

論 文

トリチウムガスの酸化に及ぼす紫外線の影響 —トリチウムガスの酸化過程—

宇佐美 四 郎・伏間江 弘・長谷川 淳

松 山 政 夫*・渡 辺 国 昭*・竹 内 豊三郎*

富山大学工学部

*富山大学トリチウム科学センター

〒930 富山市五福3190

Effect of UV Irradiation on the Oxidation of Elemental Tritium —Oxidation Process of Tritium—

Shiro USAMI, Hiroshi FUSUMAE, Kiyoshi HASEGAWA

Masao MATSUYAMA*, Kuniaki WATANABE*

and Toyosaburo TAKEUCHI*

Faculty of Engineering, Toyama University

*Tritium Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received December 25, 1989)

Abstract

For the UV-photon induced oxidation of tritium gas, an experimental kinetic equation in the previous paper did not agree with a theoretical equation derived from possible elemental reactions. In the present study, we examined in detail the dependence of the reaction rate on the total pressure of the hydrogen isotope, $[H_2] + [HT]$, and HT fraction, $[HT]/([H_2] + [HT])$.

The initial reaction rate was proportional to the fraction of $[HT]/([H_2] + [HT])$ and one-half order with respect to $[H_2] + [HT]$. Based on these results in addition to oxygen pressure dependence, the rate equation is given as

$$\frac{d[\text{HTO}]}{dt} = [\text{O}_2]^{1.0}([\text{H}_2] + [\text{HT}])^{1/2} \left(\frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right)^{1.0}$$

OH and/or H radicals appeared essential to the enhancement of the oxidation rate, although the observed rate equation could not be explicitly derived from theoretical considerations. The increase in OH radical in troposphere owing to that in air pollution materials such as NOx is considered capable of accelerating the rate of formation of tritiated water in the presence of UV-photons.

1. 緒言

D-T 核融合炉では、その燃料として大量のトリチウムが使用される¹⁾。その際には、核融合炉の規模に応じてトリチウムが環境中に放出されることが予想されている²⁾。環境中に放出されたトリチウムガスは、酸素による酸化反応³⁾、水との同位体交換反応⁴⁾、微生物による酸化反応⁵⁾および光化学反応等によってトリチウム水に転換される。トリチウムが生体に及ぼす影響については、トリチウムの壊変により生ずるβ線の人体表面での平均飛程(数μm)を考慮すると、外部被曝は無視できる。しかしながら、水の化学形になったトリチウムは生体に取り込まれ易く、その場合には内部被曝は避けられない。それ故、トリチウム水の生成過程を予め知っておく必要がある。

筆者らは、これまでに紫外線の照射によりトリチウムガスの酸化反応が約1400倍促進されることを見だし^{6),7)}、これを環境中でのトリチウム水の生成過程の一つとしてとらえ、その酸化機構を調べてきた。即ち、酸化機構の解明の第一歩として、トリチウム水の生成速度に対する酸素圧の依存性及び水素同位体中のトリチウムガスの分率の依存性を調べてきた。その結果、生成速度は酸素圧に対して1次に依存し、またトリチウムガスの分率については1/2次に依存することが知られたが⁶⁾、この結果を理論的に説明することはできなかつた。本報では酸化機構解明のために、圧力依存性に関し更に詳細な検討を行った結果について述べる。

2. 実験

実験装置及び操作手順については、前報⁶⁾とほぼ同じであるので、ここでは前報との相違点及び実験手順を簡単に述べる。

Fig. 1 は、石英製の反応容器の真空排気並びにガスを充填するために使用した装置の概略図である。充填ガスの圧力をより正確に測定するために、隔膜型圧力計(測定レンジ: 10⁻¹~10³Torr)を追加した。これにより、従来の水銀マンオメーターでは精度よく測定できなかった低圧領域の圧力測定が可能となった。また、高圧領域に関しても、その測定精度が

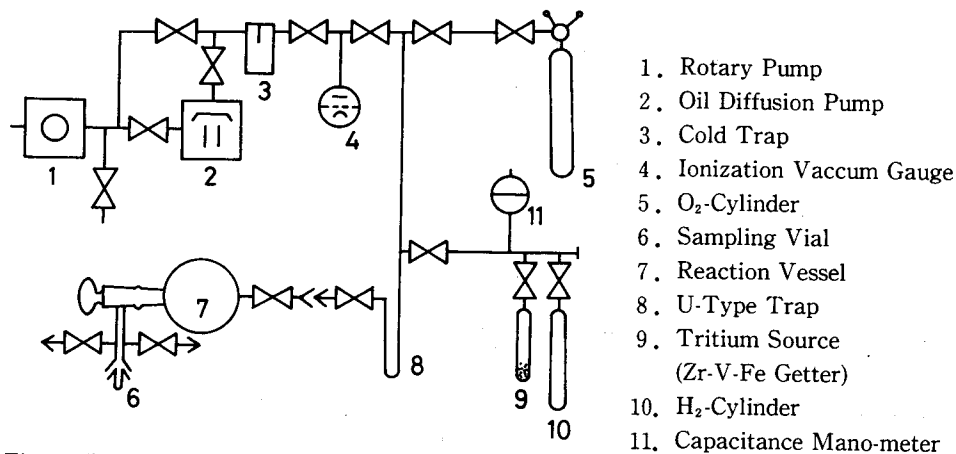


Fig. 1. Apparatus used for evacuating and backfilling the system.

向上した。

次に実験手順を手短に述べる。(1)反応容器を 5.0×10^{-6} Torr まで真空排気する。(2)モレキュラーシーブスを吸着剤として用いる方法により、一定量の水素、トリチウムガス(HT)及び酸素の混合ガスを反応容器に充填する。(3)トリチウム水とトリチウムガスの初濃度を測定した後、反応容器に紫外線を照射する。紫外線照射は、一回あたり8時間として、6回繰り返す。(4)毎回の照射後、反応容器内の気体の一部を分取し、生成したトリチウム水及び未反応のトリチウムガスの量を測定し、トリチウム水の初期生成速度を求める。

本研究では、酸化反応速度に対する水素及びトリチウムガスの圧力の影響、即ち(A)水素とトリチウムガスの圧力の和($[H_2] + [HT]$ 、以降「水素同位体の圧力」と記す)を一定にした時の、水素同位体中のトリチウムガスの分率($[HT]/([H_2] + [HT])$)依存性、(B)トリチウムガスの分率を一定とした時の、水素同位体の圧力依存性を調べた。

3. 結果及び考察

3-1. トリチウムガスの分率の変化の影響

Fig. 2 は、(A)の実験において、照射開始から48時間までにいたるトリチウム水の生成量の変化を測定した結果の一例である。いずれもトリチウム水の生成量が時間に対して直線的に増加している。また、その直線の傾き即ちトリチウム水の生成速度は、分率が高くなる程、大きくなるのが分かる。Table 1 に、トリチウムガスの分率とトリチウム水の生成速度をまとめ、Fig. 3 にこれを図式化した。両対数プロットの直線の傾きより、水素同位体の圧力が一定ならば、トリチウム水の生成速度は、トリチウムガスの分率に1次であることが分かった。

この結果と前報で得られた酸素圧の1次依存性の結果を併せると、トリチウム水の生成

速度は、

$$\frac{d[\text{HTO}]}{dt} = k[\text{O}_2]^1 \left\{ \frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right\}^1 \quad (1)$$

と表わすことができる。しかし、(1)式は、前報での実験式

$$\frac{d[\text{HTO}]}{dt} = k[\text{O}_2]^1 \left\{ \frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right\}^{1/2} \quad (2)$$

とは一致しない。この一因は、(2)式を得る際トリチウムガスの分率と水素同位体の圧力の

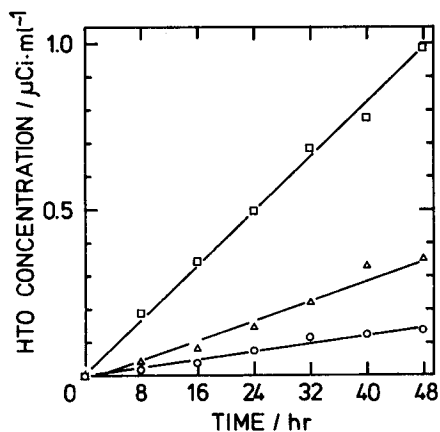


Fig. 2. Variation of tritiated water concentration with time : total pressure of H_2 and HT was kept constant in each run, while the fraction of HT, $[\text{HT}] / ([\text{H}_2] + [\text{HT}])$, was variable.

- : 2.31×10^{-3}
- △ : 1.42×10^{-3}
- : 6.31×10^{-4}

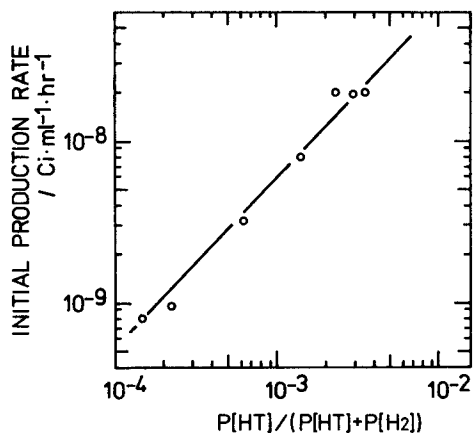


Fig. 3. Dependence on HT fraction of the HTO initial production rate.

Table 1. Fraction of HT in hydrogen isotope, $[\text{HT}] / ([\text{H}_2] + [\text{HT}])$, and initial production rate of HTO.

$[\text{HT}] / ([\text{H}_2] + [\text{HT}])$	Rate (Ci/ml/hr)
3.54×10^{-3}	1.99×10^{-8}
2.94×10^{-3}	1.95×10^{-8}
2.31×10^{-3}	2.00×10^{-8}
1.42×10^{-3}	7.94×10^{-9}
6.31×10^{-4}	3.19×10^{-9}
2.26×10^{-4}	9.58×10^{-10}
1.51×10^{-4}	8.08×10^{-10}

両方の因子が同時に変化したことにあると考えられ、真の速度式は、(1)式に水素同位体の圧力の影響をも含ませたものでなければならないと予想される。

3-2. 水素同位体の圧力依存性

Fig. 4 は、(B)の実験においてのトリチウム水の生成量の経時変化を表わしている。水素同位体の圧力が高くなる程、トリチウム水の生成速度は大きくなっている。Table 2 に水素同位体の圧力とトリチウム水の生成速度をまとめ、Fig. 5 にこれを図式化した。これより両対数のグラフ上での直線の傾きは $1/2$ となることが知られた。即ち、トリチウム水の生成速度は、水素同位体中のトリチウムガスの分率が一定ならば、水素同位体の圧力の $1/2$ 次に依存する。

この結果を(1)式に組み入れると、真のトリチウム水の生成速度は、

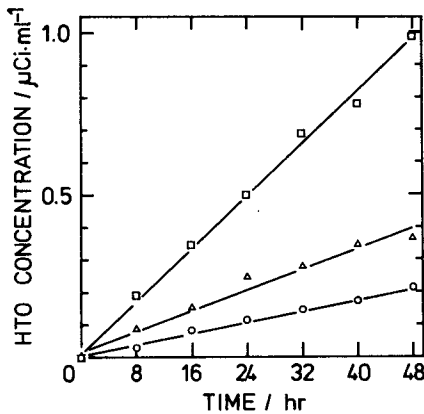


Fig. 4. Variation of tritiated water concentration with time : the fraction of HT was constant in each run, while total pressure, $[H_2] + [HT]$, was variable.

- : 3.50 Torr
- △ : 1.00 Torr
- : 0.25 Torr

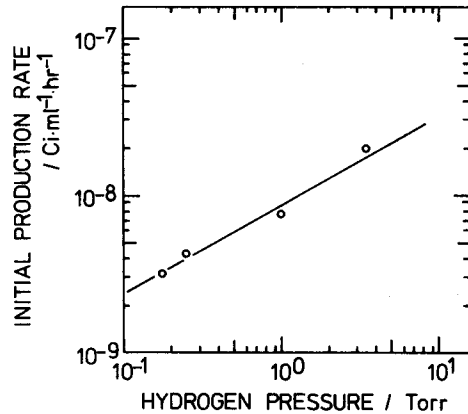


Fig. 5. Dependence on hydrogen isotope pressure of the HTO initial production rate.

Table 2. Total pressure of hydrogen isotope and initial production rate of HTO.

$[H_2] + [HT]$ (Torr)	Rate (Ci/ml/hr)
3.50	2.00×10^{-8}
1.00	7.84×10^{-9}
0.25	4.38×10^{-9}
0.18	3.26×10^{-9}

$$\frac{d[\text{HTO}]}{dt} = k[\text{O}_2]^1 \left\{ \frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right\}^1 ([\text{H}_2] + [\text{HT}])^{1/2} \quad (3)$$

と表わすことができる。

(3)式と(2)式との関係を調べるために、(3)式を次のように変形した。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HTO}]}{dt} &= k[\text{O}_2]^1 \frac{[\text{HT}]}{([\text{H}_2] + [\text{HT}])^{1/2}} \\ &= k[\text{O}_2]^1 \left\{ \frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right\}^{1/2} [\text{HT}]^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、照射開始から48時間のトリチウムガスの減少量が、初濃度の10%程度と小さいことから、[HT]は反応初期においてほぼ一定であるとみなすことができる。加えて、前報ではトリチウムガスの圧力が全ての測定で同一であることを考慮すると、(4)式の[HT]^{1/2}は定数とみなせ、即ち(4)式は、

$$\frac{d[\text{HTO}]}{dt} = k'[\text{O}_2]^1 \left\{ \frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

と変形することができる。(5)式は、前報の結果である(2)式と一致している。即ち、(2)式はトリチウムガスの分率と水素同位体の圧力との両方の因子を考慮することによって説明できる。

3-3. 反応機構の検討

前報で得られた理論式は、次のように表わされた。

$$\frac{d[\text{HTO}]}{dt} = k[\text{O}_2]^1 \left\{ \frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right\}^1$$

これは、実験式(3)中の $([\text{H}_2] + [\text{HT}])^{1/2}$ という項を説明できない。従って、新たな酸化機構を考える必要がある。まず、前報と同様に、簡単化のためにHTを考慮しないでH₂とO₂だけの系から、H₂Oの生成過程について検討した。

大気中の水素ガスは、おもに光化学反応によって生成したOHラジカルと反応して水を生成すると考えられているので⁸⁾、本研究条件である紫外線照射下においてもOHラジカルが存在すれば、水の生成過程にR3 (Table 3参照)が寄与するであろう。前報では、ここで消費されるOHラジカルがR2によってのみ供給されるとしたが、上記の如くここではR2に加えて別の反応経路の寄与を考えなければならない。例えば、R2以外でのOHラジカルの生成が、Table 3に示すように、R5～R7で起こる。即ち、R3及びR4で生成

する H ラジカルは、他の中間体の濃度や速度定数を考慮すれば、まず R4 で消費される。R4 で生成した HO₂ は、数多くの異なる反応経路を通して消費されるが⁹⁾、そのほとんどが OH ラジカルの生成を導く。従って、水の生成の反応速度を考える場合、H ラジカルや HO₂ ラジカルの濃度も考えねばならない。

以上に示した素反応を前報で推定した反応経路に組み入れると、トリチウム水の生成を含む水の生成機構は非常に複雑なものとなり、定常状態法を適用しても、実験式(3)と一致する速度式を誘導することはできなかった。反応機構の詳細は、今後更に検討すべき課題である。

Table 3. The elemental reactions being considered to contribute to the formation of water in present study.

Reactions		
R1	$O_2 + h\nu$	$\rightarrow 2O(^3P)$
R2	$O(^3P) + H_2$	$\rightarrow OH + H$
R3	$H_2 + OH$	$\rightarrow H_2O + H$
R4	$O_2 + H + M$	$\rightarrow HO_2 + M$
R5	$O(^3P) + HO_2$	$\rightarrow O_2 + OH$
R6	$O_3 + HO_2$	$\rightarrow 2O_2 + OH$
R7	$H + HO_2$	$\rightarrow 2OH$
R8	$H + HO_2$	$\rightarrow H_2O + O(^3P)$

3-4. 大気中でのトリチウムの酸化

環境中のトリチウムの増加がトリチウム水の生成速度に及ぼす影響を考察した。実験式(3)に含まれる因子のうち、 $[H_2] + [HT]$ および $[HT]/([H_2] + [HT])$ の変化がここでは重要になる。偶発的な事故などにより大量のトリチウムが放出された場合でも、環境中での水素濃度(約0.5ppm)を考えると⁹⁾、水素同位体の濃度に大きな変化はないので、前者の因子によるトリチウム水生成の促進効果は考えにくい。一方、水素同位体中のトリチウムガスの分率はトリチウムの放出量に応じて増加するため、これによりトリチウム水の生成速度は促進される。

また、推定した反応経路での HTO の生成は、O₂ が解離⁹⁾して初めて可能であるので、大気中における HTO の生成は、酸素を解離させ得るエネルギーを持つ約250nm よりも短波長の紫外線が届いている領域でなければ起こらない。大気中における到達太陽光の高度に対する波長特性を考えてみると、成層圏に高濃度で存在する O₃ が、Hartley 帯(約200~300 nm)で太陽光を吸収するため、対流圏大気中に到達する太陽光は、約290nm よりも長波長の光に限られる⁹⁾。このことから対流圏内では、光励起による HTO の生成は考えにくい。しかしながら、成層圏には250nm よりも短波長の光が到達している⁹⁾、HT が成層圏にまで上昇すれば、光励起機構による HTO の生成は起こり得る。このようにして成層圏で生じた HTO が地表方向へゆっくりと沈降し(HTO の滞留時間：成層圏で1.4年、対流圏で1ヶ月)²⁾、大気中での水の循環に加わることや、土壤中に染み込んだ一部の HTO が、微生物の活動や植物の光合成で有機形に変換され、食物連鎖を経て動物や人間に取り込まれることになり、トリチウムの循環系の一部をなすものと考えられる。

3-5. トリチウム水生成への大気汚染物質の影響

HTOの生成過程においてOHラジカルが重要な役割をなしていることより、対流圏におけるOHラジカルの挙動を考える必要がある。O₃の光分解生成物であるO(¹D)と水との反応⁹⁾によって生成する対流圏のOHラジカル濃度は、太陽光強度が最も強くなるときに最大となるが⁸⁾、一日の平均濃度は、約10⁵~4×10⁶OH/cm³である^{8),11)~13)}。

大気中のO₃やH₂Oの濃度には大きな変動はないと考えられるため、R9及びR10を含む機構から生成するOH濃度も定常的になると考えられる。他方、R11やR12に示すようなNO₂(398nm)やHNO₂(300~400nm)の光分解によるO(³P)やOHラジカルの生成も無視できない⁹⁾。即ち、大気汚染物質として注目されているNO_xは対流圏に到達した太陽光の作用により、O(³P)やOHラジカルを生成し得るので、NO₂、HNO₂(亜硝酸)の放出量が増大すれば、O(³P)やOHラジカルが増加し、HTOの生成が促進される可能性がある。

また光励起による分子の解離にあずからない経路でも、NOが関係する反応(R13~R17)によって、HTOの生成が促進される可能性がある⁹⁾。この経路でのHTOの生成は、R13のCH₄を有機形トリチウムであるCH₃Tに置き換えることで可能である。加えて、NO濃度が十分に高ければこれらの一連の反応が連鎖的に進行することを考慮すると⁹⁾、大気中のNO濃度はHTOの生成速度に影響を与え得る。従って、対流圏におけるトリチウム水の生成に対しては、大気汚染物質の影響も無視し得ない。

今後、大気中の浮遊粉塵の触媒作用も含めて、大気汚染物質の影響も検討する必要がある。

4. ま と め

紫外線照射下での、トリチウムガスのトリチウム水への酸化反応を速度論的に検討した結果、以下の知見が得られた。

1. 酸化反応の速度は次のように表わされる。

Table 4. The elemental reactions being considered to contribute to the formation of tritiated water in environment.

Reactions		
R9	O ₃ +hν	→ O ₂ +O(¹ D)
R10	O(¹ D)+H ₂ O	→ 2OH
R11	NO ₂ +hν	→ NO+O(³ P)
R12	HNO ₂ +hν	→ NO+OH
R13	CH ₄ +OH	→ CH ₃ +H ₂ O
R14	CH ₃ +O ₂ +M	→ CH ₃ O ₂ +M
R15	CH ₃ O ₂ +NO	→ CH ₃ O+NO ₂
R16	CH ₃ O+O ₂	→ CH ₂ O+HO ₂
R17	HO ₂ +NO	→ OH+NO ₂

$$\frac{d[\text{HTO}]}{dt} = k[\text{O}_2]^1 \left\{ \frac{[\text{HT}]}{[\text{H}_2] + [\text{HT}]} \right\}^1 ([\text{H}_2] + [\text{HT}])^{1/2}$$

2. 反応機構の詳細はまだ明らかでないが、OH ラジカルや HO₂等の中間体がトリチウム水の生成に大きな役割を担っている可能性がある。

謝 辞

本研究に際し、御協力戴いた後藤茂、杉澤正則両氏に感謝致します。尚、本研究は文部省科学研究費エネルギー特別研究(核融合)の補助を受けて行われたものである。

文 献

- 1) J. S. Watson, C. E. Easterly, J. B. Cannon, J. B. Talbot, Fusion Technology, **12**(1987)354
- 2) 井上義和, 日本原子力学会誌, **31**(1989)791
- 3) L. M. Dorfman, B. A. Hemmer, J. Chem. Phys., **22**(1954)1555
- 4) J. Y. Yang, L. H. Gevantman, J. Phys. Chem., **68**(1964)3115
- 5) C. W. Sweet, C. E. Murphy, Jr., Environ. Sci. & Technol., **15**(1981)1485
- 6) 宇佐美四郎, 浅井祐二, 長谷川淳, 松山政夫, 渡辺国昭, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **8** (1988)75
- 7) S. Usami, Y. Asai, M. Matsuyama, K. Watanabe, Environ. Sci. & Technol., in press
- 8) J. A. Logan, M. J. Prather, S. C. Wofsy, M. B. McElroy, J. Geophys. Res., **86**(1981)7210
- 9) 鷲田伸明, 秋元肇, 化学総説, **39**(1983)14
- 10) 磯野謙治, 「大気汚染物質の動態」(東京大学出版会, 1979)213
- 11) H. Levy, J. Geophys. Res., **78**(1973)5325
- 12) P. Warneck, Tellus, **26**(1974)39
- 13) D. H. Ehhalt, Tellus, **30**(1978)169