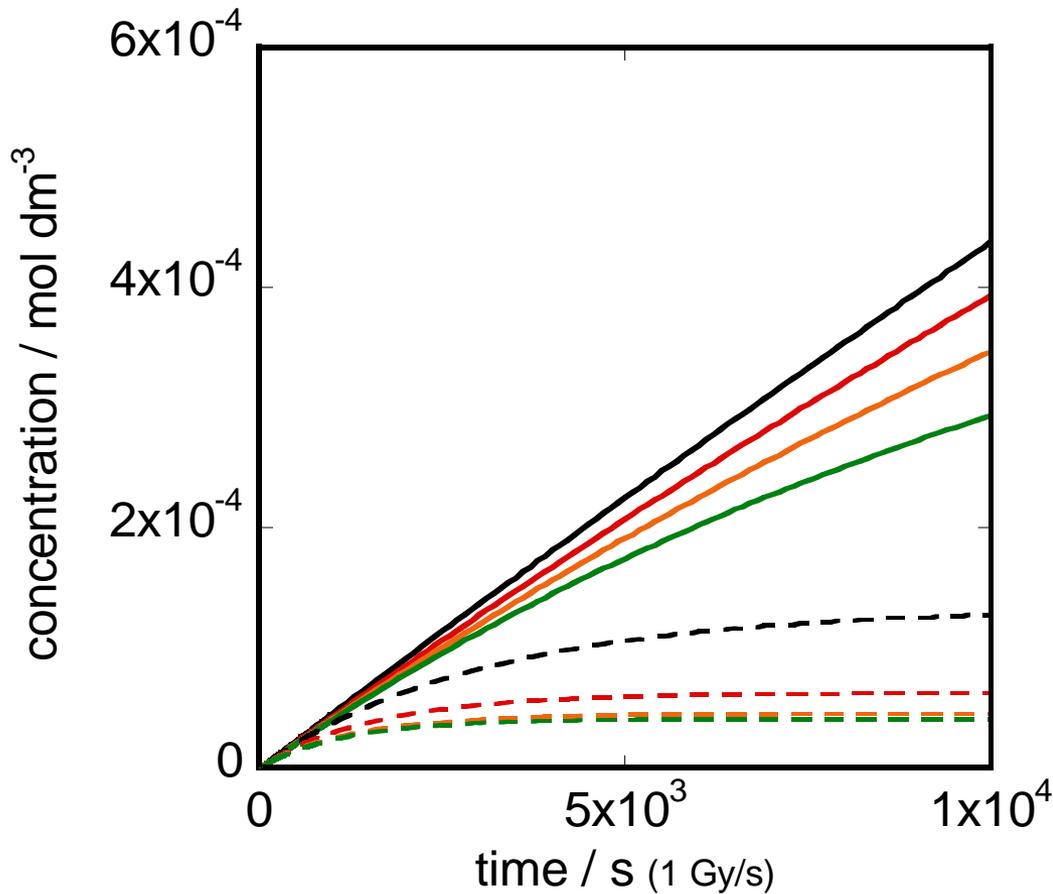


実線 :  $[O_2]_0 = 0.2 \text{ mM}$ 、破線 :  $[O_2]_0 = 0 \text{ mM}$

青 :  $H_2O_2$ 、赤 :  $H_2$ 、緑 :  $O_2$

溶存酸素の初期濃度の減少により...

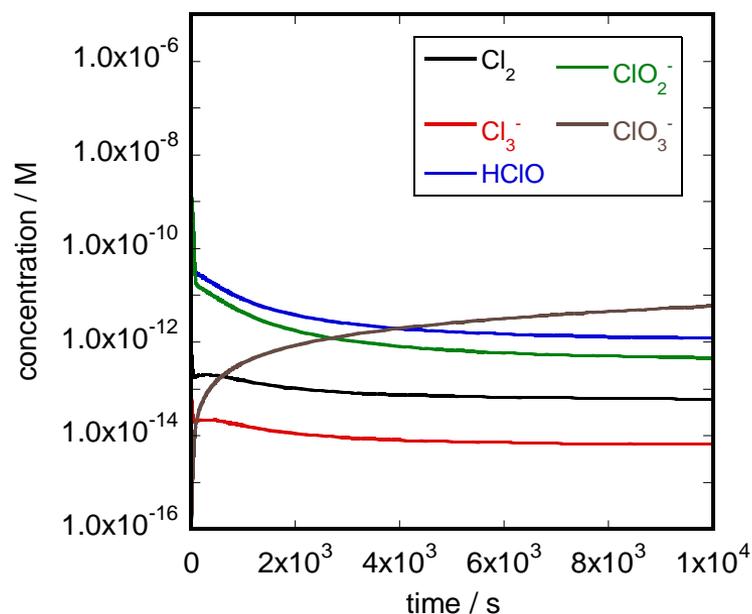
- $H_2O_2$ の生成量が減少
- $H_2$ の生成挙動は変化せず (図では重なっている)
- $O_2$ の生成速度はほとんど変化しない



実線 : AQ1, 破線 : NaCl水溶液  
 黒 : 1倍、赤 : 2倍、橙 : 4倍、緑 : 8倍希釈

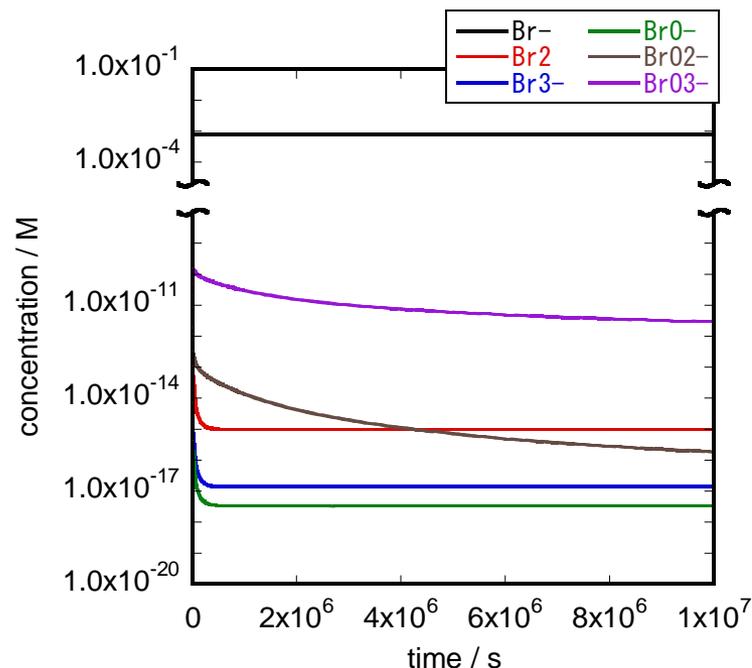
- H<sub>2</sub>発生量は、海水の方がNaCl水溶液よりも多くなる
- Cl濃度増加に伴いH<sub>2</sub>発生量も増加

## 0.5 M NaCl水溶液への照射 (1 Gy/s)



Cl由来の生成物の濃度の時間変化  
→ 塩素酸化物の主な蓄積は見られず

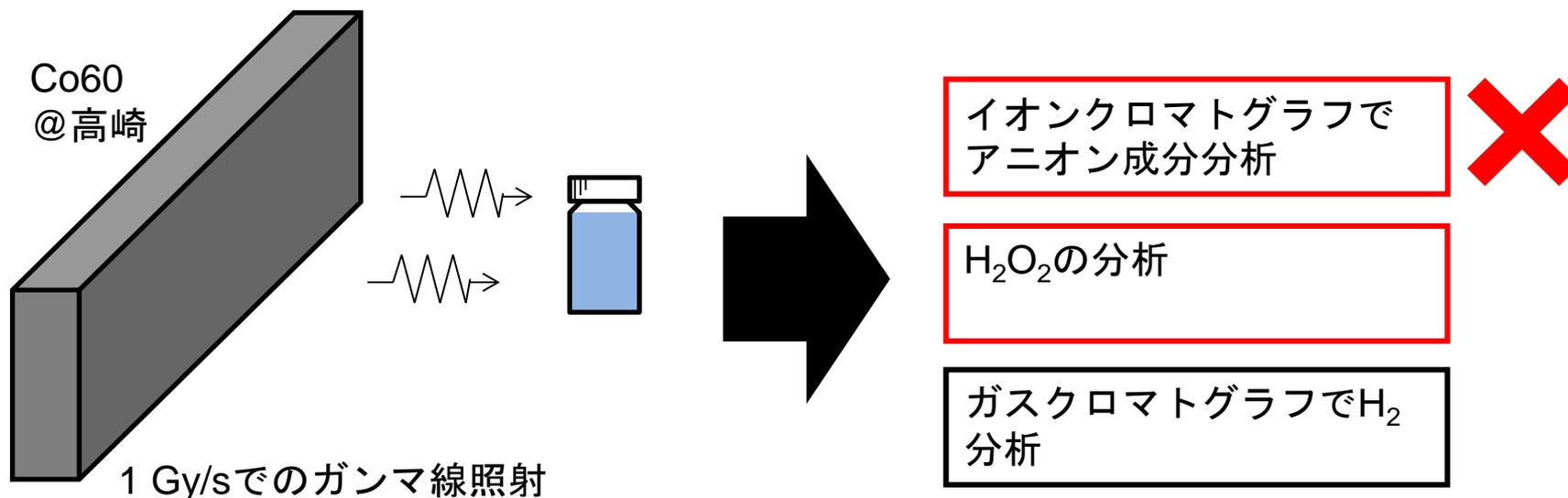
## 0.5 M NaCl + 0.8 mM NaBr混合水溶液 への照射 (1 Gy/s)



Br由来の生成物の濃度の時間変化  
→ 臭素酸化物の主な蓄積は見られず

水分解活性種 ( $\cdot\text{OH}$ 等) との反応に寄与したBrは最終的にもとのイオンの状態まで還元される [1]

- 計算結果が適当であるかを検証するため、計算に則した条件での照射を実施中
- 評価する点
  - 実験結果が計算結果を再現できるか？
  - ラジオリシス観点から、AQ-1が人工海水を模擬できているか？
- 現状
  - 塩素酸、臭素酸等の海水成分由来の生成物は、計算で使用した条件では生成しないことを確認



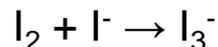
10 mlのバイアル瓶に下記試料を9 mlずつ入れ、3.4 kGy/h ( ~ 0.94 Gy/s)のガンマ線を照射

	人工海水	AQ1	NaCl水溶液	NaBr水溶液
[NaCl]	金属腐食試験用アクアマリンを使用	0.5 M (2.9%)	0.5 M (2.9%)	-
[NaBr]		0.8 mM (82ppm)	-	0.8 mM (82ppm)
[NaHCO <sub>3</sub> ]		2.3 mM (193ppm)	-	-
pH	8 ± 1			
雰囲気	大気で閉栓			

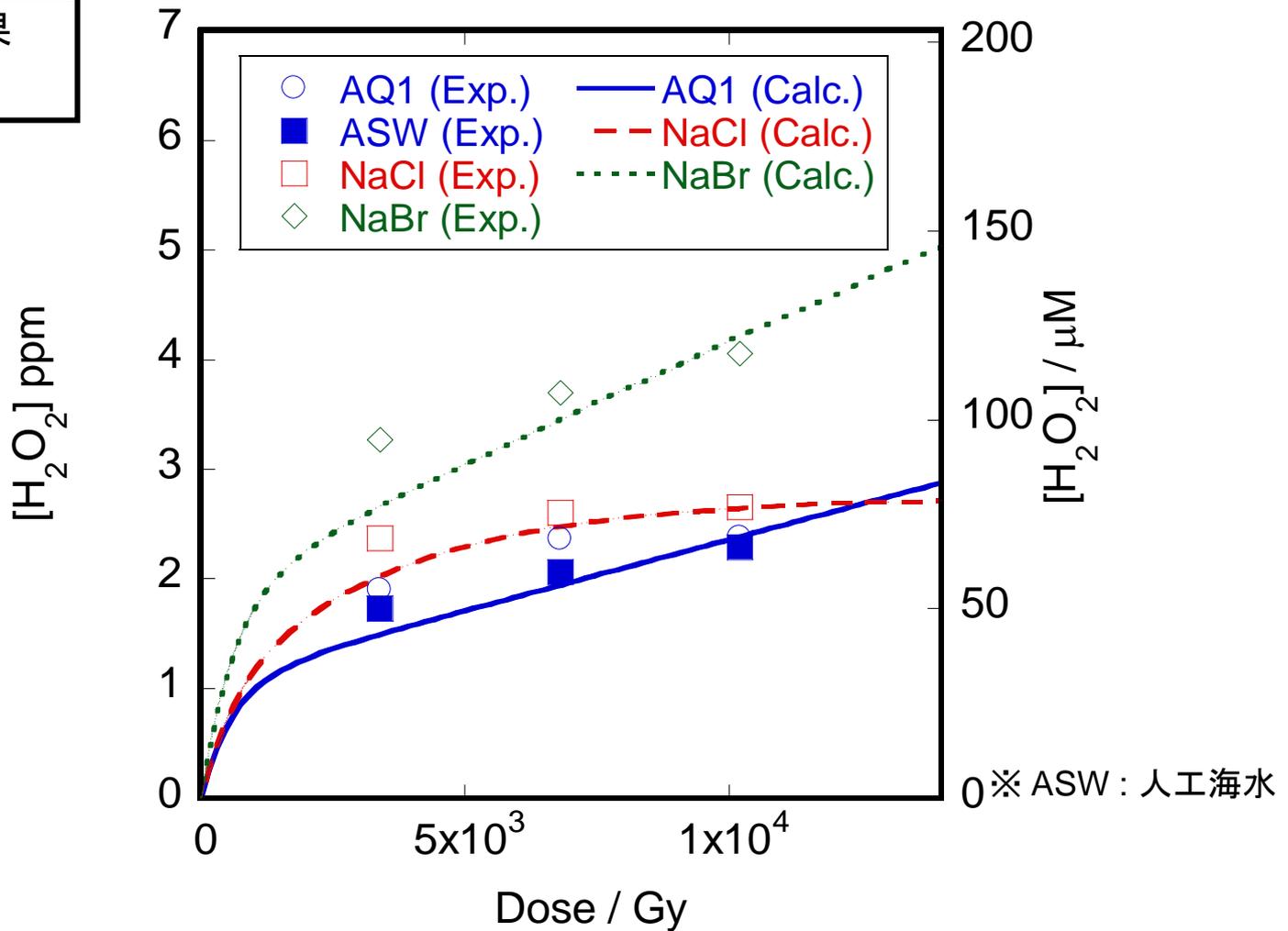
照射後試料中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>をゴームレー法で測定

<<ゴームレー法>>

照射後試料をヨウ化カリウム (KI) を含む試料に添加。酸性条件下で下記の反応によって生成する三ヨウ化イオン (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) を光吸収測定によって定量 (I<sub>3</sub><sup>-</sup> : 350 nmに吸収極大)



1 Gy/sでの計算結果  
との比較



- 計算結果は実験結果をよく再現できている
- AQ1と人工海水への照射によるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成挙動はほぼ一致

- 海水成分を含む水溶液のラジオリシス計算を実施
  - 海水模擬試料(AQ1)への照射により、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ が増加
  - AQ1への照射における水素発生は $\text{Br}^-$ の反応に依存
- ガンマ線照射実験により、計算結果の検証
  - ハロゲン化物：生成せず
  - $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成
    - 計算結果をよく再現
    - $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成についてはAQ1 = 人工海水

引き続き $\text{H}_2\text{O}_2$ の分析を進めるとともに、ガス分析も実施し、海水ラジオリシスにおいてAQ1が適切であるか検討する