

論文

トリチウムガスの紫外線効果酸化反応
—計算機シミュレーションによる酸化機構の解明—

長谷川 淳・伏間江 弘

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

UV-Stimulated HT Oxidation in Oxygen Atmosphere
—Elucidation of the Oxidation Mechanism with Computer Simulation—

Kiyoshi HASEGAWA, Hiroshi FUSUMAE

Masao MATSUYAMA* and Kuniaki WATANABE*

Faculty of Engineering, Toyama University

*Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received July 31, 1991 ; accepted October 31, 1991)

Abstract

The kinetics of the UV-stimulated HT oxidation in oxygen atmosphere has been studied in combination with computer simulation, where 30 elementary reactions were considered. The rate of HTO formation was observed and proved to be proportional to the pressure of O_2 and the fraction of HT with respect to total hydrogen pressure, (H_2+HT) , and $1/2$ order to the total hydrogen pressure. The simulation resulted in the same pressure dependence as the observed one. The contributions of the elementary reactions to the HTO formation were calculated, assuming steady states for intermediates species. It has been revealed that the HT oxidation is initiated by photolysis of O_2 to $O(^3P)$ ($\lambda < 242$ nm) and subsequently the formed O_3 and OH play important roles in the HTO formation. The paths were examined in detail with computer simulation.

1. 緒 言

核融合炉では、大量のトリチウムが燃料として使用される。偶発的な漏洩事故のみならず通常運転においても、一部のトリチウムは使用材料の透過と各部からの漏洩により、環境中に放出されると予想される¹⁾。放出されたトリチウムは、酸素による酸化反応（ β 線誘起反応^{2~6)}と触媒反応⁶⁾）、水との同位体交換反応⁷⁾および微生物による転換反応⁸⁾などにより、トリチウム水（HTO）に転換される。HTOはトリチウムガス（HT, T₂）よりも25000倍も有害とされており⁹⁾、その生成機構の詳細を明らかにしておく必要がある。

著者らは⁹⁾、先にトリチウムガス（HT + H₂）の酸化反応が、紫外線照射により約1400倍促進されることを始めて見いだした（Fig. 1）。さらにHTO生成速度は、酸素圧力に対して1次、トリチウムの分率 $[P_{HT} / (P_{H_2} + P_{HT})]$ に対して1次、水素とトリチウムの圧力の和（ $P_{H_2} + P_{HT}$ 、以下水素の全圧と記す）に対して1/2次に従うことを報告した¹⁰⁾。この酸化反応機構を理論的に説明するために、水素-酸素系に関する30の素反応を考慮した計算機シミュレーションを行い、主な反応経路を提案した¹¹⁾。本報では、計算機シミュレーションに必要な光化学反応速度定数の詳細な測定法、シミュレーションによる解析方法とHTの酸化反応経路の詳細な解析結果について報告する。

2. 実 験

2. 1. 計算機シミュレーション

Table 1 に示した30の水素-酸素系の素反応とそれらの速度定数に基づいて、約70の素反応からなる水素-トリチウム-酸素系での各生成物の濃度変化を評価した。反応5から30までの速度定数は文献値を用いたが、光化学反応1から4の速度定数はランプの出力、位置及び反応器の形状などの実験条件により異なるために、2.2に述べる方法により求めた。各生成物の濃度計算には、BASICで作成したシミュレーションプログラムを用いた。このプログラムリストと変数リストの詳細は他に記載した¹²⁾。HTの β 線誘起酸化反応は紫外線効果酸化反応に比較して約1/1400と遅く、また各素反応速度におよぼすトリチウムの同位体効果は知られていないので、それらの反応の効果を無視した。光化学反応以外

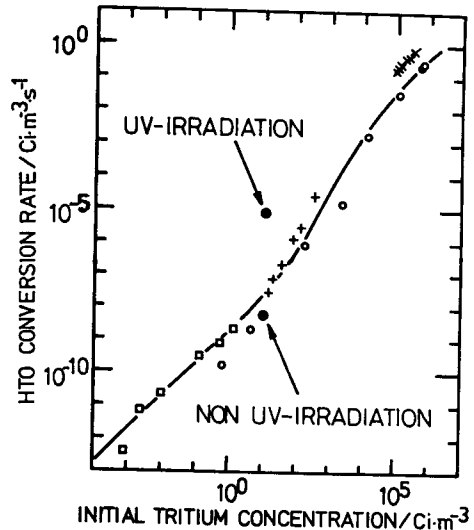


Fig. 1. Effect of UV irradiation on the formation of HTO. Non-irradiation :
 X ; Dorfman²⁾ + ; Casaletto³⁾
 O ; Belovodskii⁴⁾, □ ; Easterly⁵⁾
 ● ; Present authors

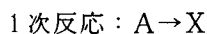
トリチウムガスの紫外線効果酸化反応

Table 1. List of 30 elementary reactions used in the computer simulation.

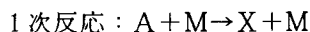
No	reaction	rate constant k_j (s^{-1})	ref.
1	$O_2 + h\nu \rightarrow 2O(^3P)$	4.37×10^{-10}	*
2	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$	5.27×10^{-3}	*
3	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^3P)$	3.48×10^{-4}	*
4	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	1.19×10^{-4}	*
5	$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$1.1 \times 10^{-34} \exp(510/T)$	13
6	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$1.9 \times 10^{-11} \exp(-2300/T)$	13
7	$O(^3P) + OH \rightarrow H + O_2$	4.2×10^{-11}	13
8	$O(^3P) + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$	$8.0 \times 10^{-11} \exp(-500/T)$	14
9	$O(^3P) + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$2.8 \times 10^{-12} \exp(-2125/T)$	13
10	$O(^3P) + H_2 \rightarrow H + OH$	$3.0 \times 10^{-14} \exp(-4480/T)$	14
11	$2O(^3P) + M \rightarrow O_2 + M$	$2.8 \times 10^{-34} \exp(710/T)$	14
12	$O_3 + O(^1D) \rightarrow 2O_2$	1.0×10^{-11}	15
13	$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	$1.2 \times 10^{-10} \exp(-562/T)$	13
14	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.6 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$	13
15	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.0 \times 10^{-13} \exp(-1250/T)$	13
16	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	2.3×10^{-10}	14
17	$O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$	2.9×10^{-10}	14
18	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	$2.0 \times 10^{-11} \exp(107/T)$	13
19	$OH + H + M \rightarrow H_2O + M$	2.5×10^{-31}	15
20	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	2.0×10^{-11}	13
21	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$1.7 \times 10^{-11} \exp(-910/T)$	14
22	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$6.8 \times 10^{-12} \exp(-2020/T)$	12
23	$2OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$	$1.0 \times 10^{-11} \exp(-550/T)$	12
24	$2OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$1.2 \times 10^{-32} \exp(900/T)$	13
25	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2.1 \times 10^{-32} \exp(290/T)$	13
26	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$4.2 \times 10^{-11} \exp(-350/T)$	16
27	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$8.3 \times 10^{-11} \exp(-500/T)$	14
28	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	$4.2 \times 10^{-11} \exp(-950/T)$	16
29	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$3.0 \times 10^{-11} \exp(-500/T)$	16
30	$2H + M \rightarrow H_2 + M$	2.6×10^{-32}	15

* estimated by the present authors

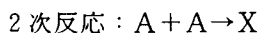
の各素反応については、素反応のタイプにより一定時間後の生成量Xを下記の式により計算した。



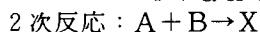
$$X = a k t$$



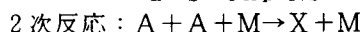
$$X = a k t m$$



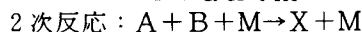
$$X = a - \frac{a}{1 + a k t}$$



$$X = a + \frac{a(b-a)}{a-b \cdot \exp[(b-a)k t]}$$



$$X = a - \frac{a}{1 + a k t m}$$



$$X = a + \frac{a(b-a)}{a-b \cdot \exp[(b-a)k t m]}$$

ここで、aとbは反応物の初濃度、mはエネルギー吸収体Mの濃度、tは単位時間（s）である。Fig. 2に計算機シミュレーションのフローチャートを示した。このシミュレーションでは素反応速度の計算値から、反応生成物の濃度変化とそれらの生成および消滅に関連する素反応の寄与率を計算できる。

計算機シミュレーションによる紫外線効果

酸化反応の圧力依存性を前報¹⁰⁾に述べた実験結果と比較するために、シミュレーションに際して各気体の圧力条件を同一にした。すなわち、1)トリチウムガス（HTとH₂の1：200の混合ガス）の圧力を0.7Torrに保ちながら、酸素圧力を0から160Torrの間で変化させた。2)HTの分率 [P_{HT} / (P_{H₂} + P_{HT})] を1/400、酸素圧力を160Torrに保ちながら、水素の全圧 (P_{H₂} + P_{HT}) を0.18から3.50Torrの間で変化させた。3)水素の全圧を3.50Torr、酸素圧力を160Torrに保ちながら、HTの分率を1/300から1/6000の間で変化させた。

2. 2. 光化学反応の速度定数の測定

混合ガス (O₂+H₂+HT) が吸収する光量子数の測定には、高圧水銀ランプの放射光 (237.8~579.1nm) に対して量子収率の安定したトリオキサト鉄 (III) 酸カリウム光量計を使用した。この化学光量計溶液 (Fe(III)) の濃度：6 × 10⁻⁶ mol/ml を石英製の反応

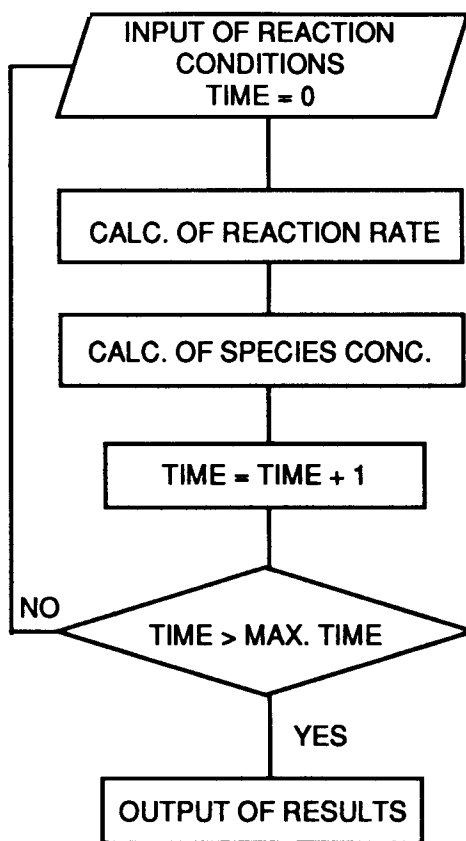
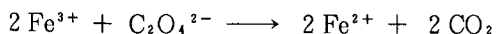


Fig. 2. Flowchart of computer simulation.

容器 (1200ml) に入れ、前報¹⁸⁾で述べたように設置した高圧水銀ランプ (400W) で照射した。この化学光量計の反応は次のように進行する。生成した鉄 (II) イオンをフェナン



トロリン錯体として510nmで分光的に定量した。鉄 (II) イオンの濃度から混合ガスが吸収した光量子数を見積もった。

Lambert-Beerの法則に従って、吸収される光量子数 $[I_{\text{abs}}(\lambda_i)]$ は水銀ランプの特性波長 (λ_i) に対して、(1) 式により示される。従って、Table 1 に示した光化学反応

$$I_{\text{abs}}(\lambda_i) = I_0(\lambda_i) [1 - \exp(-\sigma(\lambda_i)dc)] \quad (1)$$

1 から 4 の速度定数 ($k_1 \sim k_4$) は、(2) 式により計算される。

$$\Sigma I_0(\lambda_i) [1 - \exp(-\sigma(\lambda_i)dc)] \Phi(\lambda_i) = k_j c \quad (2)$$

ここで、 $I_0(\lambda_i)$ は入射光の光量子数 ($\text{quanta} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$)、 $\sigma(\lambda_i)$ は光吸収分子の吸収断面積 ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$)、 $\Phi(\lambda_i)$ は量子収率、 c は反応物の濃度 ($\text{molecules} \cdot \text{ml}^{-1}$)、 d は光量子の透過距離 (cm)、 k_j は反応 1 から 4 の速度定数 (s^{-1}) である。分子が吸収する特性波長の光は、光化学反応により異なる¹⁹⁾。それらをおよその光吸収断面積²⁰⁾と一緒に次に示した。反応 1 : O_2 , $\lambda_i < 242\text{nm}$, $\sigma = 10^{-24}$; 反応 2 : O_3 , $\lambda_i < 310\text{nm}$, $\sigma = 10^{-18}$; 反応 3 : O_3 , $300 < \lambda_i < 360\text{nm}$, $440\text{nm} < \lambda_i < 850\text{nm}$, $\sigma = 10^{-21}$; 反応 4 : H_2O_2 , $\lambda_i < 260\text{nm}$, $\sigma = 10^{-19} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 。

3. 結 果

3. 1. 光化学反応の速度定数

Fig. 3 に紫外線照射により生成した鉄 (II) イオン濃度の照射時間依存性を示した。鉄 (II) イオンの濃度は、10種類の鉄 (II) イオン標準溶液 ($1.25 \times 10^{-8} \sim 1.60 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) を用いて作成された検量線により求めた。鉄 (II) イオンの生成速度は 1 日当たりの照射時間を変えても変化せず、直線の傾斜より $4.02 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。この光化学反応の量子収率は 1.24 なので、 $3.25 \times 10^{15} \text{quanta} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ の光量子が光量計溶液に吸収されたことになる。

光化学反応 1 から 4 の光吸収分子は、実験 2. 2 に示したようにほとんどが短波長の光により光分解されるので、360nm以下の光の光量子数を正確に求める必要がある。光量計溶液の光吸収は、400nmより短波長の領域では 100% であるが、400 から 520nm にかけて徐々

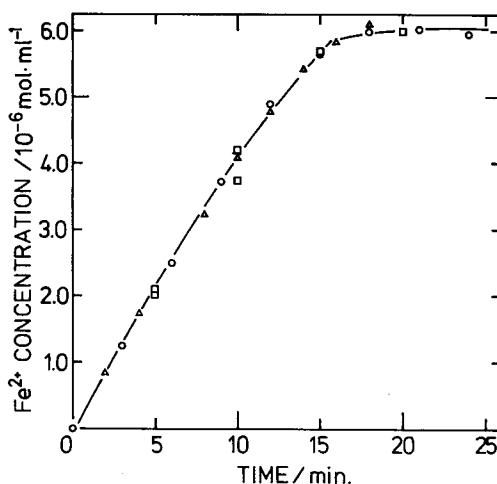


Fig. 3. Concentration changes in Fe(II) ion with time.
□: Run 1, ○: Run 2, △: Run 3

に減少し、520nm以上では急に減少する²¹⁾。すなわち、反応容器を光量計容器に使用して光量子数を測定しても、測定結果には400nmより長波長の光の一部が含まれないことになる。その結果、360nm以下の光の光量子数が少なく計算されてしまう。従ってこれを補正できるように、あらかじめ紫外光透過特性の異なる分光計用パイレックス製（300nmより長波長の光を透過）および石英製セル（200nmより長波長の光を透過）を用いて光量子数を測定し、300nmより短波長（A領域）と300nmより長波長（B領域）の光量子数の比率を求めた。A領域とB領域の比率は、32.9 : 67.1であることがわかった。これを考慮して、反応容器に到達した光量子数のうち、 $1.07 \times$

10^{16} quanta \cdot ml $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$ はA領域、 2.18×10^{16} quanta \cdot ml $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$ はB領域の光量子数に相当することがわかった。水銀ランプに付属した表に記載の放射照度（mW \cdot cm $^{-2}$ ）がわかっているので、エネルギー換算をして反応溶液が吸収する各々の特性波長の光量子数を見積もった。Table 2に波長別の光量子数を記載した。

O₂、O₃とH₂O₂分子の特性波長に対する光吸収断面積は、文献²⁰⁾から引用した。球形の反応容器を透過する光の平均透過距離は、水銀ランプの光が一方向のみから反応容器に入射するという仮定に基づき計算した。反応容器の半径を6.40cm、光の行路に対し平行な2平面で球状部分を0.1mmごとに分割する計算方法により、平均透過距離は8.54cmと求められた。以上より得られた波長別の光量子数、光吸収断面積と平均透過距離を式(2)に代入し、各反応の速度定数を求めた。得られた数値はTable 1に示されたように、 $k_1 = 4.37 \times 10^{-10}$ s $^{-1}$ 、 $k_2 = 5.27 \times 10^{-3}$ s $^{-1}$ 、 $k_3 = 3.48 \times 10^{-4}$ s $^{-1}$ 、 $k_4 = 1.19 \times 10^{-4}$ s $^{-1}$ となった。

3. 2. 計算機シミュレーションにより得られたHTの酸化反応速度論

シミュレーションプログラムを基にHT酸化反応機構を検討するためには、実験結果（紫外線照射、酸素圧、HT分率および水素全圧の効果）を、計算機シミュレーションにおいても再現させることが必要である。始めに紫外線の照射および停止の効果を調べるために、1から4の光化学反応が設定時間になると起こらなくなるようにシミュレーションプログラムを修正し、HTOの生成量を計算した。結果をFig. 4に示した。紫外線照射時には、HTOは時間に対して1次的に増加し、停止時にはHTOはほとんど増加しないという結果になった。これは実験結果に一致している。このことから、シミュレーションが正しく作

Table 2. Irradiation intensity of high pressure mercury lamp.

Wavelength λ (nm)	Intensity ($\times 10^{13}$ quanta \cdot ml $^{-1}$ \cdot sec $^{-1}$)
577. 0/579. 1	56. 31
546. 1	66. 06
435. 78	55. 98
404. 7/407. 8	34. 19
365. 0/366. 3	80. 22
334. 1	6. 08
312. 6/313. 2	51. 26
302. 2/302. 7	22. 67
296. 7	12. 93
292. 5	1. 32
289. 4	4. 74
279. 9/280. 4	8. 61
275. 2/275. 9	2. 80
269. 9/270. 0	3. 09
264. 0/265. 4	15. 50
253. 7	3. 78
248. 2/253. 2	5. 88
240. 0	1. 52
237. 8	1. 28

動していることがわかる。

Fig. 5 に、HTO生成に対する酸素圧依存性の計算機シミュレーション及び実験結果を示した。両者の間には良い平行関係が見られた。また、HTO生成に対するHT分率及び水素全圧依存性のシミュレーション結果も、それらの実験結果との間に良い平行関係を示した。これらの結果は、実験で得られたように計算機シミュレーションにおいても、紫外線効果酸化反応が、酸素圧およびHTの分率に1次、水素全圧の1/2次に比例することを示している。酸素圧、HT分率及び水素全圧依存性のいずれの図においても、計算機シミュレーションにより計算されたHTO生成速度は実験結果の1/2~1/3であった。この理由は、各素反応速度に対するトリチウムの同位体効果を見逃していること及び文献記載の速度定数をそのまま使用しているためと思われる。しかしながら、実験結果と同じ圧力依存性から考えて、本研究で作成されたシミュレーションプログラムは実験結果を十分に再現でき、妥当であると結論される。

Fig. 6 に、計算機シミュレーションにより得られた主な中間体および反応生成物の濃度の経時変化を示した。すべての中間体の濃度は最初は急激に増加するが、10分を過ぎるとほとんど一定になることがわかる。すなわち、照射実験で1回の紫外線照射時間が8時間であることを考慮すると、定常状態に達するまでの時間は無視でき、反応は定常状態で進行すると考えて良い。T、TO₂及びHTO₂のようなトリチウムを含む中間体の濃度変化はFig. 6には示されていないが、それぞれの水素を含む中間体と平行関係にあった。それらの濃度は、相当する水素化学種（H、HO₂と

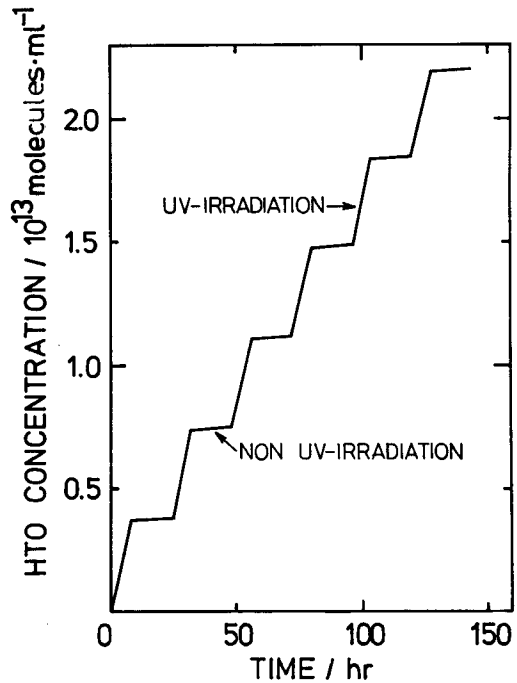


Fig. 4. Variation of HTO concentration with on-off time of UV irradiation.

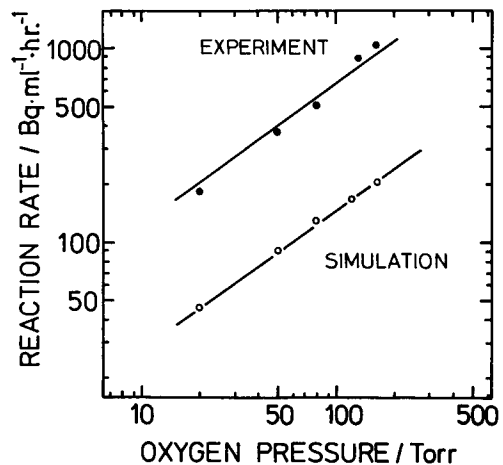


Fig. 5. Comparison of the oxygen pressure dependence between computer simulation and observations.

H₂O₂) の濃度の 1 / 500, 1 / 300 および 1 / 200 倍と見積もられた。

Fig. 7 と 8 は、反応開始 20 分後の各中間体の生成及び消滅の速度とそれらに対する各素反応の寄与率を調べた結果である。各中間体の濃度は定常状態に達しているため、それらの生成及び消滅の速度は同一である。例えば、O₃ は反応 5 により生成し、反応 2 (63%), 13 (18%) と 3 (9%) により主に消滅する。また、OH は反応 13 (43%), 8 (28%) と 10 (25%) を経て主に生成し、反応 22 (49%), 7 (24%), 14 (12%), 20 (8%) と 21 (5%) により消滅することを示している。トリチウムを含む中間体 (OT, T, TO₂ と HTO₂) の生成及び消滅に対する各素反応の寄与率は、相当する水素化学種 (OH, H, HO₂ と H₂O₂) の場合と同一であった。

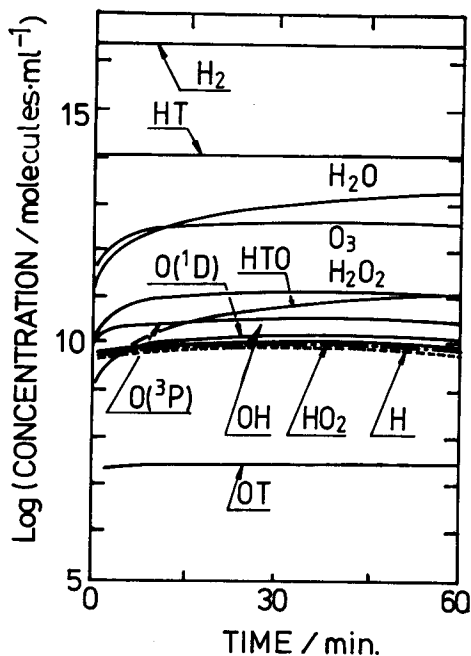


Fig. 6. Concentration changes in reaction intermediates and products with time.

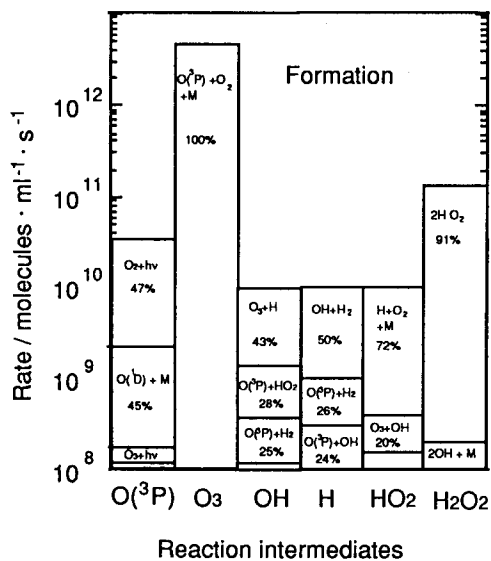


Fig. 7. Contribution of elementary reactions to the formation of reaction intermediates.

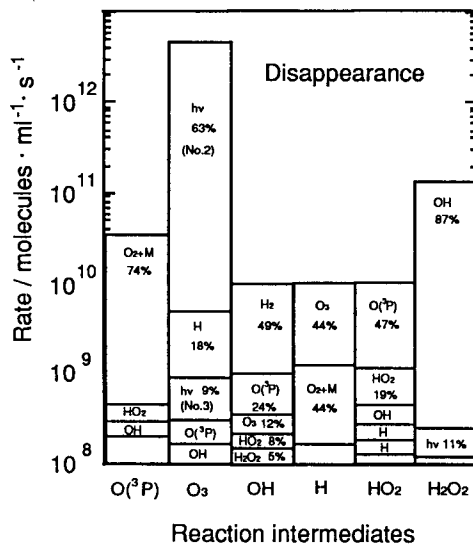


Fig. 8. Contribution of elementary reactions to the disappearance of reaction intermediates.

4. 考 察

上に述べた事実に基づいて、HTの酸化反応経路を計算機シミュレーションにより詳細に調べた。Fig. 9 aにHTO生成の主な経路を示した。中間体あるいは中間体と生成物を結ぶ素反応を線で示し、それらの線の上部に反応物を記入した。各素反応からの寄与率を円内の扇形の面積で示した。Fig. 9 bには、反応物 [H (T), HO₂ (TO₂) とH₂O₂ (HTO₂)]の主な生成経路を示した。各中間体の生成および消滅に対する素反応の寄与率は、それぞれFig. 7と8からわかる。これらの解析結果を考慮して、次の段階を経て紫外線効果酸化反応が進行している。

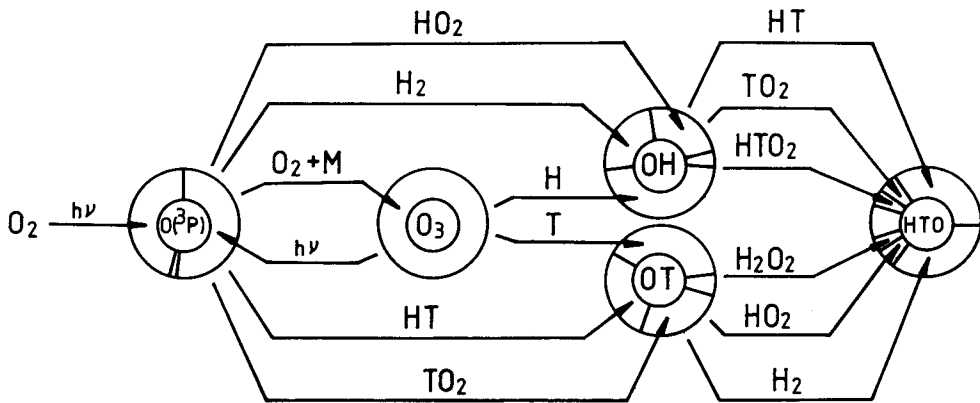


Fig. 9 a . Reaction mechanism of UV-stimulated HT oxidation in oxygen atmosphere. Reacting substances are written at the upper parts of the lines.

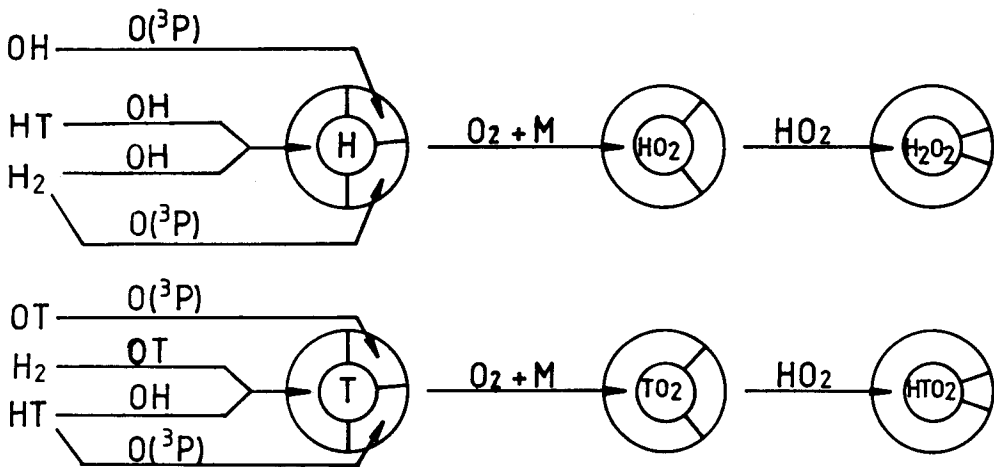
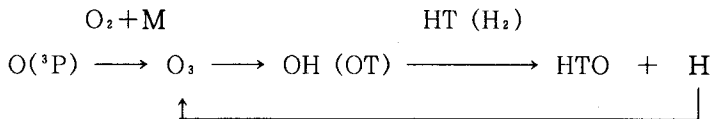


Fig. 9 b . Formation paths of the reacting substances.

- (1) 紫外線効果酸化反応は、 O_2 の光分解で始まり $O(^3P)$ ラジカルを生成する。
- (2) 生成した $O(^3P)$ ラジカルの74%は、 O_2 と反応して O_3 分子を生成する。それは、Table 1 に示した反応 7, 10, 17と22を経てそれぞれ生成するH (T) ラジカルとの反応により、43%のOH (OT) ラジカルを生成する。
- (3) また、 $O(^3P)$ ラジカルの8%は、反応フラスコに導入した H_2 (HT) 及び反応26と30を経て生成する H_2 (HT) 分子との反応により、25%のOH (OT) ラジカルを直接生成する。さらに、 $O(^3P)$ ラジカルの8%は、反応14と25を経て生成する HO_2 (TO_2) ラジカルとの反応により、28%のOH (OT) ラジカルを直接生成する。
- (4) OHラジカルの49%がHTと反応して36%のHTOを、またOTラジカルの49%が H_2 と反応して36%のHTOを生成する。それに対して、 HO_2 (TO_2) ラジカルおよび H_2O_2 (HTO_2) 分子の寄与率は、それぞれ7%、4%と少ない。
- (5) 主に、OHラジカルと H_2 (HT) 分子の反応で生成したHラジカル及びOH (OT) ラジカルとHT (H_2) 分子の反応で生成したTラジカルは、反応25を経て HO_2 (TO_2) ラジカルを生成し、ついで反応29を経て H_2O_2 (HTO_2) 分子を生成する。

以上の反応段階を考慮して、HTOは主に次の経路で生成すると結論される。



ここで生成したHラジカルが O_3 分子に作用して、HTO生成サイクルを回す触媒として働いていることがわかる。このように、紫外線照射によりHTO生成にかかわる化学種が連続的に供給されることが、HTO生成を1400倍促進させる原因であると結論される。

Failorら²²⁾は、最近 T_2-O_2 ガスの β 線誘起反応の計算機シミュレーションを行い、 T_2O の生成経路 (Fig.10) とその変化 (Fig.11) を示した。開始時に主要な $OT+TO_2$ の素反応の寄与が短時間に減少し、代わりに $OT+T_2O_2$ の素反応の寄与が増加することがわかる。そこで紫外線誘起酸化反応においても、特に反応初期のHTO生成経路を調べた。Fig. 12に示されるように、OH (OT) + HT (H_2) の素反応の寄与が他の素反応に比較して圧

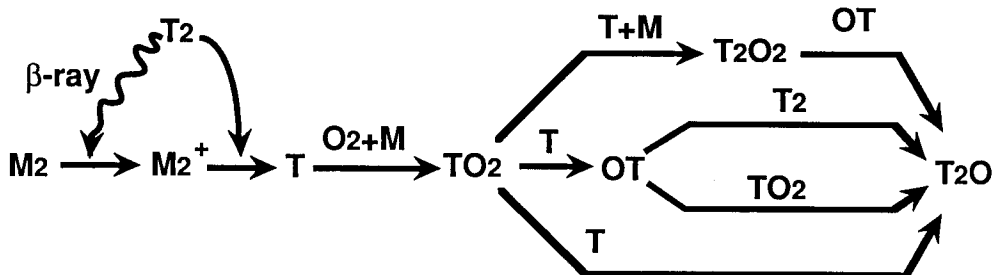


Fig.10. Reaction mechanism of β ray-induced oxidation of T_2 (Ref. 22).

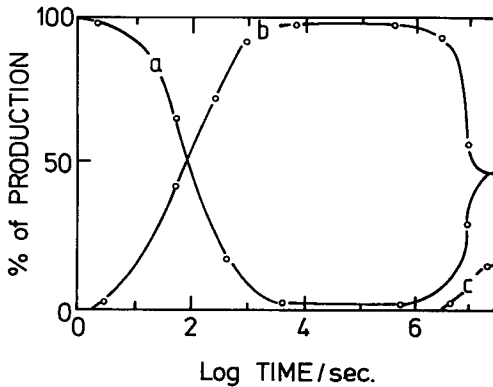


Fig.11. Contribution changes in the elementary reactions to the T_2O formation under β ray-induced oxidation of T_2 . (Ref. 22).
 $[T_2]: 10^{-4}$ mol %, a : $OT+TO_2$, b : $OT+T_2O_2$,
 c : $OT+T_2$

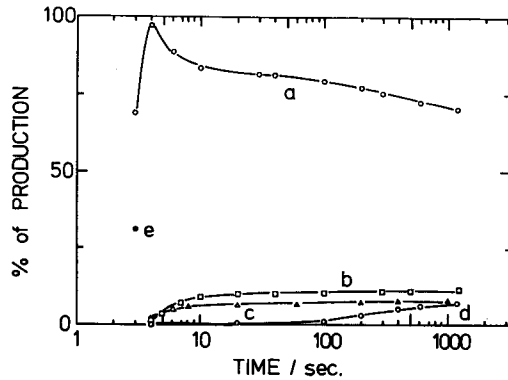


Fig.12. Initial contribution changes in the elementary reactions to the HTO formation under UV-irradiation of HT.
 a : $OH(OT)+HT(H_2)$, b : $OH(OT)+TO_2(HO_2)$
 c : $H(T) +TO_2(HO_2)$, d : $OH(OT)+HTO_2(H_2O_2)$
 e : $OH(OT)+T(H)+M$

倒的に大きい。その素反応の寄与は4秒まで急増するが、それ以後は徐々に減少し1200秒でほとんど一定(71%)になった。この結果は、 T_2-O_2 の β 線誘起反応の結果²²⁾と著しく対照的である。

謝 辞

本研究に際し、激励と助言を頂いた宇佐美四郎教授に感謝致します。また、実験に協力頂いた後藤 茂、杉澤政則両氏に感謝致します。この研究の一部は、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) L. M. Dorfman, B. A. Hemmer, J. Chem. Phys., 22 (1954) 1555.
- 3) G. J. Casaletto, L. H. Gevantman, J. B. Nash, USNRDL-TR-565 (1962) .
- 4) L. F. Belovodskii, N. V. Nefedov, Atomnaya Energiya, 38 (1975) 379.
- 5) C. E. Easterly, M. R. Bennett, Nucl. Technol./Fusion, 4 (1983) 116.
- 6) J. E. Eakins, W. P. Hutchinson, "Tritium", (A. A. Moghissi, M. W. Carter, eds.), pp. 329-399, Messenger Graphics, Phoenix (1973) .
- 7) J. Y. Yang, L. H. Gevantman, J. Phys. Chem., 68 (1964) 3115.
- 8) C. W. Sweet, C. E. Murphy, Jr., Environ. Sci. Technol., 15 (1981) 1485.

- 9) S. Usami, Y. Asai, M. Matsuyama, K. Watanabe, *Environ. Sci. Technol.*, **24** (1990) 581.
- 10) 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.
- 11) K. Hasegawa, H. Fusumae, M. Matsuyama, K. Watanabe, *Fusion Technology*, March 1992, in press.
- 12) W. A. Chameides, *J. Geophys. Res.*, **80** (1975) 4989.
- 13) F. M. Luther, W. H. Duewer, *J. Geophys. Res.*, **83** (1978) 2395.
- 14) S. C. Lin, T. M. Donahue, R. J. Cicerone, W. L. Chameides, *J. Geophys. Res.*, **81** (1976) 3111.
- 15) B. G. Hunt, *J. Geophys. Res.*, **71** (1966) 1385.
- 16) D. D. Davis, *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 1405.
- 17) 伏間江 弘, 修士論文, 1991年, 富山大学.
- 18) 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.
- 19) 鷲田伸明, 秋元 肇, “化学総説”, 日本化学会編, No. 39, 14 (1983).
- 20) R. D. Hudson, *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 1465.
- 21) E. E. Wegner, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 394.
- 22) R. A. Failor, P. C. Souers, S. G. Prussin, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 429.