

JAERI-M

5498

炭酸ガスの放射線分解

—キセノン, プロパン, プロピレン添加効果—

1973年12月

池添康正, 佐藤章一, 清水三郎  
森山 昇, 小林敏明

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

炭酸ガスの放射線分解  
—キセノン, プロパン, プロピレン添加効果—

日本原子力研究所, 高崎研究所, 研究部

池添康正, 佐藤章一, 清水三郎

森山 昇,\* 小林敏明

(1973年12月6日受理)

炭酸ガス—キセノン, 炭酸ガス—プロパン, 炭酸ガス—プロピレンの三つの系の放射線分解に対する組成(0~100%), 照射温度(-196°C~400°C), 仕込圧(0.05~2気圧), 線量率(0.085~6.8×10<sup>6</sup> R/h)などの影響を調べた。一酸化炭素の生成は一般に仕込圧, 線量率にはあまり依存しない。一酸化炭素生成の温度に対する依存性からみかけの活性化エネルギー1.7 Kcal/mole(CO<sub>2</sub>-Xe), 0.1 Kcal/mole(CO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)が求められた。三つの系いずれにおいても, 添加率1%前後で一酸化炭素生成の最大収率がえられ, そのG値は室温および高温(400°C, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>系のみ300°C)で, それぞれ, 0.6と2.9(CO<sub>2</sub>-Xe), 5.3と7.8(CO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)を並びに6.0と6.8(CO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)であった。

実験結果から, 逆反応を阻止した時に得られる一酸化炭素生成の最大G値および逆反応の性質について議論した。

---

\* 日本原子力研究所東海研究所・保健物理安全管理部

## Radiolysis of Carbon Dioxide

- Effect of Xenon, Propane and Propylene Addition -

Yasumasa IKEZOE, Shoichi SATO, Saburo SHIMIZU,  
Noboru MORIYAMA\* and Toshiaki KOBAYASHI  
Division of Research, Takasaki, JAERI

(Received December 6, 1973)

Radiolysis of three systems, carbon dioxide - xenon, carbon dioxide - propane, and carbon dioxide - propylene were studied in relation to the sample composition (0 - 100 %), irradiation temperature ( $-196^{\circ}\sim +400^{\circ}\text{C}$ ), pressure ( $0.05\sim 2$  atm) and dose rate ( $0.085\sim 6.8 \times 10^6$  R/h). The formation of carbon monoxide was almost independent of the pressure and the dose rate. From the temperature dependence of carbon monoxide yields, the apparent activation energies were determined to be 1.7 kcal/mole ( $\text{CO}_2\text{-Xe}$ ) and 0.1 kcal/mole ( $\text{CO}_2\text{-C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ). In each of the three systems, the maximum G value of carbon monoxide was obtained with the concentration of the additives of about 1 % in  $\text{CO}_2$ . The maximum G(CO) values were 0.6 and 2.9 ( $\text{CO}_2\text{-Xe}$ ), 5.3 and 7.8 ( $\text{CO}_2\text{-C}_3\text{H}_8$ ) and 6.0 and 6.8 ( $\text{CO}_2\text{-C}_3\text{H}_6$ ) at room temperature and  $400^{\circ}\text{C}$  respectively (Except for  $\text{C}_3\text{H}_6$  system, for which the high temperature value was obtained at  $300^{\circ}\text{C}$ ).

The maximum G(CO) value, which would be obtained when the back reaction of the carbon monoxide formation were hindered, and the nature of the back reaction were discussed.

---

\*Division of Health Physics and Safety, Tokai Research  
Establishment, JAERI

# 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実験方法 .....	1
3. 実験結果 .....	2
3.1 炭酸ガス-キセノン系	
3.2 炭酸ガス-プロパン系	
3.3 炭酸ガス-プロピレン系	
4. 結果の考察 .....	5
5. 結 論 .....	9

## 1. はじめに

炭酸ガスの放射線分解は多くの研究者によって研究され、研究者によって異なる多くの実験結果が得られている。炭酸ガスは放射線によって効率よく分解していることと、逆反応が効率よく起ることの二つは殆んど全ての研究者の認める所である。しかし逆反応を完全に阻止した時の炭酸ガスの最大分解収率がいくらになるか、又逆反応はどのようなメカニズムで起っているのかなどについては定説といえるものはまだできていない。逆反応を阻止するためにいろいろの添加物を加えた時の一酸化炭素生成のG値も3~10前後までにはばらつき、再現性もあまり良くない。<sup>1)</sup>

本報告においては、炭酸ガスにキセノン、プロパン、プロピレンの3種の添加ガスを加えて炭酸ガスの放射線分解を調べた。キセノンは、陽イオン捕拮剤として働くことが期待され、プロパン、プロピレンは陽イオン捕拮剤として働くと共に、ラジカル捕拮剤としても作用すると考えた。これらのカチオン捕拮や、ラジカル捕拮によって、逆反応のメカニズムの解明と最大分解G値とを得ようと努めた。

## 2. 実験方法

炭酸ガス(高千穂-99.99%), キセノン(高千穂-99.9%), プロパン(高千穂+99.7%), プロピレン(高千穂-99.7%)のガスは、高真空ライン中(10-4 Torr)で、液体窒素温度で、トラップし、非凝縮成分を真空ポンプで除去した。このようにして精製された炭酸ガス、キセノンについて質量分析計で分析した結果、不純物は検出感度以下(0.05%以下)であった。真空ライン中で、混合されたガスは、62 mlまたは170 mlのバイレックスアンプルに封入した。アンプルは蒸留水でよく洗浄した後、高温乾燥器中で乾燥して使った。炭酸ガス-キセノン系の圧力は、ステンレス製のブルドンゲージで測定し、その他の系は、水銀マンオメーターによって測定した。

照射はコバルト-60  $\gamma$ 線によって行った。Fricke線量計で測定された線量率に対して、各ガスの二次電子阻止能比による補正を行い、各ガスの吸収線量を求めた。高温照射は $\gamma$ ケーブ内に電気炉を入れて、その中で照射した。温度制御精度は $\pm 3^\circ\text{C}$ である。電気炉中では線量率は7%減少した。低温照射は、魔法ビン中に、ドライアイス( $-78^\circ\text{C}$ )、液体窒素( $-196^\circ\text{C}$ )を入れ、その中に照射アンプルを入れて照射した。

生成物は、液体窒素トラップにより、凝縮性と非凝縮性の二つの成分に分けて分析した。非凝縮ガス(一酸化炭素、酸素、水素、メタン)はテプラーポンプで全部集められ定量した後、組成を質量分析計で分析した。凝縮成分(メタン、エチレン、エタン)は、ガスクロマトグラフ(ポラパックQ, 2 m, 室温)で分析した。

## 1. はじめに

炭酸ガスの放射線分解は多くの研究者によって研究され、研究者によって異なる多くの実験結果が得られている。炭酸ガスは放射線によって効率よく分解していることと、逆反応が効率よく起ることの二つは殆んど全ての研究者の認める所である。しかし逆反応を完全に阻止した時の炭酸ガスの最大分解収率がいくらになるか、又逆反応はどのようなメカニズムで起っているのかなどについては定説といえるものはまだできていない。逆反応を阻止するためにいろいろの添加物を加えた時の一酸化炭素生成のG値も3~10前後までにはばらつき、再現性もあまり良くない。<sup>1)</sup>

本報告においては、炭酸ガスにキセノン、プロパン、プロピレンの3種の添加ガスを加えて炭酸ガスの放射線分解を調べた。キセノンは、陽イオン捕拮剤として働くことが期待され、プロパン、プロピレンは陽イオン捕拮剤として働くと共に、ラジカル捕拮剤としても作用すると考えた。これらのカチオン捕拮や、ラジカル捕拮によって、逆反応のメカニズムの解明と最大分解G値とを得ようと努めた。

## 2. 実験方法

炭酸ガス(高千穂-99.99%), キセノン(高千穂-99.9%), プロパン(高千穂+99.7%), プロピレン(高千穂-99.7%)のガスは、高真空ライン中(10-4 Torr)で、液体窒素温度で、トラップし、非凝縮成分を真空ポンプで除去した。このようにして精製された炭酸ガス、キセノンについて質量分析計で分析した結果、不純物は検出感度以下(0.05%以下)であった。真空ライン中で、混合されたガスは、62mlまたは170mlのバイロックスアンプルに封入した。アンプルは蒸留水でよく洗浄した後、高温乾燥器中で乾燥して使った。炭酸ガス-キセノン系の圧力は、ステンレス製のブルドンゲージで測定し、その他の系は、水銀マンオメーターによって測定した。

照射はコバルト-60γ線によって行った。Fricke線量計で測定された線量率に対して、各ガスの二次電子阻止能比による補正を行い、各ガスの吸収線量を求めた。高温照射はγケーブ内に電気炉を入れて、その中で照射した。温度制御精度は±3°Cである。電気炉中では線量率は7%減少した。低温照射は、魔法ビン中に、ドライアイス(-78°C)、液体窒素(-196°C)を入れ、その中に照射アンプルを入れて照射した。

生成物は、液体窒素トラップにより、凝縮性と非凝縮性の二つの成分に分けて分析した。非凝縮ガス(一酸化炭素、酸素、水素、メタン)はテブラーポンプで全部集められ定量した後、組成を質量分析計で分析した。凝縮成分(メタン、エチレン、エタン)は、ガスクロマトグラフ(ポラパックQ, 2m, 室温)で分析した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 炭酸ガス-キセノン系

この系を $\gamma$ 線照射して、生成物として、一酸化炭素を得た。その他水素ガスも生成して来た。炭酸ガス、キセノンガスの両方を質量分析計によって分析したが、水素生成の原因となることのできる不純物(水、炭化水素類)は検出できなかった。したがって、水素生成の原因は、ガラス壁面に付着した不純物であると考えられる。炭酸ガスが分解した時に、一酸化炭素と共に生成する酸素ガスは、生成ガス中に存在していなかった。この酸素も、ガラス壁面上の不純物と反応したものであると思われる。キセノンの添加率を $10^{-3} \sim 10\%$ と変化した時の $G(\text{CO})$ の値を図-1に示す。400 $^\circ\text{C}$ 照射の時も、4000 $^\circ\text{C}$ 照射の時も、キセノン添加率1%の時 $G(\text{CO})$ 値が最大となり、それぞれ0.6(400 $^\circ\text{C}$ )、2.9(4000 $^\circ\text{C}$ )となった。この値は純粋の炭酸ガスの放射線分解の時の値( $G(\text{CO}) \sim 0.1$ )よりも大きい値であるが、他の添加物( $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  など)を添加した時にえられる値( $G(\text{CO}) \sim 5.0$ )よりも小さい値である。

キセノン1%添加の時の $G(\text{CO})$ 値の温度依存性をアレニウスプロットして図-2に示す。高温ほど、 $G(\text{CO})$ 値は大きくなる。ばらつきが大きいので、直線を引き、見掛けの活性化エネルギーを求めると、1.7 Kcal/mole である。

#### 3.2 炭酸ガス-プロパン系

この系を $\gamma$ 線照射して、生成物として、一酸化炭素、水素、メタン、エタン、エチレンをえた。炭酸ガスが分解した時に、生成する酸素は、生成ガス中に存在していない。この酸素は、プロパンと反応し、水、その他の含酸素化合物となったと考えられる。室温における各生成物の $G$ 値の組成依存性を図-3に示す。一酸化炭素はプロパン添加1%の時に最大の $G$ 値をとり5.3である。水素はプロパン多量の組成で多く生成し、 $G$ 値3.6~3.8なる値をとる。プロパン添加1%の時でも $G(\text{H}_2)$ は0.8と比較的大きい値を示す。メタンは、ほぼ組成に関係なく、 $G(\text{CH}_4) \approx 0.8$ と一定であった。

この系の高温(4000 $^\circ\text{C}$ )における組成依存性を図-4に示す。この時、プロパンは放射線熱分解によって分解し、メタンが最大 $G(\text{CH}_4)$ 値、13.5という大きい値で生成している。エチレン、エタンもそれぞれ最大、 $G(\text{C}_2\text{H}_4) = 6.7$ 、 $G(\text{C}_2\text{H}_6) = 5.2$ と多く生成する。 $G(\text{H}_2)$ は、最大が2.4である。一酸化炭素の生成は、炭酸ガス側とプロパン側に $G(\text{CO})$ 値の極大値が二つある特異な組成依存性を示している。その値はそれぞれ、7.8と4.7である。

一酸化炭素生成の温度依存性を図-5に示す。組成は炭酸ガス95:プロパン5で、温度範囲は4000 $^\circ\text{C} \sim -78^\circ\text{C}$ である。-196 $^\circ\text{C}$ における値も記入したが、-196 $^\circ\text{C}$ では、炭酸ガス、プロパン共に固化しており、-78 $^\circ\text{C}$ 以上の時と相状態が異っている。直線を引きると-196 $^\circ\text{C}$ 以外の点はほぼ直線にのり、みかけの活性化エネルギー0.14 Kcal/mole という値が求まる。



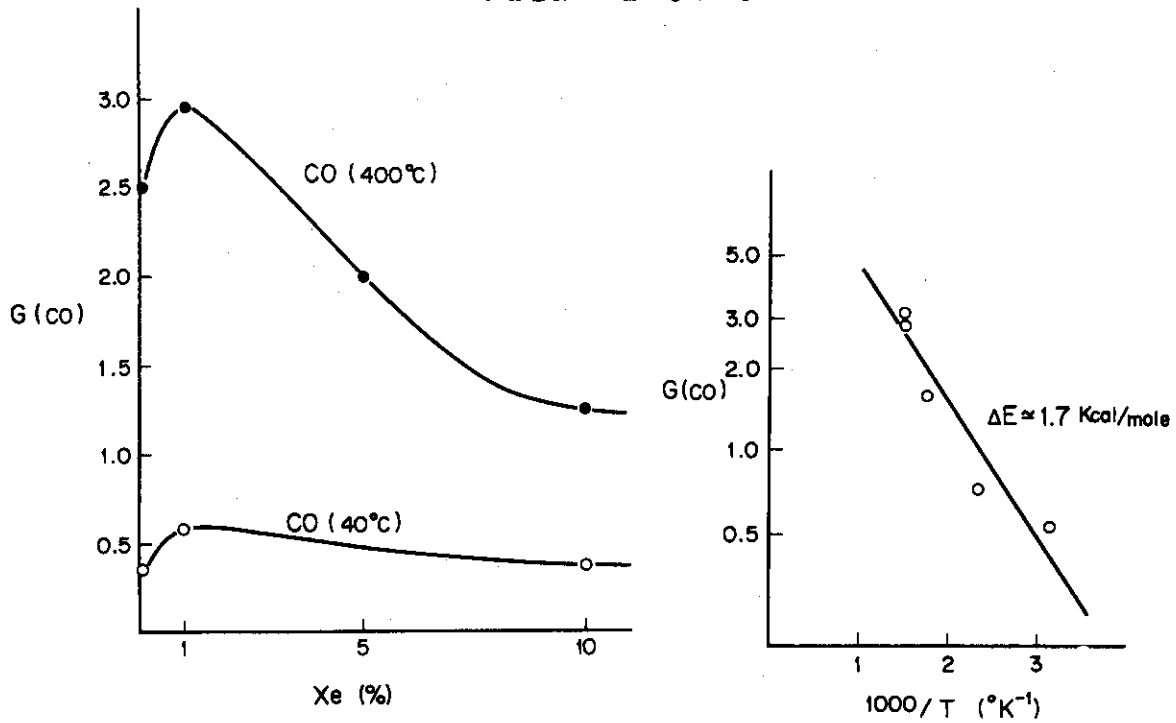


图-1 G(CO) from CO<sub>2</sub>-Xe, 40°C and 400°C  
 CO<sub>2</sub>; 3.08×10<sup>-3</sup> mole, Xe; 10<sup>-2</sup>~10% added.  
 γ rays: 1.0×10<sup>6</sup> R/h, 6×10<sup>6</sup> R, 62ml Pyrex  
 Ampoule

图-2 Arrhenius' Plot of G(CO) of  
 CO<sub>2</sub>-Xe System

Xe/CO<sub>2</sub>=0.01, 62ml Pyrex Ampoule.  
 CO<sub>2</sub>; 3.08×10<sup>-3</sup> mole, 10<sup>6</sup> R/h, 6 hr. irradi.

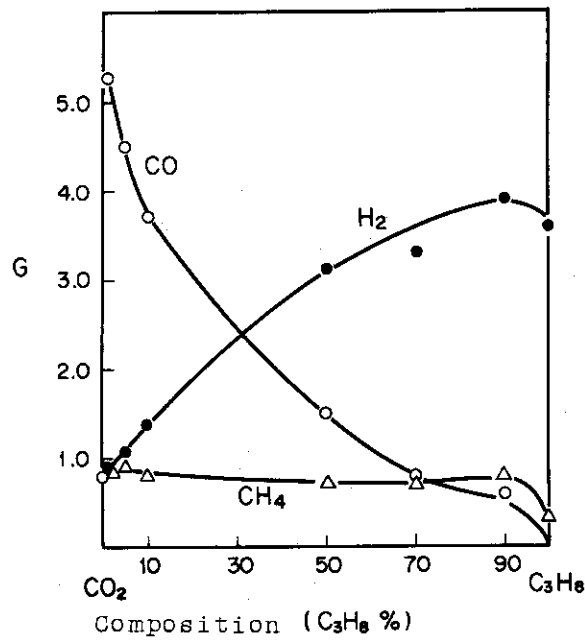
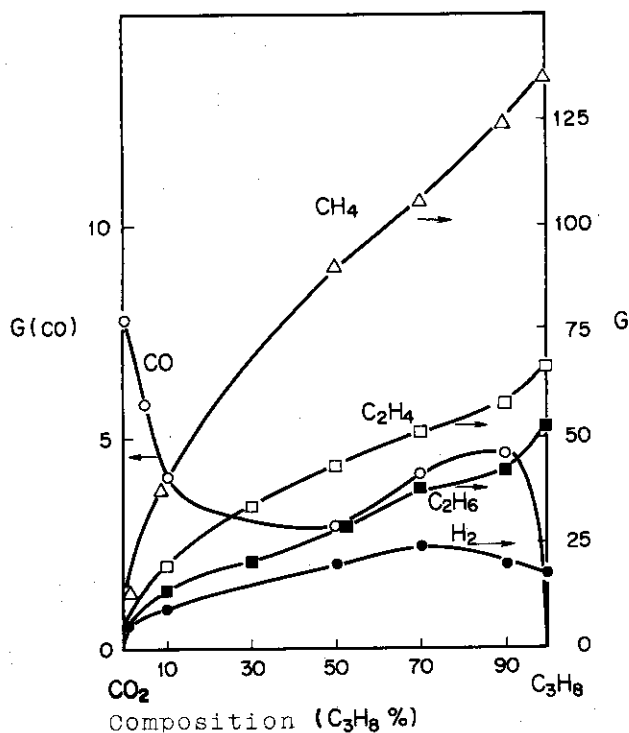


图-3 Radiolysis of CO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; Composition  
 Dependence at 40°C

CO<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: 2.8×10<sup>-3</sup> mole, 62ml Pyrex Ampoule  
 γ rays: 8.9×10<sup>6</sup> R/h, 6.2×10<sup>6</sup> R.



Composition      Composition

Fig-4 Radiolysis of  $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$  : Composition Dependence at  $400^\circ\text{C}$

$\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$  :  $2.8 \times 10^{-3}$  mole, 62ml Pyrex Ampoule,  
 $\gamma$  rays :  $8.27 \times 10^5$  R/h,  $5.8 \times 10^5$  R.

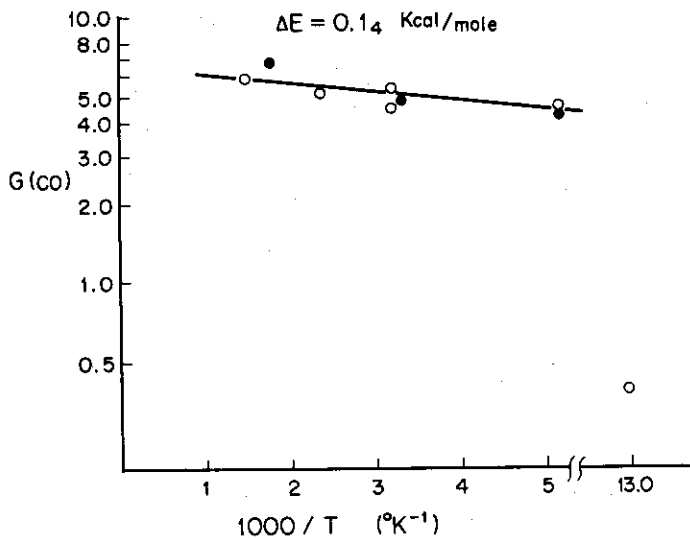


Fig-5 Arrhenius' Plots of  $G(\text{CO})$  of  $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$  and  $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6$  Systems

- $\text{CO}_2 : \text{C}_3\text{H}_8 = 95 : 5$ ,  $\text{CO}_2$  :  $2.8 \times 10^{-3}$  mole, 62ml Pyrex Ampoule,  $9.7 \times 10^5$  R/h,  $7 \times 10^5$  R irradi.
- $\text{CO}_2 : \text{C}_3\text{H}_8 = 99 : 1$ ,  $\text{CO}_2$  :  $1.1 \times 10^{-3}$  mole, 62ml Pyrex Ampoule,  $7.0 \times 10^5$  R/h,  $2.1 \times 10^5$  R

### 3.3 炭酸ガス-プロピレン系

この系は、炭酸ガス(95%)、プロピレン(5%)の組成で、線量率、仕込圧を変えて、一酸化炭素の生成をしらべた。この組成では、生成する非凝縮性ガスは一酸化炭素だけで、水素もメタンも生成しない。図-6に線量及び線量率を変えた時の一酸化炭素の生成曲線、図-7に炭酸ガスの圧力を変えた時の $G(CO)$ 値の変化を示す。この実験条件では、一酸化炭素はほぼ線量、線量率、仕込圧に依存せず、 $G$ 値 $5.0 \pm 0.5$ で生成している。

-78°Cと25°Cにおいて、プロピレンの添加量を変えた時の $G(CO)$ の変化を図-8に示す。プロピレン添加量0.5%の時、共に $G(CO)$ 値は最大となり、それぞれ $6.0 \pm 0.5$ (25°C)、 $5.5 \pm 0.5$ (-78°C)となる。プロピレン少量添加のとき一酸化炭素の生成に最大値があり、それ以上プロピレンが増加すると、かえって一酸化炭素は徐々に減少する。この傾向は、キセノン、プロパン、プロピレン全部に等しい傾向である。図-5に、炭酸ガス-プロパン系と共にこの系の一酸化炭素生成の $G$ 値の温度依存性をアレニウスプロットにして示した。プロパン、プロピレン共温度依存性はほぼ等しく、みかけの活性化エネルギーは $0.1 \text{ Kcal/mole}$ である。

## 4. 結果の考察

炭酸ガスの放射線分解は、多くの研究者によって研究されている。表-1に、これまでに報告された室温 $\gamma$ 線照射による、 $G(CO)$ の値を示す。<sup>2)~9)</sup> 添加物のないときほぼ $G(CO) = 0$ であるが、添加物を加えるとこの値は最大7.6まで実験者により、又添加物によりいろいろに変化している。本実験において添加剤として選ばれたキセノンは、イオン化ポテンシャル(12.1 eV)が、炭酸ガスのイオン化ポテンシャル(13.8 eV)よりも低く、カチオン捕捉剤として作用する。しかし希ガス的一种であるためラジカル(酸素原子など)に対しては捕捉作用はしない。プロパン(11.1 eV)プロピレン(9.8 eV)共、イオン化ポテンシャルが低くカチオン捕捉剤としても働くが、それとともにラジカルも捕捉する。

最大 $G(CO)$ 値 キセノン、プロパン、プロピレン共に添加量に対する一酸化炭素生成の依存性(図-1, 3, 8)はほぼ定性的に類似しており、少量(1%以下)の添加で、 $G(CO)$ 値は最大を示し、それ以上添加量が増すと、徐々に減少する。室温における $G(CO)$ 値の最大値はキセノンで、0.6、プロパン、プロピレンではほぼ $5.5 \pm 0.5$ である。この最大値は添加量を1%前後でさらにこまかく測定すれば、もっと大きくなる可能性がある。ラジカルとカチオンとが共に捕捉された場合、 $G(CO)$ 値は、 $G(CO) \geq 5.5$ となり、カチオンだけ捕捉された場合(X%添加の時)それは、 $G(CO) \geq 0.6$ となる。ラジカル、カチオン共にある時は、 $G(CO) \approx 0$ である。この結果を用いて $G$ 値を単位にして機械的に割り振ると、逆反応は、ラジカル的な逆反応4.9、カチオンの逆反応0.6となる。逆反応において、ラジカル的な反応は、カチオンの反応よりも大きな役割をしている。<sup>10)</sup>

### 3.3 炭酸ガス-プロピレン系

この系は、炭酸ガス(95%)、プロピレン(5%)の組成で、線量率、仕込圧を変えて、一酸化炭素の生成をしらべた。この組成では、生成する非還元性ガスは一酸化炭素だけで、水素もメタンも生成しない。図-6に線量及び線量率を変えた時の一酸化炭素の生成曲線、図-7に炭酸ガスの圧力を変えた時の $G(CO)$ 値の変化を示す。この実験条件では、一酸化炭素はほぼ線量、線量率、仕込圧に依存せず、 $G$ 値 $5.0 \pm 0.5$ で生成している。

-78°Cと25°Cにおいて、プロピレンの添加量を変えた時の $G(CO)$ の変化を図-8に示す。プロピレン添加量0.5%の時、共に $G(CO)$ 値は最大となり、それぞれ $6.0 \pm 0.5$ (25°C)、 $5.5 \pm 0.5$ (-78°C)となる。プロピレン少量添加のとき一酸化炭素の生成に最大値があり、それ以上プロピレンが増加すると、かえって一酸化炭素は徐々に減少する。この傾向は、キセノン、プロパン、プロピレン全部に等しい傾向である。図-5に、炭酸ガス-プロパン系と共にこの系の一酸化炭素生成の $G$ 値の温度依存性をアレニウスプロットにして示した。プロパン、プロピレン共温度依存性はほぼ等しく、みかけの活性化エネルギーは $0.1 \text{ Kcal/mole}$ である。

## 4. 結果の考察

炭酸ガスの放射線分解は、多くの研究者によって研究されている。表-1に、これまでに報告された室温 $\gamma$ 線照射による、 $G(CO)$ の値を示す。<sup>2)~9)</sup> 添加物のないときは $G(CO) = 0$ であるが、添加物を加えるとこの値は最大7.6まで実験者により、又添加物によりいろいろに変化している。本実験において添加剤として選ばれたキセノンは、イオン化ポテンシアル(12.1 eV)が、炭酸ガスのイオン化ポテンシアル(13.8 eV)よりも低く、カチオン捕捉剤として作用する。しかし希ガス的一种であるためラジカル(酸素原子など)に対しては捕捉作用はしない。プロパン(11.1 eV)プロピレン(9.8 eV)共、イオン化ポテンシアルが低くカチオン捕捉剤としても働くが、それとともにラジカルも捕捉する。

最大 $G(CO)$ 値 キセノン、プロパン、プロピレン共に添加量に対する一酸化炭素生成の依存性(図-1, 3, 8)はほぼ定性的に類似しており、少量(1%以下)の添加で、 $G(CO)$ 値は最大を示し、それ以上添加量が増すと、徐々に減少する。室温における $G(CO)$ 値の最大値はキセノンで、0.6、プロパン、プロピレンでは $5.5 \pm 0.5$ である。この最大値は添加量を1%の前後でさらにこまかく測定すれば、もっと大きくなる可能性がある。ラジカルとカチオンとが共に捕捉された場合、 $G(CO)$ 値は、 $G(CO) \geq 5.5$ となり、カチオンだけ捕捉された場合(X%添加の時)それは、 $G(CO) \geq 0.6$ となる。ラジカル、カチオン共にある時は、 $G(CO) \approx 0$ である。この結果を用いて $G$ 値を単位にして機械的に割り振ると、逆反応は、ラジカル的を逆反応4.9、カチオンの逆反応0.6となる。逆反応において、ラジカル的な反応は、カチオンの反応よりも大きな役割をしている。<sup>10)</sup>

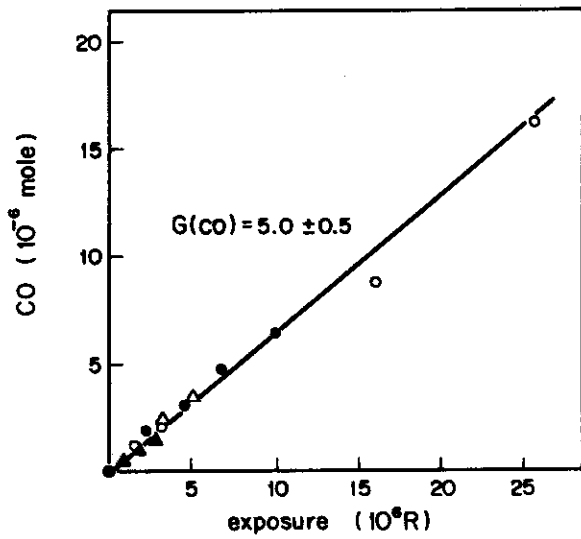


图-6 CO Yield from  $\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_6$ ; Dose Rate and Dose Dependence

$\text{CO}_2$ :  $3.2 \times 10^{-3}$  mole,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2 = 0.005$ , 170ml  
 Pyrex Ampoule 40°C, 100 torr,  $\gamma$ -rays:  
 ●:  $6.8 \times 10^5$  R/h, ○:  $1.6 \times 10^6$  R/h, ▲:  $2.1 \times 10^5$  R/h, △:  $8.5 \times 10^4$  R/h

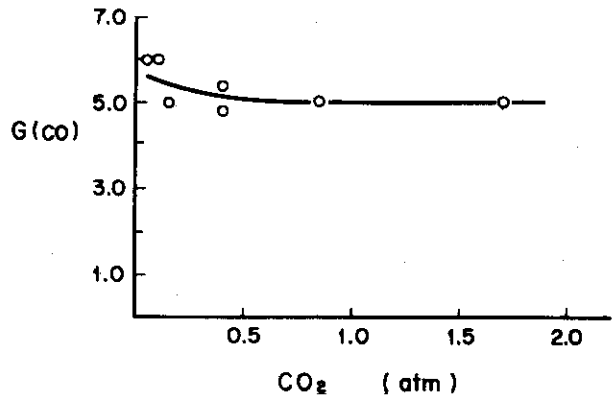


图-7  $G(\text{CO})$  from  $\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_6$ ; Pressure Dependence

$\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2 = 0.05$ , 64ml, 170ml Pyrex Ampoule  
 $\gamma$  rays:  $6.8 \times 10^5$  R/h, 0~6hr. irradiation 40°C

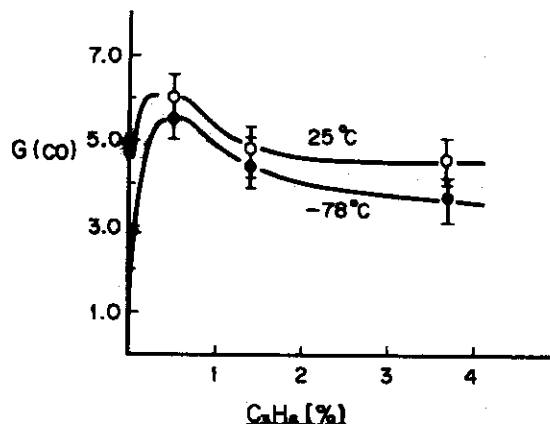


图-8  $G(\text{CO})$  from  $\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_6$ ; 25°C and -78°C

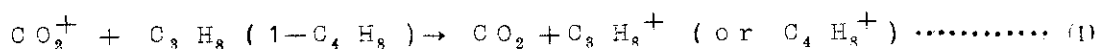
$\text{CO}_2$ :  $1.1 \times 10^{-3}$  mole,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2$ : 0.005~0.037, 62ml  
 Pyrex Ampoule,  $\gamma$  rays:  $7 \times 10^5$  R/h,  
 1~3h irradiation

表-1 炭酸ガスの放射線分解 (室温)

添加物 (%)	圧力	線量率 (Rad/hr)	G(Co)
-	40~50 cmHg	$3.5 \times 10^5 \sim 9.0 \times 10^5$	$< 0.05^{2)}$
-	30 cmHg	$1.3 \times 10^5$	$< 0.1^{3)}$
NO <sub>2</sub> (2%)			$4.9^{4)}$
NO <sub>2</sub> (2.4~13.1)	40~50 cmHg	$3.5 \times 10^5 \sim 9.0 \times 10^5$	$3.51 \pm 0.23^{2)}$
SO <sub>2</sub> (2.5~8.0)	40~50 cmHg	$3.5 \times 10^5 \sim 9.0 \times 10^5$	$3.51 \pm 0.23^{2)}$
NO <sub>2</sub> (1.0)	1.2 atm	$8.8 \times 10^5$	$5.0 \pm 0.5^{5)}$
H <sub>2</sub> (0.1)		$1.9 \times 10^5 \sim 1.15 \times 10^6$	$4.0^{6)}$
CH <sub>4</sub>			$4.3 \pm 0.4^{7)}$
CH <sub>4</sub> (0.026~2.6)		$1.9 \times 10^5 \sim 1.15 \times 10^6$	$6.6^{6)}$
$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> (0.1)		$1.9 \times 10^5 \sim 1.15 \times 10^6$	$7.6^{6)}$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (1.0)	0.52, 0.25 g/ml		$4.3^{8)}$
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (0.1)	60 cmHg		$4.6^{9)}$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (0.5)	33 cmHg	$6.1 \times 10^5$	$6.0 \pm 0.5^*$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (1.0)	1.1 atm	$7.7 \times 10^5$	$5.3 \pm 0.5^*$
Xe (1.0)	1.2 atm	$8.7 \times 10^5$	$0.6 \pm 0.1^*$

\* 本実験

組成依存 添加量1%以上になると、G(CO)値は徐々に減少する。西川らも高圧(50°C, 0.52g/ml)において、プロパン、1-ブテンを添加剤とした時、ほぼ同じようなG値の変化を得ている。(添加剤, 約1%で最大G(CO)値4.5密度0.25, 0.52g/ml)<sup>8)</sup>そして1%以下でG(CO)値が、添加剤と共に増加するのは、プロパン、1-ブテンの酸素原子捕捉による効果であり、それ以上添加した時にG(CO)値が減少するのは、反応(1)のように、添加剤がカチオン捕捉をしてしまい、反応(2)が抑えられるためと解釈している。



カチオン捕捉がこのように逆反応(一酸化炭素消滅反応)ばかりではなく、一酸化炭素生成反応をも阻止する可能性があることは添加剤による反応機構の解析を非常に複雑にする。

西川らの実験と本実験とでは、実験条件(特に密度, 520g/lと約2g/l)が違ってくるから、G(CO)値の添加剤濃度依存性を同じように解釈して、簡単に添加剤1%以下は、酸素原子捕捉による効果であり、1%以上は、カチオン捕捉による効果であるとは言えない。このことはカチオン捕捉のみを行い、ラジカル捕捉をすることのないキセノンの添加の時にも定性的には同様な濃度依存性が見出されたことから言える。しかし、定性的な解釈として、1%以下で添加剤濃度増加と共にG値が増加するのは、ラジカル、カチオンのような逆反応を起す活性種が捕捉されるためであり、1%以上でG値が減少するのは、一酸化炭素生成の先駆体と考えられる活性種(CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>?)が失活してしまうためと、考えることはできよう。

炭酸ガス-プロパン系における組成依存(図-3, 5)の結果において、プロパン分解生成物(水素, メタン, エタン, エチレン)は全て、炭酸ガスによって増感作用を受けている。このことは特に炭酸ガス分率の高い側において著しい。室温におけるメタン生成の組成依存は特徴的で、プロパン添加1%まではほぼ一定でG(CH<sub>4</sub>)値0.8である。400°Cにおける組成依存において、一酸化炭素生成に二つの極大G値が見られる(図-5)が、このうち炭酸ガス側の極大値は炭酸ガスの放射線分解によるものと考えられる。炭酸ガス-炭化水素系の放射線分解による一酸化炭素生成には、炭酸ガスの分解によるばかりでなく、炭化水素からも一酸化炭素が生成することはよく知られた事実である<sup>1)</sup>のでプロパン側の極大値は、プロパンの炭酸ガスによる部分酸化によって説明できる。

照射温度依存 炭酸ガス-キセノン系における一酸化炭素生成の温度依存からみかけの活性化エネルギー1.7 Kcal/mole が求められた。この1.7 Kcal/mole という値は、Tingeyが炭酸ガス-水素系からの一酸化炭素生成の活性化エネルギーとして求めた値と同じである。(温度範囲100~400°C)<sup>1)</sup>炭酸ガス-プロパン、プロピレンの系のみかけの活性化エネルギーとしては、0.1 Kcal/mole と非常に小さな値が得られた。これらの系からの一酸化炭素は、生成反応と消滅反応の複雑な競争の結果生成しているものであり、みかけの活性化エネルギーが等しいから、同じ反応メカニズムによって、生成しているとはいちがいに言えな

い。炭酸ガス-キセノン系と炭酸ガス-水素系で活性化エネルギーが等しかったのは偶然であろう。

炭酸ガス-プロパン、炭酸ガス-プロピレンの二つの系は、組成依存性が類似しているほか、ほぼ最大 $G(\text{CO})$ 値が等しいこと、みかけの活性化エネルギーも等しいことの三点から、混合系での一酸化炭素生成は同じメカニズムによって生成していると考えられる。

## 5. 結 論

炭酸ガスの放射線分解による一酸化炭素生成について、次のようなことがわかった。

1. 室温における最大 $G$ 値として、炭酸ガス-キセノン系では、 $0.6 \pm 0.1$ 、炭酸ガス-プロパン系では $5.3 \pm 0.5$ 、炭酸ガス-プロピレン系では $6.0 \pm 0.5$ という値が得られた。
2. 高温(400°C)におけるこれらの値は、 $2.9 \pm 0.3$ ( $\text{CO}_2 - \text{Xe}$ 系, 400°C)、 $7.8 \pm 0.5$ ( $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$ )、 $6.8 \pm 0.5$ ( $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_6$ , 300°C)となった。
3. 一酸化炭素生成の温度依存性から、みかけの活性化エネルギー、 $1.7 \text{ Kcal/mole}$ ( $\text{CO}_2 - \text{Xe}$ )、 $0.1 \text{ Kcal/mole}$ ( $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_6$ )なる値が求まった。

以上のような結果から、逆反応を完全に阻止した時にえられる最大 $G(\text{CO})$ 値は、室温では、 $6.0 \pm 0.5$ 以上、高温(400°C)では、 $7.8 \pm 0.5$ 以上である。また室温における逆反応(一酸化炭素消滅反応)は、カチオンの反応、ラジカル的な反応の二つ以上の反応が寄与しているが、その中でラジカル的な反応の寄与が大きい。一酸化炭素生成は添加物の濃度依存性は大きい、照射温度依存性、線量率依存性、仕込圧依存性はあまりないといえる。



い。炭酸ガス—キセノン系と炭酸ガス—水素系で活性化エネルギーが等しかったのは偶然であろう。

炭酸ガス—プロパン，炭酸ガス—プロピレンの二つの系は，組成依存性が類似しているほか，ほぼ最大 $G(\text{CO})$ 値が等しいこと，みかけの活性化エネルギーも等しいことの三点から，混合系での一酸化炭素生成は同じメカニズムによって生成していると考えられる。

## 5. 結 論

炭酸ガスの放射線分解による一酸化炭素生成について，次のようなことがわかった。

1. 室温における最大 $G$ 値として，炭酸ガス—キセノン系では， $0.6 \pm 0.1$ ，炭酸ガス—プロパン系では $5.3 \pm 0.5$ ，炭酸ガス—プロピレン系では $6.0 \pm 0.5$ という値が得られた。
2. 高温（ $400^\circ\text{C}$ ）におけるこれらの値は， $2.9 \pm 0.3$ （ $\text{CO}_2 - \text{Xe}$ 系， $400^\circ\text{C}$ ）， $7.8 \pm 0.5$ （ $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$ ）， $6.8 \pm 0.5$ （ $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_6$ ， $300^\circ\text{C}$ ）となった。
3. 一酸化炭素生成の温度依存性から，みかけの活性化エネルギー， $1.7 \text{ Kcal/mole}$ （ $\text{CO}_2 - \text{Xe}$ ）， $0.1 \text{ Kcal/mole}$ （ $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_8$ ， $\text{CO}_2 - \text{C}_3\text{H}_6$ ）なる値が求まった。

以上のような結果から，逆反応を完全に阻止した時にえられる最大 $G(\text{CO})$ 値は，室温では， $6.0 \pm 0.5$ 以上，高温（ $400^\circ\text{C}$ ）では， $7.8 \pm 0.5$ 以上である。また室温における逆反応（一酸化炭素消滅反応）は，カチオンの反応，ラジカル的な反応の二つ以上の反応が寄与しているが，その中でラジカル的な反応の寄与が大きい。一酸化炭素生成は添加物の濃度依存性は大きい，照射温度依存性，線量率依存性，仕込圧依存性はあまりないといえる。

Reference

J A E R I - m e m o 5 4 9 8

1. A. R. Anderson and D. A. Dominey, Radiation Res. Rev., 1 (1968) 269.
2. A. R. Anderson, J. V. Best and D. A. Dominey, J. Chem. Soc., (1962) 3498.
3. T. Watanabe, H. Matsumura, M. Washino and M. Natori, J. Chem. Phys., 42 (1965) 2154.
4. M. Steinberg, BNL 665, 1961.
5. Y. Ikezoe, S. Sato and A. Danno, J. Nucl. Sci. Technol., 8 (1971) 394.
6. H. H. Carmichael and J. F. Riley, ORNL, 3994 (1966) 48.
7. R. W. Hummel, AERE-R, 4838, 1966.
8. M. Yoshimura, M. Chosa, Y. Soma and M. Nishikawa, J. Chem. Phys., 57 (1972) 1626.
9. 岡 武文, 渡辺直敏, 完戸誠司, 石崎 要, 佐藤 伸, 第14回放射線化学討論会講演要旨集 (1971) 25.
10. 吉村将仁, 帖佐正雄, 相馬悠子, 西川 勝, 第13回放射線化学討論会講演要旨集 (1970) 10.