

JAERI-M
7898

COとH₂ 混合気体の電子線照射反応・第1報

1978年10月

杉本 俊一・西井 正信・杉浦 俊男

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.

COとH₂混合気体の電子線照射反応・第1報

日本原子力研究所 大阪研究所
杉本俊一・西井正信・杉浦俊男

(1978年9月7日受理)

この研究は、将来の石油系化学原料の供給が不足する時代に備えて、将来とも供給可能な粗原料である一酸化炭素(CO)と水素(H₂)から、放射線化学的手法により化学工業原料を得る可能性を検討する基礎研究として実施してきた。この報告には、このうち1974年4月から1976年10月にかけて行われたCO-H₂均一気相混合系の電子線照射反応の研究成果を記した。

30 μ mのチタン箔を張った照射窓を持つ容積7ℓのステンレス鋼製照射容器に全圧1,000 Torrまでの原料気体を充填してバンデグラフ又は高線量加速器よりの電子線を照射すると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トリオキサン、テトラオキサン、メタノール、蟻酸、グリオキザール、亜酸化炭素、酢酸、蟻酸メチルおよびメタンなどの主要生成物と水、炭酸ガスなどの副生物が生成する。これらの生成物の収量と生成G値におよぼす原料気体の組成、圧力、照射温度の影響、および収量と生成G値と電子線の電圧、電流、照射時間との関係が研究された。また、含酸素化合物を生成する前駆体を研究する目的で行ったアンモニア添加実験、およびいくつかの気体添加物の生成物収量におよぼす効果についても述べた。

Irradiation Effects on the Reaction of Mixture of
Carbon Monoxide and Hydrogen. Part I.

Shun'ichi SUGIMOTO, Masanobu NISHII, and
Toshio SUGIURA

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received September 7, 1978)

It has been studied whether radiation chemical method is useful for obtaining chemical raw materials from carbon monoxide and hydrogen in future chemical industries.

The experimental results on radiation chemical reaction of the gas mixture from April 1974 through October 1976 are described.

Irradiation was made with an electron beam from a Van de Graaff electron accelerator, using a stainless-steel 7-liter irradiation vessel equipped with a titanium irradiation window 30 μm thick, under pressures up to 1000 Torr. Variety of oxygen-containing products could be observed such as formaldehyde, acetaldehyde, trioxane, tetraoxane, methanol, formic acid, acetic acid, methyl formate, glyoxal, and carbon suboxide, and hydrocarbons like methane. Yields and G values of the products were determined for various reaction conditions such as composition, additive, pressure, and temperature of the mixture, and irradiation conditions such as electron accelerating voltage, beam current, and irradiation time. An experiment was also made on the system containing ammonia as an additive, to reveal precursors of the oxygen-containing products.

Keywords : Electron Beam Irradiation, Radiation-Induced
Reaction, Radiation Chemistry, Carbon Monoxide
- Hydrogen Reaction, Formaldehyde, Trioxane,
Tetraoxane, Acetaldehyde, Gas Phase Reaction,
G Value

目 次

I. 概 要	1
1. 研究の目的と意義	1
2. 研究経過	3
II. 研究結果	7
1. Van de Graaff 加速器による電子線照射反応の予備的研究 (ガラス照射容器による予備的実験)	7
2. Van de Graaff 加速器による電子線照射反応の研究	13
2.1 照射装置	13
2.2 線量測定	16
2.3 生成物の同定と定量	18
2.4 Time conversion curve	21
2.5 組成依存性	22
2.6 圧力依存性	24
2.7 不揮発性固体生成物	26
3. 高線量率加速器による電子線照射反応の研究	45
3.1 加速電圧依存性	45
3.2 線量率依存性	47
3.3 温度および圧力依存性	48
3.4 クラスタイオンの生成	50
3.5 添加物効果	51
3.6 アンモニア添加による反応中間体の研究	52

CONTENTS

I. Introduction	
1. Objective and scope	1
2. Summary of the technical progress	3
II. Results of the studies	
1. Preliminary study on the radiation effects by the use of a glass reaction vessel and a Van de Graaff electron accelerator	7
2. The studies on the radiation effects by the use of a Van de Graaff electron accelerator	
2.1. Reaction vessel and equipments	13
2.2. Dosimetry	16
2.3. Identification and quantitative analysis of the products	18
2.4. Time vs. conversion curves	21
2.5. Effect of the compositions of the reactant gases	22
2.6. Pressure dependence	24
2.7. Non-volatile solid products	26
3. The studies on the radiation effects by the use of a high dose rate electron accelerator	
3.1. Effect of accelerating voltage of the electron beams	45
3.2. Dose rate dependence	47
3.3. Temperature dependence and pressure dependence	48
3.4. On the formation of the cluster ions of CO with H ₂	50
3.5. Effect of gaseous additives	51
3.6. The study of the intermediates of reaction by use of ammonia as an ion scavenger	52

I. 概 要

1. 研究の目的と意義

昭和48年末には中東戦争に端を発する石油危機が、資源問題の重要性を認識させ、また昭和49年度には大阪研究所に新たに整流変圧器型電子線加速器が稼動する予定になっていた。電子線が比較的高線量率でかつ低加速電圧で得られることは気相反応の研究に有利である意味もあり、同年から一酸化炭素と水素の二成分混合系の放射線化学反応を、均一気相系、固体触媒存在下の両面から、その他の関連基礎研究をも含めて研究を開始することになった。

一酸化炭素と水素から有用な有機化合物を合成することは古くから化学者にとっての夢であった。特にこれら原料ガスからホルムアルデヒドを直接合成するというアイデアは、すでに1889年 Jahm¹⁾の古典的な研究に端を発し、他の生成物即ちメタノールや炭化水素などの直接合成よりはるかに長い歴史を持っている。この試みは種々な触媒の探究、反応条件の工夫などにより進められ1930年代にパテントなどがピークに達したが遂に成功に至らなかった。

一酸化炭素の水素添加、後には都市ガス中の一酸化炭素の無毒化という観点からのメタン合成の先駆的役割を果たしたのは1902年のSabatier²⁾の仕事である。

さらに有名なFischer-Tropsch³⁾による含酸素系化合物の混合物である“Synthol”の合成と、同じくFischer-Tropsch合成³⁾として知られる、複雑な飽和炭化水素の混合物である“Synthin”後の“Kogasin”の合成は1923年であった。これらの努力は1940年代まで続けられたが一部を除いて化学工業規模に開発されることはなかった。

一方、一酸化炭素と水素の混合ガスに対する放射線照射効果の研究は1925年Lindら⁴⁾によるラドンの α 線照射で不溶性の白色固体の生成を見いだしたことに始まる。その後Douglas⁵⁾は一酸化炭素とトリチウムの混合物を使用しトリチウムの自己放射 β 線照射により、三重水素を含むアセトアルデヒド、ポリホルムアルデヒドなどを検出した。Moseleyら⁶⁾は一酸化炭素と水素混合物に²³⁵Uを含む薄いフィルムからの核分裂片による照射を行い、少量のメタン、ホルムアルデヒドが生成することを見出している。またMikhailovら⁷⁾は115 keVの電子線を照射し、ホルムアルデヒド、グリオキザール酸などが生成することを見出している。さらにBeattie⁸⁾はDouglassと同じトリチウムを使用し、生成するメタン、エチレンなどの生成速度につき実験を行った。

以上の放射線化学の研究はいずれも常温、常圧附近の実験であること、また比較的小さい反応容器を使用したため分析可能な量の生成物を得るために照射線量が多くなり生成物が再照射され、放射線分解を起したものを含めて観察していたと考えられる。従って種々な生成有機化合物が見出されているが、そのG値はいずれも非常に小さい。

現在再びこの系の放射線化学を試みる意義は二つある。その一つは放射線化学の諸過程が未だ明らかでなく、未知の反応がありうるということである。放射線と物質の相互作用において、

一般的に活性を持った初期生成物はイオン種、励起種およびラジカルであることは良く知られている。この系においては反応系はいずれも2原子分子であるのでラジカルに対応するものは原子であり、初期生成物は CO^+ 、 C^+ 、 O^+ 、 H_2^+ 、 H^+ 、 C^- 、 O^- 、 H^- の各イオン種およびC、O、Hの原子であり、それぞれの電子励起状態が存在しうる。これら励起種と一酸化炭素または水素分子により結合反応が起ればそれは発熱反応であり、連鎖反応も期待しうる。一例として CO^+ は 10^{-2} Torr 程度の圧力でも3~6分子のCOが結合したクラスターイオンを生成すること⁹⁾、また $\text{CO}^+ \cdot (\text{CO}) - \text{CO}$ の結合エネルギーは48 kcalにもなる¹⁰⁾という実験結果がある。

さらにもう一つの意義は放射線源の問題である。日本における長期エネルギー需給計画についての総合エネルギー調査会需給部会の見通し¹¹⁾(昭和52年6月6日)によれば、わが国の原子力発電規模は、対策現状維持ケースでも昭和60年度で26GW、対策促進ケースでは33GWとされている。対策促進ケースでは、昭和65年(1990年)には60GWにもなる。これら原子力発電の大部分は軽水炉であるが、1GWeの軽水炉が80%の稼働率で発電を行った場合、再処理施設に出荷するかまたはサイト内に保管すべき使用済燃料は120MCiである¹²⁾。これら使用済燃料の放射能の減衰は早く再処理迄10年間崩壊させた後に再処理を行って発生する高レベル固体放出物としても8MCi/年・GWeである。これら高レベル放射性廃棄物の処置については地下貯蔵などの方法が現在研究中であるが当面は人類の監視の下におく必要があるとされている。これらの処置が核燃料サイクルのバックエンドといわれるものである。これら高レベル放射性廃棄物はたとえ1GCiとなった所でわが国の必要エネルギー量に比してはごく小さなものではあるが、これを放射線化学的に利用する場合には有効に活用しなければいけない貴重なエネルギー量である。またこの利用自身核燃料サイクルのバックエンド解決に大きく寄与することとなる。ただしこれの利用には放射線のエネルギー等その線質を問わない反応である必要がある。

先にも述べたように、一酸化炭素と水素の反応においては CO^+ を先駆体としたイオン反応で有機化合物を合成しうる可能性がある。気相反応においてイオン種を先駆体とする反応は、放射線化学以外では真空紫外光またはレーザー光以外では起りえない自由イオン種の反応であり、放射線化学の特異反応である。この場合には放射線のエネルギーには関係なく、かつ常温以下の低温で有利な反応であるはずで高レベル放射性廃棄物の放射線を利用するのに最も適している。

本研究は上記の意義にもとづいて計画されたものであるが、一酸化炭素と水素の混合物の放射線化学の基礎過程を明らかにする目的で、とりあえずバッチ式電子線照射により、生成物の

- 1) 照射線量による影響、
- 2) 反応系の組成の影響、
- 3) 反応ガスの圧力効果、
- 4) 照射線量率効果、
- 5) 温度効果、
- 6) 添加物効果

等から実験を開始した。以来Time-space yieldを増すための加圧状態における研究、照射生成物が再照射されることを防ぎながら照射を行うための気相循環方式の照射研究、さらに両方式の特徴を合わせた昇圧循環反応装置の計画へと進展しながら現在に至っている。

(文 献)

- 1) K.Jahn, Ber., 22, 989 (1889).
- 2) Sabatier-Reid, "Catalysis in Organic Chemistry", D.Van Nostrand Co., New York, p.144 (1923).
- 3) F.Fischer and H.Tropsch, Ber., 59, 830 (1926).
- 4) S.C.Lind and P.C.Bardwell, J.Am.Chem.Soc., 47, 2689 (1925).
- 5) D.L.Douglas, J.Chem.Phys., 23, 1558 (1958).
- 6) F.Moseley, A.E.Truswell and C.D.Edwards, AERE-R-2913, Harwell (1959).
- 7) B.M.Mikhailov, V.G.Kiselere and V.S.Bogdanov, Akad.Nauk SSSR. Izvest. Seri Khimi (Eng. Tr.) 1430 (1964).
- 8) W.H.Beattie, LA-4658 (1971).
- 9) M.Meot-Ner and F.H.Field, J.Chem.Phys., 61, 3742 (1974).
- 10) R.C.Horton, J.L.Franklin and B.Mazzeo, J.Chem.Phys., 62, 1739 (1975).
- 11) 原子力ポケットブック (日本原子力産業会議) 昭和52年度版 p.196 (1977).
- 12) WASH-1509 (1972).

2. 研究経過

CO-H₂ 混合気体の照射効果の研究を開始して、4年余りが経過した現在、これまでの研究経過および結果をJAERI-Mにまとめるのは有意義なことと思われる。

本研究は従来から大阪研究所で実施されていた研究大テーマ651-1放射線化学の基礎過程に関する研究の小テーマ1 CO-H₂ の反応に関する研究として昭和49年度より開始された。初年度の研究内容は a. 均一気相系反応, d, F.T.反応に対する照射効果を主要テーマとして、そのほかにこれを支援する研究より成っていた。この報告に記載する研究内容はこのうち a. 均一気相系反応に関するもので杉浦を中心として杉本, 西井の3人が主として担当して他のグループ員の協力のもとに実施してきた。

この約4年間の均一気相系の研究は照射方法をもとにして次の4項目に大別できる。第一は容積120mlのガラス製照射容器を用いて行った予備実験, 第二は均一気相系の照射研究用に試作した容積7ℓのステンレス製照射容器を用いて全圧10³ Torrまでの圧力範囲において, 試料気体を容器内に封じ込んで行った研究(これをバッチ式照射と呼んでいる), 第三は耐圧10⁴ Torrのバッチ式照射装置を試作して行った加圧状態における照射効果の研究, 第四は生成物の再照射による変化を防ぐために照射中試料気体を循環させ途中に設けたコールドトラップに生成物を捕捉する照射装置(これを循環気相反応装置と呼んでいる)を試作して, これを用いて行った研究である。

第一の予備実験の段階は, ステンレス製照射容器を用いた照射装置の完成するまでの期間を

利用して実施したもので期間も3ヶ月と短いうえに照射容器も小型であったため、得られた生成物の量も少なく、研究成果と認められるものは多くは得られなかった。しかしこの装置を組み立て照射実験を行うことにより、CO-H₂混合気体の取扱い方法に習熟すると共に、照射装置の構造上の問題点、照射方法や生成物の分析方法について多くの知見を得ることができたのは、以後の研究を順調に進展させる基礎を固めるうえで極めて有効であった。

第二のバッチ式照射実験は2期に分けられる。この研究を開始した昭和49年には大阪研究所に建設中であった2号電子線加速器は地元対策の関係もあっていまだ完成しておらず、既設のVan de Graaff加速器よりの電子線を用いて研究を開始せざるを得なかった。これを前期とする。この期間に照射生成物(液体窒素温度まで凝縮してトラップ中に捕集される揮発性生成物)の質量分析計による同定、定量方法を確立すると共に、照射時間と生成量の関係、試料気体の組成依存性、圧力依存性などの研究を行ってCO-H₂均一混合気体の照射効果に関する概要を把握することができた。

昭和50年5月末に待望の2号加速器が完成し、この研究も2号加速器よりの電子線を用いて行うことが可能になった。これを後期とする。2号加速器の利用により、当初から考えていた気相反応に有利な低電圧(0.3MeV~0.8MeV)における研究およびVan de Graaff加速器では発生できなかった大電流(~7mA)での照射効果が研究可能になった。また試料気体の温度を変化した場合の照射効果についての研究も行われ、これらの研究のなかから、全圧10³Torr、照射温度-30℃程度の比較的常温常圧に近い状態においてホルムアルデヒドの環状3量体および4量体であるトリオキサンおよびテトラオキサンを容易に製造しうることを見出し特許を申請した。またこれら含酸素環状化合物の先駆体について検討するため、さらに照射効果に特異性を与えるために、CO-H₂混合気体に添加物を加える研究も行った。

これ迄に記してきた研究結果をもとにして照射生成物を効率良く生成するためには加圧状態で照射を行う必要があるとの結論に達した。このためまず簡単な手製に近い加圧用照射容器を試作して実験を開始した。この装置を用いた圧力依存性の研究により、大部分の揮発性生成物の生成G値は6.3×10³Torrまでの圧力範囲でほぼ一定であること、ただテトラオキサンのみはこの間に10³Torrの場合に比較してG値がほぼ7倍になり、明らかな圧力依存性の認められることを見出した。また圧力を5×10³Torrに固定して、組成依存性および照射温度依存性の実験を行って、組成依存性に関してはすでに行われた600Torrの場合の結果にほぼ等しいこと、および-40℃附近に生成物の最大G値が存在するトリオキサンおよびテトラオキサン、温度依存性のほとんど存在しない蟻酸メチル+酢酸を除くほとんどの主要揮発性生成物は実験を行った80℃までの温度範囲では高温ほど生成G値が増加することを見出した。さらに少量のメタンを添加した実験も行って、1mole%程度のメタンの添加により多くの揮発性生成物の生成G値が、添加しない場合に比較して増加することを見出した。このような添加物の利用は照射効果に選択性を持たせるためにも今後充分検討しなければならない問題と考えられる。

すでにVan de Graaff加速器を用いて照射実験を行っていた当時に、照射線量を増加すると、折角照射によって生じた生成物が再照射を受けて複雑な重合物へと変化してしまい、単に照射時間を延長するのみでは、単純な有機合成の粗原料となるような化合物を量的に多く得ることは困難であることが明らかになっていった。このため試料気体を循環しながら照射を行う循

環気相反応装置を製作することを希望していたが、幸いに50年度予算で認められたため早速試作を行った。この装置にはさらに照射中に試料気体の一部を採取して分析を行う連続分析装置も組み込んである。しかし連続分析装置へ一定量の試料気体を採取して供給するコックの気密性および動作の安定性に問題があり、この改造に時間を要したこと、および2号加速器を用いたバッチ式照射実験を早急に完了するための実験が繁忙であり人手が足りなかったことなどもあって、定常的に実験が行えるようになったのは昭和51年の秋以降、即ち昇圧照射実験の開始とほぼ同時期であった。

この装置の完成により従来、正確に測定できなかつたCO-H₂原料気体や主として炭化水素である非凝縮性気体についての研究も行えるようになり、均一気相系の全照射生成物に関する量的な検討および物質収支についても研究が可能となった。以来この装置を用いて非凝縮性気体生成物も含めた圧力効果、組成変化および温度効果などの実験が行われた。またアンモニア添加効果の実験も行って含酸素化合物の生成はアンモニアの添加により抑制されるが、メタンなど炭化水素の生成にはアンモニアは影響を与えないことも見出した。先に記したメタン添加効果の実験とも関連して添加物効果の研究の重要性を示しているものと言える。

今まで述べてきた循環気相反応装置はバッチ式照射容器を利用し、生成物捕捉トラップなどがガラス製であるため耐圧性にとほしい。このため10⁴ Torrまでの加圧状態で試料気体を循環しながら照射および同時測定が行える昇圧循環気相反応装置の製作を考えていたが53年度予算で認められたため現在製作を行いつつある。この装置およびこれを用いた研究結果については日を改めて報告を行う予定である。これまでの研究経過をTable 1にまとめて示した。

本研究は将来石油系工業資源の供給が困難になる時期に備えて、放射線化学的手法により化学工業の粗原料を得る可能性を探するための基礎研究として意義がある。このために照射条件、反応条件(圧力、温度、組成、添加物の効果など)について将来放射線化学的手法の採用の有意性を判断できる根拠となるために十分な範囲で広く研究を行い、データを蓄積する必要がある。今後とも着実に且つ重点的に実験を行って照射効果の解明につとめる必要がある。また現在迄の研究では照射線源としては電子線のみを用いてきたが、今後原子力発電の増加に伴って発生する大量の使用済み燃料から再処理によって得られる高レベル放射性廃棄物を線源として利用し得る場合に備えて、異なる線源を利用する場合の基礎研究も行う必要がある。

なお共同研究者のうち杉浦は昭和51年10月1日付をもって本部安全管理室へ転勤した。従って加圧照射装置を用いた研究および循環気相反応装置を用いた研究は杉本および西井が他のグループ員の協力を得て実施してきて現在に至っている。

最後に、この研究の実施に当っては当時大阪研究所所長であり、この研究の発案者でもあつた桜田一郎客員研究員を始めとして後藤田正夫前所長および重松友道現所長の指導、援助を受けた。ここに感謝の意を表します。また畑田元義グループリーダーを始めとして、線量測定に関して協力戴いた松田研究員、その他本研究の実施に協力戴いたグループ員一同に感謝いたします。

この報告書には、昭和49年4月以降51年10月にかけて行われた1. Van de Graaff加速器による電子線照射反応の予備的研究、2. Van de Graff 加速器による電子線照射反応の研究、3. 高線量率加速器による研究が収録されている。51年11月以降に主として実施された加圧状態における照射に関する研究および気体循環方式による研究に関しては別に報告する。

II. 研究結果

1. Van de Graaff 加速器による電子線照射反応の 予備的研究 (ガラス照射容器による予備的実験)

CO-H₂ 混合気体の照射効果の研究を開始するに当って計画されたステンレス製照射容器が製作され、これを組み込んだ照射装置が完成する迄の期間を利用して簡単なガラス製照射容器を作り予備実験を行った。結論を先に述べると、この予備実験に用いたガラス製照射容器は容積が小さく、その割には内壁の表面積が大きいため照射生成物が微量しか得られず、その生成物中に照射とは関係のない容器などからの不純物が多量に混入したため、生成物の同定や定量などの研究はあまり進展しなかった。しかしこのガラス製照射容器を用いて実験を行ったことによって、COとH₂ 混合気体の照射を行うために必要な技術や照射生成物の採取方法、あるいは分析方法などについて多くの経験を積むことができて以後の実験を比較的順調に進展させることができた。この意味では重要な実験であったと考えている。またCTAフィルムを用いてこのガラス製照射容器内の線量率分布を測定した結果が、ステンレス製照射容器本体の直径をきめる基礎になった意義もある。

1.1 照射装置

ガラス製照射容器は、Fig. 1(A)に図示したように中心に直径27mmφのステンレス製コンフラットフランジにコパールガラスジョイントを熔接してこれに外径30mm長さ300mmのバイレックスガラス管を取りつけて、その途中に排気、試料気体導出入および圧力測定のための10mmφバイレックスガラス枝管を取りつけた構造となっている。フランジの中心にある直径27mmφの穴は照射窓として用い、ここには厚さ30μmのチタン foil を張った。照射容器のバイレックスガラス管の長さは線量測定の結果をもとにして途中から170mmに変更した。長さ170mmの照射容器の容積は120mlであった。

この照射容器をステンレス照射容器を使用した照射装置を組み込むために準備したキャスター付台車(610(L)×410(W)×680(H)mm)に取り付けて照射装置を作った。Van de Graaff 電子線加速器の照射用スキャンナーは固定であるために床から照射容器のフランジの最高の位置までの高さは928mmとして、加速器からの電子線が出来るだけ薄い空気層を通して容器の照射窓に到達するようにした。照射装置の概略をFig. 1(B)に図示した。

圧力計は日本真空技術KKのDiaphragm vacuum gauge GD-B2を使用して図のよう(Fig. 1(B) f)に取り付けた。照射容器のガス導出入口には10mmφのバイレックス製ガラスコック(b)を取り付けて、その先に排気装置と接続できるように10mmφのガラス延長管を接続した。ガス導出入口から8mmφのバイレックス製ガラスコック2個をつないで、その間の容積を2mlとしたガスピペット(c)につづいて質量分析計用の試料気体を採取する気体採取部(d)を取りつけた。気体採取部には容積50mlのガスサンプラー(e)が取り付けられ、ガラスジョイ

ントにより容易に着脱が行えるようにした。

すでに記したようにこの照射装置はキャスター付台車上に組み込んであるため照射実験を行わない時には実験室において排気装置とガラス細工で接続して照射容器内部を排気しておき照射実験を行う場合には、排気を止めて所要のCO-H₂混合気体を充填してから排気装置との接続部を封じ切って加速器室に移動させて照射を行った。

照射終了後ふたたび実験室に照射装置をもち帰って、生成物の分析などを行った。

1.2 実験条件

1.2.1 照射線量率測定

照射線量率の測定は、幅8mm、厚さ125 μ mのCTAフィルム(Numelec社製、フランス)を用いて、ガラス製照射容器そのまま、また容器内部のエネルギー吸収を増すために内壁の周囲に鉛、銅あるいは銀板を入れた場合について行った。

照射はVan de Graaff加速器よりの1.5MeV 0.01mAのスポット状電子線を室温で400秒照射した。容器内には、常圧の空気を入れてある。照射後CTAフィルムの280nmの吸収を測定することによって吸収線量を決定した。

1.2.2 COとH₂混合気体の照射

ガラス製照射容器にテープヒーターを取り付けて200 $^{\circ}$ C位に加熱しながら充分排気してから、まずCOガス(製鉄化学製 grade pure 99.9% up)を190Torr充填した。次にH₂ガス(製鉄化学製 grade zeroA 99.99% up)またはD₂ガス(昭和電工製)を380Torr充填して全圧を570Torr、CO含量33.3%とし、ガス導出入部の10mm ϕ のガラスコック(b)を閉じ、排気装置との中間でガラス管を封じ切った。照射実験は容器をそのまま用いた場合およびエネルギー吸収率を上げるために鉛、銅または銀板を入れたそれぞれの場合について行った。

照射は容器に巻いたテープヒーターにより試料気体を170 \sim 180 $^{\circ}$ Cに加熱した状態で、Van de Graaff加速器よりの1.5MeV 0.08mAの電子線を10⁴秒間照射した。照射終了後まず照射装置の気体採取部(d)を使って被照射CO-H₂混合気体の一部をガスサンプラー(e)に採取した。つづいて照射容器を液体窒素冷却して未反応気体を排気し、照射容器内に凝縮捕捉されて残った揮発性気体を別のガスサンプラーに真空蒸溜した。ガスサンプラーは日立RMU-6A質量分析計に取り付けて内容物を分析した。

1.3 結果と考察

1.3.1 照射線量率測定

照射容器内に鉛、銅または銀板を入れてCTAフィルム線量計により測定した線量率をFig. 2に図示した。横軸の距離はVan de Graaff加速器照射窓のアルミfoilの位置を基点としている。照射容器およびCTAフィルムはVan de Graaffの照射窓に対してFig. 2に示され

た配置にした。図から明らかなように照射線量率は容器内部に鉛板を入れた場合が最大で以下銅板、銀板の順となっている。また線量率はVan de Graaff加速器の照射窓からの距離と共に低下するが、特に窓から200mmも離れると容器のチタン foil 直下の線量率の10%以下に低下してしまい、これ以上容器を長くしてもエネルギー吸収には事実上影響しないことが判った。従って実際にCO-H₂混合気体を照射する実験では、照射容器の長さは170mmと短かくして使用した。

1.3.2 COとH₂混合気体の照射

照射容器内に金属板表面からの不純物の発生が比較的少ないAg板を入れて行ったCO-H₂およびCO-D₂系の照射による揮発性生成物の分析結果をTable 2に対照させて示した。揮発性生成物の生成量には、CO-H₂又はCO-D₂を用いることによる差はなかった。照射前後における試料気体の組成比の変化からCOに比べて、H₂又はD₂の方が、より多く消費されることが明らかになった。

揮発性生成物にはCOとH₂混合気体の場合M/e=100まで、COとD₂混合気体の場合M/e=114までの多くの質量スペクトルが見出された。この質量スペクトルから、水と炭酸ガスは確実に存在していることが明らかになった。さらにCOとH₂混合気体の場合、最大質量数M/e=99を頂点としてM/e=14ずつ差のある一連のピークが見出された。同様にCO-D₂混合気体の場合にもM/e=16ずつ異なった一連のピークが存在しており、両者は同種の生成物と考えられるが、いずれの場合も生成物の同定はできなかった。また表には除いてあるがこのほかニッケルカルボニルの存在していることも明らかであったが、その生成原因は明らかでなかった。照射後気体試料を採取したガスサンプラー中には、メタンが生成していることが同定できたが量的なことは判らなかつた。照射後容器を開封すると、照射窓に張ったチタン foil やAg板などに黄褐色の固体が付着していたが、分析可能なほどの量を採取することはできなかった。

Table 2 Comparison of relative intensities of volatile
Products in the irradiation of CO-H₂ and CO-D₂ gaseous mixtures

CO-H ₂ gaseous mixtures		CO-D ₂ gaseous mixtures	
M/e	Ionization voltage 100eV	M/e	Ionization voltage 100eV
18	1,517	18	178
		19	252
		20	280
28	342	28	179
29	127		
30	50.5	30	118
31	9.9		
32	14.9	32	214
		34	135
		35	14.0
		36	42.5
42	57.4		
43	171		
44	1,802	44	2,110
		46	135
		48	55.0
		49	40.7
		50	141.5
		52	23.2
56	38.1		
57	100		
58	20.5	64	48.5
		65	40.0
		66	100
70	11.7		
71	27.1		
72	8.3	80	15.1
		81	4.8
		82	23.3
84	3.4		
85	10.1		
86	3.8	94	2.0
		96	4.9
98	1.2	98	7.5
99	2.4		
100	1.6		
		112	1.6
		114	1.5

Total pressure of reactants, 570 Torr ;
CO content of the reactants, 33.3 mole % ;
accelerating voltage, 0.4 MeV ; beam current, 0.08 mA ;
irradiation time, 10⁴ sec

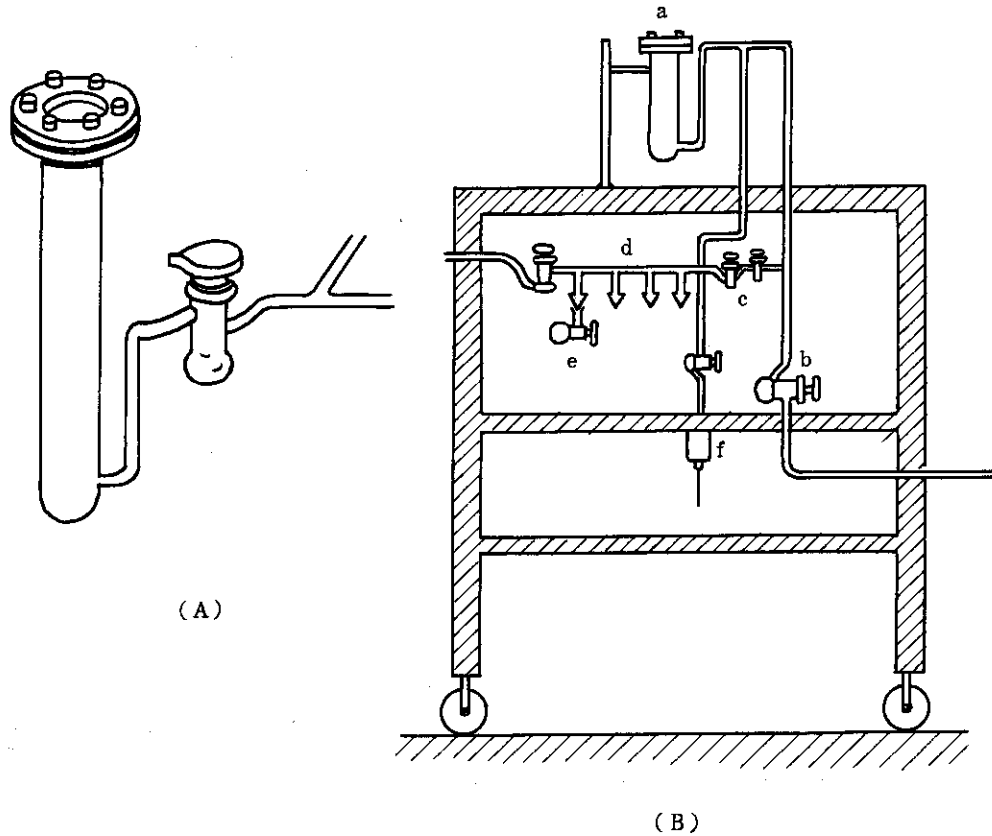


Fig. 1 Irradiation apparatus made of glass used preliminary experiments.
 (A) Pyrex glass irradiation vessel ($170 \times 30\text{mm}\phi$, 120ml). Window, $30\mu\text{m}$ titanium foil.
 (B) Irradiation apparatus.
 (a) Pyrex glass vessel, (b) $10\text{mm}\phi$ glass stop cock.
 (c) Pipette ($8\text{mm}\phi$ glass stop cock $\times 2$), (d) Gas sampling system, (e) Gas sampler, (f) Diaphragm vacuum gauge.

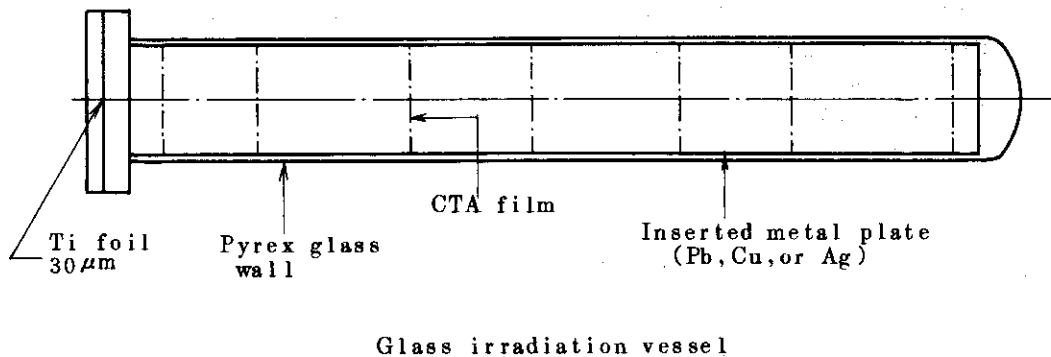
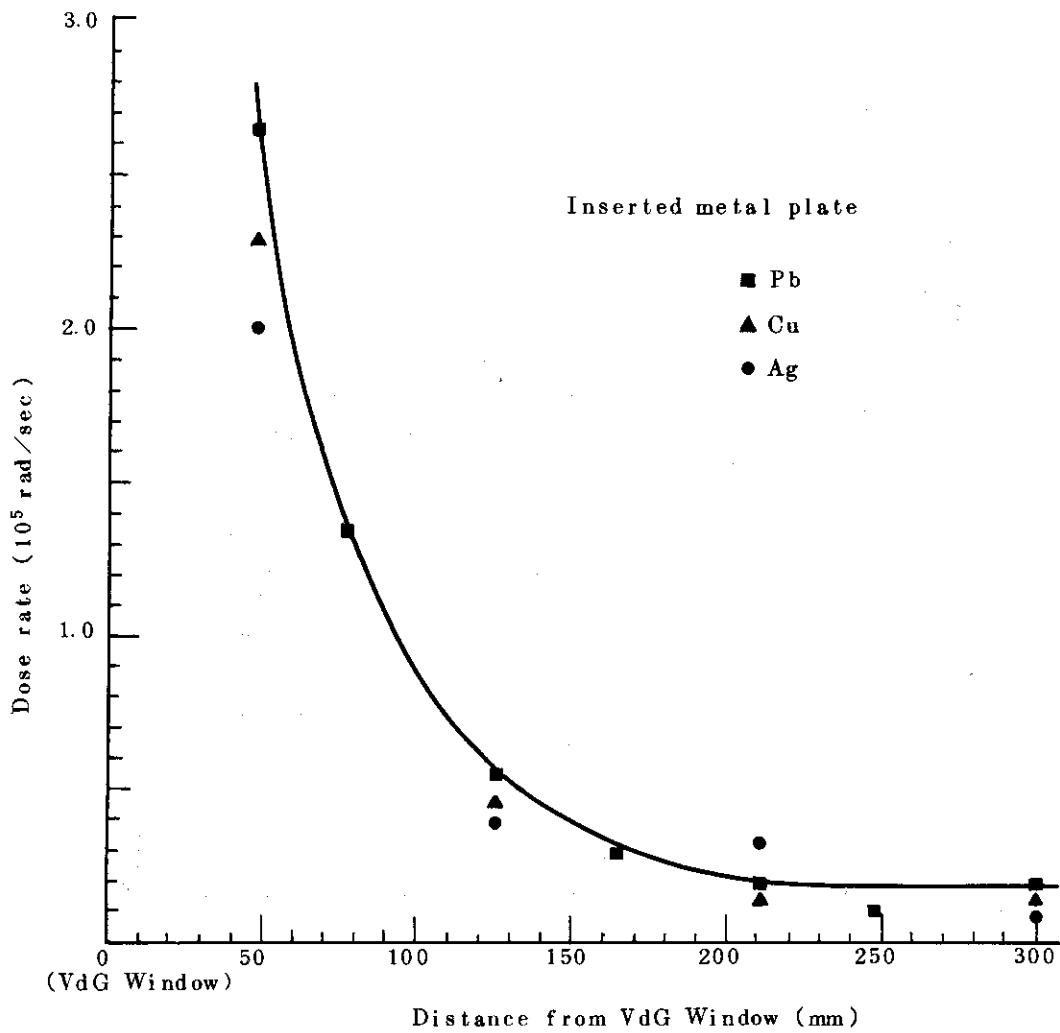


Fig. 2 Glass made irradiation vessel and dose rate distribution on the wall along the wall direction. Irradiation conditions ; accelerating voltage, 15MeV ; beam current, 0.01mA, irradiation time, 400 sec.

2. Van de Graaff 加速器による電子線照射反応の研究

2.1 照射装置

CO-H₂ 混合気体の照射効果を本格的に研究するにあたってまず最初に考慮しなければならなかったのは照射装置であった。可燃性で爆発限界の広いH₂ガスと、可燃性で爆発限界もかなり広く、且つ吸入すると人体に有毒なCOガスの混合物を原料として使用するために、ガスもれや装置内部への空気の混入は絶対に防がなくてはならない。

また大阪研究所における加速器利用上の原則から照射場所を専有することは許されず照射装置への試料気体の充填や照射後の試料の処理は全て研究室において実施し、照射のみを加速器室において行う必要がある。従って照射装置はキャスター付台車に載せて加速器室と研究室間を自由に移動できる構造にすることが必要であり移動に耐える強度を持たせる事も必要条件である。

さらにこのような気体を比較的多量に照射してその効果を研究することは我々にとって初めての経験であるため、照射装置は取り扱い易く、且つ実験の進展に伴って必要な改造が容易に行える装置にすることも大切な条件である。これらの諸条件を考慮して照射容器はステンレスを用いて製作したが、その他の部分は改造が容易なパイレックスガラス製として、照射容器とはコバルガラスジョイントにより接続する構造をとることにした。以下に照射装置の概要を説明する。

2.1.1 照射容器

COとH₂混合気体の照射効果の研究は従来からいろいろな線源を用いて行われてきているが、その照射容器は一般に内容積の小さなものを使用された例が多い。照射容器が小さいと試料の量も少なくすみ、照射装置の製作や試料の後処理なども比較的容易であるが、照射で得られる生成物の総量もきわめて僅かなものとなるため、実験を行ううえで精度が乏しくなることになる。我々はこの研究を開始した目的が「将来の化学工業の粗原料の製造に関して放射線化学がいかにか寄与し得るか」を検討することにあることも考慮して比較的少量の試料気体を照射できる大きさの照射容器—具体的には当時建設途中であった2号加速器の照射窓を通過する電子線の大部分を利用できる大きさの照射窓を有する容器—を作ることにした。

照射容器の上面および側面図をFig. 3に図示した。図上に主な部分の長さなども記入してある。照射容器本体は耐圧性が良好で、内部の清掃が容易であること、高真空—高耐圧用として市販されているコンフラットフランジと容易に接続できることなどから円筒型を用いることにした。すでにガラス製照射容器を用いた線量率測定(本報告1.3.1参照)で記したように、1.5MeVの電子線を30μmのチタンfoil窓を透過させて入射させた場合、窓下150mmの線量率は照射窓直下の1/10以下になりこれ以上の深さ位置での吸収線量は無視できる。この結果を参考にして照射容器本体は外径15.25mmφ、厚さ4mm、長さ346mmのステンレス円

筒として、その両端に直径203mmφのコンフラットフランジを取り付けた。このステンレス円筒の側面に図に示したような形をした230×80mmの窓を持つ長さ300mm、幅150mmのフランジを取り付けて照射窓とした。

この照射窓用のフランジには、加速器からの電子線の一部分が入射することは避けられないために、照射中かなり温度が上昇してバイトンなどのガスケットは利用できないことが予想された。このために当初計画では照射窓用の下部フランジに照射窓に沿って幅2mm、深さ2mmの溝を掘って、ここに径3mmφの金線を埋めてガスケットとすることにしてフランジの製作を行った。その後調査の結果、ポリイミドフィルムが耐熱耐放射線のいずれにも優れていることが明らかになったので、これをガスケットに利用することを考えた。このために当初の設計では平面であった照射窓用の上部フランジを改造して照射窓に沿って幅1mm、高さ0.75mmの凸起を取り付けた。この改造フランジを使用して、厚さ30μmのチタンfoilを照射窓の部分を取り出した厚さ125μmのポリイミドフィルム(Dupont製Kapton, type H)2枚の間に挟み込み、締付けトルク200kg/cmで28本のボルトで締めつけて使用した。その結果 10^{-6} Torrから 1.5×10^3 Torrの圧力範囲で使用して6ヶ月以上にわたってガスケット部分に何等の支障も起さずに実用できた。

片側のコンフラットフランジには20mmφおよび8mmφの穴をそれぞれ1個ずつあけて、それぞれの直径にあったコバルガラスジョイント付ステンレス管を熔接して、真空排気および試料気体導出入口、ならびに圧力計接続口とした。もう一方のコンフラットフランジは自由に取り外して照射容器内部の点検や照射により生成した固体生成物の取り出しが可能なようにした。

このようにして製作された照射容器の容積は7.05ℓであった。なおこの照射容器の製作は誠南工業株式会社で行った。

2.1.2 照射装置台車およびその他の装置

上に概要を述べた照射容器を大きさ610(L)×410(W)×680(H)mmのキャスター付台車上に取り付けて研究室と加速器照射室間を自由に移動できるようにした。2号加速器は加速器本体が自由に移動できるので照射装置の高さについて制限はないが、Van de Graaff加速器は固定式であるため、照射の際に加速器の照射窓直下に支障なく照射装置が固定できて、且つ電子線が空気層を通る距離をできるだけ短くするように床から照射容器のフランジ上面までの高さを928mmに固定した。

照射装置の概略図をFig. 4(A)に図示した。照射容器のコンフラットフランジに取り付けた20mmφコバルガラスジョイントには同じ直径のパイレックスガラス延長管をつけ、さらに20mmφパイレックスガラス製高真空コック(Fig. 4 A 図 d 参照)を取り付けた。この装置に使用したコックは、全てコックの底の球部を真空に排気して活栓を吸いつける方式を採用して、多少の加圧状態で使用してもガラスコックが浮くような異常が起らないように配慮した。コックにつづいて29/32のガラスジョイント(A 図 e)を床面からの高さ435mmに水平に取り付けた。このガラスジョイントにより照射装置を、照射を行わない場合には別に設置した排気兼試料気体導入装置に接続して、照射容器を常時 10^{-5} Torr以上の高真空に排気しておくこ

とができる。

20mmφ延長管の途中から8mmφパイレックスガラス製高真空用コック2個を連ねて、その間の容量を2mlとしたガスビペット(A図c)を取り付け、これに質量分析計に試料気体を導入するためのガスサンプラー5個が取り付けられているガス採取部分(A図j)を取り付けた。ガスサンプラー(A図b)は内容量50mlであり、ガス採取部分とはφ10/30のガラスジョイントで接続されていて着脱は容易に行える。

コンフラットフランジに取り付けた8mmφのコパールガラスジョイントにはパイレックスガラス製延長管をつけて、その末端を圧力計(A図f)センサーに接続した。圧力計にはMKS Baratron 170M-350AH-1,000を使用した。最大測定可能圧力は 10^3 Torrであった。圧力計センサー部分と圧力計本体とは長さ10mの接続ケーブルで結ばれていて照射中も加速器操作室において圧力変化が直読できると共に記録計に記録できるようにしてある。照射容器の排気を行う時にはこの圧力計センサーも150℃で焼出しを行いながら排気できる構造にした。

2.1.3 生成物採取装置

照射を終った試料気体は照射装置のガスビペットを使って質量分析計用ガスサンプラーにその一部分を採取されるが、大部分は生成物採取装置により揮発性生成物を捕集されて残りの未反応気体は処理して外気中に放出される。

生成物採取装置はFig.4(B)に図示したように、両端にφ10/30のガラスジョイントおよび8mmφガラスコックを取り付けた外径30mmφ、容積140mlのパイレックスガラス製トラップ3個よりなる揮発性生成物採取系、未反応気体処理装置および排気装置より成立っている。

加速器室から持帰った照射装置はそのガラスジョイント(A図e)を用いて揮発性生成物採取系と接続され試料気体はドライアイス-エタノールで冷却されたトラップ1個、液体窒素で冷却されたトラップ2個を通過してゆつくりと排出される。未反応気体および生成物のうち非凝縮性気体は、そのままトラップを通過するが大部分の照射生成物はトラップ中に捕集されて残るので、これを質量分析計などで分析することができる。

揮発性生成物採取系を通過した未反応気体は300℃に加熱した酸化銅を充填した外径20mmφ、長さ600mmの処理装置を通過してH₂OとCO₂に変換されて外気中に放出される。

2.1.4 排気および試料気体導入装置

排気装置は油回転ポンプ(日立(製)5VPC₂)、空冷式油拡散ポンプ(徳田(製)ESV-100A)およびコールドトラップより成りたっていて末端につけたφ29/32のガラスジョイントによって照射装置と容易に接続できるようにした。

それぞれ3.4ℓボンベに充填されたO₂およびH₂ガスは減圧器-6mmφステンレス蛇管-コパールガラスジョイント-8mmφガラス製真空コックを通過して排気装置の高真空側から照射容器へと導入される。この減圧器までの径路は全て排気できるようにした。油回転ポンプを除く、上記の装置は、740×500×800mmのキャスター付台車上に組み立てられており自由に移動が可能である。

以上はCO-H₂混合気体の照射効果の研究を始めるにあたって製作した照射装置およびその附属装置の概要である。ここに述べた照射装置は、その後次第に改良発展して循環気相反応装置および昇圧照射装置へ、あるいは現在製作中である昇圧循環気相反応装置へと進展して行く基本となった装置である。特に照射容器に関しては、あとで述べる循環気相反応装置の場合は同じ容器を用いて、ただ気体循環のための気体流出入口を2個取り付けたのみであり、昇圧循環気相反応装置の容器も2号加速器専用として使用するため容器の寸法等にやや変更を加えてあるが基本的には同じ構造のものを使用している。

2.2 線量測定

COとH₂混合気体の照射効果を評価するためには照射容器内に充填された試料気体の吸収線量を決定することが必要である。また照射容器の形状から入射電子線や散乱電子線が容器の内壁に衝突して発生する反射電子や二次電子の分布も単純ではなくその照射効果に及ぼす影響も検討する必要がある。このために全体として見た吸収線量とともに容器内部の線量率分布も測定した。吸収線量の測定には亜酸化窒素(N₂O)の放射線分解反応により生成するN₂を定量する化学線量測定法を、また容器内の線量率分布の測定にはCTAフィルム線量計法を用いた。

2.2.1 実験条件

a. 吸収線量測定

吸収線量の測定を行うために、Fig. 5に示すように照射装置に外径15mmφ、長さ77mmのバイレックスガラス製の着脱可能なcold fingerを取り付けた。

あらかじめ10⁻⁵Torrに排気した照射容器に試料導入装置からN₂Oガス(昭和電工製)を700Torr充填し、コック(Fig. 5, b)を閉じてから、cold finger(c)を液体窒素により冷却して照射容器内のN₂Oガスを凝縮させた。圧力計により照射容器内のN₂Oガスの約90%が凝縮したときコックを開いて凝縮せずに残っている気体を排気装置を通じて完全に排気して再度コックを閉じた。次にcold fingerを冷却していた液体窒素を除いてN₂Oガスを照射容器内に戻してから照射容器とcold fingerをつなぐコック(f)を閉じてcold fingerをとり外した。この場合照射容器内のN₂Oガスの全圧は610Torrであった。

このN₂Oガスに、COとH₂混合気体の照射実験と条件を合わせてVan de Graaff加速器よりの0.8MeV 0.1mAの電子線を室温で10³秒照射した。

照射後すでに照射装置の項で説明した生成物採取装置と接続して3個のトラップに照射されたN₂Oガスを室温で導入した。この時途中の経路とトラップ中の不純物を洗い流すために一回目に導入されたガスは完全に排気してから、再度被照射N₂Oガスを導入して線量測定用試料とした。同時に照射容器内の圧力を圧力計で読み取り記録した。一方照射装置のガス採取系(g)を用いても同様な方法でガスサンプラー2個にN₂Oガスを採取し、同時に圧力を記録した。

これら5個の試料を質量分析計(日立RMU-6A)に取り付け、まず液体窒素で冷却して凝縮する気体を除いた非凝縮性の気体の圧力を測定すると共にその組成を分析した。次に非凝縮性気体を排気して除いてから、液体窒素をとり去って凝縮性ガスのみを圧力と組成を測定した。

b. 線量率分布測定

照射容器内の線量率分布の測定はガラス照射容器を用いた予備実験に用いたのと同じCTAフィルムを用いた。フィルムは幅8mm, 厚さ125 μ mの長尺のものを適当な長さに切断して使用した。測定はフィルムを照射容器の壁面に沿って保持した場合 (Fig. 6 A) と容器中央部に保持した場合 (Fig. 6 B) について一気圧の空気中で行った。比較のために照射容器をとり去ってフィルムを空間に保持した場合についても測定した。測定位置にフィルムを保持するためには照射容器本体 (内径144mm ϕ , 長さ346mm) にちょうど適合するステンレス針金製のかご状のフィルム支持具を製作して用いた。

照射は, 0.8MeV 0.05mAの電子線を300sec照射した。照射したフィルムは280nmの吸収強度を10mm間隔で測定して線量を決定した。

2.2.2 結果と考察

a. 吸収線量

トラップおよびガスサンプラーに採取された気体の全圧, 液体窒素で冷却した場合の凝縮性および非凝縮性気体の分圧, 質量分析を行って求めた凝縮性および非凝縮性気体の組成をTable 3に示した。それぞれのトラップおよびガスサンプラーにより分析結果には多少差があるが平均値を求めて照射容器内に生成したN₂の分圧は7.238 Torr と決定できた。N₂O一分子当りのエネルギー吸収率は次式を用いて計算した。

$$E (\text{eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}) = 100 / G \times P(\text{N}_2) / P(\text{N}_2\text{O}) \times 1 / \text{Time} \quad (1)$$

ただし G ; 照射によりN₂OよりN₂の生成するG値

P(N₂); 照射容器内の生成N₂の分圧 (Torr)

P(N₂O); N₂Oの充填圧 (Torr)

Time ; 照射時間 (sec)

N₂Oの放射線分解によるN₂発生のG値として, F. T. Jones らの1MeVの電子線照射から求めた実験値¹⁾ G(N₂) = 10.0を採用した。その結果エネルギー吸収率は1.186 $\times 10^{-4}$ eV \cdot molecule⁻¹ \cdot sec⁻¹と計算された。

0.8MeVの電子線のN₂O, COおよびH₂に対する阻止能は文献値を参照²⁾して計算するとそれぞれ12.411₈ $\times 10^{-23}$ MeV \cdot cm⁻²molecule⁻¹, 7.842₆ $\times 10^{-23}$ MeV \cdot cm⁻² \cdot molecule⁻¹, および1.294₇ $\times 10^{-23}$ MeV \cdot cm⁻² \cdot molecule⁻¹である。これを用いるとN₂Oと15CO mole %のCO-H₂混合気体の阻止能比は1/5.45となる。吸収電子線の真の平均エネルギーは不明であるが, この阻止能比を用いて同一容器内に充填された15CO mole %全圧600TorrのCO-H₂混合気体の吸収線量率は2.140 $\times 10^{-5}$ eV \cdot molecule⁻¹ \cdot sec⁻¹と計算された。従って全圧600Torrで10³秒照射した場合は2.95 $\times 10^{21}$ eVの吸収線量になる。また照射容器内のCO-H₂混合気体は均一に照射されるわけではないが, これを均一に照射されていると仮定すると10³秒の照射で3.5 $\times 10^7$ radとなり, Van de Graaff加速器より発生する電子線エネルギーの0.6%が吸収されたことになる。

G(N₂)を10.0とすると, この実験におけるG(O₂)は1.15となった。Jonesらによれば

$G(O_2)$ は $24^\circ C$ で2.0, $70^\circ C$ で1.0である。照射に伴う圧力変化の測定から、照射による N_2O ガスの温度上昇はあまりなかったことを考慮するとJonesらの値に比べて我々の得た $G(O_2)$ はやや低いと思われるが、その理由は明らかでない。なお採取された試料気体のうち液体窒素で冷却した場合に凝縮する気体は、ほとんど N_2O であったが、照射により生成したNOも僅かに含まれていた。

b. 照射容器内部の線量率分布

C T Aフィルムを用いて測定した照射容器中心部における壁面での線量率分布をFig. 7に、容器中央部での線量率分布をFig. 8にそれぞれ容器をとり除いて行った空間線量率分布と対照して図示した。Fig. 7からVan de Graaff加速器からの一次電子線が入射する照射窓直下の線量率(7.5×10^4 rad/sec)と照射窓の陰となって一次電子線の入射しにくい位置(1×10^4 rad/sec)のそれとでは、7.5倍も異なっていることが判る。また照射容器をとり去って測定した空間線量率(3.5×10^4 rad/sec)と比較すると、容器内部の線量率は2.1倍にも達した。従って照射容器の壁面附近では入射一次電子線や散乱線に重なって、これらの入射線が壁面に衝突して発生した二次電子線や散乱線の影響も無視できない位大きいことが判る。容器中央部の測定結果(Fig. 8)も空間線量分布の1.5倍となっており、この位置においてさえ二次線の寄与が大きいことを示している。

これらの結果から照射容器内の線量率分布は複雑であって、これも考慮に入れてCO-H₂混合気体の照射効果を検討することは容易ではない。したがって当面 N_2O 化学線量計によって得られた線量率が照射容器内に均等に分布していると仮定して照射効果の検討を行わざるを得なかった。しかし正しい照射線量および線量率分布を決定することは、単にCO-H₂均一気体混合系のみを照射効果を検討する場合ばかりでなく、他の照射実験たとえば触媒存在下のCOとH₂混合気体の照射効果と比較検討する場合のためにもきわめて重要であるので今後とも十分な研究を重ねていく必要がある。

(文 献)

- 1) F. T. Jones and T. J. Sworski, J. Phys. Chem., 70, 1546 (1966).
- 2) M. J. Dergler and S. M. Seltzer, NASA sp-3012 (1964).

2.3 生成物の同定と定量

CO-H₂混合気体の照射研究を開始するに当って、まず主要生成物の同定を行うと共に、その定量方法を確立する必要があった。同定はCO-H₂混合気体と同一条件でCO-D₂混合気体を照射し、生成物採取装置を用いて生成物を捕集して、これを質量分析計によりイオン化電圧を変えて質量スペクトルを測定し、得られたスペクトルを比較検討することにより行った。従って、この方法によって同定された生成物は生成物採取装置のドライアイス-エタノールおよび液体窒素トラップに凝縮捕集された生成物(我々はこの生成物を揮発性生成物と呼んでいる)

であってメタンのような非凝縮性生成物の正確な同定はおこなえなかった。凝縮性生成物に比較して量的には僅かであり、主として炭化水素であるこれら非凝縮性生成物の正確な同定が行えるようになったのは循環気相反応装置・連続分析装置が使用可能になってからであった。定量は、揮発性生成物を一たん質量分析計のガスリザーバーに移してその圧を測定し、これを生成物に割りふる方法によって行った。

2.3.1 実験条件

Van de Graaff 加速器による CO-H₂ 照射実験の一般的な実験方法をここに少し詳しく記述する。以下の章においては変化した部分のみの記述にとどめて重複をさけることにする。10⁻⁵ Torr 以上の真空に排気した照射装置に組成比が 14.5 CO % になるようにまず CO ガス (製鉄化学工業製 grade pure 99.9% up) を、次に H₂ ガス (製鉄化学工業製, grade zero A 99.99% up) 又は D₂ ガス (高千穂化学工業製) を充填して全圧を 600 Torr として Fig. 4 d に図示した 20mmφ ストップコックを閉じる。次に照射装置を排気兼試料ガス導入装置から切り放して Van de Graaff 加速器室に移動する。

照射は Van de Graaff 加速器の 0.8 MeV, 0.1 mA の電子線を 10³ 秒間照射した。

照射終了後ふたたび照射装置を実験室に戻し、ドライアイス-エタノール冷却トラップ 1 個、液体窒素冷却トラップ 2 個を連ねた生成物採取装置と接続して試料気体の全量が 3 時間で採取装置を通過するようにゆっくり排気して、トラップ中に揮発性生成物を捕集した。トラップはこの後室温に戻して日立 RMU-6A 質量分析計に接続され、揮発性生成物を全容積 3.2 l のガスリザーバーに移してその圧力を測定した。圧力測定は Full scale が最大 10 Torr から最小 0.003 Torr まで 8 段階に切替えられる MKS Baratron 圧力計により行った。トラップ中の揮発性生成物の量が多くて一回で全圧が測定できない場合は、コック操作により適当な回数に分割して圧力を測定した。この圧力測定と同時にその質量スペクトルを電子加速電圧 100 eV のほか 15, 10 および 8 eV と変化させてそれぞれのスペクトルを測定した。得られたスペクトルから、CO-H₂ 混合気体の場合は M/e = 30, CO-D₂ 混合気体の場合は M/e = 32 を基準にしてピークの相対強度を計算した。

2.3.2 質量スペクトルと同定

ドライアイス-エタノールトラップに捕集された CO-H₂ および CO-D₂ 混合気体の主要照射生成物の電子加速電圧 100 eV および 10 eV で測定されたピークの相対強度を Table 4 に示した。Table 5 は、同様の方法で求めた液体窒素トラップに捕集された主要照射生成物のピークの相対強度である。

液体窒素トラップに捕集された生成物にはほとんど含まれていないが、ドライアイス-エタノールトラップに捕集された生成物には Table 4 に示す以外に水 (以下 H₂O と記す) が含まれていた。H₂O は、CO-H₂ 混合気体の場合には、その質量スペクトルは M/e = 18 のみであるが、CO-D₂ 混合気体の場合は M/e = 18, 19, 20 として観測された。この結果から、H₂O には装置および試料気体中に不純物として含まれていて捕集されたもの以外に、照射生成物の D₂O および HDO が存在していることは明らかである。

Table 4 および 5 の結果から CO と H₂ 混合気体の場合 M/e = 30 に観測されたピークが CO と D₂ 混合気体では M/e = 32 に変化していることが判る。同様に CO-H₂ 混合気体の場合 M/e = 32 のピークが CO-D₂ 混合気体の場合 M/e = 35, 36 に、また M/e = 60 が M/e = 63, 64 に、さらに M/e = 89 が M/e = 94 にそれぞれ対応していることが判った。この結果からそれぞれの生成物はホルムアルデヒド (以下 HCHO として示す), メタノール (CH₃OH), 蟻酸メチル + 酢酸 (HCOOCH₃ + CH₃COOH) およびトリオキサン (TOX)¹⁾ と同定できた。

Table 5 の M/e = 44 は CO-H₂ および CO-D₂ 混合気体いずれの場合も炭酸ガス (CO₂) と考えられるが、電子エネルギー依存性の測定結果から CO-H₂ 混合気体に観測される M/e = 44 の一部は、CO-D₂ 混合気体の場合の M/e = 48 に対応していることが判ったので、CO-H₂ 混合気体の M/e = 44 には CO₂ 以外にアセトアルデヒド (CH₃CHO) の存在していることが明らかとなった。また CO-D₂ 混合気体の M/e = 48 の一部は、CO-H₂ 混合気体の M/e = 46 に対応していて CD₃CDO 以外に蟻酸 (DCOOD) が含まれていると同定できた。ピークは小さいが、CO-H₂ 混合気体の M/e = 58 は CO-D₂ 混合気体の場合 M/e = 60 となり、グリオキサール (CHO)₂ の生成を、またどちらの混合気体の場合にも見られる M/e = 68 は亜酸化炭素 (C₃O₂) の生成を示すものと同定できた。

これらの生成物の同定は、後述する循環気相反応装置・連続分析装置の製作に伴って、そのガスクロマトグラフを用いて再確認を行ったところ、生成量が少なく、ガスクロマトグラフ固有の感度特性の問題もあって検出できなかった HCOOH, (CHO)₂ および C₃O₂ を除く他の生成物の同定は妥当であることが再確認された。

すでに述べたように、トラップ捕集方法では非凝縮性の気体生成物に関する知見は得にくい。照射装置に取りつけたガスサンプラーに照射の前後で気体を採取し、これを比較分析することにより、メタン (CH₄) およびエタン (CH₃-CH₃) の生成していることは確かめることが出来た。しかし生成量は正確に求められなかった。

2.3.3 定量方法

揮発性生成物の圧力測定と同時に質量スペクトルを測定することは、実験条件の項で述べたが、この質量スペクトルから M/e = 30 (CO-D₂ 混合気体の場合は M/e = 32) を基準にした相対強度を求め、これにあらかじめ実験的に求めておいた各生成物ごとの感度比を掛け合せて一回の測定ごとに、それぞれの生成物の存在比を求めた。実験的に求めた主なイオンピークの相対強度の一例を Table 6 に示した。ここに示した主なイオンピークは低電子エネルギー (~12 eV) で求めたマススペクトルで相対強度の大きなものである。ガスリザーバー中の生成物の質量スペクトルが、最初に測定された場合、ガスリザーバー中の気体を途中まで排気した場合、ほとんど排気した場合でいく分異なる場合がある。このような場合はその質量スペクトルの平均を求めて存在比を計算した。この存在比に圧力測定より得られた揮発性生成物の量を割りふって個々の生成物の量を決定した。これを圧力測定の回数だけくり返して、その和を求めてトラップ内の生成物の量を計算した。これを生成物採取装置の 3 個のトラップについて行って総量を決定した。

2.3.4 生成量と各トラップの捕集率

上述の方法で求めた揮発性生成物の総量とトラップ別の捕集率の一例を Table 7 に示した。

総量 $191 \mu\text{mole}$ の揮発性生成物は、生成物採取装置のドライアイス-エタノールトラップに 35.4%，液体窒素トラップの 1 段目（これを $-196^\circ(\text{A})$ トラップと称している）に 60.5%，2 段目（ $-196^\circ(\text{B})$ トラップと称している）に 4.10% 捕集されている。この結果から、液体窒素トラップは実用上 2 段で充分であり、これ以上トラップを連ねても捕集率はほとんど向上しないことがわかる。

それぞれの生成物について主に捕集されるトラップには特徴がある。 H_2O , CH_3OH , $\text{HCOOCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ および TOX はドライアイス-エタノールトラップに主に捕集される。一方 HCHO , CO_2 , CH_3CHO および $(\text{CHO})_2$ は $-196^\circ(\text{A})$ トラップに捕集される割合が多い。 HCOOH はドライアイス-エタノールおよび $-196^\circ(\text{A})$ 両方のトラップにほぼ同量が捕集されている。これら 2 つのトラップによってほとんどの揮発性生成物は捕集されてしまうが、 CH_3CHO のみは $-196^\circ(\text{B})$ トラップに 10% が捕集されている。従って CH_3CHO はこの採取方法ではその一部が捕集されずに生成物採取装置を通過してしまう可能性が多いものと思われる。

なお HCHO は、トラップ内壁に、特に $-196^\circ(\text{A})$ トラップ内壁に、白色ポリマーとして重合し、室温では容易に取り出せないので加熱、熱分解させて取り出して分析を行った。

(文献)

- 1) 熊倉 稔, 杉浦俊男, 岡村誠三 ; 質量分析, 16, 16 (1968)。

2.4 Time-conversion curve

$\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体の照射効果の研究を開始するに当って、生成物の同定および定量法の確立を計ることと並んで照射効果の概要を把握するために照射時間と生成量の関係を求める実験を行った。ここに実験結果の概要を述べる。

2.4.1 実験条件

全圧 600 Torr の $\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体に 0.8 MeV , 0.1 mA の電子線を最短時間 50 秒から最長 10^4 秒の照射を行った。試料気体の組成は、 CO ガスと H_2 ガスにほぼ等量の電子線エネルギーが吸収される組成比である $1.45 \text{ CO mole } \%$ を用いた。短時間照射では目だたないが、長時間照射の場合には揮発性生成物を採取した後で照射容器を開封すると、内壁に不揮発性の固体生成物が付着していた。この固体生成物については別に報告する。

2.4.2 結果と考察

主要揮発性生成物の照射時間と生成量の関係を Table 8 に示した。また照射時間を 250 秒から 10^4 秒まで変化させた場合の代表的な揮発性生成物の Time-conversion curves を Fig. 10 に図示した。図から明らかなように CH_3OH , $\text{HCOOCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ および

(CHO)₂ の生成量は、10⁴ 秒までの照射時間範囲で、照射時間に比例して増加している。一方 TOX は 500 秒まで、HCHO は 10³ 秒までは照射時間と共に生成量は増加するが、これ以上照射を続けると見かけの生成速度は次第に減少していき、さらに長時間照射を行うと、見かけの生成量そのものが減少する傾向さえ現われてくる。CH₃CHO の生成量は時間と共にゆるやかに曲線をえがいて低下している。

Fig. 9 の時間軸を拡大して照射時間 50 秒から 2,000 秒迄の初期照射条件における Time-conversion curves を Fig. 10 に図示した。TOX と HCHO に関して、先に述べた傾向がより明瞭に示されている。

CH₃OH, HCOOCH₃ + CH₃COOH および CH₃CHO などと異なって TOX および HCHO の生成曲線が極めて低い (1% 以下) 収率しか得られていない 10³ 秒程度の照射ですで見掛け上照射時間との間で比例関係を示さなくなるのは TOX や HCHO の生成速度そのものが低下してくるためとは考えられず、照射によって折角できた生成物が引きつづく照射によって再照射を受けて分解したり、あるいはこれに重合の触媒となり得る酸などの存在も加わって複雑な構造の重合物に変化したりするためであろう。長時間照射した照射容器の内壁に付着した非揮発性固体はこのようにして生成したものと考えられるが全量の採取が困難を為し、定量的な説明はまだできていない。この固体生成物の赤外スペクトルなどについては 2.7 で報告する。H₂O は生成物以外に、排気で除去されなかった照射容器やトラップ中の H₂O を含むため複雑な生成曲線となっている。

上に述べた結果から明らかなように長時間照射を行うと二次反応も多く起り、生成物の解析が困難となる。従って今後の研究は特に長時間照射が必要な場合以外は、Time-conversion curves の比較的直線部分にあたり、且つ生成物の分析が容易に行える量が得られる照射条件—即ち Van de Graaff 加速器による照射の場合は 0.8 MeV, 0.1 mA, 10³ 秒照射における生成物の研究を主として行うことにした。

なお Fig. 10 の極短時間照射における生成曲線から、それぞれの生成物の初期 G 値が求められるが圧力効果のところであらためて記す。

2.5 組成依存性

すでに記したように CO と H₂ 混合気体の照射効果の概要を知るために行った Time-conversion curves の測定に用いた CO 組成は、その阻止能をもとに計算して、CO と H₂ ガスに吸収される電子線エネルギーがほぼ等量になる 1.45 CO mole % を用いた。しかしこの組成比が照射生成物を効率よく生ずる適当な値であるか否かは検討の余地がある。本研究では試料気体の組成が照射効果に及ぼす影響を検討するため、5 CO mole % から 80 CO mole % まで CO 組成を変化させて照射を行った。

2.5.1 実験条件

照射容器内への試料気体の充填は、CO 組成が 50% 以下の場合には、まず CO ガスを充填してから H₂ ガスを加え、CO 組成が 50% を超えた場合は H₂ ガスを充填後 CO ガスを加えて全圧

を600 Torrとした。照射はVan de Graaffよりの0.8 MeV, 0.1 mAの電子線により 10^3 秒間行った。

組成の異なるCO-H₂混合気体の吸収線量は、N₂Oを用いた化学線量測定より得られた $1.186 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ をもとにして、照射容器内の圧力および試料気体の組成より求めた阻止能をもとに計算により求めた。(2.2 吸収線量参照)

2.5.2 結果と考察

実験に用いたCO組成と全圧より求めた吸収線量をTable 9に示した。

試料気体の組成を5.0 CO mole %から78.3 CO mole %まで変化した場合の主要生成物の生成量の変化をTable 10に示した。表の結果から多くの生成物の生成量の最大値はCO濃度がH₂濃度と等しいか又は低濃度の場合に存在していることが判る。ただしCH₃CHOおよびCO₂は例外で、CO濃度の増加に伴って生成量が増して行く。しかしCO濃度が最高(78.3 mole %)に達するまでに生成量に頭打ちの傾向があらわれてくる。

試料気体の組成と生成物の関係をより明らかに示すために生成量のG値で目盛ったのがFig. 11, およびFig. 12である。表および図の結果から生成物のG値と試料気体の組成との間には4種類の傾向が存在していることが明らかとなった。第1分類はCH₃OHが属し、H₂ガスの濃度が高い方がG値が大きくなる。CH₃OHの生成機構も明らかでないので、その理由は安易に述べられないが、生成CH₃OHの一部は、HCHOの水素添加によるものが含まれていると考えるとH₂濃度の高い方が生成上有利であろう。実験結果は、かなりばらつくがH₂Oもこの分類に入れることができる。しかしH₂Oの中には、実際に照射によって生成したH₂O以外に、照射容器や生成物採取トラップ中に存在していた水で、照射に先だつて行われた排気で除き切れなかったものも含まれているため詳しい解析は困難である。

第2分類はHCHO, TOX および(CHO)₂などで、ほぼCO濃度20 mole %附近に最大値を有する曲線になる。これらの生成物がホルミルラジカル(CHO \cdot)またはホルミルイオン(CHO⁺)などを先駆体としている可能性があるためであろう。

第3分類はCH₃CHO, HCOOH, HCOOCH₃ + CH₃COOHと表および図上に示してはいないがC₃O₂が属しており、CO濃度50 mole %に最大G値が存在している。

第4分類はCO₂が属しており、さらにCO濃度が高い所までG値が増加して行く。以上の分類はあくまでも主要生成物を試料気体組成とG値との関係から4種類に大別したものであって、同一分類に属している生成物についても、詳細に検討するとそれぞれの生成物についての特色があることが判る。このような多様な組成依存性の存在していることは、照射に伴って多くの並列反応が起り最終的にこれらの生成物が生じてくるためと考えられる。今後照射生成物に特色を持たせるためにもさらに研究を進めて行く。

試料気体中のCO組成が増加して行くと 10^3 秒の比較的短時間照射でも揮発性生成物を採取後照射容器を開封すると内壁に不揮発性固体生成物が顕著に付着しているのが認められた。その性質、推定される構造などについては不揮発性固体生成物のところで改めて述べる。

2.6 圧力依存性

CO組成を変化させて生成物の変化を調べた研究からCO-H₂混合気体を照射すると、いろいろな反応が並列的に起り多様な生成物が得られることが明らかになった。このような生成物の生成機構に何等かの手懸りを得る目的で、組成依存性の研究結果からHCHO, TOX およびCH₃OHなどの生成G値が最大となり、且つ他の生成物も比較的大きなG値で得られる14.5 CO mole%の組成比を用いて圧力変化実験を行った。

2.6.1 実験条件

14.5 CO mole%のCO-H₂混合気体の全圧を200 Torrから900 Torrの範囲で変化させて照射容器に充填した。照射装置のところで述べたようにガラス製高真空コックは全て底の球部を真空に排気して活栓を吸込む構造にしてあるため900 Torr程度の圧力範囲ではコックからのガスもれなどの支障は起らなかった。照射はVan de Graaff加速器よりの0.8 MeV, 0.1 mAの電子線を10³秒照射した。

2.6.2 結果と考察

この照射条件でVan de Graaffよりの電子線を照射した場合の線量率は 2.14×10^{-5} eV·molecule⁻¹·sec⁻¹であった。

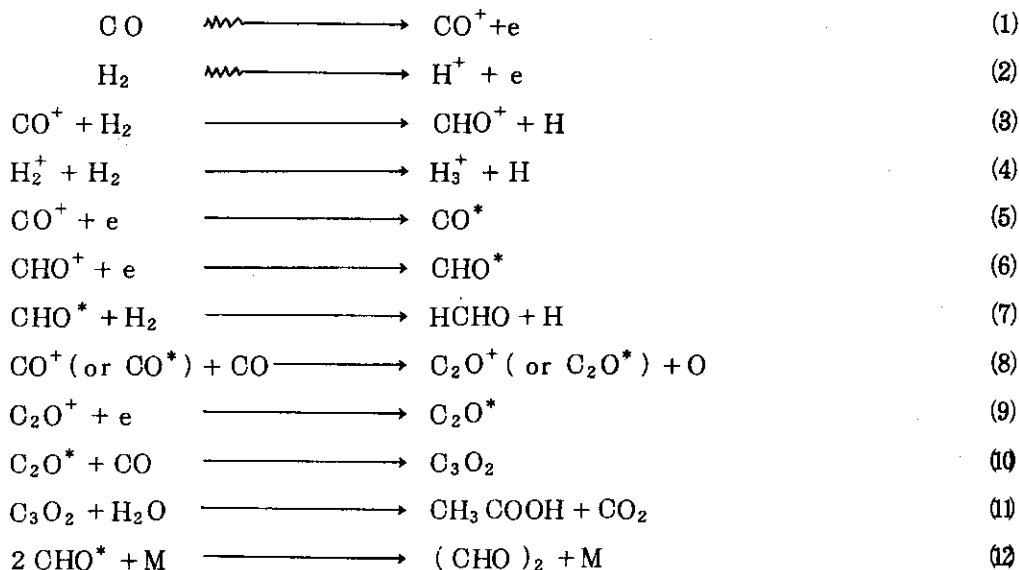
試料気体の全圧を215 Torrから897 Torrまで変化した場合の主要生成物の生成量をTable 11に示した。

真空に排気しても照射容器や生成物採取装置のトラップ中のH₂Oは完全に除くことができないためにH₂Oの生成量にはかなりのばらつきがあるが、これを除外すると、その他の生成物は多少のばらつきはあるにしても試料気体の全圧が増加するにつれて生成量も増加している。特に顕著なのはTOXであって、215 Torrから897 Torrまで全圧を変化すると生成量は2.6倍となった。次に著しいのはHCHOで同じ圧力範囲で6.8倍生成量が増加する。最も変化量の少ないのは(CHO)₂で同じ圧力範囲で生成量は1.6倍になる。

代表的な生成物について試料気体の全圧と生成G値との関係をFig.13に図示した。CH₃OHとHCOOH+CH₃COOHのG値はこの圧力範囲で圧力に依存せず一定である。図に示していないがCO₂, HCOOHおよびC₃O₂のG値も同様な傾向を示している。CH₃CHOのG値は試料気体の全圧の増加につれて僅かに低下していく傾向を示した。その理由は明らかでないが、CH₃CHOの場合は他の生成物に比較して、生成物採取装置のトラップに捕集されにくいと考えられる(2.3生成物の同定と定量 参照)ので、全圧が高くて生成物が多い場合にはトラップに捕集されずに通過する割合が増加して、見かけ上G値の減少をきたすのかも知れない。(CHO)₂のG値も全圧の増加と共に低下している。一方HCHOは全圧の増加につれて僅かながらG値は増加する。もっとも顕著な変化をするのはTOXであって、少なくともこの圧力範囲ではG値は見掛け上原点を通る直線となり、全圧に比例して増加している。この結果から、この圧力範囲においてはHCHOとTOXは、生成機構が異なっていると考えられる。

圧力効果や既に記述した組成依存性などの実験結果からCO-H₂混合気体を電子線照射する

と多様な生成物が生じてくることは明らかである。イオンやラジカルなどのスカベンジャーを使用した実験があまり行われていないため、先駆体も明確にわかっていないのでその生成過程を論ずるには至っていないが、 HCHO , C_3O_2 , $(\text{CHO})_2$ などの照射による生成には、たとえば次のような反応が考えられる。



* はイオンの中和によって生じた励起分子を、Mは第3体をあらわしている。

TOXの生成過程も大いに興味がある。Time-conversion curveの研究から僅か50秒の照射でも測定可能な量が生成してくること、短時間照射の場合は生成量が照射時間と直線関係にあること、圧力と生成G値の関係がHCHOなどとは明らかに異なった挙動を示すことなどから生成物の二次反応の結果生成するとは考え難く、照射により直接生成しているものと考えられる。我々はFieldら¹⁾、Franklinら²⁾およびKebarleら³⁾の報告を参考にして、CO-H₂混合気体が照射された場合にクラスターイオンの平衡状態が形成されていると考えている。このようにして形成されたクラスターイオンが適当な構造を持つ場合、そのクラスターイオンの中和過程からTOXが生成することになる。またTOX生成に適合した大きさのクラスターが形成されるには圧力依存性があると考えると一応の解釈は可能である。TOXの生成に関しては温度効果も含めて3.4に記した。

2.6.3 照射生成物のG値

Time-conversion curvesおよび圧力依存性の結果をもとにして求めた全圧600Torr, 14.5 CO mole %の組成をもつCO-H₂混合気体に、0.8MeV, 0.1mAの電子線照射した場合の主要生成物の初期生成G値をTable 12に示した。

(文 献)

- 1) M.Meot and F.H.Field, J.Chem. Phys., 61, 3742 (1974).
- 2) R.L.Horton, J.L.Franklin and B.Mazzeo, J.Chem. Phys., 62, 1739 (1975).

- 3) H. Hiraoka and P. Kebarle, J. Chem. Phys., 62, 2267; 63, 746 (1975).

2.7 不揮発性固体生成物

これまでの報告はいずれも照射終了後試料気体を生成物採取装置のコールドトラップを通過させて排気した場合に捕集された揮発性生成物と照射装置のガスサンプラーに採取された非凝縮性の生成物に限られていた。これらの生成物以外に、Van de Graaff加速器を用いて照射した場合、 10^3 秒程度の短時間照射ではほとんど観察されないが照射時間を充分長く、たとえば 10^4 秒も照射すると、揮発性生成物採取後照射容器を開封すると、内壁に不揮発性固体が付着しているのが明らかに観測された。その量も僅かであり、容器の内壁にごく薄く付着しているために固体試料をそのまま採取することは困難であったがエタノールなどに溶解させて集めることができた。この固体生成物はCO-H₂混合気体の組成比によってその見掛けの性状が著しく異なる。この報告には試料気体の組成比を14.5 CO mole %と78 CO mole %で照射して得た不揮発性固体生成物について得られた知見を記した。

2.7.1 実験条件

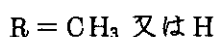
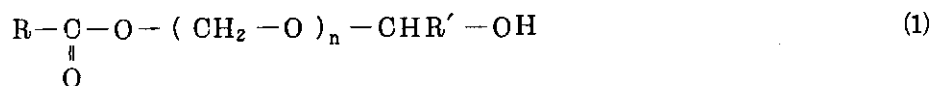
固体試料Aは14.5 CO mole %の試料気体を全圧645 Torrに充填して室温にて 5×10^3 秒照射して得た。固体試料Bは78 CO mole %の試料気体を全圧600 Torrに充填して 10^3 秒照射して得た。いずれの試料の場合も、照射後通常の方法で揮発性生成物を採取してから照射容器のコンフラットフランジを開封して、壁面に付着している固体生成物をエタノールまたはテトラヒドロフランに溶解して採取し、真空デシケーター中で溶媒を蒸発乾固することにより固体を得た。赤外吸収スペクトルの測定用試料は、この固体を再度テトラヒドロフラン溶液としてNaCl板上に塗布した後溶媒を蒸発させて作った。78 CO mole %気体より得た質量分析用固体試料は、照射容器の内壁よりガスサンプラーに直接採取して使用した。

2.7.2 結果と考察

吸収線量は固体試料Aの照射条件の場合 1.58×10^{22} eV、試料Bでは 3.74×10^{22} eVであった。

a) 固体試料 A

25 mgの固体生成物が採取された。粘着性、非晶質物質でn-ヘキサン、ベンゼンおよび四塩化炭素などの非極性溶媒には不溶であり、メタール、エタノールおよびテトラヒドロフランなどの極性溶媒には溶解する。水には一部可溶である。その性状からLind¹⁾の得た“白色固体”とは異なっており、ポリオキシメチレンとは考えにくい。赤外吸収スペクトルをFig. 14 a)に示した。スペクトルより $3,400 \text{ cm}^{-1}$ (νOH)、 $1,450 \text{ cm}^{-1}$ (δCH)および $1,380 \text{ cm}^{-1}$ (δCOH)領域の吸収が明らかに認められアルコール構造が含まれていることが判る。 $1,070 \sim 1,040 \text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収はアセタール構造($\nu \text{C-O-C-O-C}$)によるものと考えられる。さらに $1,730 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu \text{C=O}$)の吸収はエステルまたはアルデヒドによると同定できる。溶解性や赤外吸収スペクトルの結果から固体試料Aの主要構造は



と推定できる。nはあまり大きくはない。従って固体試料Aは、照射で得られる揮発性生成物のうち照射時間と共に生成量が直線的に増加しないHCHOおよびTOX、或は(CHO)₂等が主体になって、これに酸などが反応(重合)した結果生成した重合体と考えられる。

b) 固体試料 B

30 mgの黄色粉末が得られた。強い吸湿性を有しておりメタノール、エタノールおよび水に溶解する。特に水に溶解させると発泡が認められて、水溶液は強い酸性を呈した。その赤外吸収スペクトルをFig. 14 b) に示した。1,045 cm⁻¹ (ν C-O-C-O-C), 1,640 cm⁻¹ (ν C=C又はν HOH), 1,750 cm⁻¹ (ν C=O)および3,400 cm⁻¹ (ν OH)領域に吸収が存在している。固体生成物Bを真空中で加熱分解して、生成気体を質量分析計により分析した結果をTable 13 に示した。固体生成物中から発生した以外に、熱分解を行うために用いた容器の内壁からも多く出たと考えられるH₂Oを除くと、主要熱分解生成物はCO₂, CH₃CHO, COおよびH₂であり、残渣として炭素が残った。これらの結果をもとに固体生成物Bの主要成分はC₃O₂の低重合物



と考えられる。CH₃CHOやHCHOなど熱分解のさいに得られた物質は固体生成物に付着(吸着)していたものであろう。この同定は、赤外吸収スペクトルの結果とは必ずしも一致していないが、この物質は著しい吸湿性を持つため、測定までに空気中の水と反応(分解)して1,750 cm⁻¹ (ν C=O (酸))の吸収を強く生じたためと思われる。

固体生成物の検討については気相循環方式の研究のところで再度ふれることにするが、我々の現在迄の研究の中心が照射の初期条件における生成物の検討におかれているため固体生成物については、採取や定量が困難なこともあつて詳しい研究は行っていない。今後機会を見て再度研究を行い固体生成物に関する知見を深めて行きたい。

(文 献)

- 1) S.C.Lind and P.C.Bardwell, J.Am. Chem. Soc., 47, 2689 (1925).

Table 3 Results of N₂O chemical dosimetry

Sample No.		1	2	3	4	5	
Sampling pressure (Torr)		537	537	537	478	478	
P _{noncondensable product} (Torr)		0.190	0.230	0.242	0.107	0.111	
P _{condensable product} (Torr)		12.9	12.9	12.9	6.63	6.51	
Analyzed result (%)	non condensable product	N ₂	83.8	84.0	78.4	89.8	89.7
		O ₂	11.0	9.49	8.08	10.2	10.3
		NO	0.0158	0.0024	0.250	—	—
		N ₂ O	5.19	6.41	13.3	0.0188	0.002
		NO ₂	—	0.0001	0.00105	—	—
		O ₂ /N ₂	0.131	0.131	0.103	0.114	0.115
	condensable product	N ₂	0.665	0.303	0.336	—	—
		O ₂	0.0074	0.00152	0.0003	—	—
		NO	2.66	0.379	0.605	—	—
		N ₂ O	96.8	99.3	99.1	100	100

Total pressure of N₂O, 610Torr ; accelerating voltage 0.8MeV ;
 beam current, 0.1mA ; irradiation time 10³ sec.

Table 4 Comparison of relative intensities of volatile products obtained in dryice-ethanal trap in the reaction of CO-H₂ and CO-D₂ gaseous mixtures

CO-H ₂ gaseous mixtures			CO-D ₂ gaseous mixtures		
M/e	Ionizing voltage (eV)		M/e	Ionizing voltage (eV)	
	100	10		100	10
29	138	23.9			
30	100	100	30	935	19.8
31	82.1	37.8			
32	27.7	29.4	32	100	100
			33	—	—
			34	27.4	12.9
			35	16.4	17.9
			36	7.35	7.93
44	4.95	0.244	44	4.57	0.851
45	16.2	7.82			
46	7.92	6.00	46	16.0	12.1
			48	7.05	7.13
58	0.636	0.722			
60	6.13	6.89	60	0.438	0.512
61	12.9	10.0			
			63	5.52	7.13
			64	3.78	5.40
			66	6.80	7.82
68	0.152	0.188	68	0.193	0.241
89	8.90	10.2			
			94	2.29	3.45

Total pressure of reactants, 600Torr ; CO contents of reactants, 14.5 CO mole% ; accelerating voltage, 0.8MeV ; beam current, 0.1mA ; irradiation time, 10³ sec.

Table 5 Comparison of relative intensities of volatile products obtained in liquid nitrogen traps in the reaction of CO-H₂ and CO-D₂ gaseous mixtures

CO-H ₂ gaseous mixtures			CO-D ₂ gaseous mixtures		
M/e	Ionizing voltage (eV)		M/e	Ionizing voltage (eV)	
	100	10		100	10
29	212	18.9			
30	100	100	30	173	24.2
31	37.7	8.48			
32	44.4	13.5	32	100	100
			33	—	—
			34	35.2	6.79
			35	9.22	8.64
			36	8.43	7.56
44	686	67.3	44	656	7.09
45	19.1	7.30			
46	4.70	11.7	46	45.4	34.7
			48	53.5	88.0
58	7.77	11.7			
60	6.05	4.30	60	2.11	3.02
61	5.65	4.30			
			63	3.23	6.17
			64	11.7	18.6
			66	5.95	6.69
68	0.280	2.51	68	0.345	1.03
89	4.19	5.00			
			94	2.22	4.42

Total pressure of reactants, 600Torr ; CO content of reactants, 14.5 CO mole% ; accelerating voltage, 0.8MeV ; beam current, 0.1mA ; irradiation time, 10³ sec.

Table 6. An example of the abundances of the products determined from the mass spectrum of the volatile products collected in the cold trap(-196A)

M/e ^a	Ions ^b	Peak height ^c	Relative intensity	Abundances of products(%)
18	H ₂ O ⁺	123	0.745	0.244
22	CO ₂ ⁺⁺	488	2.96	35.6
30	HCHO ⁺	16500	100	31.5
32	CH ₃ OH ⁺	728	4.41	2.78
44	CH ₃ CHO ⁺	11600 ^d	70.3	24.4
46	HCOOH ⁺	220	1.33	0.478
58	(CHO) ₂ ⁺	372	2.25	1.42
60	HCOOCH ₃ ⁺ + CH ₃ COOH ⁺	320	1.94	1.22
68	C ₃ O ₂ ⁺	35.3	0.214	0.135
73		122	0.739	0.466
74		120	0.727	0.458
75		110	0.667	0.420
89	CH ₂ OCH ₂ OCHO ⁺ (TOX)	118	0.715	0.450
103		16.7	0.101	0.064
117		5.0	0.0303	0.019
196	Fe(CO) ₅ ⁺	16	0.0970	0.31

a Relative intense peaks in the spectrum observed at low electron energy (~12 eV) are listed.

b Fragment ions are omitted from this table.

c Electrons of 100-eV energy were used.

d Peak height of CH₃CHO⁺ ion was evaluated by subtraction of the contribution of CO₂⁺ ion from peak height at M/e 44.

Total pressure of reactants, 600 Torr; CO content of reactants, 14.5 mole %; accelerating voltage, 0.8 MeV; beam current, 0.1 mA; irradiation time, 10³ sec.

Table 7 Trap ratios and quantities of volatile products in the reaction of CO-H₂ gaseous mixtures.

Products	Trapped ratios (%)			Quantities (μ mole)
	Dryice- ethanol trap	Liquid-Nitrogen traps		
		(A)	(B)	
HCHO	18.7	78.2	3.1	66.6
CH ₃ OH	64.8	34.3	1.0	14.8
CH ₃ CHO	2.3	87.3	10.1	16.0
HCOOH	46.5	41.2	4.4	12.3
(CHO) ₂	24.9	72.5	2.7	14.3
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	61.9	36.0	2.1	31.2
Trioxane	81.3	12.1	0.6	42.7
H ₂ O	96.7	2.9	0.5	36.1
CO ₂	4.1	88.1	7.9	41.8
Total	35.4	60.5	4.1	19.1

Total pressure of reactants, 600 Torr ; charged reactants, 229 mmole ; CO contents of reactants, 14.5 CO mole % ; accelerating voltage, 0.8 MeV ; beam current, 0.1 mA ; irradiation time, 10³ sec.

Table 9 Absorbed doses as a function of CO contents of CO-H₂ gaseous mixtures

CO content (mole %)	5.0	14.5	17.1	33.3	49.2	66.9	78.3
Total pressure (Torr)	606	600	555	600	610	592	600
Absorbed dose ($\times 10^{21}$ eV)	2.12	2.96	2.94	4.58	5.95	7.48	8.47

Accelerating voltage, 0.8 MeV ; beam current, 0.1 mA ; irradiation time, 10³ sec ; temperature, RT.

Table 8 Quantities of main products as a function of irradiation time of CO-H₂ gaseous mixtures

Irradiation time (sec)	Product (μ mole)									
	50	100	250	500	1,000	2,000	5,000	10,000		
HCHO	4.85	8.37	22.0	47.4	7.29	130.6	1080	7097		
CH ₃ OH	1.16	2.13	7.19	9.22	30.3	56.3	88.4	203.1		
CH ₃ CHO	0.928	3.80	6.23	7.24	18.0	43.2	74.5	95.8		
HCOOH	0.346	0.340	1.023	4.79	7.21	40.5	11.2	32.9		
(CHO) ₂	0.045	0.893	2.25	1.78	3.22	43.2	83.1	16.9		
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	0.423	0.800	1.43	2.99	4.98	10.46	26.7	43.0		
Trioxane	0.102	0.59	2.04	3.83	4.73	50.6	24.2	39.5		
H ₂ O	77.2	102.7	107.0	103.8	187.6	121	250	543.6		
CO ₂	21.5	24.4	35.9	41.1	49.1	97.9	74.8	301.9		
Total	110	149	191	223	370	474	620	1313		

Total pressure of reactants, 600Torr ; charged reactants, 229 mmole ; CO content of reactants, 14.5 CO mole % ; accelerating voltage, 0.8MeV ; beam current ; 0.1mA ; dose rate, 2.1×10^{-5} eV·molecule⁻¹·sec⁻¹ ; Temperature, RT.

Table 10 Quantities of main products as a function of CO contents of CO-H₂ gaseous mixtures.

CO content (mole%) Products (#mole)	5.0	14.5	17.1	33.3	49.2	66.9	78.3
HCHO	34.4	67.8	74.1	81.1	95.4	46.2	11.2
CH ₃ OH	10.6	12.7	15.8	10.5	9.04	4.47	0.736
CH ₃ CHO	9.4	18.0	21.6	35.1	54.2	55.7	72.3
HCOOH	0.82	1.21	1.73	1.92	2.30	1.58	1.65
(CHO) ₂	1.11	1.82	1.75	2.22	1.87	0.48	0.30
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	1.54	3.52	4.20	7.99	10.8	4.43	0.73
Trioxane	1.34	4.15	3.39	4.64	6.04	3.67	0.70
H ₂ O	71.5	55.1	60.8	60.9	50.7	56.4	24.7
CO ₂	14.5	34.5	37.7	97.8	164	234	246
Products Total	149	203	225	307	309	409	360

Charged reactants : 229 m mole.

Table 11 Quantities of main products as a function of total pressure of CO-H₂ gaseous mixtures

Total pressure (Torr)	215	300	450	602	760	800	897
Charged reactants Products (μ mole)	82	114	172	230	290	305	342
HCHO	18.7	32.8	47.6	62.9	85.9	95.1	128
CH ₃ OH	4.17	6.34	10.0	14.0	17.5	14.0	25.1
CH ₃ CHO	18.3	12.9	24.1	25.1	28.7	11.4	51.8
HCOOH	1.17	0.67	1.05	1.45	1.39	1.54	3.09
(CHO) ₂	1.37	1.28	1.37	1.64	2.09	2.23	2.12
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	1.94	1.49	2.93	3.41	4.80	4.42	7.45
C ₃ O ₂	0.043	0.035	0.11	0.16	0.18	0.23	0.31
Trioxane	0.50	1.46	2.72	5.55	7.21	6.31	130
H ₂ O	65.8	28.4	45.2	90.5	70.8	147	90.1
CO ₂	25.9	21.1	22.3	34.0	49.8	56.5	30.7
Products Total	137	107.4	161	244	273	347	358

CO content of reactants, 14.5 CO mole % ; accelerating voltage, 0.8MeV ; beam current, 0.1mA ; dose rate, 2.1×10^{-5} eV·molecule⁻¹·sec⁻¹ ; irradiation time, 10³ sec ; temperature, RT.

Table 12 Initial G values of main products
of CO-H₂ gaseous mixtures

Products	HCHO	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	HCOOH	(CHO) ₂	HCOOCH ₃ +CH ₃ COOH	C ₃ O ₂	Trioxane	CO ₂
G value	1.5	0.43	0.50	0.11	0.13	0.11	0.003	0.13	0.71

Total pressure of reactants, 600Torr ; CO content of reactants, 14.5 CO mole % ; accelerating voltage, 0.8MeV ; beam current, 0.1mA ; dose rate, 2.1×10^{-5} eV·molecule⁻¹·sec⁻¹ ; irradiation time, 10³ sec ; temperature, RT.

Table 13 Thermal decomposition analysis
of non-volatile solid products obtained
from 78 CO mole % sample

Product	Quantity (μmole)	Product	Quantity (μmole)
CO ₂	9.83	CH ₃ OH	0.337
CH ₃ CHO	7.04	(CHO) ₂	0.180
H ₂ O	6.31	HCOOH	0.162
CO	5.12	Trioxane	0.115
H ₂	3.86	C ₃ O ₂	0.079
HCHO	1.49	Residue (Carbon)	
HCOOCH ₃ +CH ₃ COOH	0.876		

Total pressure of reactants, 600Torr ; CO content of reactants, 78 CO mole % ; accelerating voltage 0.8MeV ; beam current, 0.1mA, irradiation time, 10³ sec, temperature, RT.

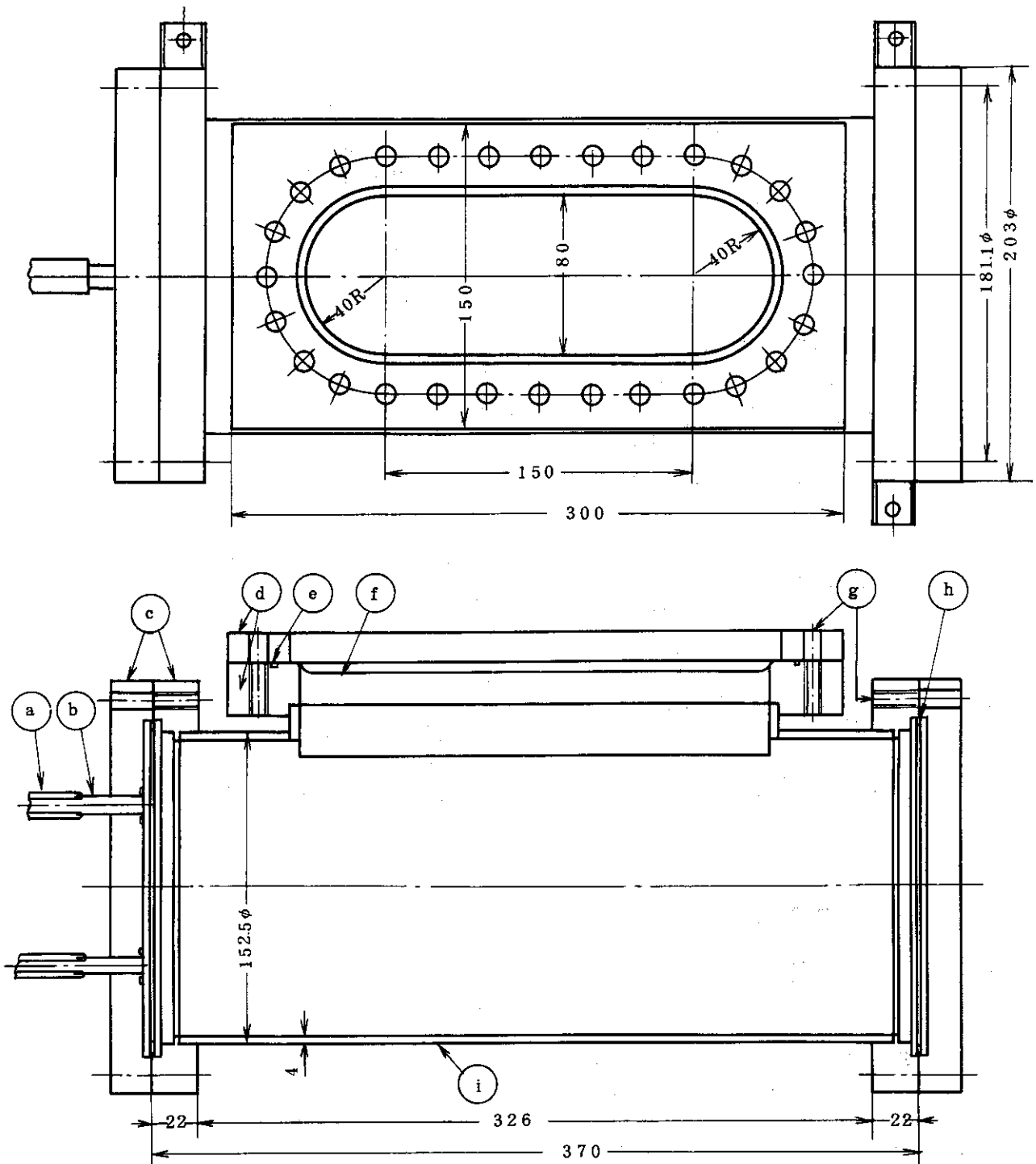


Fig. 3 Outline of irradiation vessel made of stainless steel.

- (a) 20mm ϕ pyrex glass tube, (b) Koval glass joint—stainless steel tube, (c) 203 ϕ ICF Frange, (d) irradiation window flange, (e) 2 \times 2mm trench for Au gasket, (f) 30 μ m titanium foil, (g) M-8 stainless steel bolt, (h) Cu gasket, (i) 152mm ϕ stainless steel pipe.

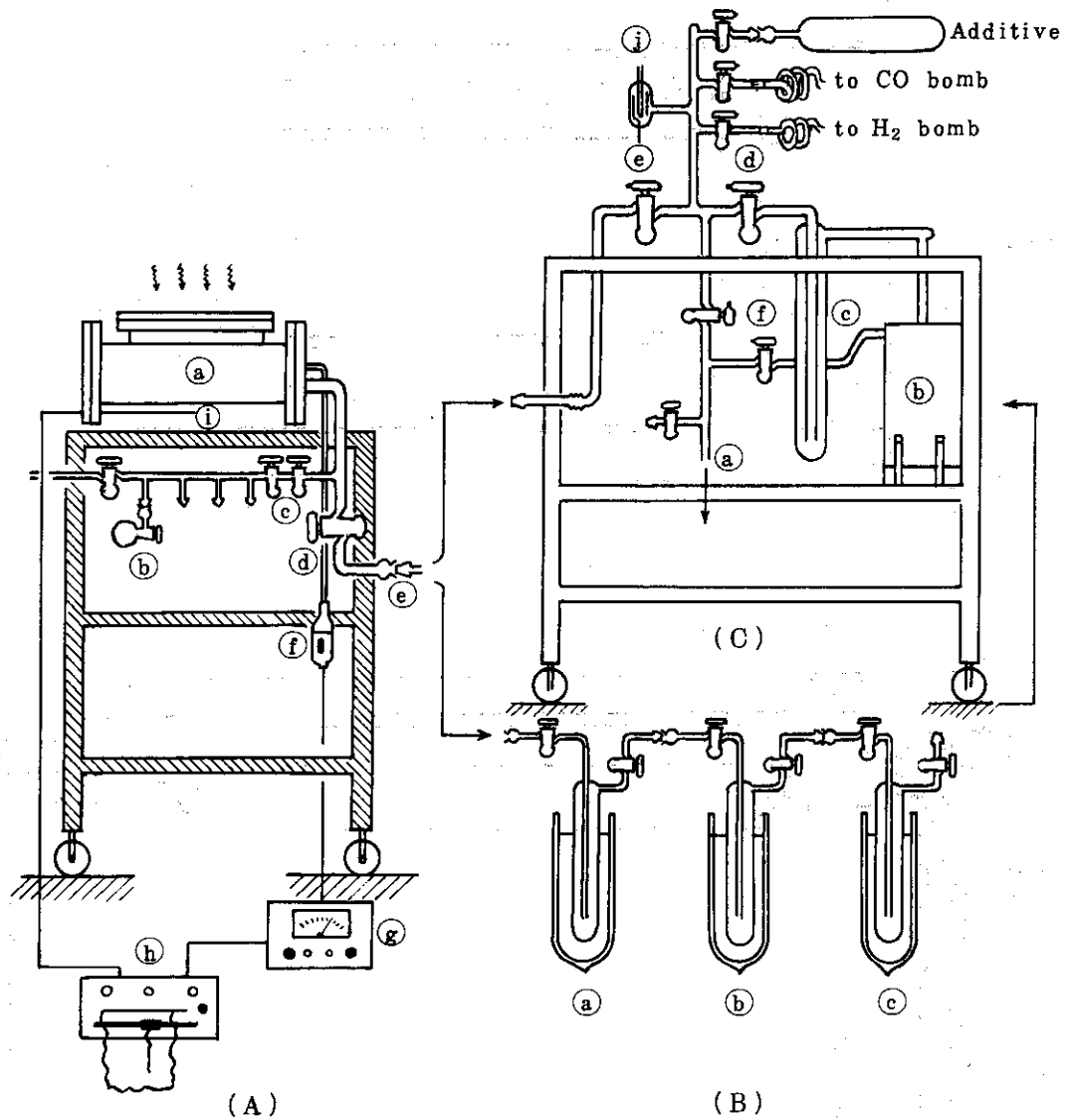


Fig. 4 Irradiation Systems.

(A) Irradiation apparatus : (a) stainless steel vessel, (b) gas sampler, (c) gas pipette, (d) 20mm ϕ glass stop cock, (e) $\text{F} 29/32$ glass joint, (f) MKS Baratron pressure gauge sensor, (g) amplifier, (h) 2-pen recorder, (i) thermocouple sensor.

(B) Sampling system of volatile products : (a) dryice-ethanol trap, (b) liquid-nitrogen trap(A), (c) liquid-nitrogen trap(B).

(C) Vacuum and sample gas inlet system : (a) to rotary vacuum pump, (b) oil diffusion pump, (c) cold trap, (d), (e) 20mm ϕ glass stop cock, (f) 15mm ϕ glass stop cock, (g) 8mm ϕ glass stop cock, (h) Koval glass joint, (i) 6mm ϕ stainless steel pipe, (j) BA vacuum gauge, (k) $\text{F} 29/32$ glass joint.

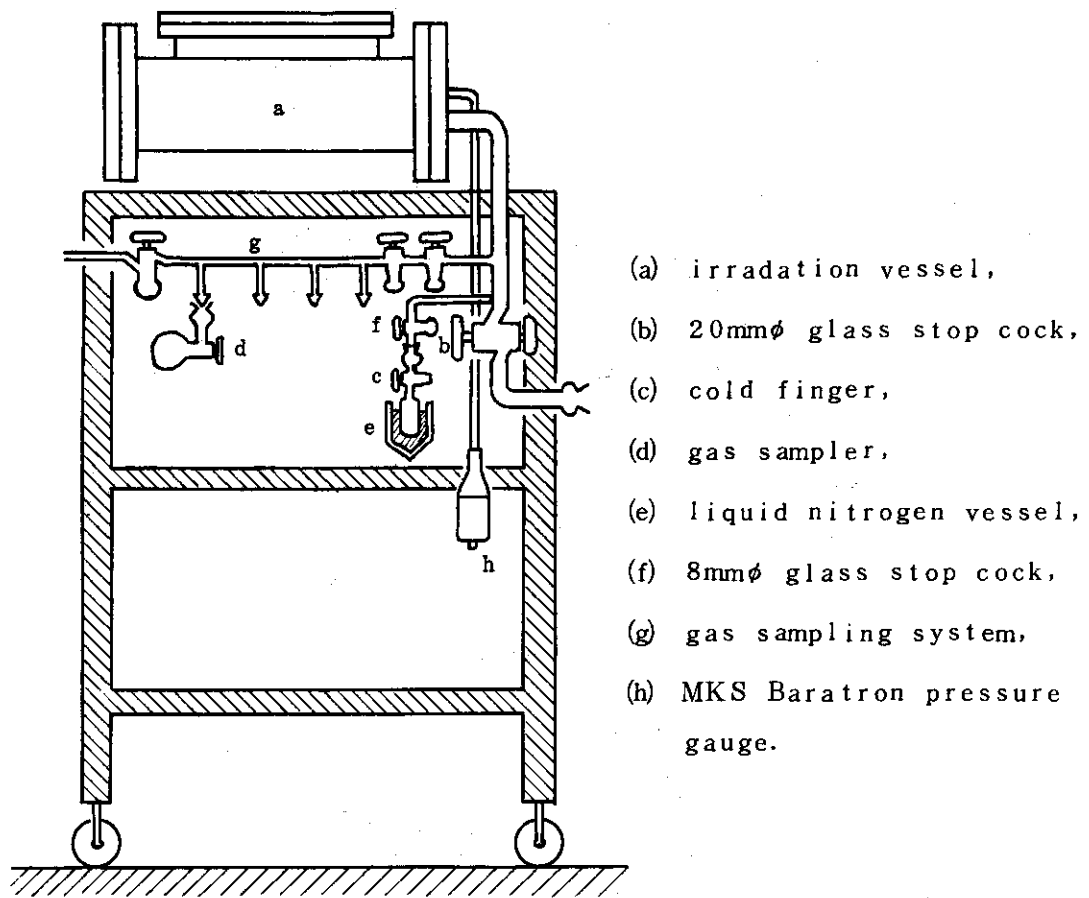


Fig. 5 Irradiation apparatus for N₂O chemical dosimetry.

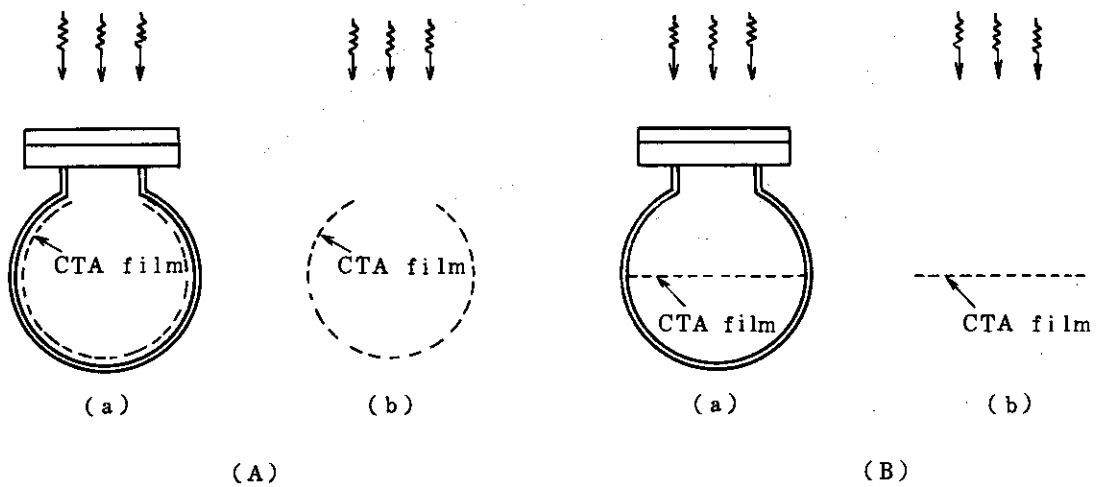


Fig. 6 Measurement of dose rate distribution in the irradiation vessel by use of CTA film.
 (A) on the wall of the vessel and (B) across the vessel;
 (a) with the vessel and (b) without the vessel.

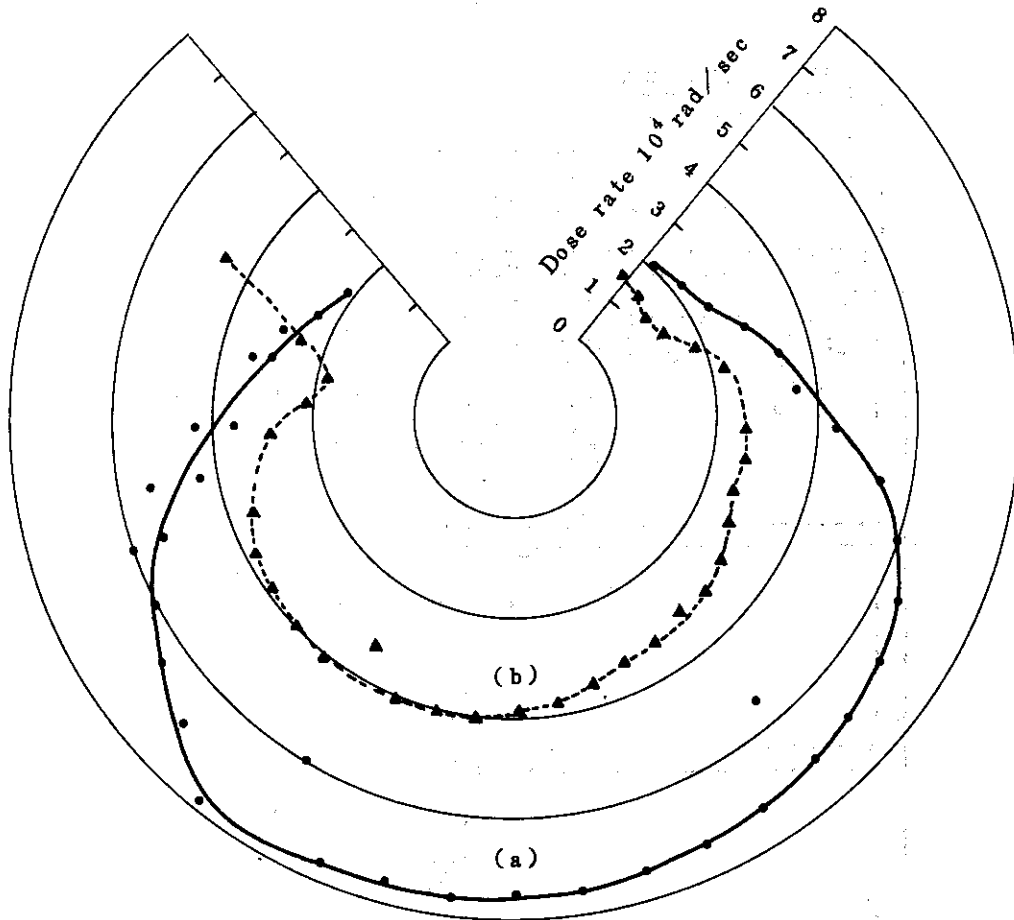


Fig. 7 Dose rate distribution in the vessel ; the methods of measurement indicated by (a) A-a and (b) A-b in Fig. 6, respectively.

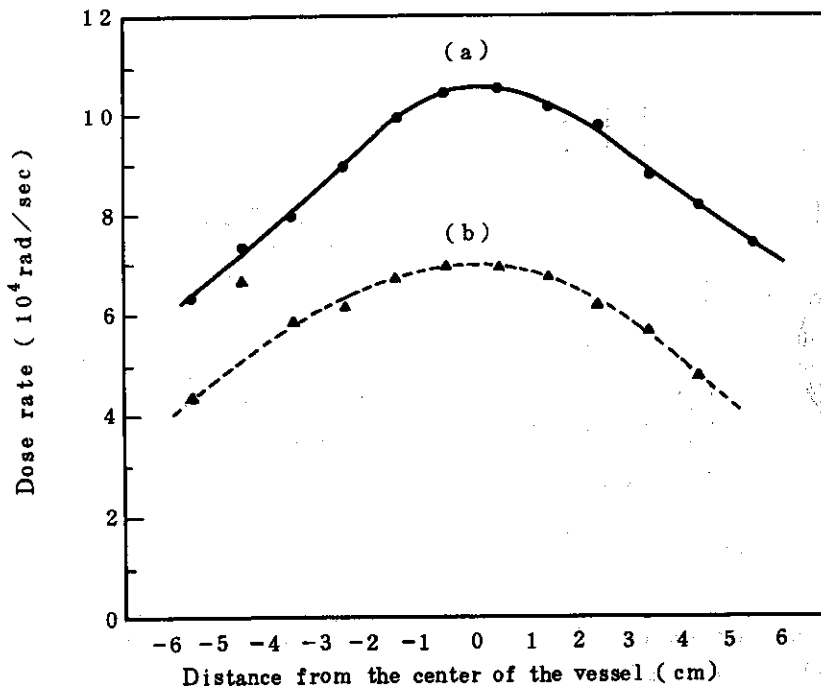


Fig. 8 Dose rate distribution in the vessel ; the method of measurement indicated by (a) B-a and (b) B-b in Fig. 6, respectively.

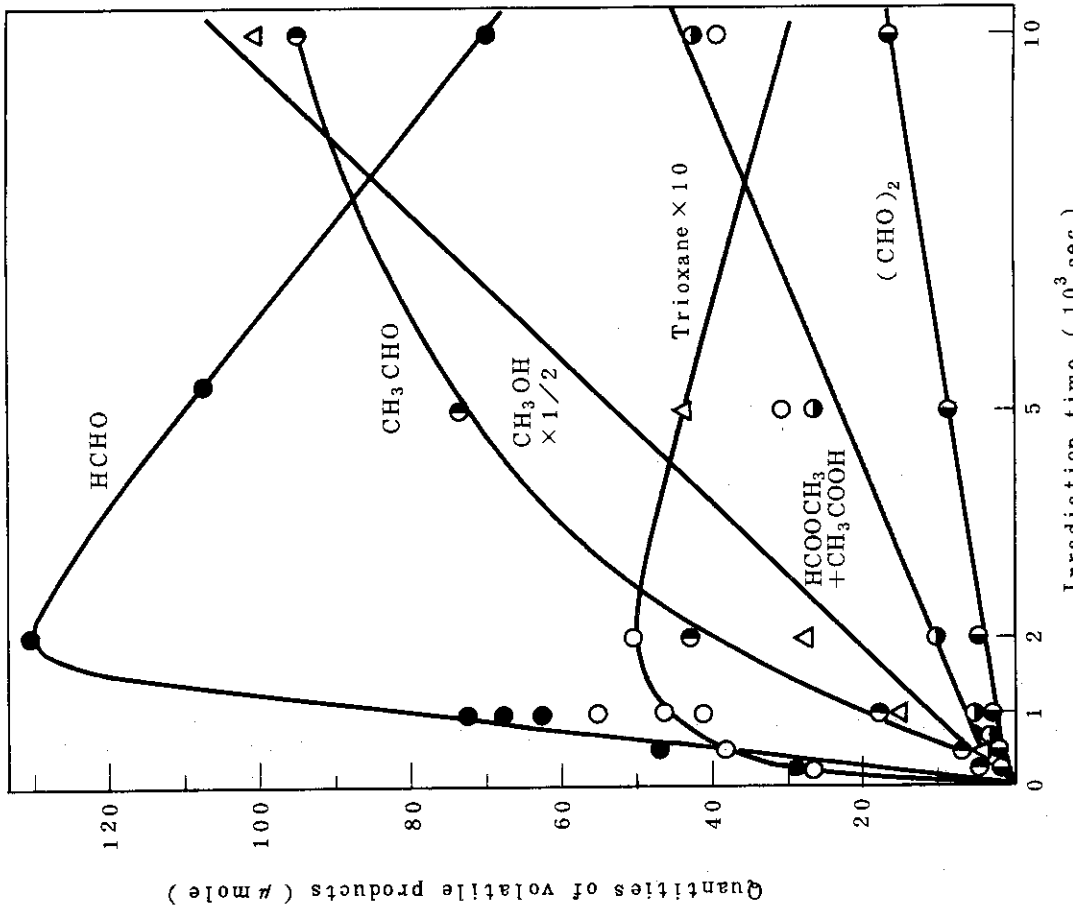


Fig. 9 Time-conversion curves of volatile products. 10^4 sec irradiation.

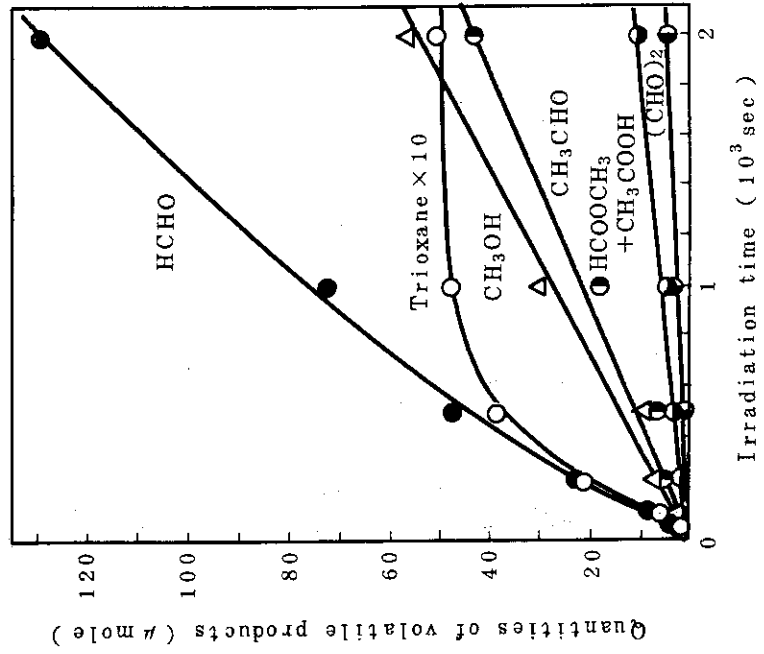


Fig. 10 Time-conversion curves of volatile products. $2 \times 10^3 \text{ sec}$ irradiation.

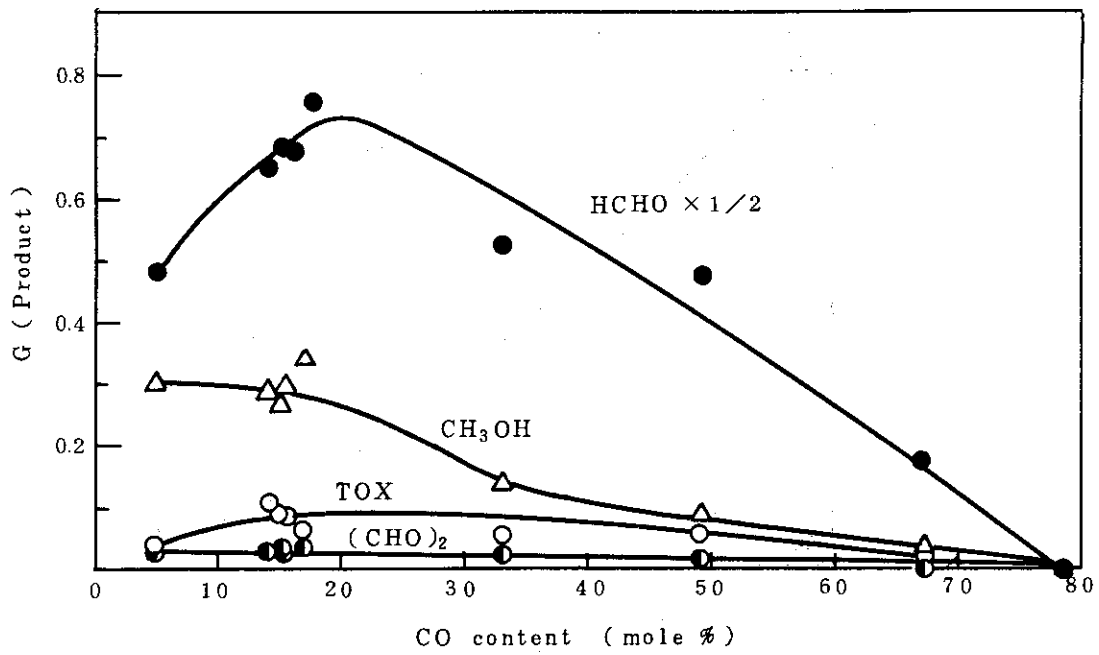


Fig. 11 G values of the main products as a function of CO content (I).

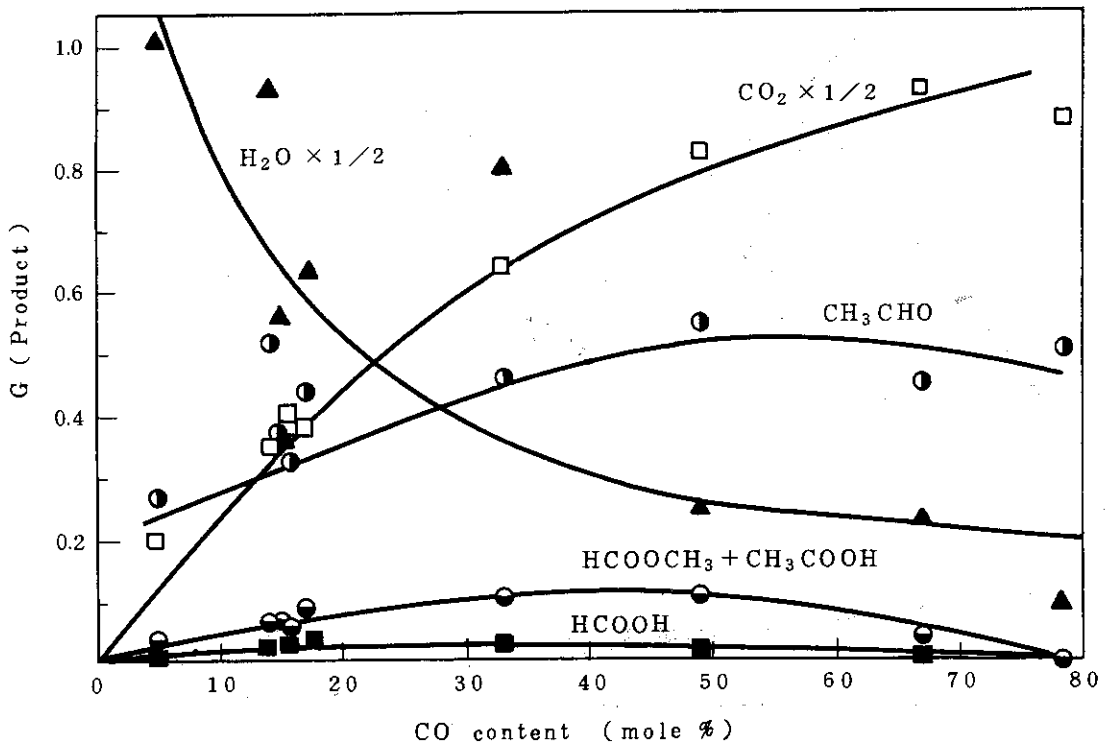


Fig. 12 G values of the main products as a function of CO content (II).

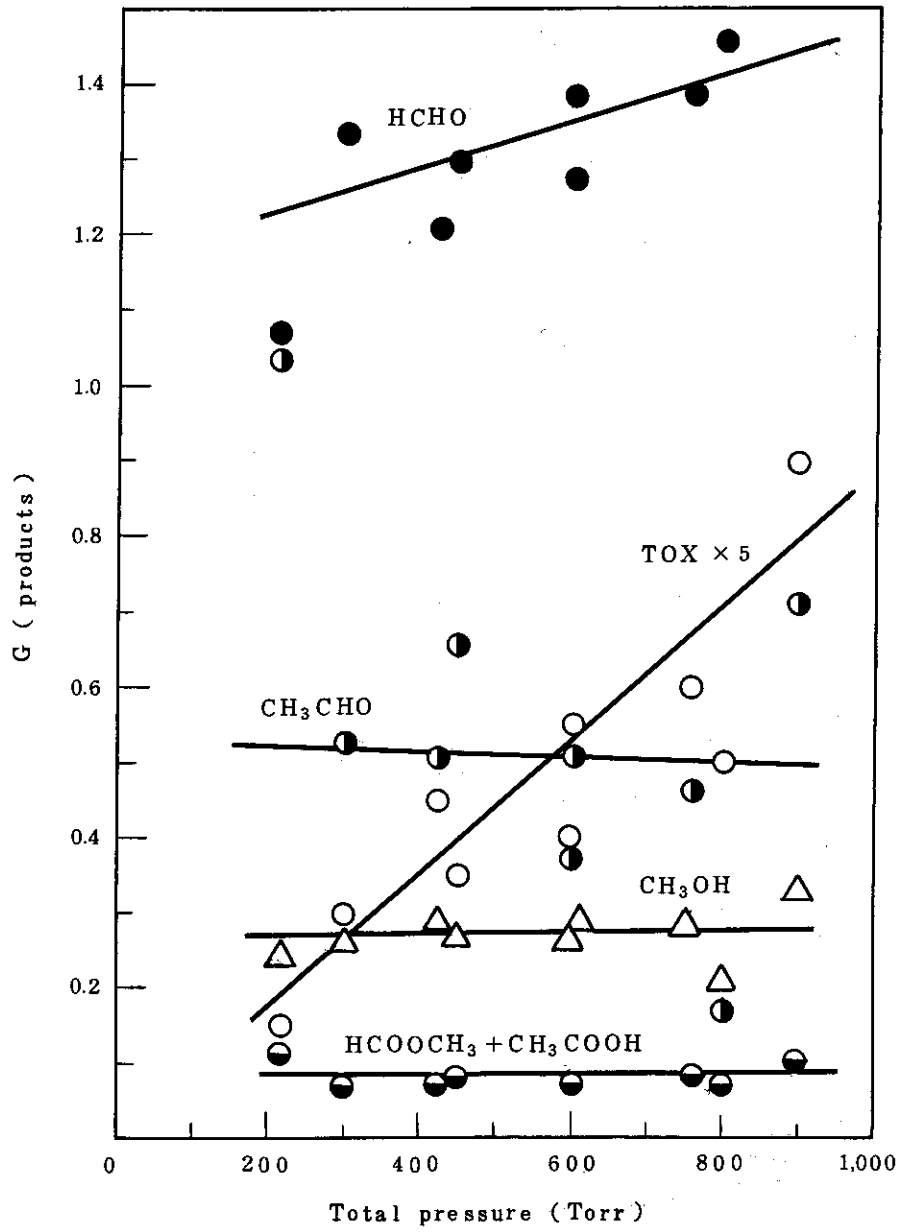


Fig. 13 G values of the main products as a function of total pressure.

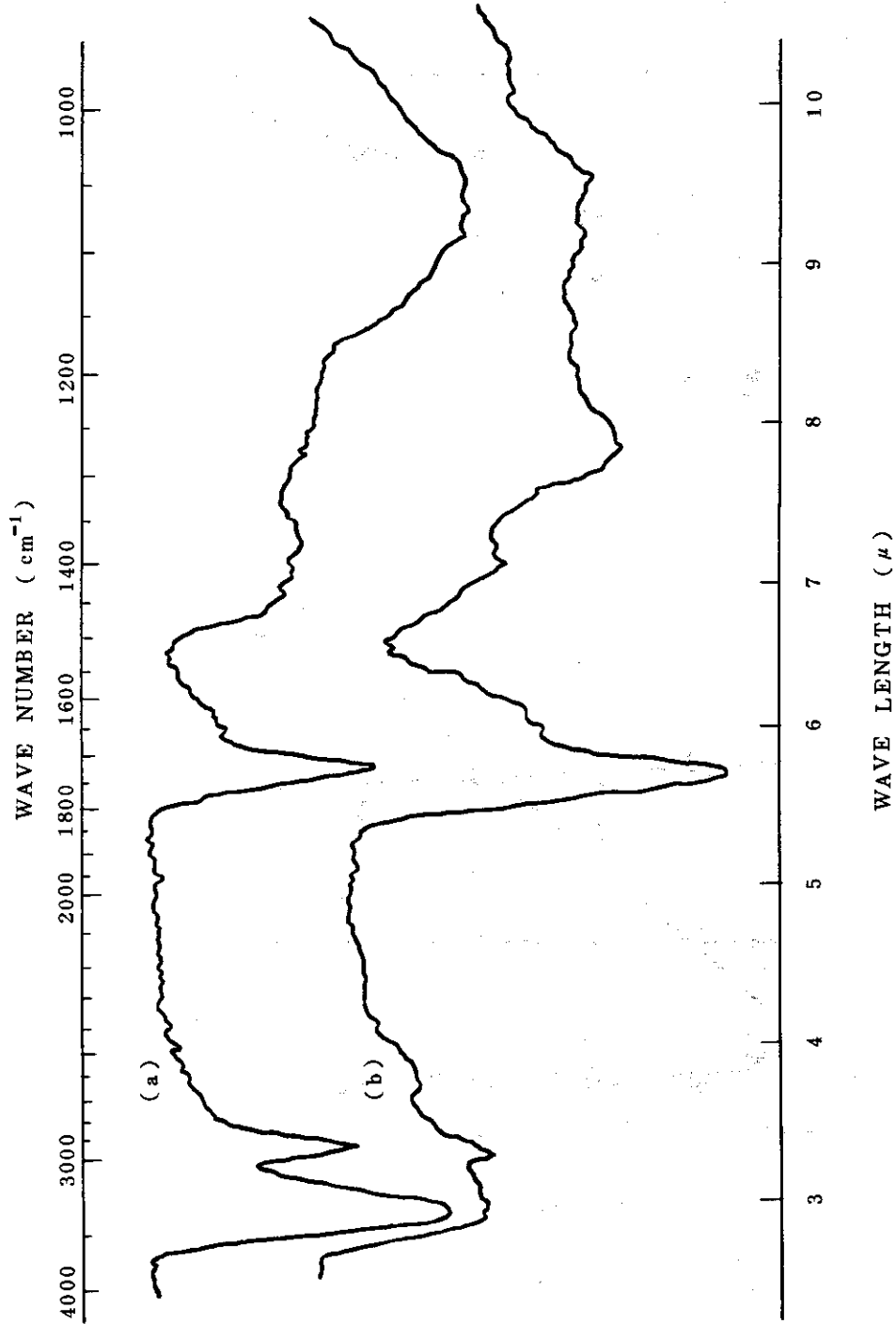


Fig. 14 IR spectra of non-volatile solid products obtained from CO-H₂ gaseous mixtures by irradiation using VdG : CO content of the mixtures in mole% : (a) 14.5 and (b) 78, respectively. Irradiation conditions : accelerating voltage, 0.4MeV ; beam current, 0.1mA.

3. 高線量率加速器による電子線照射反応の研究

これまで、Van de Graaff加速器を用いて行ったCO-H₂混合気体の電子線照射反応の研究成果について述べてきたが、ここでは、Van de Graaff加速器よりも低エネルギーで大電流の電子線を照射することが出来る大阪研究所2号加速器(変圧器整流型、日新ハイボルテージ社製)を用いて行った研究の結果について述べる。この2号加速器によれば、われわれの試料が気体であるため、照射する電子線の加速電圧を低くすることによって反応ガスのエネルギー吸収効率の増大を計ることが可能であり、大幅に電子電流を変化させることによって、高い線量率までこの気相反応に対する線量率の効果を調べることが出来ると考えられる。

3.1 加速電圧依存性

先に述べたVan de Graaff加速器を用いた研究では、照射した電子線の加速電圧は常に0.8MeVであったが、この研究では、使用した2号加速器によって発生可能である0.3から0.8MeVまでの異なる加速電圧の電子線をCO-H₂混合気体に照射して、生成物の収量およびG値の加速電圧依存性を調べた。

3.1.1 実験条件

a. 照射装置および実験操作

この2号加速器による研究で用いた照射装置、生成物採取装置などの実験装置および実験の操作、手順などは、前記のVan de Graaff加速器を用いた研究におけるものと同一である。また、質量分析計による生成物の分析方法等も前記の通りであるので省略する(2.1および2.3の項参照)

b. 線量率

亜酸化窒素(N₂O)を用いた化学線量測定によって、前記2.2項に述べたと同様に、試料気体の吸収線量を決定した。電子線照射によるN₂の生成量から求められたN₂O 1分子あたりのエネルギー吸収率は、加速電圧0.4MeV、電子電流0.5mA、スキャンニング幅13cmの場合 $5.22 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、加速電圧0.8MeV、電子電流0.5mA、スキャンニング幅13cmの場合 $6.35 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

試料であるCO-H₂混合気体の吸収線量は、上記のN₂O 1分子あたりのエネルギー吸収率にCO-H₂混合気体とN₂Oとの阻止能の比を乗じて求めた。阻止能比の計算には、Berger and Seltzerによる表より求めたCO、H₂およびN₂Oの阻止能値を用いた。すなわち、0.4MeVの電子線については、CO、H₂およびN₂Oそれぞれ 8.879×10^{-23} 、 1.481×10^{-23} 、および $1.397 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1}$ 、また、0.8MeVの電子線については、それぞれ 7.843×10^{-23} 、 1.295×10^{-23} 、および $1.241 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule}^{-1}$ を用いた。

また、後述の温度依存性を調べる実験ではH₂の代わりにD₂を用いる実験を行ったが、D₂にもH₂と同じ阻止能値を適用した。この2号加速器を用いた実験では、試料気体のCO含量がほぼ一定して14.7mole%であるので、N₂Oと試料気体との阻止能の比は、加速電圧0.4MeVの時は1/5.437、0.8MeVの時は1/5.497となり、試料気体の吸収線量率は、加速電圧0.4MeV、電子電流0.5mAの場合には $0.960 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、0.8MeV、0.5mAの場合には $1.16 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。

ここで述べる加速電圧依存性の実験は電子電流を5.0mAにして行ったので、吸収線量率は電子電流に比例すると見なして、上記の電子電流0.5mAの場合の吸収線量率を10倍した値を実際の吸収線量率とした。また、加速電圧0.6MeVの電子線による照射も行ったが、この場合の吸収線量率には0.4MeVと0.8MeVの場合の吸収線量率の平均値を採った。したがって、吸収線量率を加速電圧0.4、0.6、および0.8MeVの場合についてそれぞれ 0.960×10^{-3} 、 1.06×10^{-3} および $1.16 \times 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ として試料気体の吸収エネルギーを計算した。

c. 照射条件

照射容器(容積7.05ℓ)にCOとH₂ガスを全圧630 torr、CO含量14.7mole%になるように充填し、これに加速電圧を0.3MeVから0.8MeVの範囲で変えた電子線を照射した。電子電流はいずれの加速電圧でも5.0mA、スキャンニング幅は13cmとした。照射温度は室温(24℃)で、照射時間は20秒であった。

3.1.2 結果と考察

加速電圧0.3、0.4、0.6および0.8MeVの電子線を照射することによって得られた揮発性生成物の収量をTable 14に示した。加速電圧0.4、0.6および0.8MeVでの収量を比較すると、HCHO、HCOOHおよび(CHO)₂の収量はほとんど一定であり、CH₃OH、HCOOCH₃ + CH₃COOH、C₃O₂、H₂OおよびCO₂の収量は加速電圧の上昇にともなって少しずつ増加し、CH₃CHOおよびトリオキサン(TOX)の収量は加速電圧が上昇すると減少する傾向が見られるが、いずれの変化もあまり大きくはない。しかし、加速電圧0.3MeVでの収量は、ほとんどの生成物で0.4から0.8MeVでの収量よりも大幅に減少している。この0.3MeVでの収量の大きな減少は、反応ガス照射時に加速器の照射窓から出た電子線が空気によって散乱されて照射容器の窓の面積以上に拡がってしまい、入射する電子線が0.4MeV以上の電子線を照射した場合よりも大幅に減少してしまったためと考えられる。したがって、加速電圧0.3MeVの電子線による照射は、実験の再現性も得難いと考えられ、後述する線量率および照射温度依存性を調べる実験も加速電圧0.4MeV以上の電子線で行うこととし、N₂Oによる吸収線量の測定も0.3MeVの場合については行わなかった。

加速電圧0.4、0.6および0.8MeVの電子線照射による生成物の収量から算出した主たる生成物の生成G値と加速電圧との関係をFig. 15に示した。CH₃OH、CO₂、HCOOCH₃ + CH₃COOHおよび(CHO)₂のG値は、加速電圧によってほとんど変化していない。また、図示しなかったHCOOHのG値も変化しなかった。しかし、HCHO、CH₃CHOおよびTOXのG値

の変化は比較的大きく、0.8MeVでのこれらのG値はそれぞれ0.4MeVでの値の80%、65%および46%に低下している。このようなG値の加速電圧依存性は後述する温度依存性と近似しており、上記のようなG値の変化は、主として加速電圧による温度上昇の差異によって見掛上現われたものと考えられる。すなわち、これらの実験において、吸収線量の差異は小さいが、加速器の出力は0.4MeVの場合には $2\text{ kW}\cdot\text{sec}^{-1}$ であるが0.8MeVの場合は2倍の $4\text{ kW}\cdot\text{sec}^{-1}$ になっている。このため、電子線のrangeが反応ガス層の厚さよりも大きくて、電子線のエネルギーの大半が照射容器の底部によって吸収されて容器の温度上昇に費されてしまうこの実験のような照射条件では、加速電圧を変化させたことが温度変化を行ったのと同じことになってしまったものと考えられる。

以上のような実験結果から、このCO-H₂混合気体の電子線照射は、電子線の加速電圧を0.4MeV付近にして行くと、HCHO、CH₃CHOおよびTOXの収量あるいはG値が大きくて有利であることがわかった。この知見にもとづき後述する線量率および温度依存性を調べる実験、さらにそれ以降の昇圧状態における研究および気体循環方式による研究における照射も加速電圧0.4MeVの電子線によって行うことにした。

3.2 線量率依存性

照射する電子線の線量率が高くなれば、照射時間が短縮されて同じ反応装置を用いてもspace time yieldを上げることが出来る。また、高線量率下では、特定の反応が速く進み、生成物の組成比が変化するなどの特徴が見られる期待ももたれる。電子線照射に2号加速器を使用出来るようになり、Van de Graaff加速器による場合の50倍以上の高線量率の電子線照射も可能となったので、CO-H₂混合気体の電子線照射反応に対する線量率の効果を調べた。

3.2.1 実験条件

電子線の加速電圧は、主として0.4MeVとした。比較のために0.8MeVの実験も加えて行った。線量率は電子電流を0.25mAから7.0mAの範囲で変えることにより変化させた。加速器が発生可能な最大電流は25mAであるが、有効でない電子線が照射容器の照射窓周辺のフランジなどにあたることを避け、電子線のほとんどが容器に入射するように電子線のスキャン幅を13cmとして実験したため、加速器の照射窓を保護する上から発生可能な最大電流値は7.0mAであった。反応ガスによる吸収線量率は、電子電流に比例すると考え、前項3.1.1で測定した吸収線量率をもとにして算出した。

試料のCO-H₂混合気体の全圧は630 torr、CO含量は14.7mole%でほぼ一定とした。照射は室温で行い、吸収線量が一定するように線量率によって照射時間を変えた。

3.2.2 結果と考察

加速電圧を0.4MeVとして、線量率を 0.48×10^{-4} から $1.34\times 10^{-4}\text{ eV}\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ まで約28倍変化させて電子線照射を行った時に得られた揮発性生成物の収量をTable 15に示した。また、Table 15の右寄りには、加速電圧0.8MeVにおける実験結果をVan

de Graaff による結果 (線量率 $0.22 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) と合わせて示した。これらの実験結果から算出した主たる生成物の生成 G 値と線量率との関係を Fig. 16 に示した。TOX 以外の生成物の G 値は, 0.8 MeV の場合も 0.4 MeV の場合と同じ一本の直線に載ったので, 区別せずに標記した。

Fig. 16 から, HCHO, CH₃CHO, CH₃OH, HCOOCH₃ + CH₃COOH, および (CHO)₂ の G 値にはほとんど線量率依存性がないことがわかる。図示しなかったが, 生成量の小さい HCOOH および C₃O₂ の生成にも線量率依存性がないことは Table 15 の収量の変化からわかる。同様に, 副生物である CO₂ および H₂O の生成にも線量率依存性は認められない。しかし, TOX の G 値のみは, 明らかに負の線量率依存性を示している。そして, 0.4 MeV の場合 (○) と 0.8 MeV の場合 (◎) とで G 値には差異が見出されるが, いずれの加速電圧でも同程度の勾配の直線に載る傾向が見られる。このような高線量率における TOX の G 値の低下は, 線量率の増大に伴う反応ガス温度の上昇によるものであり, 後述するように TOX の温度依存性が最も大きいために目立って現われたものと考えられる。

上記の実験結果から, TOX 以外の HCHO など多くの生成物については, 線量率を高くすることによって space time yield の増大を計れることがわかる。しかし, TOX の G 値はこの実験の線量率範囲で低線量率の方が約 3 倍大きく, TOX をも得ることを考える場合には, あまり高い線量率での照射は適切でないことがわかった。

3.3 温度および圧力依存性

これまでに述べてきた加速電圧および線量率依存性を調べた実験から, 反応ガス温度が上昇するような条件で照射を行うと, HCHO, CH₃CHO および TOX の生成 G 値が顕著に低下する傾向が見出され, 反応ガス温度の変化によって生成物の組成比が変わることがうかがわれた。そこで, 反応ガスの温度を変えて CO-H₂ 混合気体の電子線照射を行い, 生成物の収量および G 値がどのように変化するかを調べた。生成物同定の再確認を兼ねて, CO-D₂ 混合気体についても同様の実験を行った。また, 圧力変化の影響も検討した。

3.3.1 実験条件

試料の CO-H₂ および CO-D₂ 混合気体は, いずれも CO 含量を 14.7 mole% で一定とし, 全圧は約 630 あるいは 900 torr とした。照射は, -20°C 前後の低温, 50°C 前後の高温および室温で行った。低温で照射する場合は, 室温で反応ガスを充填したのち, 照射容器を粉末のドライアイスを入れたジャケットで冷却した。また, 高温で照射する場合は, 照射容器をマントルヒーターで加熱した。反応ガスの温度は, 反応ガスを理想気体とみなして, 冷却または加熱による圧力変化量より決定した。したがって, 照射時の反応ガスの圧力は温度によって異なっているが, 充填時の圧力が同じ場合には, 反応ガスの密度は温度によらず同一になっている。

電子線照射は, 2号加速器よりの加速電圧 0.4 MeV, 電子電流 0.50 mA, スキャンニング幅 13 cm の電子線によって 200 秒間行った。反応ガスの吸収線量率は $9.6 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{mole}^{-1}$

$\text{cule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

3.3.2 結果と考察

CO-H₂ および CO-D₂ 混合気体をそれぞれ全圧約 630 および 900 torr で温度を変えて照射した時に得られた種々の生成物の収量を, Table 16 および 17 にまとめて示した。そして, 3つの温度で実験を行った全圧が約 630 torr の結果については, 収量をもとに算出した主たる生成物の G 値と照射温度の関係を Fig. 17 および Fig. 18 に図示した。CO-D₂ 混合気体からの生成物には, Table 17 に示したように, CD₃OH のような水素の入った生成物が含まれていた。これらは CO と D₂ の反応で生成したのち, 反応ガスを充填する以前から照射容器の壁などに吸着されていた水の水素原子と生成物中の重水素原子とが置換して生成した化合物と考えられたので, これらの収量を合わせ, 生成物は全て純重水素化合物であるとして G 値を算出し, Fig. 18 に示した。

Fig. 17 から, HCHO, CH₃CHO, TOX および CO₂ の G 値の照射温度による変化が著しいことが見出される。高温においては, 副生成物の CO₂ の G 値が著しく増大し, 室温以下の温度では HCHO に次いで多く生成した CH₃CHO の G 値は大幅に減少している。そして, TOX の G 値も高温では低下してしまっている。一方, 低温においては, HCHO 以外の多くの生成物の G 値が室温におけるよりも増大している。また, 低温での生成物の質量スペクトルには, HCHO の環状 4 量体であるテトラオキサン (TEOX) のフラグメントイオン CH₃⁺OCH₂OCH₂O と同定出来る M/e=91 のイオン¹⁾ がかなりの強度で見出された。TEOX は室温では生成量が極めて少なかったものである。このような種々の生成物の G 値の温度依存性は, Fig. 18 に示した CO-D₂ 混合気体からの生成物の G 値の温度変化においても同様に見出される。TEOX の生成が TOX と同じく低温の方が有利であることも明確に見出される。

このような G 値の温度依存性から, 全体的には種々の生成物の G 値が大きくなる低温で電子線照射を行う方が有利に見える。しかし, Fig. 17 から高温で照射すると, CO₂ を別にすれば, 相対的に生成物中の HCHO の比率を増大させることが出来る傾向が見られる。同じような傾向は, Table 16 および Table 17 に示した全圧 900 torr での実験結果にも見られる。ここで得られた結果からは, 温度変化によって反応の選択性を計ることは困難に見える。しかし, この温度変化と前述した反応ガスの組成変化などを組み合わせることによって, 特定の化合物の生成比が大きくなるように出来る可能性はあり, 今後より詳細な研究を行う必要があると考えられる。

上記の全圧約 600 および 900 torr で行った温度変化の実験結果を照射温度をそろえて整理することにより, 低温および室温における反応ガス圧の影響を見ることが出来る。Table 16 に示した生成物の収量から算出した G 値を, 低温および室温で 2 つの反応ガス圧について比較したのが Table 18 である。

室温における圧力依存性は, Van de Graaff 加速器を使って詳しい実験を行っているが (前記 2.6 項), この実験結果から低温における圧力依存性をうかがい知ることが出来る。Table 18 より, 室温および低温いずれにおいても, HCHO, CH₃OH, HCOOH, HCOOCH₃

+ CH₃COOH などの生成G値は圧力によってあまり変化せず、CH₃CHO の生成G値は圧力が上がると減少し、TOX および TEOX の生成G値は圧力が上がると増大する傾向が見られる。この結果から、-23℃ 付近の低温までこの反応の圧力依存性が室温におけると同じ傾向をもっていることがわかる。上記のような傾向は、CO-D₂ 混合気体の照射を行った場合も変わらず、低温においても室温と同じ圧力依存性が認められた。

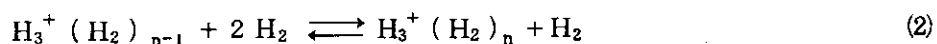
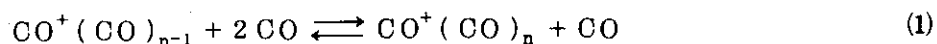
(文 献)

- 1) 熊倉 稔, 杉浦俊男, 岡村誠三, 質量分析, 16, 16 (1968)

3.4 クラスタイオンの生成

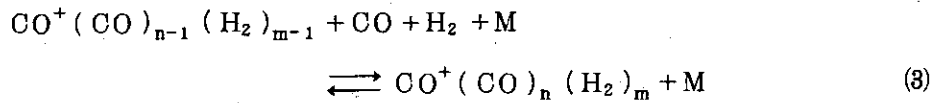
これまでに述べてきたように、この CO-H₂ 混合気体の電子線照射反応の圧力変化および温度変化の実験において、TOX および TEOX の生成G値は、圧力あるいは温度の変化によって顕著な変化をするが、他の生成物のG値は、圧力や温度によって小さな変化をするかあるいは全く変化しないという傾向が見出された。このような TOX および TEOX の生成の特異性は、これらの生成物が他の生成物と異なった反応機構によって生成していることを示唆しているものであり、反応初期に生成した生成物と反応ガスとの2次的な反応によって生成したものではないと考えられる。

最近、Hortonら¹⁾ および Hiraoka and Kebarle²⁾ によって、それぞれ CO および H₂ が形成するクラスタイオンのイオン平衡が研究された。Hortonらは、式(1)に示すような CO のクラスタイオンについてイオン平衡の圧力依存性を調べ、CO⁺(CO)_n イオン (n=0, 1, 2 および 3) の存在割合が CO の圧力によって著しく変化することを示した。また、Hiraoka and Kebarle は、式(2)に示すようなクラスタイオンについて、イオン平衡の平衡定数を決定し報告している。



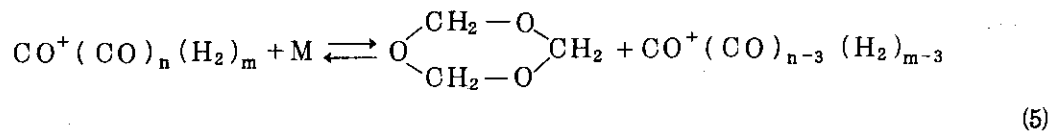
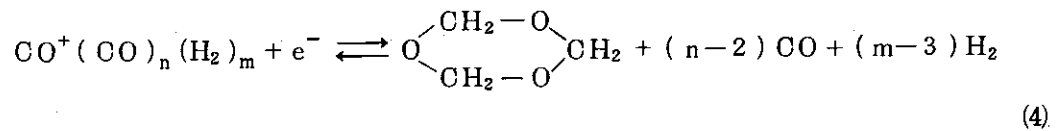
Hiraoka and Kebarle の求めた平衡定数を使って、式(2)の平衡反応について、平衡状態における H_n⁺ イオンの存在割合を計算し、その圧力依存性および温度依存性を知ることが出来る。われわれの計算から、われわれが CO と H₂ 混合気体の反応を研究したのと同じ圧力および温度範囲においては、H₇⁺ あるいは H₉⁺ イオンの存在割合の圧力および温度依存性は Fig. 19 に示したようになり、CO と H₂ 混合気体の反応において見出されている TOX および TEOX の生成G値の圧力および温度依存性と同じ傾向を持っていることがわかった。この事実から、CO-H₂ 混合気体中においても、電子線照射によって CO のクラスタイオン CO⁺(CO)_n が生成し、これにいくつかの H₂ 分子が会合して CO⁺(CO)_n(H₂)_m と表わされるような構造のクラスタイオンが形成され、これが TOX および TEOX の前駆体となっていることが推論される。すなわち、この CO と H₂ 混合気体中で生成するクラスタイオンも式(3)のような平衡状

態にあり(ここでMは3体反応における第3体を意味している), このクラスターイオンの一



定の大きさのものが解離することによってTOXおよびTEOXが生成するような反応機構が考えられる。そして, TOXあるいはTEOXを生成するのに適合した大きさのnおよびmをもつクラスターイオンの平衡にもとづく存在割合が, ちょうどわれわれが実験を行った圧力および温度の範囲で, 圧力が高いほどそして温度が低いほど大きくなっていると推測される。

クラスターイオン $\text{CO}^+(\text{CO})_n(\text{H}_2)_m$ の解離によるTOXあるいはTEOXの生成反応は, TOXの生成を例にとれば, 式(4)のような中和反応および式(5)のような解離反応になると考えられる。



TOXおよびTEOXは分子構造から, その骨格となっている-C-O-結合の連鎖に H_2 分子が付加したものと見ることが出来るが, クラスターイオンの構造がこれと類似していることは興味深い点である。

(文 献)

- 1) R.L.Horton, J.L.Franklin, and B.Mazzeo, J.Chem. Phys., 62, 1739 (1975).
- 2) K.Hiraoka and P.Kebarle, J.Chem. Phys., 62, 2267 (1975).

3.5 添加物効果

$\text{CO}-\text{H}_2$ 混合気体中に少量の気体添加物を加えて照射実験を行うことは, 単に生成機構を説明するためのスクベンジャーとして加える目的以外に, 特定の生成物を主に得て, 放射線化学反応に選択性を与える目的のためにも研究を行わねばならない。本報告では, 気体添加物がHCHO, TOXおよびTEOXの生成に与える影響に注目して実験を行った結果について述べる。

3.5.1 実験条件

10^{-5} Torr以下に排気した照射容器に CO_2 (8.1 Torr), CH_4 (7.32 Torr), N_2O (1.02

Torr), NO (2.82 Torr), NH₃ (9.2 Torr), SF₆ (5.8 Torr), または鉄カルボニル (9.12 Torr)をそれぞれ充填し, 続いて14.5 CO mole%のCO-H₂混合気体を加えて全圧を10³ Torrにした。照射は照射容器の周囲を粉末ドライアイスでかこんで気体温度をほぼ-20~-30℃に保ちながら0.4 MeV, 0.5 mAの電子線を200秒照射した。照射後試料採取装置により揮発性生成物を捕集した。実験に用いた気体添加物は, いずれも液体窒素で冷却したコールドトラップ中に捕集され生成物の分析を妨害するので, ドライアイス-エタノールトラップを2個にして, このトラップに生成物を出来るだけ捕集してしまい, 最後に液体窒素トラップ1個を用いて残りの生成物を捕集して, できるだけ容易に生成物が分析できるようにした。

3.5.2 結果と考察

CO₂, CH₄, N₂OおよびNH₃を添加して照射した場合の生成物のG値を, 添加物を加えないCO-H₂混合気体のみを照射した場合と比較してTable 19にかかげた。なお実験に使用した添加物のうち, NO, SF₆および鉄カルボニルを用いた場合については, 生成物が複雑で現在までに同定できなかったので表から除いてある。

添加物としてNH₃を加えると, ほとんど含酸素化合物は得られなくなり, H₂Oのみが大量に生成した。しかし, 炭化水素生成物の収量には変化がないことが後述の気体循環方式の照射実験より明らかになった。これについては第2報5.8項で述べる。CO₂を添加すると, CO-H₂混合気体のみを照射した場合に比較して, TOXのG値が38%増加し, H₂OのG値も増加してくる。TOXはCH₄の添加によっても, CO₂を添加した場合とほぼ等しい生成G値が得られる。TEOXもCO₂またはCH₄の添加によって僅かながらG値が増加する傾向にある。HCHO, CH₃OH, HCOOCH₃ + CH₃COOHは, CO₂またはCH₄のどちらの添加の場合も, 未添加の場合よりG値が低下してしまう。N₂Oを添加すると, H₂OのG値が増加し, TOXは未添加と同じG値となるが, 他の生成物のG値は低下している。

ここに記した添加物効果の実験は, 用いた添加物の種類も少なく濃度も限られていて, まったく予備的な研究であるが, それでも添加物の使用によって照射生成物に選択性を与える可能性を示していることは明らかである。今後充分な研究を行っていきたい。

3.6 アンモニア添加による反応中間体の研究

CO-H₂混合気体を電子線照射すると, HCHOやHCOOCH₃などの含酸素化合物と共にTOXやTEOXなどの環状含酸素化合物が生成してくる。これら環状含酸素化合物生成のG値は, 他の生成物のそれとは異なって, CO-H₂混合気体の充填圧を増すにつれて増加し(2.6および3.3参照), また照射温度が室温より低い方が高くなること(3.3参照)はすでに報告した。これらの実験結果から, 環状含酸素化合物の生成は, クラスターイオンを中間体としている可能性があることを指摘してきた。この点をさらに明らかにする目的で, 混合気体中にカチオンスカベンジャーであるNH₃を添加して, 照射生成物の前駆体についての研究を行った。

3.6.1 実験条件

充分脱気した照射容器に所要量のNH₃を導入してからCOを150 Torr つづいてH₂を850 Torr 導入して全圧を1,000 Torr とした。これに0.4 MeV, 0.5 mA の電子線を200 秒照射した。線量率は $9.51 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。照射の際には照射容器の周囲を粉末ドライアイスで囲んで容器内の気体温度を -28°C 程度に保った。200 秒照射による気体温度の上昇は約 5.5°C であった。NH₃が液体窒素で冷却したトラップ中に捕捉されて質量分析計による分析を妨害するのを防ぐために、揮発性生成物の採取はドライアイス-エタノールトラップ2個、液体窒素トラップ1個の構成とし出来るだけ多くの生成物はドライアイス冷却のトラップへ捕集されるようにした。添加物であるNH₃およびND₃はいずれも高千穂化学工業(株)のガラスアンプル入りの製品を使用した。

3.6.2 結果と考察

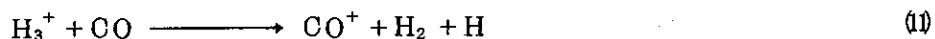
a. 主要生成物の変化

NH₃添加による主要生成物収量の変化をTable 20 に示した。NH₃の添加により、H₂OおよびCO₂を除く全ての生成物の収量は低下した。またNH₃を添加した試料にはM/e=45を主要ピークとする新しいピークが出現して、その挙動よりホルムアミド(HCONH₂)と同定された。NH₃の添加量に対するアルデヒド類の変化をFig. 20 に図示した。0.016 mole %のNH₃の添加でHCHOは著しく生成を阻害されるが、TOXとTEOXは減少の割合が少ないことが判る。しかし、HCHO, TOXおよびTEOXのいずれも、0.15 mole %以上のNH₃を加えると生成はほぼ停止した。一方、CH₃CHOはNH₃の添加により生成量は一たん低下するが、0.14 mole %以上添加するとかえって生成量が増加する傾向にある。その他の含酸素化合物に対するNH₃添加の効果をFig. 21 に図示した。NH₃の添加によりCH₃OH, (CHO)₂およびHCOOCH₃+CH₃COOHなども生成量は低下するがTOXなどとは異なって完全に生成が停止することはない。HCHO, TOX, TEOXおよびNH₃の添加量と揮発性生成物として捕集された量との差をNH₃減少量として求めたそれぞれのG値をFig. 22 に図示した。NH₃減少のG値は添加量0.92 mole %まで加えたNH₃量に比例している。

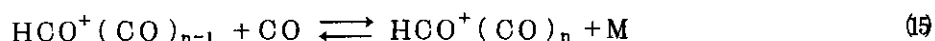
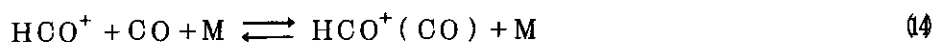
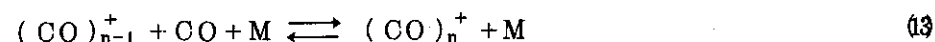
NH₃を添加することにより生成反応が停止するのは、その生成反応に関与している反応中間体の正電荷やプロトンがNH₃が捕獲してそれ以上の反応を継続できなくするためである。したがってNH₃の添加によって明瞭に生成の阻害されるHCHO, TOX, TEOXおよびHCOOCH₃+CH₃COOHなどの反応中間体はいずれも正イオンであると考えられることができる。これら生成物の構造式をFig. 23 に図示したが、HCHOを除いていずれもその骨格にCO-CO結合を持つことが特徴である。

現在迄に得られた知見をもとにして、HCHO, TOX, TEOXおよびHCOOCH₃などの生成機構は、定性的ではあるが次のように考えることができる。CO-H₂混合気体を電子線照射した場合の初期イオン種は次の諸過程を経て大部分がCO⁺とHCO⁺になる。

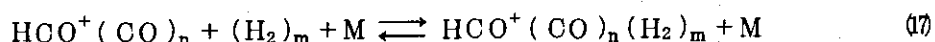
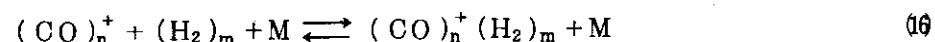




このようにして生じた CO^+ あるいは HCO^+ はいずれも次のような過程を経て比較的強い結合エネルギーを持ったクラスターイオンを生成する。¹⁾



ここでMは第3体である。これらの正反応は活性化エネルギー0の発熱反応であるが、逆反応は活性化エネルギーを要するので正反応の見掛けの速度定数は負の温度依存性をあらわすことになる。¹⁾ また照射容器中に H_2 が過剰に存在している実験条件にあつては、 $(\text{CO})_n^+$ または $\text{HCO}^+(\text{CO})_n$ には H_2 が弱く ($< 5 \text{ kcal/mole}$) 結合していると考えられるがCO鎖の成長は妨害しないものと思われる。²⁾



これらのクラスターイオンは低い運動エネルギーをもつ電子との再結合で破壊されるが、中性分子との衝突では安定な中性分子とイオンに解離することになる。上に述べたクラスターイオンの生長と安定分子生成への解離は競争的でありnの小さいイオンが解離した場合は HCHO や HCOOCH_3 が、またnが大きいイオンが解離すると Trioxane や Tetraoxane が生成すると考えられる。少量の NH_3 を添加した時は、クラスターイオンの生長反応と NH_3 による正電子捕獲が競争反応となるがクラスターイオンは生長するに従って正イオン電荷がイオン内部で非局在化し電子との再結合エネルギー〔 $(\text{CO})_n$ のイオン化電圧〕の低下が起る。従ってnが大きなクラスターイオンから NH_3 への電荷移動はできなくなる。このために添加した NH_3 濃度が微量の場合は HCHO の生成は著しい阻害を受けるが、 TOX などnの大きなクラスターイオンを中間体とする生成物は比較的良く生成できると考えられる。 NH_3 濃度の高い場合は照射で生じた H_2^+ や CO^+ がすぐに電荷移動を起して中性分子となり、クラスターイオンが生成できなくなるために環状含酸素化合物も得られなくなるのであろう。



b. NH_3 添加により生じた水について

CO-H_2 混合気体に NH_3 を添加して照射を行うと含酸素化合物の生成は阻害され、 H_2O のみが大量に生成してくる。 NH_3 添加量に対する H_2O の生成曲線を Fig. 24 に図示した。 H_2O は NH_3 添加量が少ない間は、添加量に比例して生成するが、添加量が増加すると次第に $G(\text{H}_2\text{O})$ は 6 付近に落ちついてくる。 NH_3 の添加により大量に生成してくる H_2O 中の H 原子が原料気体中の H_2 によるのか、 NH_3 中の H によるかを検討するために、 CO-H_2 (Sample No. B-25), CO-D_2 (B-40), $\text{CO-H}_2 + \text{NH}_3$ (B-33), $\text{CO-D}_2 + \text{ND}_3$ (B-41), $\text{CO-D}_2 + \text{NH}_3$ (B-42), および $\text{CO-H}_2 + \text{ND}_3$ (B-43) の 6 種類の組成の混合気体を同一条件で照射して生成水中の重水素 (D) 分布を求めた。

Table 21 に試料番号、原料として用いた H_2 又は D_2 の充填圧、アンモニアの添加圧、照射前後におけるアンモニア中の D 分率とアンモニア減少の G 値および生成水の G 値と組成を示した。実験に使用した ND_3 中の D 分率は本来 100% であるべきだが、分析すると試料番号 B-41 の場合 93.7%, B-43 では 96.2% 程度であり、照射容器などの器壁における H_2O との交換反応が少なくないことが明らかになった。照射を行うと ND_3 中の D 分率はさらに低下して 70% 付近になる。なお NH_3 を添加した B-42 の場合、照射前は当然 NH_3 のみであったが、照射後は原料 D_2 との交換反応のため NH_3 中に 26% の D が加わることになった。

照射後の生成水は原料の組成によって、 D_2O , HDO および H_2O の分布が生じてくる。表より CO-H_2 混合気体に ND_3 を添加した B-43 の場合、生成水中の D 分率は 64.8% となっている。この値は CO-D_2 混合気体に ND_3 を添加した B-41 の生成水中の D 分率 69.3% に近似している。一方 CO-D_2 混合気体中に NH_3 を添加した B-42 の生成水の D 分率は 29.8% で、これは CO-D_2 混合気体のみを照射した B-40 の D 分率 19.3% に近い値となる。このような実験結果から、その生成機構は現在明らかでないが、 CO-H_2 混合気体に NH_3 を加えて照射した場合に生成する大量の水を構成する水素原子は原料気体中の H_2 分子からよりも添加アンモニア分子中の水素原子が主に関与していることが明らかになった。

(文 献)

- 1) R.L.Horton, J.L.Franklin and E.Mazzeo, J.Chem. Phys., 62, 1739 (1975).
- 2) K.Hiraoka and P.Kebarle, J.Chem. Phys., 63, 1688 (1975).

Table 14 Quantities of the volatile products obtained by the irradiation of electron beams accelerated at various voltages

Accelerating voltage (MeV)	0.3	0.4	0.6	0.8
Absorbed energy (10^{21} eV)	—	2.78	3.06	3.35
Products (μ mole)				
HCHO	39.8	56.4	50.7	54.2
CH ₃ OH	8.59	10.1	12.4	12.6
CH ₃ CHO	10.6	25.0	23.8	19.6
HCOOH	0.90	1.37	1.57	1.34
(CHO) ₂	1.48	2.16	2.16	2.10
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	2.08	2.87	3.58	3.88
C ₃ O ₂	0.20	0.26	0.24	0.40
Trioxane	1.66	2.45	1.76	1.36
H ₂ O	69.8	53.4	62.3	82.1
CO ₂	30.0	23.3	26.5	32.5
Total amount	167	185	193	215

Total pressure of the reactants, 630 torr ; charged reactants, 240mmole ; CO content, 14.7 mole % ; beam current, 5.0mA ; irradiation time, 20 sec ; temperature, 24°C.

Table 15 Quantities of the volatile products obtained by the irradiations at various dose rates

Accelerating voltage (MeV)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8*	0.8	0.8
Beam current (mA)	0.25	0.50	1.0	2.5	5.0	7.0	15	1000	200	0.10	0.50	5.0
Irradiation time (sec)	400	200	100	40	20	15	1000	200	200	200	200	20
Dose rate (10^{-4} eV·molecule $^{-1}$ ·sec $^{-1}$)	0.48	0.96	1.92	4.80	9.60	13.4	9.60	13.4	0.22	1.16	1.16	11.6
Absorbed energy (10^{21} eV)	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.91	2.78	2.91	3.04	3.35	3.35	3.35
Products (μ mole)												
HCHO	60.5	66.3	55.6	48.5	56.4	53.0	56.4	53.0	66.6	69.1	54.2	54.2
CH ₃ OH	9.71	1.22	1.23	6.28	10.1	10.6	10.1	10.6	14.8	15.1	12.6	12.6
CH ₃ CHO	1.37	2.18	2.50	1.64	2.50	1.63	2.50	1.63	1.60	1.83	1.96	1.96
HCOOH	0.73	0.95	1.11	0.97	1.37	1.28	1.37	1.28	1.23	1.38	1.34	1.34
(CHO) ₂	1.26	2.03	1.81	2.76	2.16	2.02	2.16	2.02	1.43	2.13	2.10	2.10
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	2.40	3.21	2.50	2.07	2.87	2.68	2.87	2.68	3.12	4.17	3.88	3.88
C ₃ O ₂	0.18	0.27	0.24	0.14	0.26	0.21	0.26	0.21	—	0.28	0.40	0.40
Trioxane	4.04	6.09	4.48	3.81	2.45	2.12	2.45	2.12	4.27	3.45	1.36	1.36
H ₂ O	4.59	5.27	5.05	4.68	5.34	5.04	5.34	5.04	36.1	81.2	82.1	82.1
CO ₂	2.68	2.03	2.53	4.39	2.33	4.07	2.33	4.07	41.8	37.2	32.5	32.5
Total amount	169	191	185	176	185	184	185	184	191	237	215	215

Total pressure of the reactants, 630 torr ; charged reactants, 240 mmole ; CO content, 1.47 mole % ; irradiation temperature, 23°C

* Irradiation of this experiment was performed by a Van de Graaff electron accelerator.

Table 16 Quantities of the volatile products
obtained by the irradiations at various tem-
peratures

Experiment No.	B-15	B-7	B-19	B-21	B-20
Temperature (°C)	-23	24	67	-21	24
Total pressure (torr)	623	628	630	900	902
Absorbed energy (10^{21} eV)	2.75	2.78	2.78	3.98	3.98
Products (μ mole)					
HCHO	31.3	66.3	60.8	39.6	94.0
CH ₃ OH	13.8	12.2	11.7	15.9	19.4
CH ₃ CHO	25.1	21.8	6.19	28.9	12.6
HCOOH	0.82	0.95	1.87	1.53	1.62
(CHO) ₂	1.05	2.03	2.24	0.91	2.84
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	4.32	3.21	3.14	4.42	5.24
C ₃ O ₂	0.12	0.27	0.31	0.26	0.33
Trioxane	8.18	6.09	0.40	2.05	9.65
Tetraoxane	1.05	—	0.15	2.04	0.39
H ₂ O	34.8	52.7	48.6	21.3	39.2
CO ₂	20.7	20.3	43.0	12.2	31.9
Total amount	151	191	182	153	224

Charged reactants, 240mmole at 630 torr and 343mmole at 900 torr ; CO content of the reactants, 14.7 mole % ; accelerating voltage, 0.4MeV ; beam current, 0.50mA ; dose rate, 9.6×10^{-5} eV·molecule⁻¹·sec⁻¹ ; irradiation time, 200 sec.

Table 17. Quantities of the volatile products obtained by the irradiations of CO and D₂ mixtures at various temperatures

Experiment No.	B-16	B-22	B-23	B-17	B-18
Temperature (°C)	-18	23	44	-18	23
Total pressure (torr)	620	632	630	904	907
Absorbed energy (10 ²¹ eV)	2.74	2.79	2.78	3.99	4.01
Products (μmole)					
DCDO	39.9	61.6	57.5	47.6	108
CD ₃ OH	11.3	8.82	8.29	8.20	11.7
CD ₃ OD	5.38	4.60	3.98	6.69	8.86
CD ₃ CDO + DCOOD	2.83	7.07	3.96	3.30	8.25
DCCOOH	0.60	1.39	1.05	0.55	1.87
(CDO) ₂	0.59	0.46	0.50	0.33	0.76
HCOOCD ₃ + CD ₃ COOH	1.13	1.87	2.37	1.25	3.33
DCCOCD ₃ + CD ₃ COOD	3.54	3.43	2.64	4.95	5.67
C ₃ O ₂	0.43	0.28	0.14	0.33	0.40
Trioxane-d ₆	5.94	2.10	0.48	7.03	3.15
Tetraoxane-d ₈	2.03	0.72	0.20	1.51	0.51
H ₂ O	40.5	21.2	27.4	54.5	54.6
HDO	20.9	10.4	23.5	32.0	50.9
D ₂ O	2.29	17.2	6.49	5.62	15.5
CO ₂	17.3	16.8	22.1	39.1	23.0
Total amount	165	172	190	220	320

Charged reactants, 240mmole at 630 torr and 345mmole at 904 torr ; CO content of the reactants, 14.7mole% ; accelerating voltage, 0.4MeV ; beam current, 0.50mA ; dose rate, 9.6×10^{-5} eV·molecule⁻¹·sec⁻¹ ; irradiation time, 200 sec.

Table 18 Comparison of G values of the volatile products at different reactants pressures

Experiment No.	B-15	B-21	B-7	B-20
Total pressure (torr)	623	900	628	902
Temperature (°C)	-23	-21	24	24
Products				
HCHO	0.68	0.60	1.4	1.4
CH ₃ OH	0.30	0.24	0.26	0.29
CH ₃ CHO	0.55	0.44	0.47	0.19
HCOOH	0.018	0.023	0.021	0.024
(CHO) ₂	0.023	0.014	0.044	0.043
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	0.095	0.067	0.069	0.079
C ₃ O ₂	0.0026	0.0039	0.0058	0.0050
Trioxane	0.18	0.31	0.13	0.15
Tetraoxane	0.023	0.031	—	0.0059
H ₂ O	0.76	0.32	1.1	0.59
CO ₂	0.45	0.18	0.44	0.48

Table 19 Effects of additives on G values of main products.

Additives	NO	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	NH ₃
Mole %	0	0.81	0.73	0.10	0.92
HCHO	1.00	0.52	0.29	0.30	0.01
CH ₃ OH	0.48	0.23	0.20	0.20	0.08
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH	0.10	0.06	0.05	0.05	0.01
Trioxane	0.32	0.44	0.43	0.33	0.00
Tetraoxane	0.10	0.11	0.12	0.05	0.00
H ₂ O	0.32	0.90	0.42	0.60	6.50

Total pressure of reactants, 10^3 Torr ; CO content of reactants ;
 14.5 CO mole % ; accelerating voltage, 0.4MeV, beam current,
 0.5mA ; irradiation time, 200 sec ; temperature, -26°C .

Table 20 Quantities of main products as a function of concentration of ammonia

Products (μ mole)	NH ₃ (mole%)	0	0.016	0.022	0.043	0.072	0.092	0.140	0.166	0.236	0.246	0.920
HCHO		3.00	1.10	7.30	8.32	20.9	4.41	0.446	0.882	1.51	0.556	0.831
CH ₃ OH		3.47	1.01	9.39	1.23	1.30	6.49	2.86	3.58	3.75	2.71	5.65
CH ₃ CHO		2.25	0.518	2.30	4.32	2.14	2.66	4.71	7.17	1.13	10.56	1.59
HCOONH ₂		—	4.30	1.25	9.90	1.32	5.43	1.37	3.00	4.02	5.20	5.42
HCOOH		3.44	0.409	0.531	1.25	0.370	0.314	0.176	0.196	0.598	0.355	1.13
(CHO) ₂		2.77	0.109	0.207	0.357	1.06	0.211	0.195	0.449	0.146	0.553	0.356
HCOOCH ₃ + CH ₃ COOH		6.98	1.78	1.56	2.10	1.18	0.779	0.542	1.23	0.231	1.14	1.04
Trioxane		2.34	2.13	2.02	2.09	1.92	1.29	0.00575	0.754	0.0158	0.0210	0.0441
Tetraoxane		7.26	4.35	3.28	3.38	2.53	1.52		0.0306		0.086	0.118
H ₂ O		2.37	8.03	1.19	1.92	2.10	2.11	3.70	4.02	2.805	4.20	4.70
CO ₂		2.35	2.69	0.974	3.87	6.37	0.378	0.976	2.46	2.53	3.98	3.15

Total pressure of reactants, 10³Torr ; charged reactants, 382m mole ; CO content of reactants, 1.45 CO mole % ; accelerating voltage 0.4MeV ; beam current 0.5mA ; irradiation time, 200 sec ; temperature, -28°C.

Table 21 Deuterium contents of water molecule produced in the radiolysis of CO-X_2 by NX_3 addition (X denotes H or D atom)

Sample No.	B-25	B-40	B-33	B-41	B-42	B-43
Reactants (torr)						
H_2	840	...	848	846
D_2	...	839	...	848	772	...
Ammonia (NX_3)	2.46	3.87	2.44	2.43
D contents in ammonia (%)						
Reactants NX_3	0	93.7	0	96.2
Reduced NX_3	0	77.8	26.1	68.2
$G(-\text{NX}_3)$	8.20	9.88	5.40	6.18
$G(\text{H}_2\text{O})$	0.334	1.11	5.86	6.13	5.10	4.73
Produced X_2O (%)						
D_2O	0	5.43	0	50.1	11.0	43.0
HDO	0	27.8	0	38.4	37.6	43.5
H_2O	100	67.7	100	11.4	51.4	13.4
D contents (%)	0	18.4	0	69.4	29.7	64.8

Total pressure of reactants, 10^3 Torr ; charged reactants, 382 m mole CO contents, 14.5 CO mole % ; accelerating voltage 0.4 MeV ; beam current, 0.5 mA ; irradiation time, 200 sec ; temperature, -28°C .

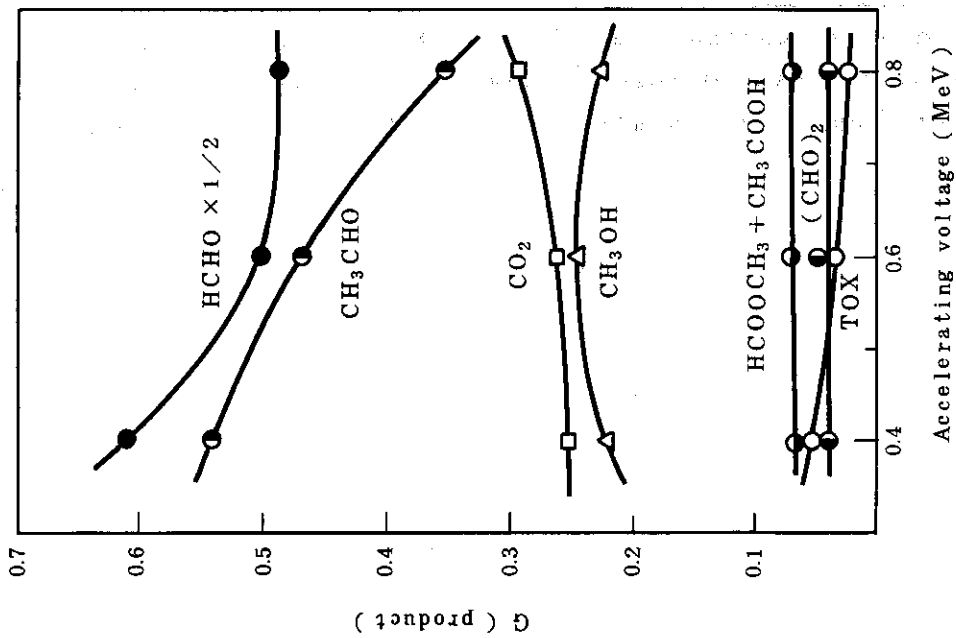


Fig. 15 Effect of the electron energy on the G values of the main products obtained by the irradiation of CO-H₂ gaseous mixtures.

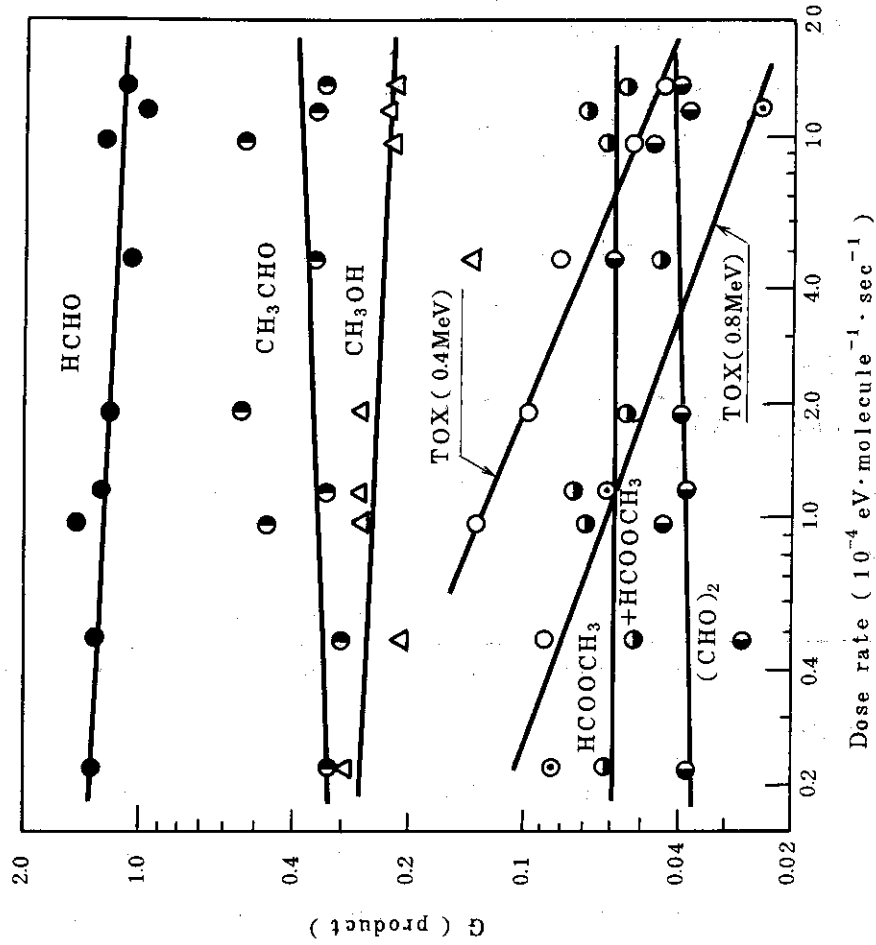


Fig. 16 Dose rate dependence of the G values of the main products.

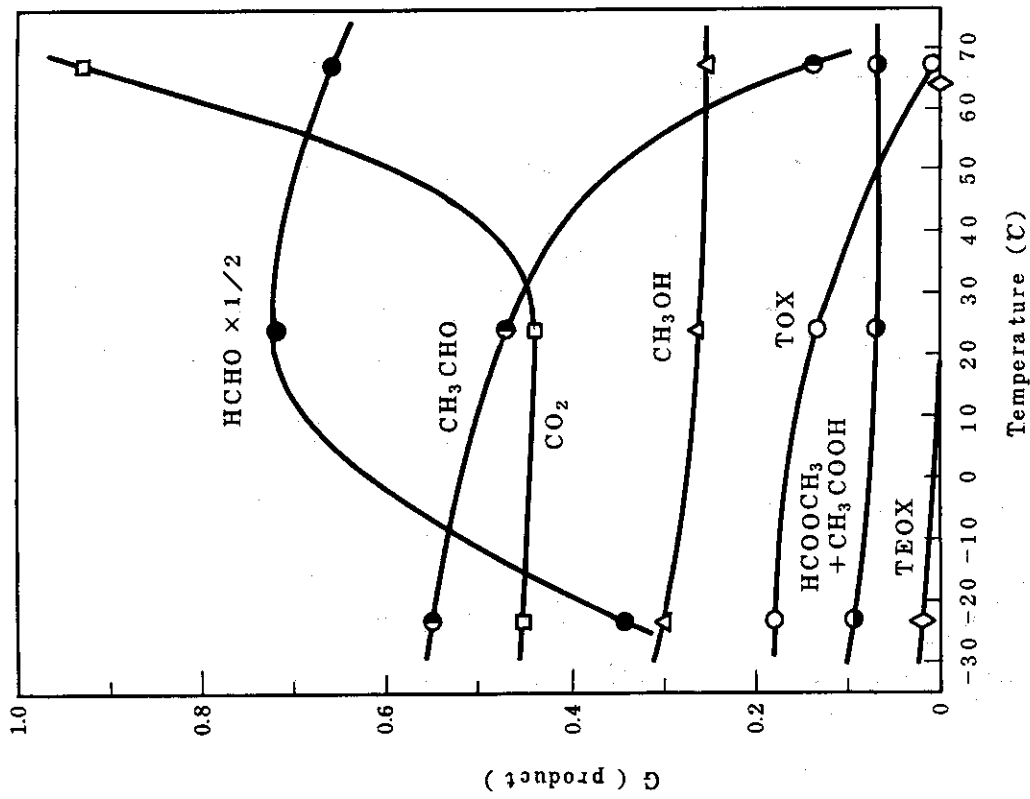


Fig. 17 Temperature dependence of the G values of the main products obtained by the irradiation of CO-H₂ gaseous mixtures.

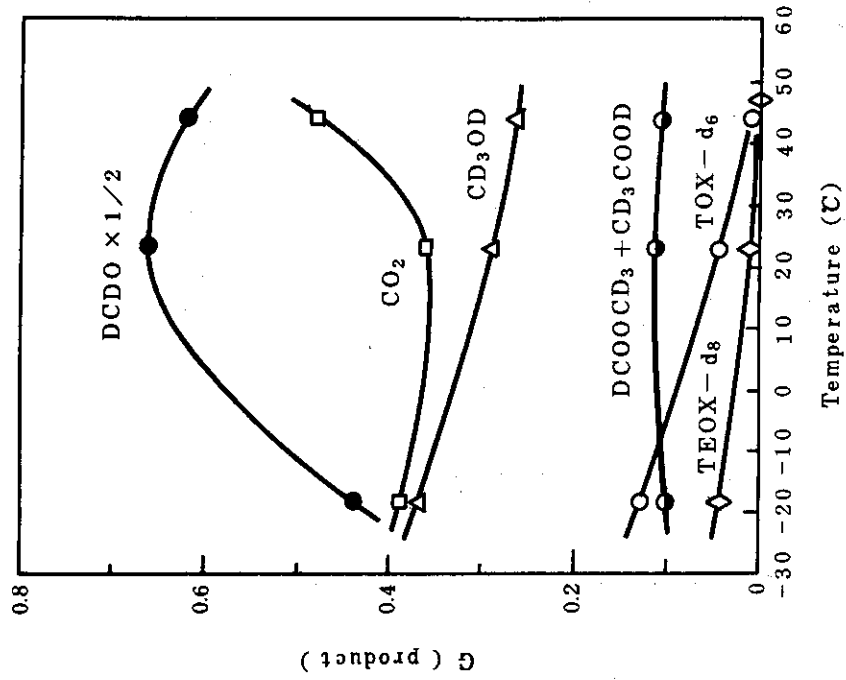


Fig. 18 Temperature dependence of the G values of the main products obtained by the irradiation of CO-H₂ gaseous mixtures.

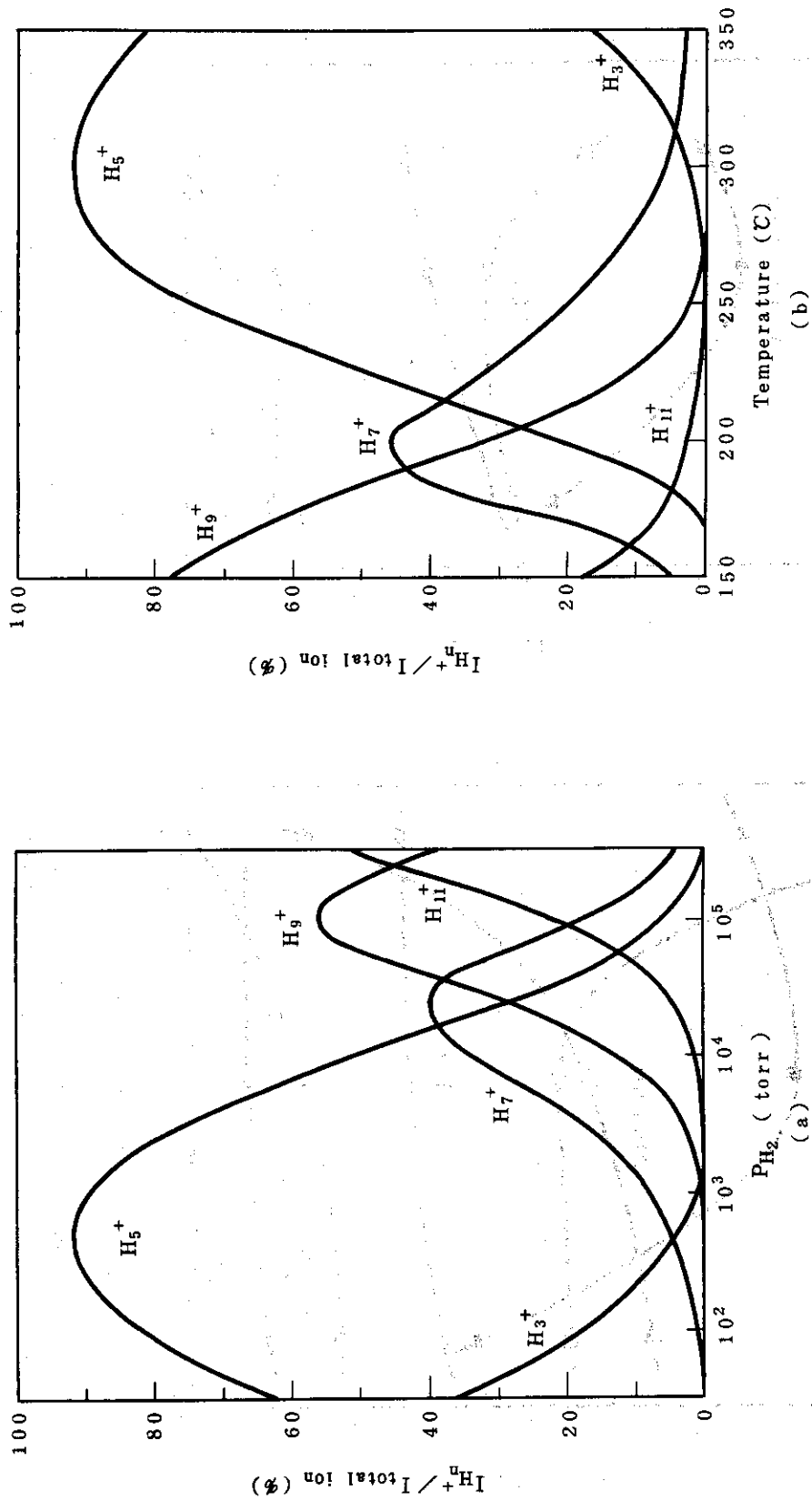


Fig. 19 The equilibrium abundances of the various H_n^+ ion clusters as a function of H_2 pressure at 300°K (a), and as a function of temperature at 1000 torr (b).

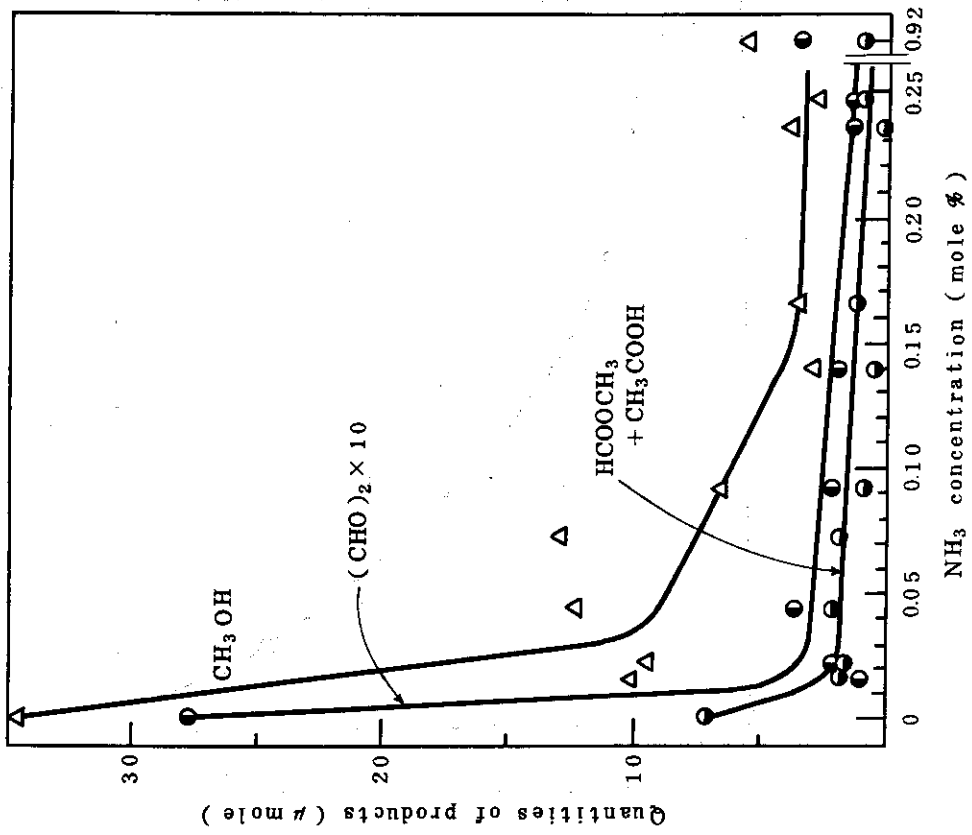


Fig. 21 Quantities of oxygen-containing compounds as a function of ammonia concentration.

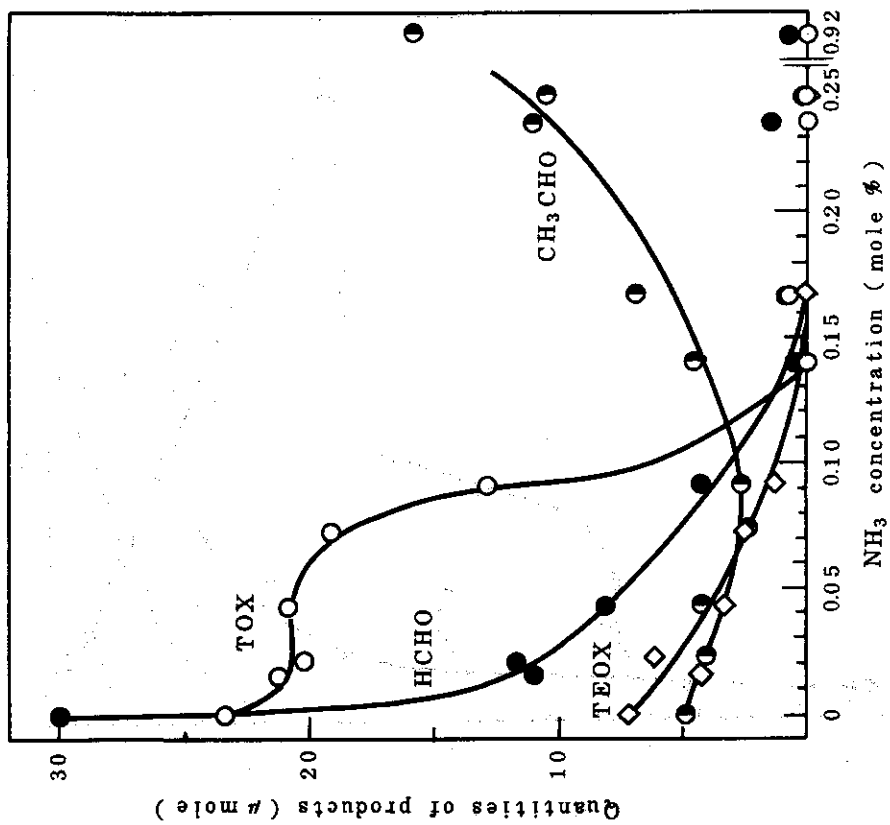


Fig. 20 Quantities of aldehydes as a function of ammonia concentration.

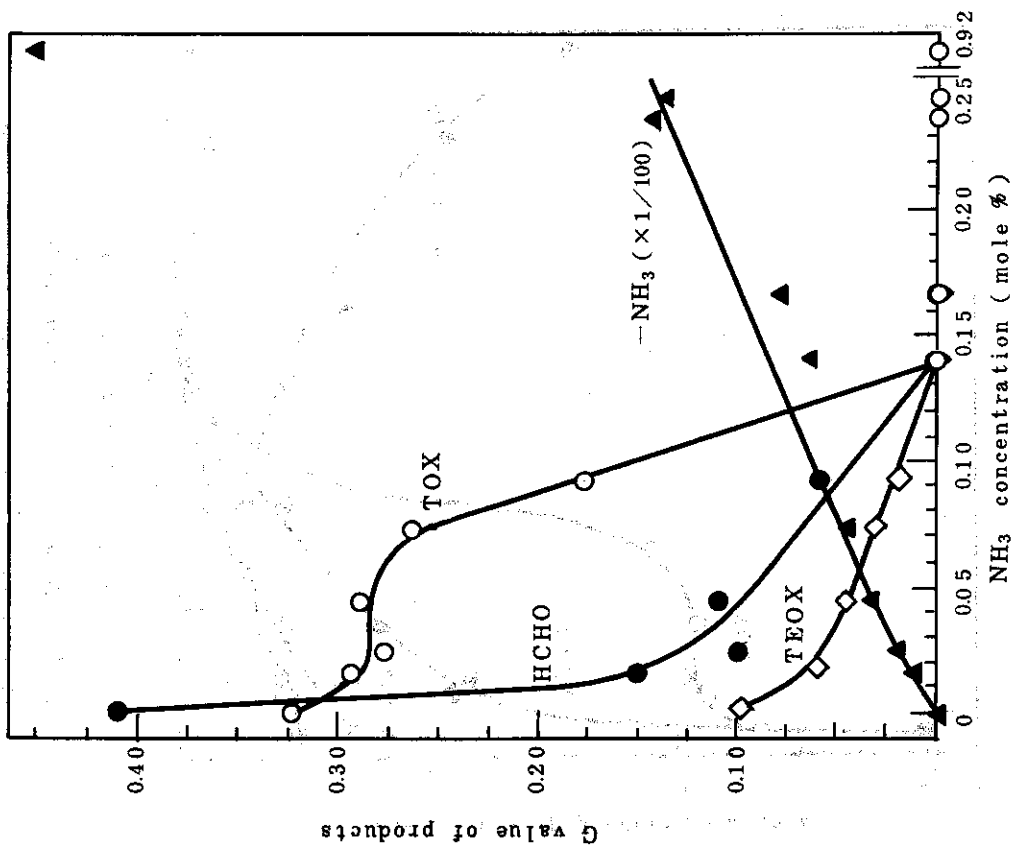


Fig. 22 G values of main products and ammonia consumed as a function of ammonia concentration.

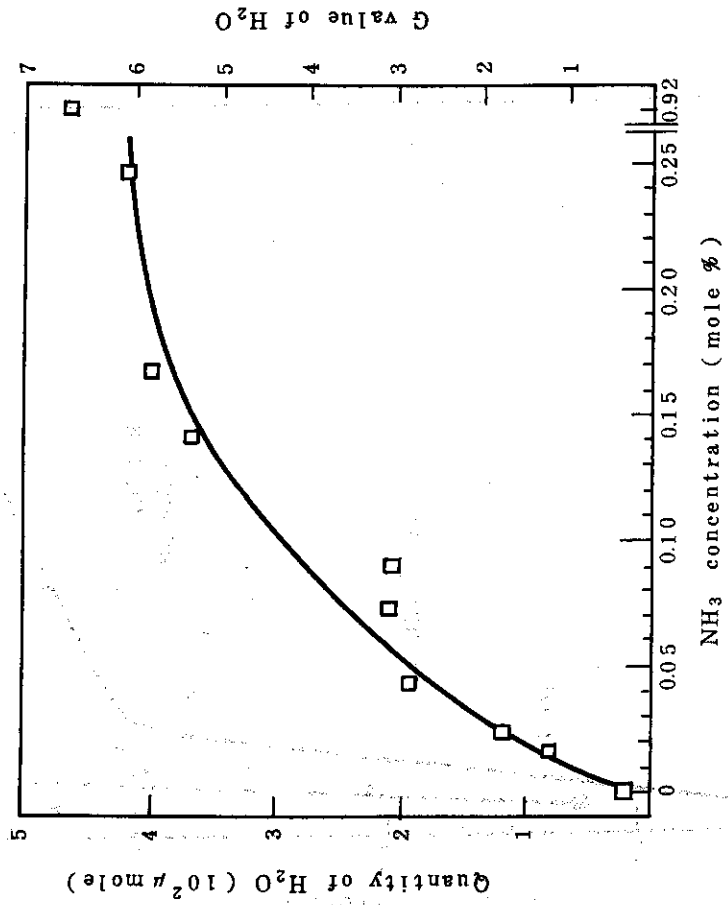
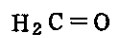
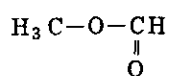


Fig. 24 Quantity and G value of water as a function of ammonia concentration.

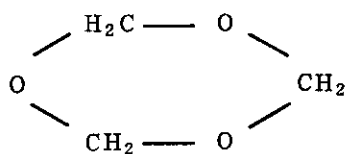
Formaldehyde



Methyl formate



Trioxane



Tetraoxane

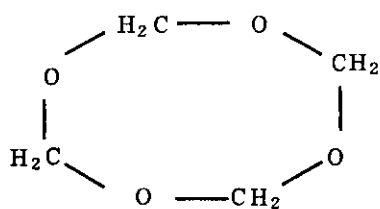


Fig. 23 Molecular structures of formaldehyde, methyl formate, trioxane and tetraoxane.