

# 水の放射線分解と水素 (H<sub>2</sub>)

東京大学 名誉教授

勝村庸介

# 背景

原子力では放射線は必ず付随 -> 放射線効果の発現  
多くはプロセスに悪影響 -> 放射線効果の研究が重要

## 本発表の内容：水の放射線分解の歴史 他

### 1. 水の放射線分解と線質効果の発見

Ra による水の放射線分解：水素の発生

X 線照射では水素発生が見られない？

Ra 照射と X 線照射：線質効果

### 2. $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ による水分解の水素発生を水素で抑制

PWR 水素注入、水素抑制機構

BNCT、 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  による水分解G値

### 3. 沸騰水の放射線分解：F1事故との関連

沸騰条件下の水素の挙動

# 水の放射線分解と線質効果の発見

**Ra による水の放射線分解：水素の発生**

**X 線照射では水素発生が見られない？**

**Ra 照射と X 線照射：線質効果**

# Ra による水の放射線分解：水素発生

**Ra** の発見と分離: キュリー夫妻 (1898)



## 各種放射線効果

- (1) 各種ガスのイオン化、
- (2) 飽和水蒸気からの霧の発生、
- (3) ガラスや磁器の着色、
- (4) 食卓塩の着色、
- (5) 紙の劣化、
- (6) パラフィンや有機物の結晶の低下、など

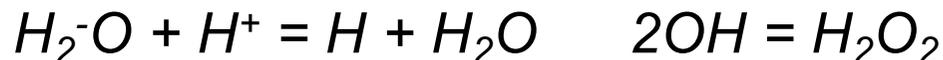
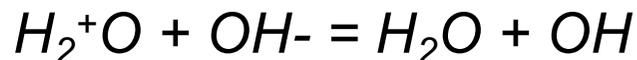
*C. R. Acad. Sci. Paris*, **129**, 823 (1899)

活性なラジウム塩からの放射線が酸素をオゾンに変換する。

*C. R. Acad. Sci. Paris*, **132**, 768 (1901)

ラジウム塩水溶液からの水素と酸素の発生観測:

*Pierre Curie & Andre Debierne.*



**水の放射線分解の  
最初の観測 !!**

# X 線照射では水素発生が見られない？

Ra は高価



強力な X 線源の開発と利用 (1920 年代)

X 線照射による水分解実験 (脱気純水)

(1) ガス発生は観測できない

O. Risse; in *Z. Phys. Chim.*, 140A, 133 (1929)

(2) 確認報告

H. Fricke and E. R. Brownscombe  
“Inability of X-rays to Decompose Water”  
in *Phys. Rev.*, 44, 240 (1933)

# Ra 照射と X 線照射：線質効果

1901 Curie & Debierne

Ra塩水溶液の連続的ガス発生

水の分解

実験的な大きな  
矛盾

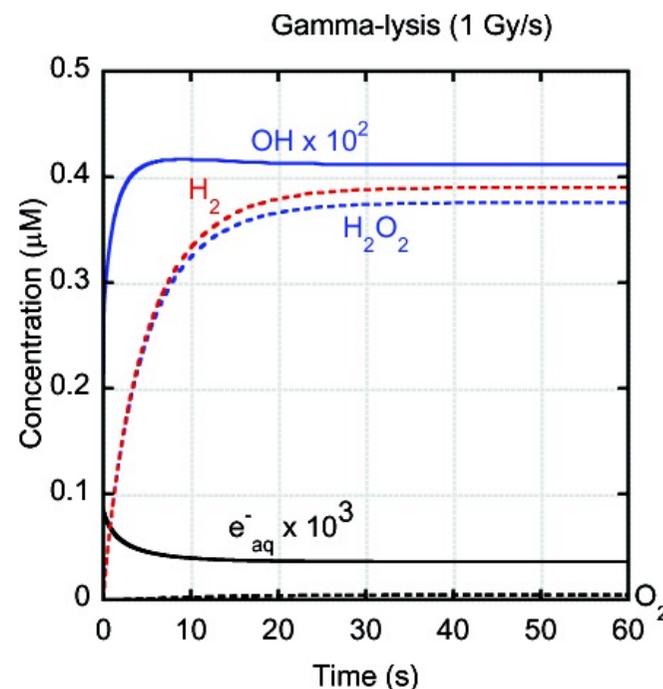
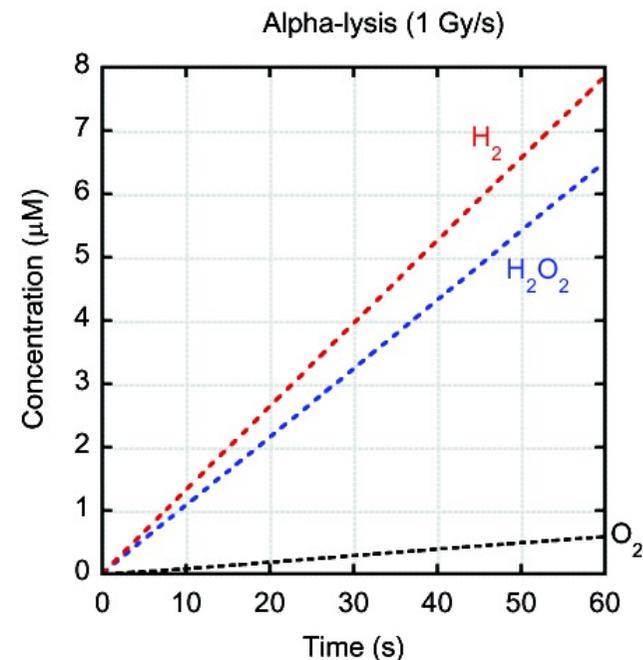
1920年代後半

水溶液のX線照射ではガス発生は  
観測されず。

水の分解はない

異なる放射線により異なった  
水の放射線効果: **線質効果**

| G-values | -H <sub>2</sub> O | e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> | OH   | H    | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | HO <sub>2</sub> |
|----------|-------------------|------------------------------|------|------|-------------------------------|----------------|-----------------|
| γ-ray    | 4.1               | 2.7                          | 2.8  | 0.56 | 0.68                          | 0.45           | ~0.01           |
| α-ray    | 2.65              | 0.06                         | 0.24 | 0.21 | 0.985                         | 1.3            | 0.22            |



# 水素発生を水素添加で抑制する

水素抑制機構

BNCT(Boron Neutron Capture Therapy)

$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  による水分解

# 水素発生を水素添加で抑制する

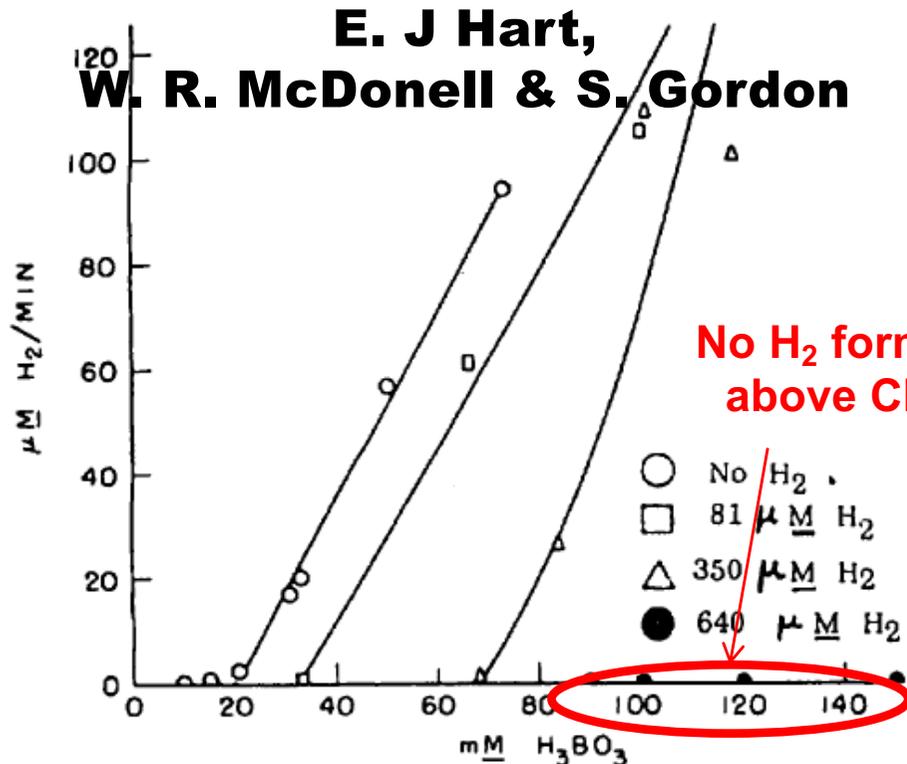
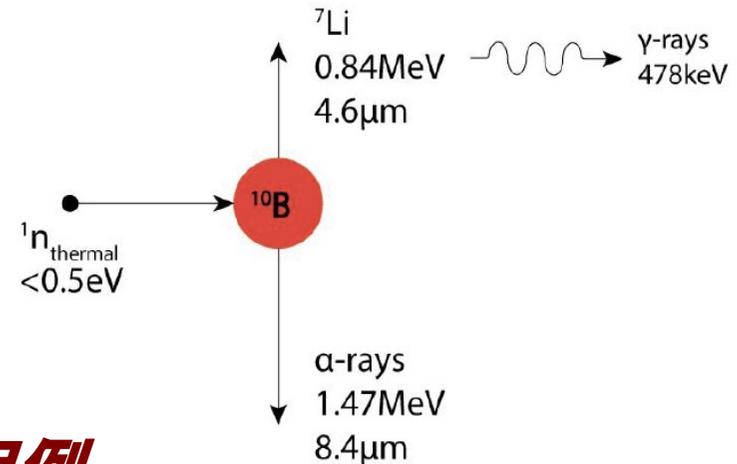


Figure 4. Effect of initial dissolved hydrogen on hydrogen production in boric acid solution irradiated in CP-3'

**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 添加量による  
水素発生量の水素添加依存性**

**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 濃度増加により水素ガスの発生率は増大する。ところが、これに水素添加すると発生量が抑制され、ある濃度(臨界濃度 CHC) 以上では水素発生は完全に抑えられる。**

## <sup>10</sup>B(n,α)<sup>7</sup>Li 反応



## 活用例

- PWR 原子炉 水素添加運転
- 中性子捕捉療法: BNCT  
boron neutron capture therapy

# Edwin D. Hart 1910–1995

Argonne National Laboratory:

1948 入所 (Fricke の弟子)、1975 退職  
水和電子の発見 (1962)

J. Am. Chem. Soc., 84, 4090-4095 (1962)

水和電子温度変化 (1967)

J. Phys. Chem. 71, 2102-2106 (1967)

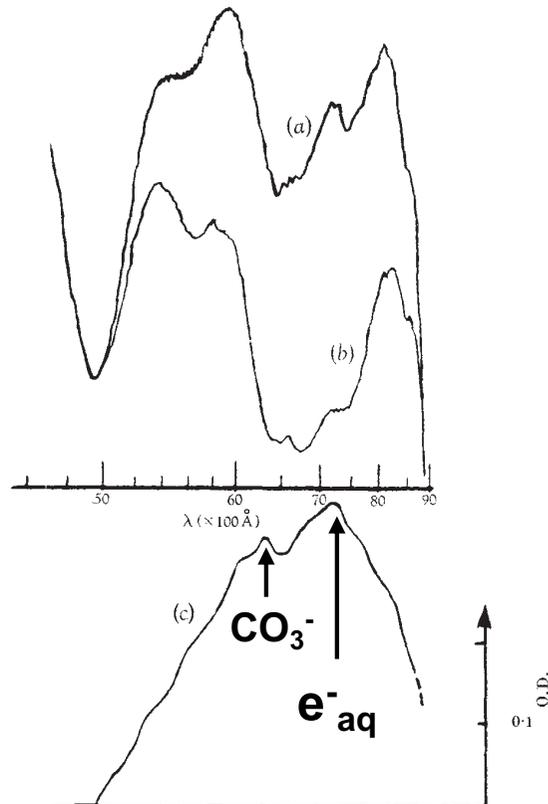
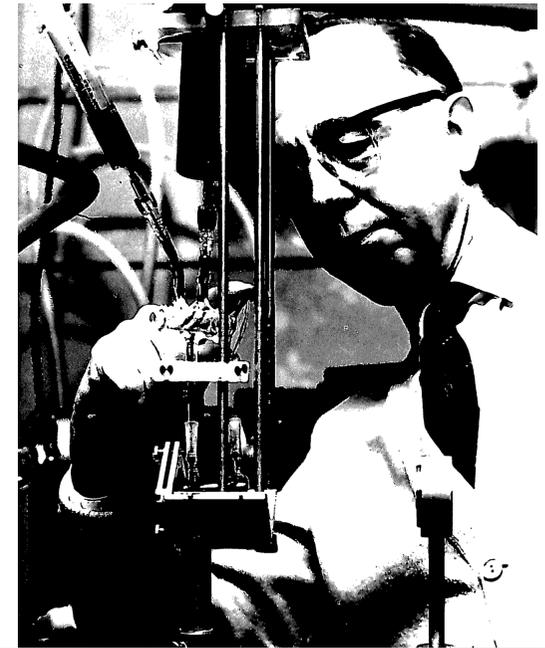
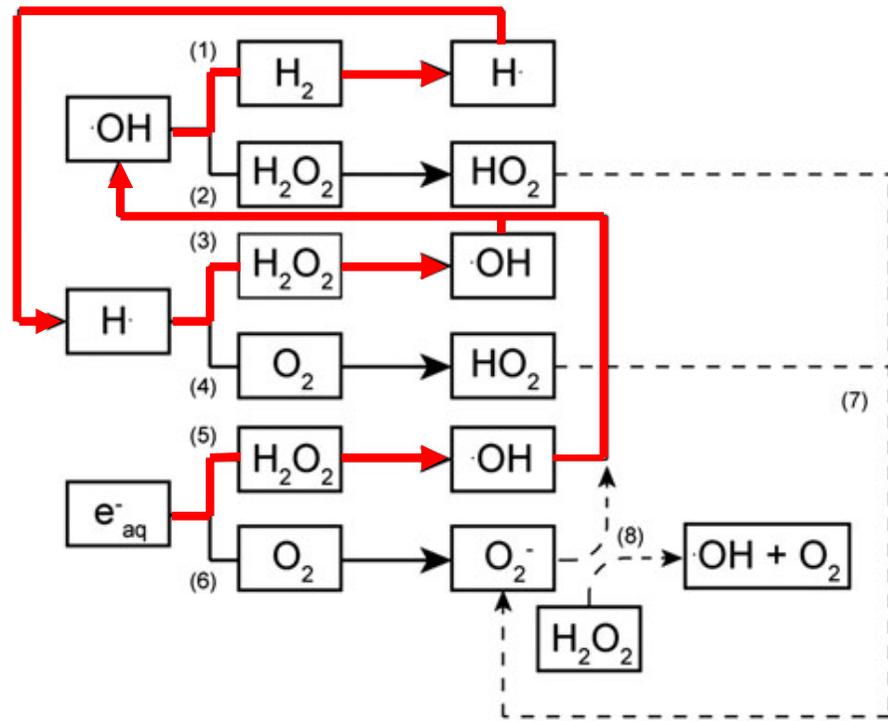


Fig. 1. Transient absorption in 0.5 M aqueous solution of sodium carbonate. *a*, Densitometer trace of part of a spectrogram taken through unirradiated solution (the peaks are due to the sensitizers in the emulsion); *b*, densitometer trace of same part of spectrum taken simultaneously with a 2  $\mu$ sec electron pulse (*c*, 4 k.rads); *c*, difference curve



Solvated Electron 25 Years After  
Argonne National Laboratory  
Argonne, Illinois  
July 16-18, 1990

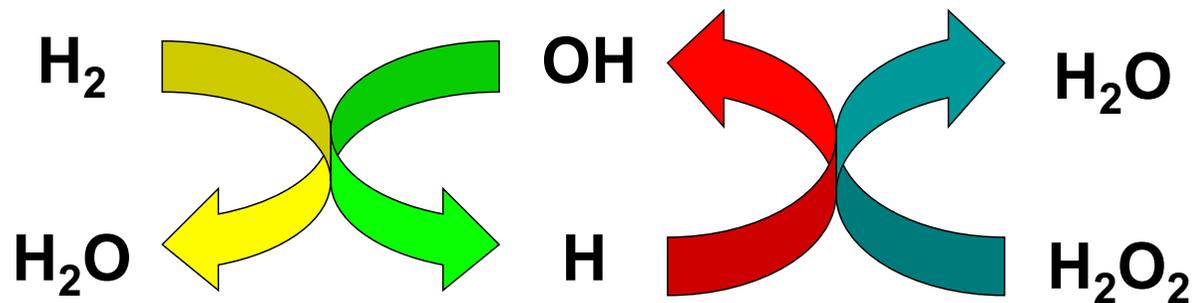
# 水素抑制機構



水素注入で  
酸化生成物を  
水に変換



酸化雰囲気から  
還元雰囲気へ

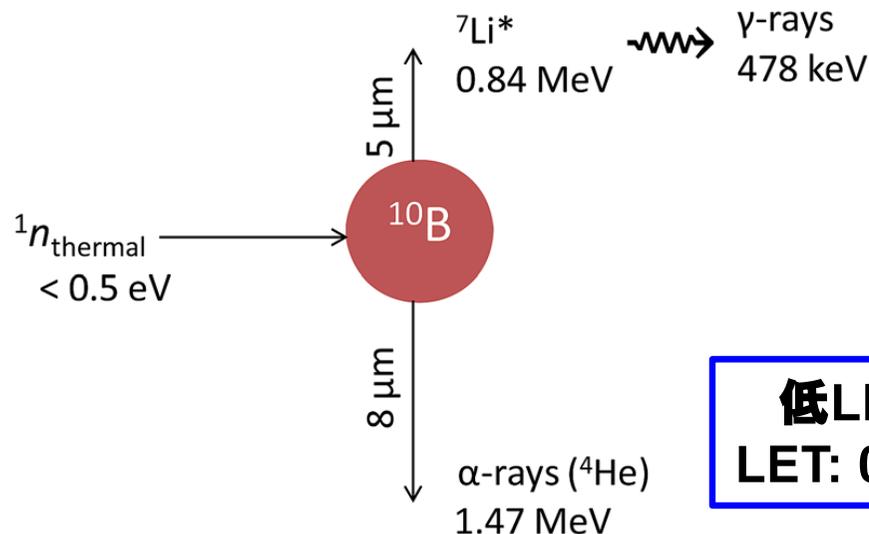


詳細は P. Lertnaisat, et al. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **51**, 1087 (2014)

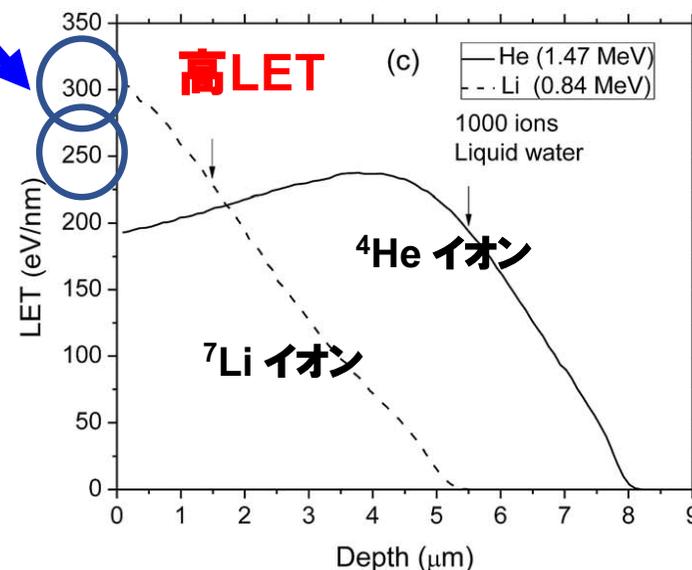
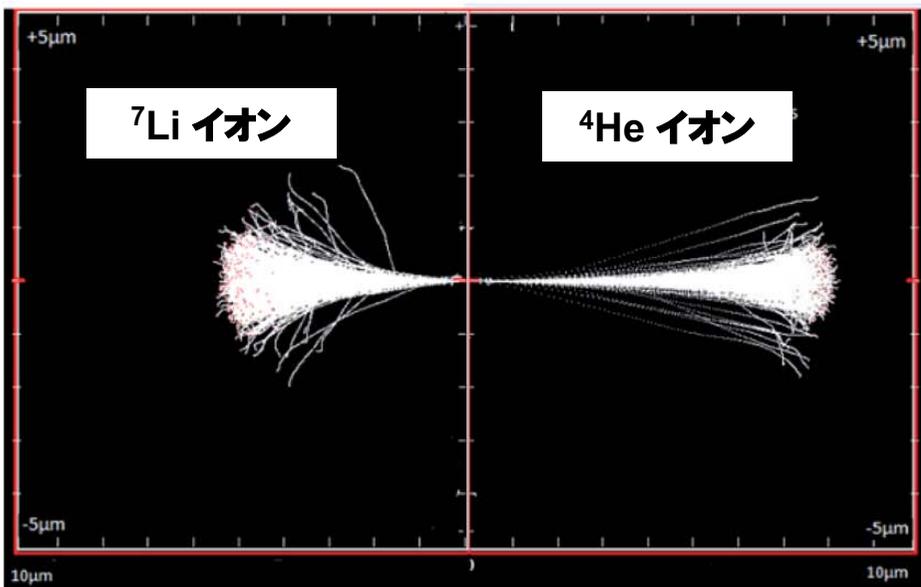
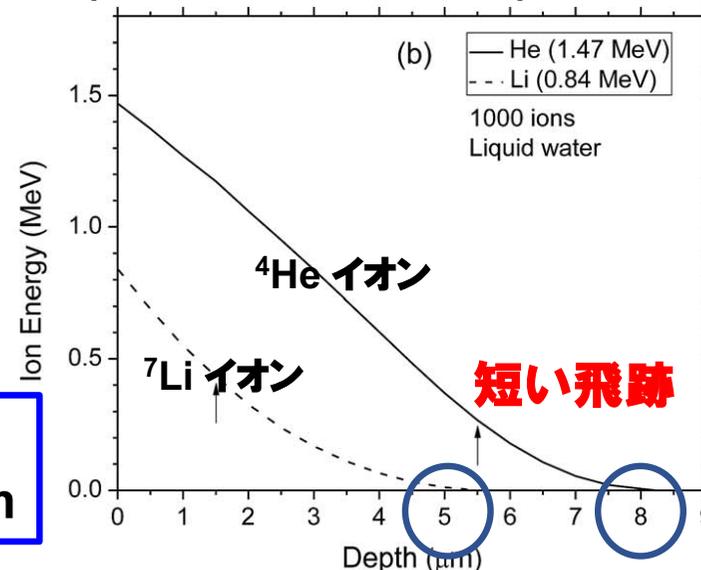
# $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ による放射線治療

## ■ 中性子捕捉療法: BNCT (boron neutron capture therapy)

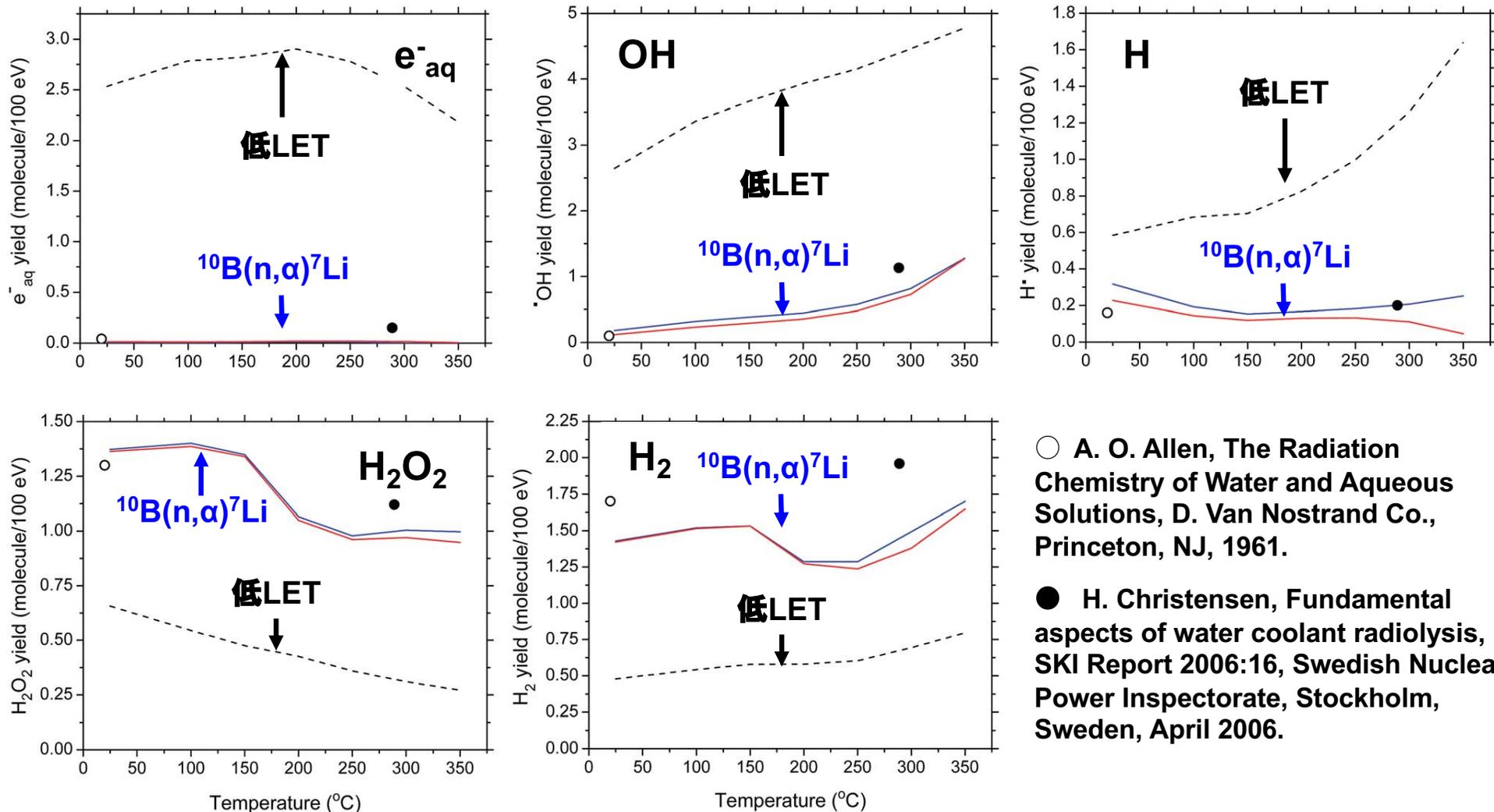
$^{10}\text{B}$ を含む薬剤をガン組織に選択的に吸収させ、熱中性子との反応で高LET放射線の $^4\text{He}$ イオンと $^7\text{Li}$ イオンでガン組織を照射 (高LET & 短い飛跡)



低LET放射線  
LET: 0.23 eV/nm



# $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ による水の放射線分解



**実験に基づく水分解G値の報告はない。**

**上記は Monte Carlo Simulation による評価である。**

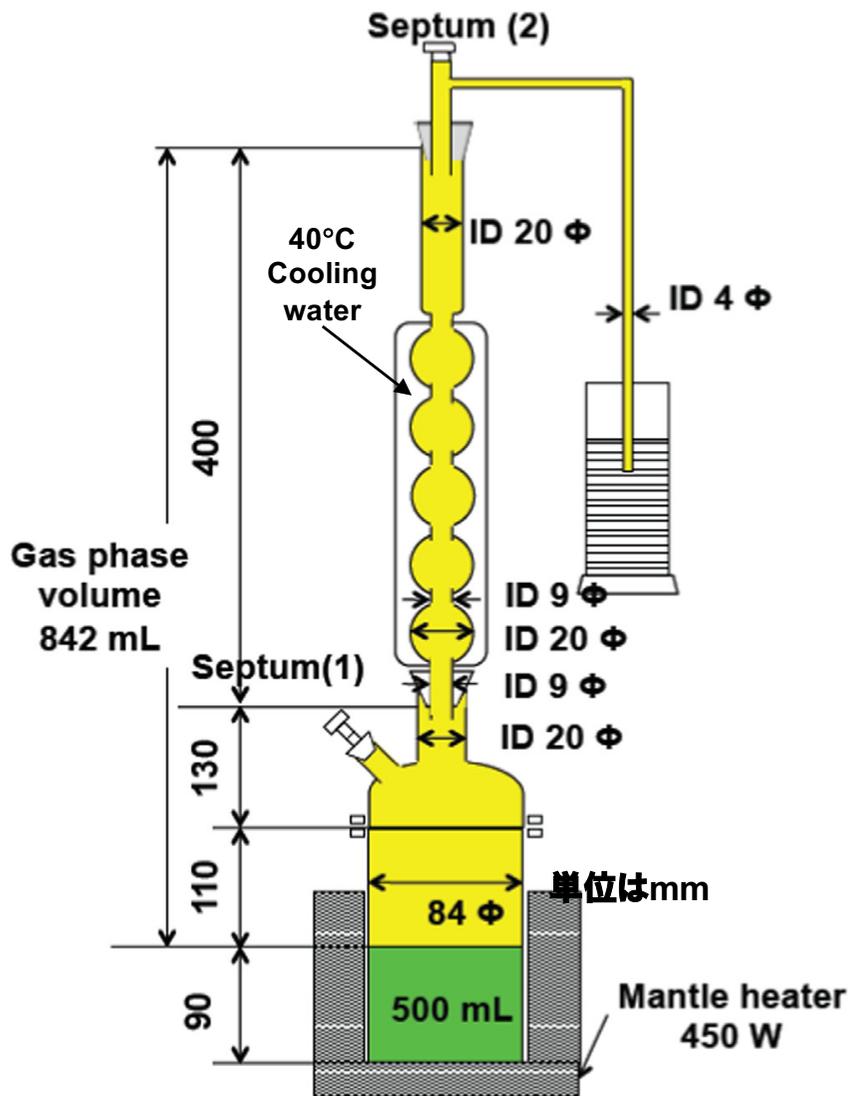
**詳しくは、M. M. Islam, et al. *RSC Advances* 7, 10782 (2017)**

# **沸騰水の放射線分解**

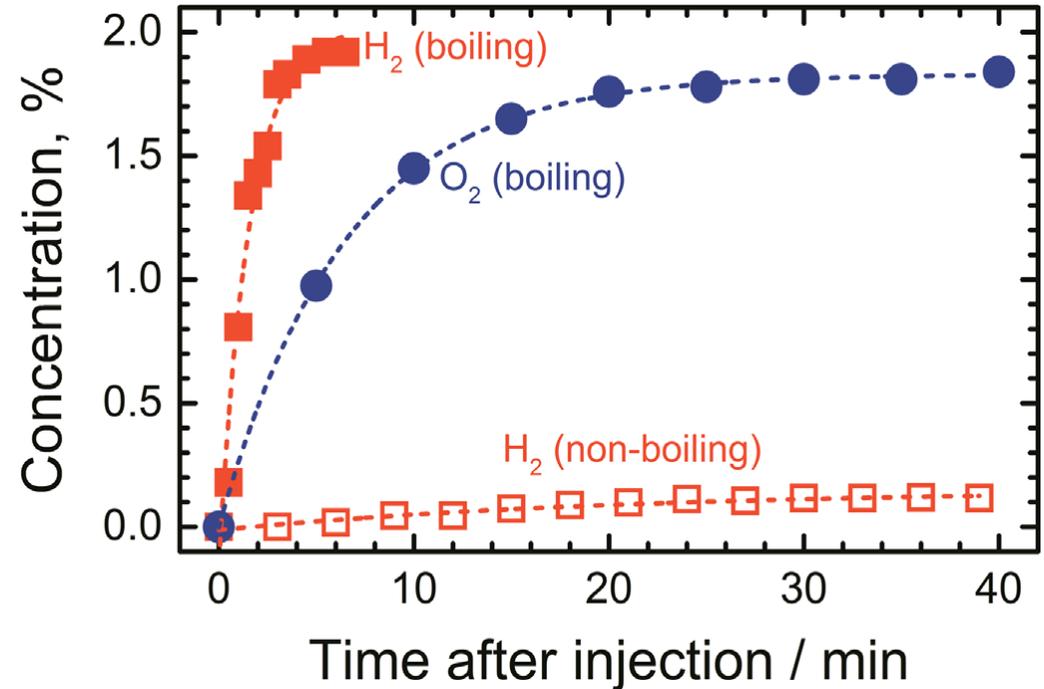
**F1事故との関連**

**沸騰条件下の水素の挙動**

# 沸騰水の放射線分解で用いた装置中の H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 濃度の挙動変化



ソックスレー抽出器



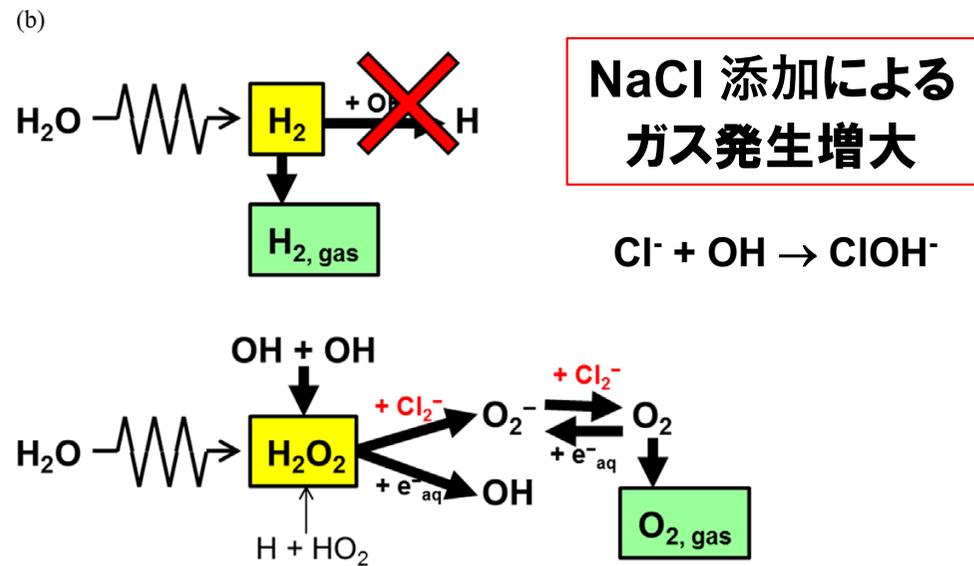
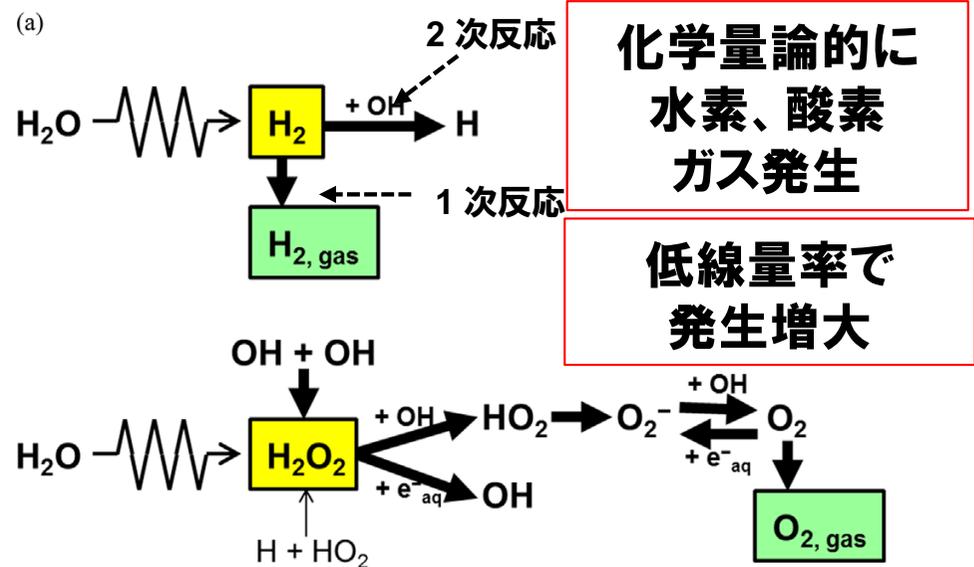
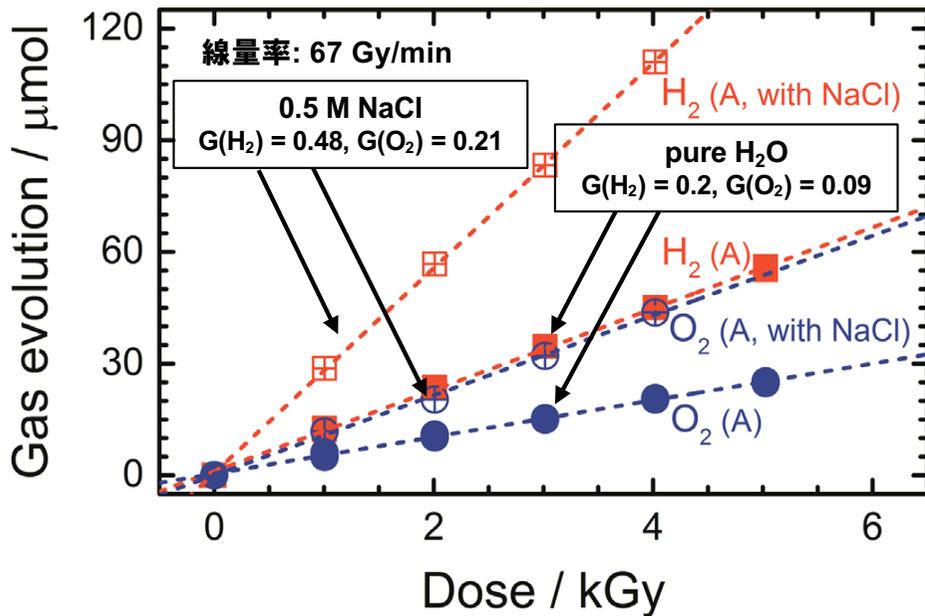
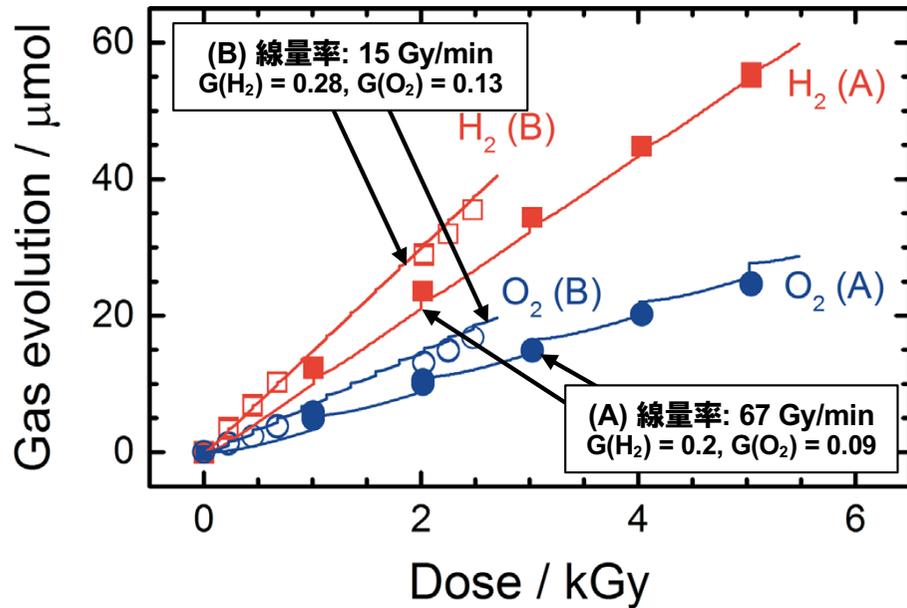
装置下部 Septum (1) から 1cc の H<sub>2</sub> あるいは O<sub>2</sub> 注入時の、Septum (2) で採取したガス相中濃度の時間変化

1. 沸騰下では H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> は Septum (2) で濃縮
2. 濃縮速度は H<sub>2</sub> の方が O<sub>2</sub> より速い:
3. 非沸騰下ではガス相で均一分布
4. 沸騰下でも H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は安定に存在

$$\begin{aligned} \text{Mw}(\text{H}_2 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) \\ = 2 / 32 / 18 \end{aligned}$$

沸騰下の H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> Septum (2) でのガス相濃度測定から、発生ガス量を定量できる。

# 沸騰水放射線分解による H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 発生

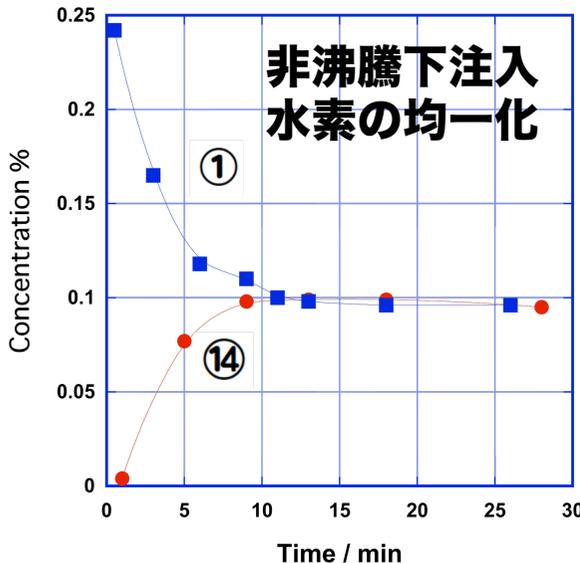
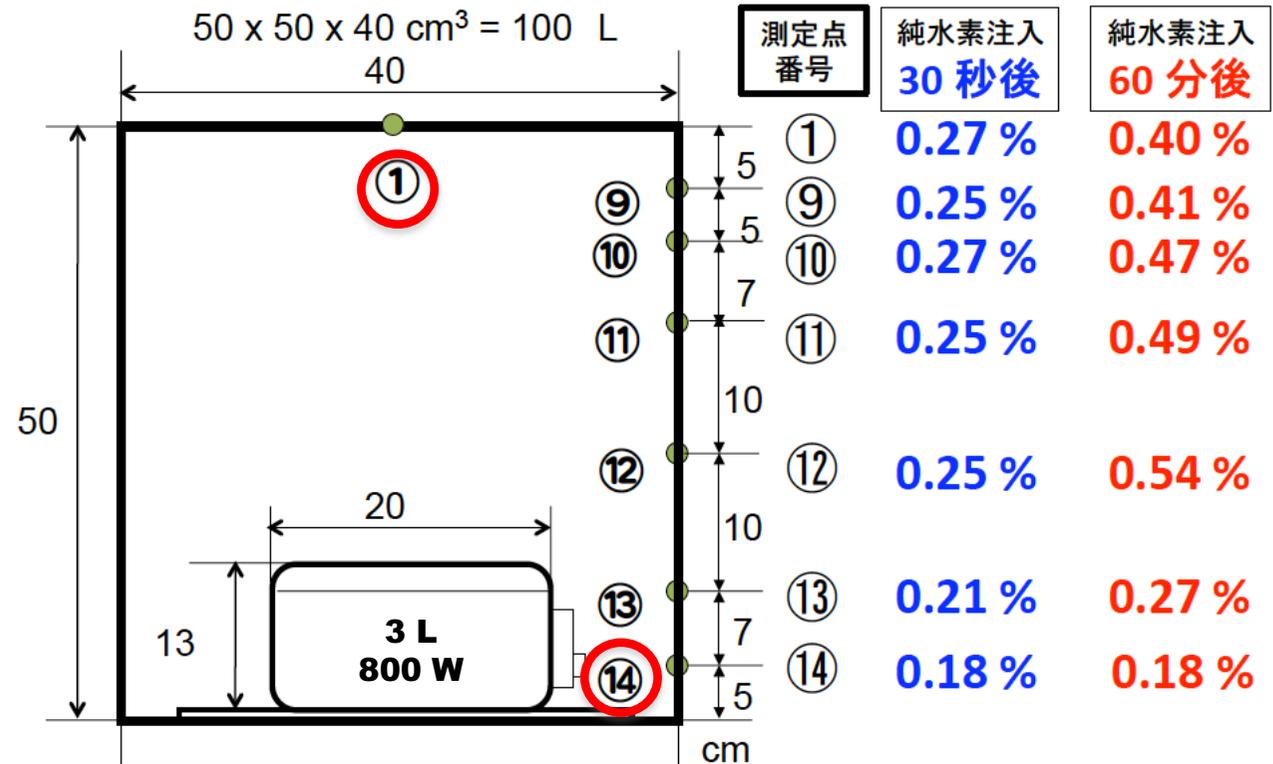


詳しくは、

# アクリル箱を用いた水素注入実験

## 実験

非沸騰下と沸騰下で、水槽に  
**100 mL** の水素を注入した  
時の濃度変化を測定

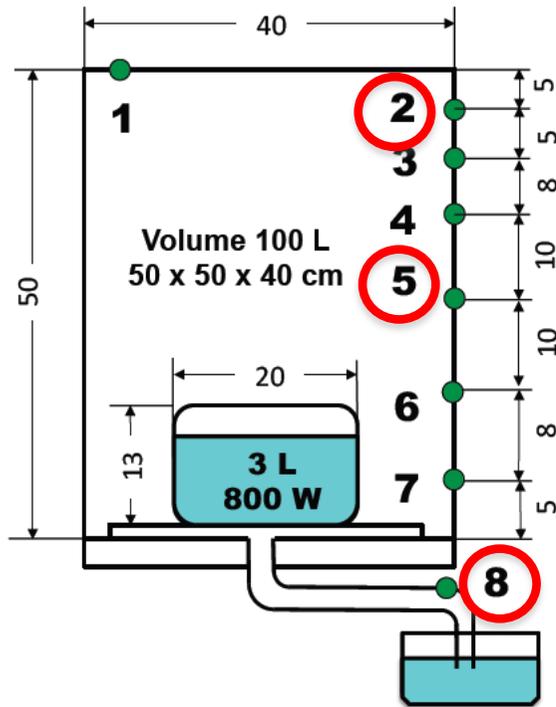


## 実験結果

非沸騰下では、上部と底部の、各々①と⑭のサンプリングポイントで12-13分経過すると0.1 % 濃度に到達し、全空間に均一分布した水素濃度に対応している。

一方、沸騰下では、側壁から5 cm 程度はなれた部分でサンプリングした結果、注入30 秒後には2-3 倍、60 分後は2-6倍程度に濃縮していることが判った。

# 鉄箱を用いた水素注入実験

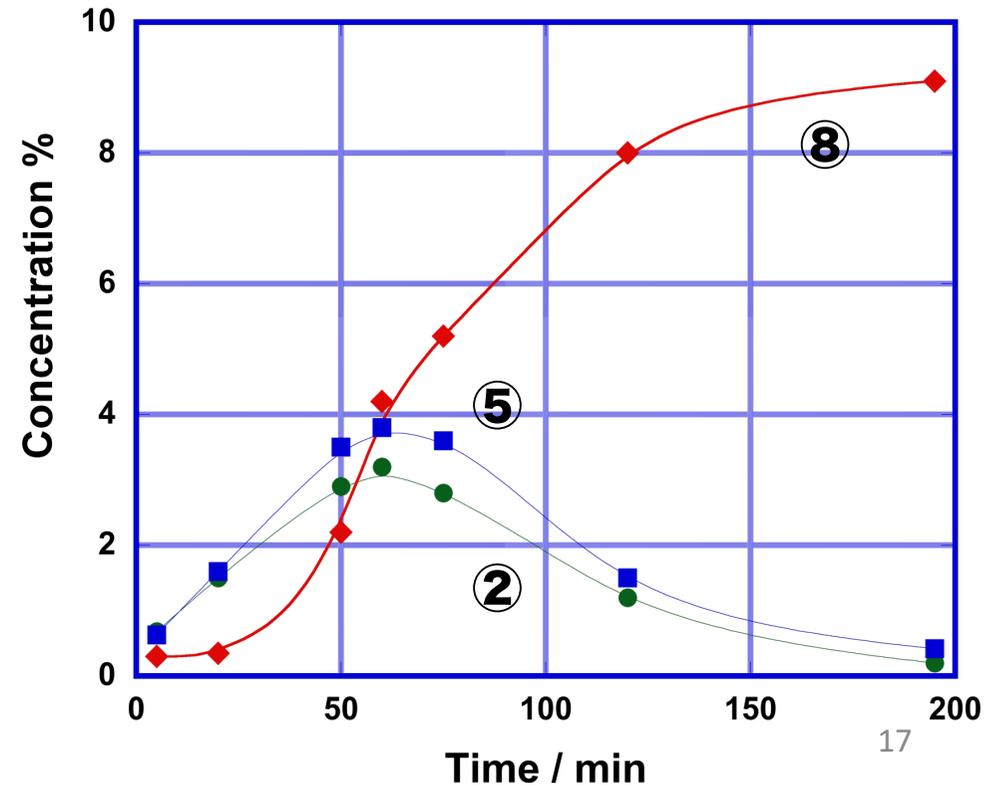
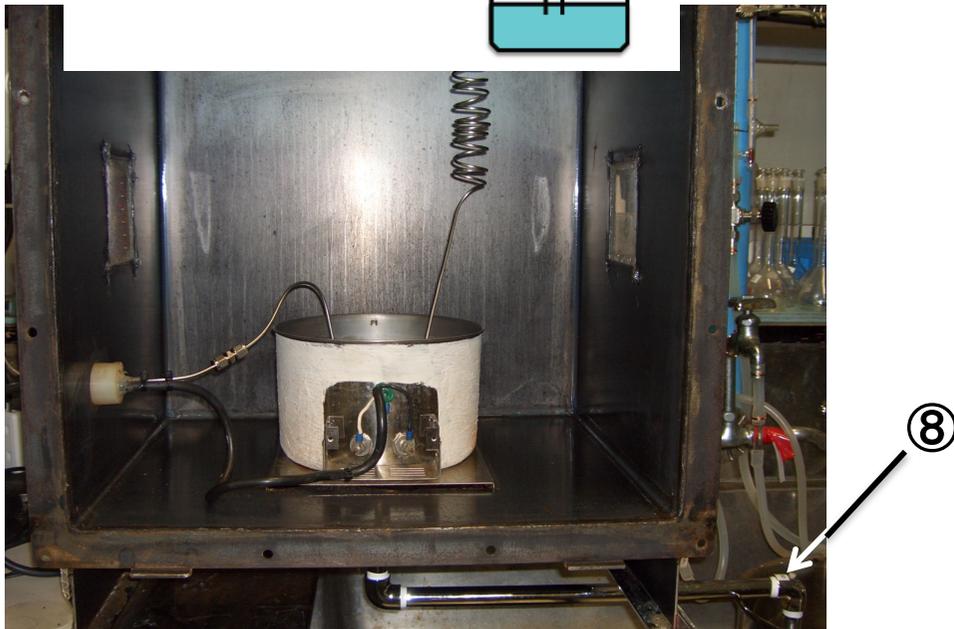


## 実験

沸騰下で、水槽に**100 mL**の水素を注入後の濃度変化を測定

## 実験結果

サンプリングポイント②, ⑤, ⑧での水素濃度の経時変化  
初期60分間程度は②, ⑤での濃縮が進行するが、それ以降は⑧での濃縮が著しく、均一分布の**90倍以上**となる。



# まとめ

- 線質効果

低LET放射線  $G(e^-_{aq}, H, OH) > G(H_2, H_2O_2)$

高LET放射線  $G(e^-_{aq}, H, OH) < G(H_2, H_2O_2)$

- 水素添加効果

連鎖反応で高LET放射線のガス発生を水素添加で抑制

- 沸騰水の放射線分解

$G(H_2) : G(O_2) \sim 2 : 1$

$H_2$  &  $O_2$  ガス発生: 低線量率の方が発生 G 値は大きい

NaCl 水溶液:  $H_2$  &  $O_2$  ガス発生量増大

蒸気中の  $H_2$  挙動: 濃縮の可能性 / 事故時の挙動

**ご清聴ありがとうございました**