

ノート

トリチウムガスの紫外線効果酸化反応に対する 四塩化炭素の促進効果

長谷川 淳・伏間江 弘・宮原 正一・篠原 学
松山 政夫*・渡辺 国昭*

富山大学工学部
富山大学水素同位体機能研究センター
〒930 富山市五福3190

Enhancement Effect of Carbon Tetrachloride on UV-Stimulated HT Oxidation

Kiyoshi HASEGAWA, Hiroshi FUSUMAE, Shoichi MIYAHARA,
Manabu SHINOHARA, Masao MATSUYAMA* and Kuniaki WATANABE*

Faculty of Engineering, Toyama University
*Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received July 31, 1992; accepted November 9, 1992)

Abstract

The effect of carbon tetrachloride on the UV-stimulated HT oxidation was examined. Mixture gases (H_2 , HT, O_2 and CCl_4) were irradiated by high pressure mercury lamp with varying the pressure of carbon tetrachloride. Total tritium concentration of HTO and TCl increased with increasing the pressure of carbon tetrachloride and increased acceleratedly with time when higher pressure of carbon tetrachloride was used. The enhancement effect was examined by measuring the acidity of the water in which HTO and HCl (TCl) were trapped and by considering additional elementary reactions by the addition of carbon tetrachloride. The acidity of the trapped water was proportional to the irradiation time. The quantity of TCl was calculated from that of HCl formed. Subtraction of the TCl concentration from the total tritium concentration showed

accelerated increase in HTO with time. The acceleration is not ascribed to the catalytic action of HCl (TCl) for the exchange reaction between H₂O and HT. Main paths for the formation of HTO are discussed.

1. 結 言

著者らは、酸素雰囲気中でのトリチウムガスの酸化速度が紫外線照射により約1400倍促進されることを見だし、中間体のオゾンとOH (OT) ラジカルが重要な役割を果たしていることを計算機シミュレーションにより明らかにした¹⁾²⁾。これまでは酸素と水素 (トリチウム) の2成分系における反応機構の検討を行ってきたが、実際の大気中には塩素化合物、窒素酸化物及び硫黄酸化物等が存在する。したがって、核融合炉から大気中に漏洩したトリチウムの酸化反応を調べるためには、大気環境により近付いた条件下で反応を行うことが必要である。これらの大気汚染物の中で、塩素化合物はオゾン層の破壊で重要な環境問題になっているので、その添加効果を調べる目的で実験を行った。代表的な塩素化合物として四塩化炭素を選んだ。

本研究では、酸素-水素 (トリチウム) 系への四塩化炭素の添加がトリチウムの酸化に及ぼす促進効果及び考えられる機構について報告する。

2. 実 験

Fig. 1 に混合ガス (トリチウム, 水素, 酸素と四塩化炭素) の調製装置を示した。この装置は四塩化炭素の容器を除いて、前報で報告したものと同一である³⁾。混合ガスの調製

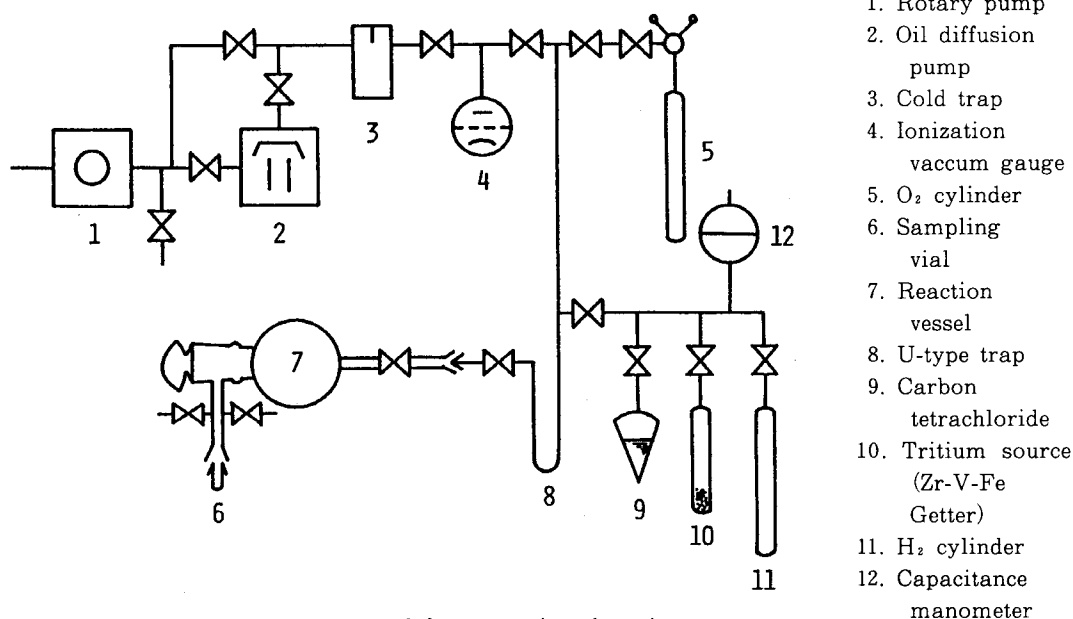


Fig. 1. Apparatus used for preparing the mixture gas

は次の手順に従った。(1)所定量の四塩化炭素をサンプリングバイアル中のモレキュラーシーブ (MS) に吸着させる。(2)0.7Torrのトリチウムガス (H_2+HT) をMSに吸着させる。(3)酸素を反応フラスコに160Torr導入する。(4)MSから液体窒素をはずし吸着ガスを放出させ、反応フラスコ内で混合する。光照射方法、トリチウム (HT) 及び生成したトリチウム水 (HTO) の分析装置は、前報で報告したものと同一である⁴⁾。トリチウム水を吸収させたHTO吸収液の水素イオン濃度を、pHメーターで測定した。毎回の酸素及びトリチウムガス ($H_2:HT=200:1$) の圧力は、それぞれ160及び0.7Torrと一定にした。四塩化炭素の圧力は、0から2.0Torrの範囲で変化させた。

同位体交換反応の実験は、Fig. 1の反応容器を同位体交換反応装置に取り替えて行った。その装置は、塩酸とトリチウムガスを接触させる反応容器、トリチウムガスの採取管及び採取中反応容器内のトリチウムガスを一時保管するMSからなっている。この反応装置の詳細は、別に報告する予定である。

3. 結 果

Fig. 2に、四塩化炭素の圧力に対するHTO吸収液中のトリチウム濃度の経時変化を示した。トリチウムの生成速度は四塩化炭素の圧力と共に増加し、3時間 ($P_{CCl_4}=2.0Torr$) から3.5時間 ($P_{CCl_4}=0.8, 1.0Torr$) 後には、トリチウム濃度はほとんど一定値に達した。これは反応フラスコ中のHTがなくなったためである。ここで注目すべきは、吸収液中のトリチウムの濃度が反応途中から急上昇することであり、特に四塩化炭素を2.0Torr添加した時には、反応率が40%を超えてから顕著である。この際、トリチウムの濃度は四塩化炭素を含まない時に比較して2.5時間で250倍増加した。この吸収液はHTOの他に、四塩化炭素の光分解を経て生成した塩化水素を含むと考えられる。Table 1に、四塩化炭素の添加によりあらたに考慮すべき17の素反応を示した。なお、1から30まで素反応は水素 (トリチウム) 一酸素系に関するものであり、すでに報告したので除外した^{1) 2)}。素反応36, 37, 38と46により、塩化水素が生成する。

HTO吸収液中の水素イオン濃度を測定した。それを塩化水素の濃度に換算して、その濃度の経時変化をFig. 3に示した。塩化水素の生成量は、照射時間に比例することが分かる。トリチウムガス中の H_2 とHTの混合比から推定して、塩化水素の生成量の1/400がTClと考えられる。Fig. 4に示したように、全トリチウム濃度からTClの寄与分 ($1nmol=1100KBq$ で換算) を差し引いても、HTOの生成が加速度的に増加している。

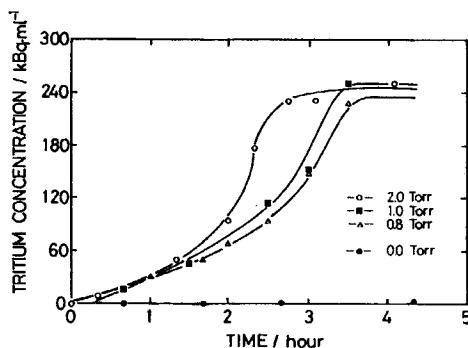


Fig. 2. Concentration change in tritium with irradiation time at various pressure of carbon tetrachloride.

Table 1 List of additional elementary reactions by the addition of carbon tetrachloride

No.	reaction	rate constant	ref.
31	$\text{CCl}_4 + \text{h}\nu \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}$		
32	$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2.7 \times 10^{-11} \exp(-257/T)$	5
33	$\text{ClO} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$7.7 \times 10^{-11} \exp(-130/T)$	5
34	$\text{HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$2.8 \times 10^{-12} \exp(-400/T)$	5
35	$\text{HCl} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	$1.1 \times 10^{-11} \exp(-3370/T)$	5
36	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	3.0×10^{-11}	5
37	$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$	$1.6 \times 10^{-12} \exp(-384/T)$	5
38	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$4.7 \times 10^{-11} \exp(-2340/T)$	5
39	$\text{HCl} + \text{H} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2$	$1.0 \times 10^{-11} \exp(-1600/T)$	6
40	$\text{ClO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OCIO} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-12} \exp(-4000/T)$	5
41	$\text{Cl} + \text{OCIO} \rightarrow 2\text{ClO}$	5.9×10^{-11}	5
42	$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{OCIO}$	$1.5 \times 10^{-13} \exp(-1238/T)$	5
43	$2\text{ClO} \rightarrow 2\text{Cl} + \text{O}_2$	$4.5 \times 10^{-13} \exp(-1238/T)$	5
44	$\text{HCl} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	1.4×10^{-10}	5
45	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCIO} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	5.0×10^{-13}	5
46	$\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}(^3\text{P})$	$2.0 \times 10^{-12} \exp(-1878/T)$	5
47	$\text{H} + \text{OCIO} \rightarrow \text{OH} + \text{ClO}$	5.7×10^{-11}	5

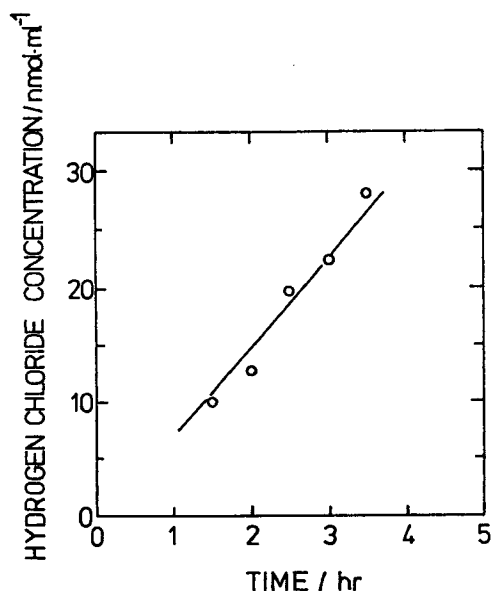


Fig. 3. Concentration change in hydrogen chloride with irradiation time.

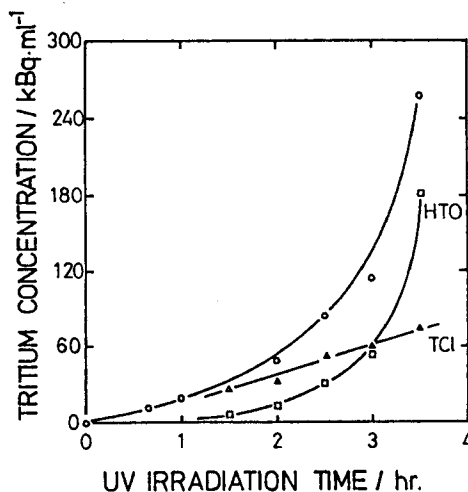


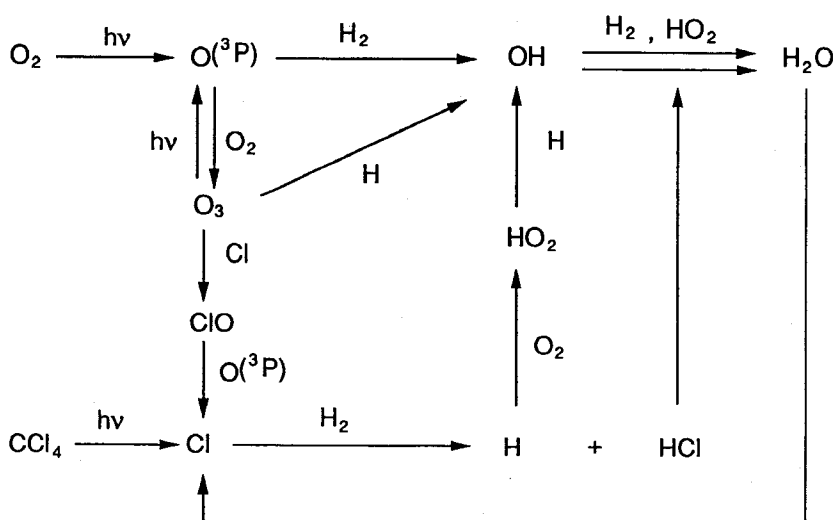
Fig. 4. Contribution of the tritium concentrations of HTO and TCl to total tritium concentration.

$P_{\text{CCl}_4} = 1.0 \text{ Torr}$

4. 考 察

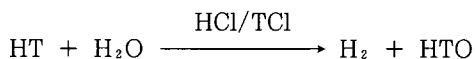
HTO生成に対する四塩化炭素の促進原因について考察した。酸素雰囲気中でのトリチウムガスの紫外線効果酸化反応において、OH (OT) ラジカルが鍵になる化学種であり、必ずそれを経由してHTOが生成することを報告した^{1) 2)}。四塩化炭素の添加によりあらたに起こる素反応を、下記のように分類した。素反応32と33によりオゾンと酸素原子の濃度が

- | | | |
|---|-----|----------------------------|
| (1) 四塩化炭素の光分解 | 素反応 | 31 |
| (2) Cl-ClO サイクルによるオゾンと酸素原子の消滅 | 素反応 | 32, 33 |
| (3) 塩化水素の生成 | 素反応 | 36, 37, 38, 46 |
| (4) 塩素原子の再生 | 素反応 | 33, 34, 35, 39, 42, 43, 44 |
| (5) 水素ラジカルの生成 | 素反応 | 38 |
| (6) HO ₂ , H ₂ O ₂ 及びOHラジカルの生成 | | |
| H + O ₂ + M → HO ₂ + M | 素反応 | 25 |
| 2HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂ | 素反応 | 29 |
| H + HO ₂ → 2OH | 素反応 | 28 |
| (7) H ₂ O (HTO) の生成 | | |
| HCl + OH → H ₂ O + Cl | 素反応 | 34 |
| OH + HO ₂ → H ₂ O + O ₂ | 素反応 | 20 |
| OH + H ₂ O ₂ → H ₂ O + HO ₂ | 素反応 | 21 |
| OH + H ₂ → H ₂ O + H | 素反応 | 22 |



Scheme 1. Probable main paths for the formation of H₂O (HTO).

減少するので、 O_3 と $O(^3P) \rightarrow OH \rightarrow H_2O$ の経路の寄与は減少すると思われる。一方、主に38の素反応で生成したHClはOHラジカルとの反応（素反応34）により H_2O を生成するだろう。また、38の素反応で生成したHラジカルは、 HO_2 、 H_2O_2 とOHラジカルの濃度を増加させ、 $H \rightarrow HO_2(H_2O_2) \rightarrow OH \rightarrow H_2O$ の経路の寄与を増加させるだろう。素反応38で消費されたClラジカルは、Cl-ClOサイクル（素反応32, 33）及び素反応34等により再生される。酸素、水素及び四塩化炭素の高い初濃度を考慮して、四塩化炭素の添加による主なHTOの生成経路をScheme 1のように考えた。化学種を結ぶ素反応を線を示し、反応物を記入した。これらの反応経路とHTO生成に対する各素反応の寄与率を確認するために、計算機シミュレーションを行った。しかしながら、四塩化炭素の促進効果を十分説明できる計算結果は今のところ得られていない。したがって、計算機シミュレーションにおいて必要な素反応が脱落しているか、または生成した塩化水素が下記の同位体交換反応を促進する自触媒として働くことが示唆される。



初めに、同位体交換反応に及ぼす塩酸のpHの影響について調べた。Fig. 5に塩酸中のトリチウム濃度の経時変化を示した。曲線の立ち上がり部分の接線の傾斜より、pHが0.98と2.94の時の同位体交換初速度は、それぞれ 0.38 と $0.57 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ と計算された。Yangらは⁷⁾トリチウムガスと水蒸気同位体交換反応を行い、交換速度はトリチウムガス初濃度の2次に比例し、水蒸気密度に依存しないことを報告した。求められた交換速度定数 ($4.1 \times 10^{-11} \text{ ml} \cdot \text{Bq}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$) と本研究で用いたトリチウムガス初濃度 ($7.2 \times 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$) から、同位体交換速度は $0.21 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ と計算された。この数値は、塩酸中の H_2O とHTとの交換速度に匹敵するので、同位体交換反応は塩化水素により促進されないことが分かった。また、同位体交換初速度をFig. 1に示した四塩化炭素を添加したときのHTO生成速度と比較すると、約6万分の1（反応1時間）である。したがって、塩化水素は四塩化炭素によるHTO生成には寄与していないと結論できる。

次に、47の素反応に加えて23の水素-酸素-四塩化炭素系に関する素反応を組み込んで、計算機シミュレーションを試みた。しかしながら、計算することはできなかった。これは、素反応が23増えたため、プロ

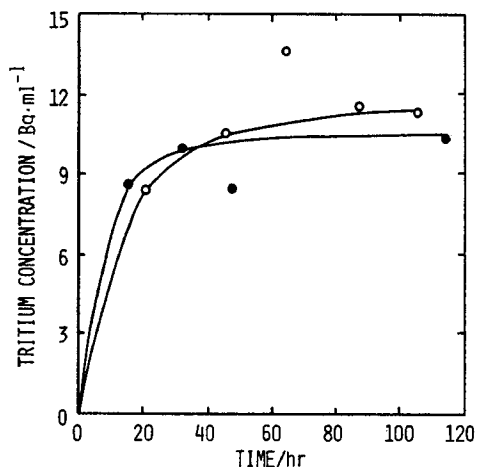


Fig. 5. Effect of pH on the isotope exchange reaction ($HT + H_2O \rightarrow H_2 + HTO$).

○ : pH=0.98, ● : pH=2.94

グラムは複雑になりパソコンのもつ計算能力を超えてしまったためと思われる。今後、プログラムの改良または大型計算機での計算が必要だと考えられる。

文 献

- 1) K. Hasegawa, H. Fusumae, M. Matsuyama, K. Watanabe, *Fusion Technology*, 21, No. 2, Part 2 (1992), 500.
- 2) 長谷川 淳, 伏間江 弘, 松山政夫, 渡辺国昭, 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告, 10. 11 (1991), 81.
- 3) 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, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, 9 (1989), 121.
- 4) 宇佐美四郎, 浅井裕二, 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.
- 5) F. M. Luther, W. H. Duwer, *J. Geophys. Res.*, 83 (1978), 2395.
- 6) S. C. Liu, T. M. Donahue, R. J. Cicerone, W. L. Chameides, *J. Geophys. Res.*, 81 (1976), 3111.
- 7) J. Y. Yang, L. H. Gevantman, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964), 3115.