



【連載】

放射線化学事始め

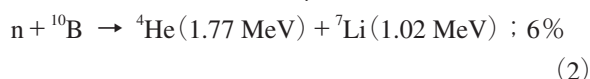
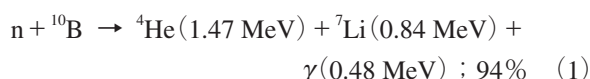
3. 水素の発生は水素添加で抑えよ!!

勝村 庸介

Katsumura Yosuke

 $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 反応

天然の B には安定核種 ^{10}B と ^{11}B が各々約 20, 80 % 存在し, このうち ^{10}B は熱中性子と 3,838 barn なる非常に大きい反応断面積を有し, $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ なる反応を引き起こす¹⁾. この反応を示すと次のようになる。



反応では He と Li のイオンビームと γ 線を伴うものが 94% を含むが, 残りの 6% では γ 線は付随しない。(1) の反応で, 発生する He と Li のイオンビームの水中飛程は各々 8, 5 μm 程度と評価されている。

この反応を活用する BNCT (ボロン中性子捕捉療法) と呼ばれるがん治療法が知られている²⁾. ^{10}B を含む薬剤をがん細胞に選択的に取り込ませ, 原子炉あるいは加速器からの熱中性子を照射することにより, 上記の反応で発生する He と Li のイオンビームにより細胞を照射する。これらイオンビームは飛程が短く, がん細胞内で止まるため, 健全な細胞を回避して, 選択的にがん細胞を殺傷する効果的な治療法である。また, 沸騰水型原子炉 (BWR) では, 原子炉内の核分裂連鎖反応の制御のための制御棒材料に B_4C を用いる。他方, 加圧水型原子炉 (PWR) ではホウ素を 1,800 ppm 程度, ホウ酸 (H_3BO_3) の形で一次冷却水に添加し, 核分裂連鎖反応に必要な熱中性子を吸収することで, 新燃料を装荷した時の高い反応性を抑制する。運転経過にともなう, 燃料の燃焼が進み, 反応性が低下するため, ホウ酸濃度を低下させ調整する³⁾。

上に述べたように生成する He, Li のイオンの飛

程は短く, 各々の LET 最大値は $\sim 190, \sim 310 \text{ eV/nm}$ と大きな値となり, ^{226}Ra からの 4.8 MeV の α 線の飛程を 35 μm とすれば, 平均 LET は 137 eV/nm であるので, これと比較しても, さらにエネルギー付与密度は高い。したがって, この反応で生成するイオンビームによる水分解の G 値は, Ra からの α 線同様, 高い分子生成物 ($\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}_2$) 収量と低いラジカル ($\text{e}^-_{\text{aq}}, \text{H}, \text{OH}$) 収量で特徴付けられる。しかし, この $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 反応による水分解 G 値は未だ実験で測定されておらず, 将来の研究課題である。

ホウ酸を含む水試料の原子炉照射

ホウ酸を含む水溶液を重水減速 CP-3' 原子炉で照射した時に発生する水素量の実験結果が報告されている⁴⁾。 γ 線の線量率は 3.17 Gy/s , 10 mM ホウ酸による $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 反応により発生する He と Li のイオンビームの線量率は 2.36 Gy/s と見積もられた。もちろん, イオンビームの線量率はホウ素濃度に比例する。横軸に水試料のホウ酸濃度, 縦軸に照射時間 1 分間あたりの H_2 ガス発生量をプロットした結果を図 1 に示す。ホウ酸濃度が低い場合は, 水分解は原子炉内で運転中に発生するバックグラウンドの γ 線による照射が主となるため, H_2 ガスの発生はない。ところが, ホウ酸濃度を上げて, 20 mM 程度以上にすると, 冒頭に述べた $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 反応の寄与が増大し, 高 LET の He と Li のイオンビーム照射の線量の割合が γ 線照射を凌駕し, H_2 ガスが発生するようになる。当然, ホウ酸濃度が高いほど, $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ 反応由来の線量が増大するため, H_2 ガス発生率も増大してゆく。前々回, および前回紹介した, 高 LET 放射線による水分解である。ここで興味深いのは, 予め水溶液試料に H_2 ガスを

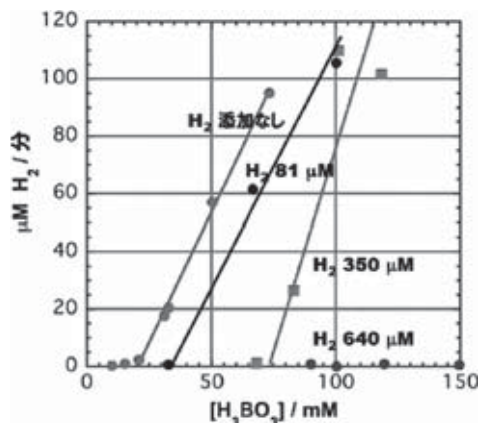


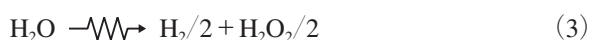
図1 米国アルゴンヌ国立研究所のCP-3'炉でホウ酸を加えた脱気水溶液試料を照射した時の毎分のH₂ガス発生速度のホウ酸濃度依存性

溶解させておくと、H₂ガス発生は、より高濃度のホウ素濃度試料で観測されるようになる。図1に示すように、水試料に加える水素濃度を81 μMにすると、水素発生が観測される閾値はホウ酸濃度35 mMに増大する。H₂ガスを350 μMに増やした場合、H₂ガス発生はホウ酸濃度が70 mM以上になって観測される。ところが、水試料に添加する水素濃度を増大し、640 μMにすると、水試料のホウ素濃度をいくら増大しても水素の発生は観測されなくなる。すなわち、溶解するH₂ガス量の増大につれH₂ガス発生量が徐々に減少し、ある濃度以上の水素添加ではガス発生が完全に抑制されることが観測された。この時の水素添加濃度は臨界水素濃度（Critical Hydrogen Concentration：CHC）と呼ばれている。ガス発生が抑制されるということは、水の放射線分解が抑制されることを意味する。すなわち、水分解によるH₂発生をH₂ガス添加で抑えることができる。

1953年の米国のアイゼンハワー大統領の国連での“核の平和利用”の提案演説に基づき、翌年に原子力平和利用国際会議の開催が採択され、1955年8月に第1回が3,800人の参加者を得てジュネーブで開催された。上の実験結果はこの会議で米国アルゴンヌ国立研究所のHart博士らにより報告された⁴⁾。

水素発生抑制のメカニズム

さて、この現象は次のような二つの反応で構成される連鎖反応で説明される。



ここでは γ 放射線分解を表す。水中に十分な量のH₂が溶解していれば、(4)の反応で、H₂は水の分解で生成するOHラジカルと反応し、H原子に変換される。H原子は(5)の反応で、H₂O₂と反応してOHラジカルが生まれる。このOHラジカルが再度、反応式(4)に利用されると、反応(4)、(5)が何度も繰り返され、いわゆる連鎖反応を形成することになる。この連鎖反応が一回生じるごとに、等量のH₂とH₂O₂が水分子に変換される。高LET放射線による水分解ではH₂とH₂O₂がほぼ等量生成する。前述の連鎖反応は(4)のH₂O₂が消費されるまで進行するが、同時に等量のH₂も消費される。従って、添加したH₂濃度はほとんど消費されず、水分解で発生した分子生成物であるH₂とH₂O₂が、H₂O₂ + H₂ → 2H₂Oの反応で水分子に再生されることにより、見かけ上水分解は完全に抑制されることになる。

水素添加の利用

原子炉では構造材料であるステンレス鋼の腐食を加速する主要因子の一つが冷却水中のH₂O₂である。このH₂O₂濃度を抑制するために、PWRでは一次冷却水に0℃、一気圧下で、水1 kg当たり25～35 ccのH₂ガスを溶解させて運転することが義務付けられている。同様にBWRでも水分解生成物であるH₂O₂とO₂の濃度を抑制し、腐食環境を改善するため、冷却水への水素注入を適用するプラントも少なくない³⁾。

放射線化学の知識が原子炉の安全運転に深く関わるということを皆さんはご存知でしたか？

参考文献

- 1) アイソトープ手帳 11刷, 日本アイソトープ協会 (2012)
- 2) 特集 BNCT, *RADIOISOTOPES*, **64**, No.1, 1-121 (2015)
- 3) 水化学ハンドブック, 水化学専門委員会編, 日本原子力学会 (2000)
- 4) Hart, E. J., et al., *Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy* **29**, 593-598 (1956)

(日本アイソトープ協会)