

Title	光電子放出反応を利用した水中塩化物イオンの定量分析に関する研究
Author(s)	岩田, 章裕
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39634">https://hdl.handle.net/11094/39634</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	岩 田 章 裕
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )
学位記番号	第 1 2 2 2 5 号
学位授与年月日	平成 8 年 1 月 3 1 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	光電子放出反応を利用した水中塩化物イオンの定量分析に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 井澤 靖和 教授 柳田 祥三 教授 西川 雅弘 教授 桂 正弘 教授 中塚 正大 教授 三間 圀興 教授 権田 俊一 教授 青木 亮三 教授 中井 貞雄 教授 西原 功修

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、原子力発電所一次冷却水中の塩化物イオンの濃度を定量分析するため、光電子放出反応を利用する新しい手法を提案し、その有効性を検証した研究の成果をまとめたもので、7章から構成されている。

第1章では、原子力発電所における一次冷却水分析法の現状と問題点をまとめ、本研究の目的および意義を明らかにしている。

第2章では、光電子放出反応を利用した新しい水中Cl<sup>-</sup>イオンの定量分析法を提案し、ArFエキシマレーザーを用いたナノ秒フラッシュホトリシス法により光電子放出反応を測定し、本分析法によるCl<sup>-</sup>イオンの定量可能性を明らかにしている。

第3章ではBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>などのハロゲンイオンやSCN<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>などに光電子放出反応を適用し、これらのイオンの定量化にも本分析法が利用可能であることを示している。

第4章では、本定量分析法の基礎となる光電子放出反応について、照射するエキシマレーザー波長を変えて種々のイオンに対する反応収量を求め、反応収量の照射レーザー波長依存性からイオンの電子親和力との相関や光電子放出反応初期過程における対再結合との関係を考察している。

第5章では、モニター光をHe-Cdレーザーに代え、多重反射を利用した長光路吸収セルを用いてCl<sup>-</sup>イオンの検出感度向上を試み、検出限界15ppbを達成している。またこの検出限界は水自身がArFエキシマレーザー光を吸収して誘起される光電子放出反応により制限されていることを明らかにしている。

第6章では、本定量分析法を実際の一次冷却水の分析へ適用するため、Cl<sup>-</sup>イオン以外の多種イオンを含む混合系での選択性について検討した結果について述べている。妨害係数という新しいパラメータを導入して、それぞれのイオンの存在が測定値に及ぼす誤差の大きさを評価し、通常の一次冷却水に含まれる共存イオンでは本定量分析法に妨害を与えないことを明らかにしている。

第7章では、前章までに得られた成果をまとめ、本研究の総括を行っている。

## 論文審査の結果の要旨

原子力発電所の一次冷却水は水質管理基準に沿って監視されているが、対象が放射性物質を含むことから、不純物分析に際して分析時間の短縮と分析工程の自動化が強く求められている。応力腐食割れの原因となる塩化物イオンも重要な分析対象の一つであり、これまでは濃縮・置換という前操作を行った後、吸収分析を行うという手法が用いられてきた。本研究は $\text{Cl}^-$ イオンの光電子放出反応を利用し、生成される $\text{Cl}_2^-$ イオンを吸光分析して定量化を行うという新しい手法を提案し、その有効性を実験により検証したもので、得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) 光電子放出反応を利用した新しい水中 $\text{Cl}^-$ イオンの定量分析法を提案し、ArFエキシマレーザーとナノ秒フラッシュホトリシス法を用いて、光電子放出反応過程ならびに反応生成物を測定し、本分析法による $\text{Cl}^-$ イオンの定量可能性を明らかにしている。また多重反射を利用した長光路吸収セルにより検出感度の向上を図り、従来法の感度の3倍を超える検出限界15ppbを達成するとともに、この検出限界は、溶媒である水自身がArFエキシマレーザー光を吸収して誘起される光電子放出反応によって制限されていることを明らかにしている。
- (2)  $\text{Cl}^-$ 以外の $\text{Br}^-$ および $\text{I}^-$ のハロゲンイオンや $\text{SCN}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ などのイオンについてもエキシマレーザーによる光電子放出反応を測定し、これらのイオンの定量化にも本分析法が適用可能であることを明らかにしている。
- (3) 照射するエキシマレーザーの波長を変えて種々のイオンに対する光電子放出反応の量子収量を測定し、量子収量の波長依存性や量子収量とイオンの電子親和力との相関を明らかにしている。また光電子放出反応の初期過程における対再結合の割合を評価し、量子収量は電子放出の初期過程で決定されることを明らかにしている。
- (4)  $\text{Cl}^-$ イオン以外の多種イオンを含む混合系に対して本定量分析法の選択性を検討し、妨害係数という新しいパラメータを導入してそれぞれのイオンの存在が $\text{Cl}^-$ イオン濃度の測定値に及ぼす影響を評価し、誤差を10%以内とするための各イオンの濃度限界を与えている。通常の一次冷却水中に含まれる共存物質の濃度はこれらの限界値よりはるかに低い値であることから、本定量分析法が一次冷却水中の $\text{Cl}^-$ イオンの定量分析に適用可能であることを明らかにしている。

以上のように、本論文は原子力発電所一次冷却水中に含まれる塩化物イオン濃度の新しい定量分析法を提案し、詳細な実験と解析によりその有効性を検証したもので、廃棄物を発生することなくオンライン、リアルタイムの定量分析が可能という大きな利点を有しており、その成果は分光分析学ならびに原子力工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。