

JAERI-M

8207

クリプトンガス吸着法による
微小表面積の測定

1979年4月

柴 是行・高橋良寿・伊藤昭憲

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.

クリプトンガス吸着法による微小表面積の測定

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

柴 是行・高橋良寿・伊藤昭憲

(1979年3月22日受理)

クリプトンガスを使用するBET表面積測定装置を試作した。ダイヤフラム利用の静電容量型圧力検出器を採用することにより微小表面積を精度良く測定することができた。表面積が比較的大きい場合(150 cm²以上)の測定誤差は5%以内である。測定限界は表面積20 cm², そのときの誤差は約30%と評価できる。本レポートは、比表面積測定の原理、装置の構成、測定法と解析法、測定精度と限界などの章よりなり、1年余の使用実績をもつ本装置を概説したものである。

Measurement of Small Surface Areas Using Kr Adsorption Technique

Koreyuki SHIBA, Yoshihisa TAKAHASHI and Akinori ITO

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received March 22, 1979)

An apparatus is described for measuring surface areas using BET Kr adsorption technique. The use of a capacitance pressure sensor (diaphragm type) has made it possible to measure a small surface area in high accuracy. The errors in measuring larger areas than 150 cm^2 are estimated to be within 5%. The apparatus can measure as small areas as 20 cm^2 with the error of about 30%. The report consists of chapters such as principles of surface area measurement, outline of apparatus, measurement and calculation, accuracy and detection limit, and discloses experience gained through about 2 years' operation of the apparatus.

Key words: Krypton gas, Adsorption, Surface Area Measurement,
BET Method, Capacitance Pressure Sensor, Accuracy,
Detection Limit,

目 次

1. はじめに	1
2. 比表面積測定の原理	1
2.1 BET理論	1
2.2 容量法による吸着量の測定	3
3. 装置の構成	4
4. 機能試験	4
4.1 真空テスト	4
4.2 ガス分析部の基本容積の測定	5
4.3 試料部測定容器(石英管)の表面積測定	7
5. 試料比表面積の測定	7
5.1 基本手順	7
5.2 測定例とデータ整理	8
6. 比表面積測定の精度と限界	9
6.1 圧力の誤差	9
6.2 温度の誤差	10
6.3 容積測定 of 誤差	11
6.4 残留ガス圧力を補正しないときの誤差	12
6.5 凝縮性ガスの混入による誤差	12
6.6 試料の脱ガス	13
6.7 測定限界	13
7. 結 論	14
参考文献	15
付録1 金属配管系部品一覧	21
付録2 バラトロン圧力計使用メモ	22
付録3 モデル10用計算プログラムリスト	24

Contents

1. Introduction	1
2. Principles of surface area measurement	1
2.1 BET theory	1
2.2 Measurement of adsorbed gas volume	3
3. Outline of apparatus	4
4. Operation test	4
4.1 Leak test	4
4.2 Measurement of the standard volume	5
4.3 Measurement of the surface area of inner wall of sample bulbs(quartz)	7
5. Measurement of specific surface area	7
5.1 Procedures	7
5.2 Data analysis	8
6. Accuracy and detection limit	9
6.1 Errors of pressure	9
6.2 Errors of temperature	10
6.3 Errors in measuring volumes	11
6.4 Errors introduced without correction for residual gas pressures	12
6.5 Errors caused by condensable impurity gases	12
6.6 Outgassing of samples	13
6.7 Detection limit	13
7. Conclusions	14
References	15
Appendix1 List of metallic parts for the apparatus	21
Appendix2 Operation manual of Baratron manometer	22
Appendix3 Listing of calculation program for YHP model 10	24

1. はじめに

物質の比表面積はその重要な特性の一つである。核燃料の分野においても、粉体の活性やガス吸着能、ペレットのポア構造やFPガス放出との関連で比表面積の測定は欠くことのできないものである。

比表面積測定には、従来、窒素ガス吸着に基づくBET解析法が採用されているが、これは比表面積の大きな粉体試料に有効な手法であり、その測定限界は通常全表面積約 1m^2 である。しかし、ペレットのような焼結体になるとその比表面積は小さく、窒素ガス吸着法の適用は困難となる。その解決法として、窒素ガスの代わりに飽和蒸気圧の低いガスを利用する方法が考案され、不活性ガスのクリプトンが有力な吸着ガスとされている。この場合 $10^{-3}\sim 10\text{Torr}$ の圧力を正確に測定する必要があるが、その測定手段に適当なものがなかった。しかし、最近ダイヤフラムを利用する静電容量型の圧力検出器の発達がめざましく、極めて精度の良い圧力測定が可能となってきた。そこで、この先端技術を取り入れたクリプトンガス吸着BET装置を試作した。同時に金属配管を大幅に採用し、操作性の向上をはかった。その結果、全表面積 20cm^2 のものを $\pm 30\%$ 程度で測定しうる試作機を完成させた。さらに約1年間の使用実績に基づき、従来余り議論されていなかった表面積測定精度、その測定限界などを明らかにしたので、装置の構成や機能試験の結果と合わせてこれらの知見を本報告書に記述している。

なお、BET解析法の計算はやや複雑であり、手計算では間違いを生じ易いので、手持のYHP社製のモデル10計算機とプロッタを利用した計算プログラムを作成し、データ整理の自動化と迅速化をもはかった。これらの結果も合わせて報告し、クリプトン吸着微量表面積測定法の総合基礎技術を提供する。

2. 比表面積測定の原理

比表面積測定の原理は、曲線で囲まれた面積を方眼紙のます目の数から測定する方法と同様である。つまり、ある物質の表面にガス分子を単分子層だけ吸着させたときの吸着ガス総量を何らかの方法で評価し、単分子が占有する面積(既知)を基に、全表面積を求めるわけである。この単分子層吸着量を求める一手法がBET法である。以下に、BET法の実用式とこれを用いて表面積を求めるためのガス吸着量測定法を概説する。

2.1 BET理論¹⁾

次に示すBET式は、Brunauer, Emmett およびTellerが多分子層吸着理論に基づき導出した有名な式である。物質表面にガスの単分子層、その上に第2層、……と高次の吸着層が

1. はじめに

物質の比表面積はその重要な特性の一つである。核燃料の分野においても、粉体の活性やガス吸着能、ペレットのポア構造やFPガス放出との関連で比表面積の測定は欠くことのできないものである。

比表面積測定には、従来、窒素ガス吸着に基づくBET解析法が採用されているが、これは比表面積の大きな粉体試料に有効な手法であり、その測定限界は通常全表面積約 1m^2 である。しかし、ペレットのような焼結体になるとその比表面積は小さく、窒素ガス吸着法の適用は困難となる。その解決法として、窒素ガスの代わりに飽和蒸気圧の低いガスを利用する方法が考案され、不活性ガスのクリプトンが有力な吸着ガスとされている。この場合 $10^{-3}\sim 10\text{Torr}$ の圧力を正確に測定する必要があるが、その測定手段に適当なものがなかった。しかし、最近ダイヤフラムを利用する静電容量型の圧力検出器の発達がめざましく、極めて精度の良い圧力測定が可能となってきている。そこで、この先端技術を取り入れたクリプトンガス吸着BET装置を試作した。同時に金属配管を大幅に採用し、操作性の向上をはかった。その結果、全表面積 20cm^2 のものを $\pm 30\%$ 程度で測定しうる試作機を完成させた。さらに約1年間の使用実績に基づき、従来余り議論されていなかった表面積測定精度、その測定限界などを明らかにしたので、装置の構成や機能試験の結果と合わせてこれらの知見を本報告書は記述している。

なお、BET解析法の計算はやや複雑であり、手計算では間違いを生じ易いので、手持のYHP社製のモデル10計算機とプロッタを利用した計算プログラムを作成し、データ整理の自動化と迅速化をもはかった。これらの結果も合わせて報告し、クリプトン吸着微小表面積測定法の総合基礎技術を提供する。

2. 比表面積測定の原理

比表面積測定の原理は、曲線で囲まれた面積を方眼紙のます目の数から測定する方法と同様である。つまり、ある物質の表面にガス分子を単分子層だけ吸着させたときの吸着ガス総量を何らかの方法で評価し、単分子が占有する面積(既知)を基に、全表面積を求めるわけである。この単分子層吸着量を求める一手法がBET法である。以下に、BET法の実用式とこれを用いて表面積を求めるためのガス吸着量測定法を概説する。

2.1 BET理論¹⁾

次に示すBET式は、Brunauer, Emmett およびTellerが多分子層吸着理論に基づき導出した有名な式である。物質表面にガスの単分子層、その上に第2層、……と高次の吸着層が

1. はじめに

物質の比表面積はその重要な特性の一つである。核燃料の分野においても、粉体の活性やガス吸着能、ペレットのポア構造やFPガス放出との関連で比表面積の測定は欠くことのできないものである。

比表面積測定には、従来、窒素ガス吸着に基づくBET解析法が採用されているが、これは比表面積の大きな粉体試料に有効な手法であり、その測定限界は通常全表面積約 1m^2 である。しかし、ペレットのような焼結体になるとその比表面積は小さく、窒素ガス吸着法の適用は困難となる。その解決法として、窒素ガスの代わりに飽和蒸気圧の低いガスを利用する方法が考案され、不活性ガスのクリプトンが有力な吸着ガスとされている。この場合 $10^{-3}\sim 10\text{Torr}$ の圧力を正確に測定する必要があるが、その測定手段に適当なものがなかった。しかし、最近ダイヤフラムを利用する静電容量型の圧力検出器の発達がめざましく、極めて精度の良い圧力測定が可能となってきた。そこで、この先端技術を取り入れたクリプトンガス吸着BET装置を試作した。同時に金属配管を大幅に採用し、操作性の向上をはかった。その結果、全表面積 20cm^2 のものを $\pm 30\%$ 程度で測定しうる試作機を完成させた。さらに約1年間の使用実績に基づき、従来余り議論されていなかった表面積測定精度、その測定限界などを明らかにしたので、装置の構成や機能試験の結果と合わせてこれらの知見を本報告書は記述している。

なお、BET解析法の計算はやや複雑であり、手計算では間違いを生じ易いので、手持のYHP社製のモデル10計算機とプロッタを利用した計算プログラムを作成し、データ整理の自動化と迅速化をもはかった。これらの結果も合わせて報告し、クリプトン吸着微量表面積測定法の総合基礎技術を提供する。

2. 比表面積測定の原理

比表面積測定の原理は、曲線で囲まれた面積を方眼紙のます目の数から測定する方法と同様である。つまり、ある物質の表面にガス分子を単分子層だけ吸着させたときの吸着ガス総量を何らかの方法で評価し、単分子が占有する面積(既知)を基に、全表面積を求めるわけである。この単分子層吸着量を求める一手法がBET法である。以下に、BET法の実用式とこれを用いて表面積を求めるためのガス吸着量測定法を概説する。

2.1 BET理論¹⁾

次に示すBET式は、Brunauer, Emmett およびTellerが多分子層吸着理論に基づき導出した有名な式である。物質表面にガスの単分子層、その上に第2層、……と高次の吸着層が

形成され、ある一定のガス圧の下で平衡に達したとき、各層におけるガスの凝縮速度と脱離速度は等しくなる。この場合、第2層以上における、凝縮および脱離の挙動は液化したガスの凝縮と蒸発の挙動と同じであるという仮定が、BET式導出の重要な出発点となっている。例えば、各層の吸着熱はすべて同じであり、ガスの液化熱に等しいとの仮定がなされている。最終結論の表式は次の通りである。

$$V_n = \frac{V_m C P_n}{(P_s - P_n) \{ 1 + (C + 1) P_n / P_s \}} \dots\dots\dots (1)$$

- ここに V_n : ガス圧力 P_n におけるガス吸着量
- V_m : 単分子層で試料全表面を覆ったときのガス吸着量
- P_n : 平衡ガス圧力
- P_s : 実験温度における吸着ガスの飽和蒸気圧
- C : 定数 (第1層の吸着熱と液化熱との差に関連する)

(1)式を変形すると

$$\frac{P_n}{V_n (P_s - P_n)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P_n}{P_s} \dots\dots\dots (2)$$

となる。 P_n/P_s に対して $P_n/V_n(P_s - P_n)$ をプロットすると直線になり、勾配 α は $(C - 1)/V_m C$ で、切片 β は $1/V_m C$ となる。したがって、比表面積の測定に必要な V_m は次の(3)式より求められる。

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \dots\dots\dots (3)$$

V_m を標準状態における体積で表せば、求める表面積 S は、

$$S = N \cdot \left(\frac{V_m}{224 \times 10^3} \right) \sigma = S_c V_m \dots\dots\dots (4)$$

となる。ここで σ は吸着分子1個の実効断面積であり、 N はアボガドロ数である。表1には、比

Table 1 Basic Data of Gases for BET Analysis

項目 ガス	77.4 Kの蒸気圧 (Torr)	分子の実効吸着断面積 (10^{-16} cm^2)	換算係数 (m^2/cm^3)
N_2	760	16.2	4354
Kr	28	20.4	5483

表面積測定に必要なガスの基本数値を示す。Kr に対する飽和蒸気圧および実効断面積の値は²⁾Rosenberg の文献から得た。ただし原文の実効断面積の値 ($19.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) は N_2 ガスの実効断面積として $15.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ を基準にしているので、現在広く採用されている N_2 ガスの値に基づき補正し、表に示した。

平衡圧力と吸着量を求めれば(2)式によりBETプロットができる。

3. 装置の構成

表面積測定装置の試作にあたっては、通常とられる容量法によりガス吸着量を測定することとした。そのさい、すでに述べたように、圧力測定精度の高い静電容量型の圧力検出器を採用し、表面積の測定精度および測定限界の向上をはかった。また、金属配管を大幅にとりいれ、装置の維持管理や操作性に関しても配慮した。

試作した装置の系統図を第2図に示す。その基本は第1図のものと同様であるが、さらに、ガス導入系、ガス保存容器、真空排気系が加わり、やや複雑となっている。

第1図の容器Bに相当する部分は、第2図では V_1 、 V_3 、 V_4 のバルブとビューレットとで囲まれたガス分取部である。容器Aに相当する試料部は、 V_1 、 V_2 のバルブで囲まれた部分である。ガス分取部に接してHeとKrの保存容器を設けた。そこには当然KrおよびHeのガス供給系を接続させる必要がある。これら各部分を排気するために水銀拡散ポンプと回転ポンプが、また系内の圧力を測定するために回転マクレオドゲージ、水銀圧力計、水銀バブラー、パラトロン圧力計がそれぞれ設けられた。

配管類はほとんどステンレス鋼製であり、試料部とガス分取部には1/8インチ管を、その他のステンレス鋼配管には1/4インチ管を用いた。真空排気系のみがガラス配管であり、各部との接続はガラス-S Sユニオンにより行った。第2図では、ガラスコックとバルブ(ステンレス鋼)を区別しているため、配管の識別は容易である。

系内の大部分のバルブはオンオフバルブであるが、 V_2 、 V_3 、 V_4 のバルブはニードルバルブである。 V_2 は、試料部の排気を穏やかに行い、試料の飛散やロスを防ぐためのものである。 V_3 および V_4 は、ガス分取部の微小圧力調整に必要である。

ガス分取部の容積調節用に、 25 cm^3 と 50 cm^3 の化学分析の滴定用ビューレットを改造したものを使用した。その圧力測定にはダイヤフラムを使用する静電容量型の圧力検出器を採用した。その性能は付録で触れるが、1 Torr内外の圧力では0.08%の精度で測定することができる。なお試料部には、冷却用液体窒素ジュアービンと脱ガス用電気炉が必要である。

4. 機能試験

4.1 真空テスト

全系の組立終了後、真空排気系を作動させ、真空テストを行った。拡散ポンプに近い位置にあるマクレオドゲージとガス分取部の圧力計との読みには配管抵抗により著しい差異が生ずる。

平衡圧力と吸着量を求めれば(2)式によりBETプロットができる。

3. 装置の構成

表面積測定装置の試作にあたっては、通常とられる容量法によりガス吸着量を測定することとした。そのさい、すでに述べたように、圧力測定精度の高い静電容量型の圧力検出器を採用し、表面積の測定精度および測定限界の向上をはかった。また、金属配管を大幅にとりいれ、装置の維持管理や操作性に関しても配慮した。

試作した装置の系統図を第2図に示す。その基本は第1図のものと同様であるが、さらに、ガス導入系、ガス保存容器、真空排気系が加わり、やや複雑となっている。

第1図の容器Bに相当する部分は、第2図では V_1 、 V_3 、 V_4 のバルブとビューレットとで囲まれたガス分取部である。容器Aに相当する試料部は、 V_1 、 V_2 のバルブで囲まれた部分である。ガス分取部に接してHeとKrの保存容器を設けた。そこには当然KrおよびHeのガス供給系を接続させる必要がある。これら各部分を排気するために水銀拡散ポンプと回転ポンプが、また系内の圧力を測定するために回転マクレオドゲージ、水銀圧力計、水銀バブラー、バラトロン圧力計がそれぞれ設けられた。

配管類はほとんどステンレス鋼製であり、試料部とガス分取部には1/8インチ管を、その他のステンレス鋼配管には1/4インチ管を用いた。真空排気系のみがガラス配管であり、各部との接続はガラス-S Sユニオンにより行った。第2図では、ガラスコックとバルブ(ステンレス鋼)を区別しているので、配管の識別は容易である。

系内の大部分のバルブはオンオフバルブであるが、 V_2 、 V_3 、 V_4 のバルブはニードルバルブである。 V_2 は、試料部の排気を穏やかに行い、試料の飛散やロスを防ぐためのものである。 V_3 および V_4 は、ガス分取部の微小圧力調整に必要である。

ガス分取部の容積調節用に、 25 cm^3 と 50 cm^3 の化学分析の滴定用ビューレットを改造したものを使用した。その圧力測定にはダイヤフラムを使用する静電容量型の圧力検出器を採用した。その性能は付録で触れるが、1 Torr内外の圧力では0.08%の精度で測定することができる。なお試料部には、冷却用液体窒素ジュアーびんと脱ガス用電気炉が必要である。

4. 機能試験

4.1 真空テスト

全系の組立終了後、真空排気系を作動させ、真空テストを行った。拡散ポンプに近い位置にあるマクレオドゲージとガス分取部の圧力計との読みには配管抵抗により著しい差異が生ずる。

平衡圧力と吸着量を求めれば(2)式によりBETプロットができる。

3. 装置の構成

表面積測定装置の試作にあたっては、通常とられる容量法によりガス吸着量を測定することとした。そのさい、すでに述べたように、圧力測定精度の高い静電容量型の圧力検出器を採用し、表面積の測定精度および測定限界の向上をはかった。また、金属配管を大幅にとりいれ、装置の維持管理や操作性に関しても配慮した。

試作した装置の系統図を第2図に示す。その基本は第1図のものと同様であるが、さらに、ガス導入系、ガス保存容器、真空排気系が加わり、やや複雑となっている。

第1図の容器Bに相当する部分は、第2図では V_1 、 V_3 、 V_4 のバルブとビューレットとで囲まれたガス分取部である。容器Aに相当する試料部は、 V_1 、 V_2 のバルブで囲まれた部分である。ガス分取部に接してHeとKrの保存容器を設けた。そこには当然KrおよびHeのガス供給系を接続させる必要がある。これら各部分を排気するために水銀拡散ポンプと回転ポンプが、また系内の圧力を測定するために回転マクレオドゲージ、水銀圧力計、水銀バブラー、バラトロン圧力計がそれぞれ設けられた。

配管類はほとんどステンレス鋼製であり、試料部とガス分取部には1/8インチ管を、その他のステンレス鋼配管には1/4インチ管を用いた。真空排気系のみがガラス配管であり、各部との接続はガラス-S Sユニオンにより行った。第2図では、ガラスコックとバルブ(ステンレス鋼)を区別しているので、配管の識別は容易である。

系内の大部分のバルブはオンオフバルブであるが、 V_2 、 V_3 、 V_4 のバルブはニードルバルブである。 V_2 は、試料部の排気を穏やかに行い、試料の飛散やロスを防ぐためのものである。 V_3 および V_4 は、ガス分取部の微小圧力調整に必要である。

ガス分取部の容積調節用に、 25 cm^3 と 50 cm^3 の化学分析の滴定用ビューレットを改造したものを使用した。その圧力測定にはダイヤフラムを使用する静電容量型の圧力検出器を採用した。その性能は付録で触れるが、1 Torr内外の圧力では0.08%の精度で測定することができる。なお試料部には、冷却用液体窒素ジュアーびんと脱ガス用電気炉が必要である。

4. 機能試験

4.1 真空テスト

全系の組立終了後、真空排気系を作動させ、真空テストを行った。拡散ポンプに近い位置にあるマクレオドゲージとガス分取部の圧力計との読みには配管抵抗により著しい差異が生ずる。

例えば、前位置における 10^{-5} Torr に対して後位置においては 1.2×10^{-2} Torr の値が観察された。実験上重要な圧力計はガス分取部のものであり、これを用いて系の脱ガス、洩れの程度を調べた。

Table 2 Pressure Change of the Apparatus with Outgasing Time after Assembling(Torr)

経過日数	脱ガス停止直後	15時間後
1	9×10^{-3}	2.2
2	8×10^{-3}	0.3
3	8×10^{-3}	0.1
4	7.5×10^{-3}	0.07

※ ※
表2には、ガス分取部と試料部とを合体した系の圧力の経時変化を示す。全系を加熱しつつ5～6時間排気した後 $V_2 \sim V_5$ のバルブを閉じ圧力を測定し、さらに15時間放置し圧力上昇を調べた。このサイクルを4回繰り返した結果が表2のデータである。3～4回の脱ガスにより、若干の圧力低下の傾向があるもののほぼ圧力は一定値を示している。このように脱ガスが終了した時点では、放置時の圧力上昇速度は、排気中止直後でもあるいは10数日間経過してもほぼ同じであった。

なお系を長時間空気にさらすことなく常に真空または不活性雰囲気中に保持した場合の装置各部の圧力上昇は表3の通りである。これらの値は1977年9～11月および1978年1～

Table 3 Pressure Increase of Each Part

装置区分	圧力上昇(Torr/20hr)
ガス分取部	～0.09
試料部	～0.05
Hg マノメータ部	～0.4
ガス供給部 (V_9, V_{12}, V_{17})	～4.0
試料排気部 (V_2, V_8, V_9)	～4.0

2月の2回にわたり測定したものであり長期間にわたり一定値を示した。これらのデータから、ガス分取部と試料部との合体系の圧力上昇速度が $0.07 \text{ Torr}/20 \text{ hr} (=0.0006 \text{ Torr}/10 \text{ min})$ を大きく上廻るときは脱ガス不充分あるいは洩れを疑ってみる必要があることがわかる。

4.2 ガス分取部の基本容積の測定

ビューレットの水銀レベルが0のときのガス分取部の容積は重要な基本データである。ビューレットの容積を標準にして容量法によりこれを測定した結果を表4に示す。基本容積部に一定圧のガスをガス保存容器より分取した後、ビューレットの水銀レベルを 10 cm^3 目盛あるいは

※ ガス分取部のビューレットの目盛は0に設定したのでその容積は約 8 cm^3 、試料部の容積は約 4 cm^3 である。

Table 4. Measurements of the Standard Volume

測定日時	1978	L24 13:40~	L24 14:20~	L25 8:50~	L25 13:50~	L26 8:40~	L26 9:00~	L30 15:50~	L30 16:10~
室温 (°C)	20.5	24 ~24.5	24	12~14	24.5 ~25	12 ~13	13.5 ~14	27 ~27.4	27.4 ~27.6
使用ガス	He	He	Kr	He	He	Kr	Kr	He	He
圧力 (Torr)	(0) *	6.241	4.221	6.605	6.638 _s	0.9896	7.345	8.036	4.072
	(10) *	2.798	1.886	2.976	3.007	0.4475	3.305	3.634	1.846 _s
	(20) *	1.807 _s	1.219	1.928	1.944 _s	0.2918	2.136	2.355	1.197 _s
基本容積 (cm ³)	(0-10) **	8.127	8.077	8.201	8.280	8.255	8.181	8.255	8.297
	(0-20) **	8.154	8.121	8.245	8.285	8.363	8.201	8.291	8.332
	(10-20) **	8.354	8.248	8.397	8.301	8.741	8.272	8.412	8.450

* 水銀レベル設定値 (ビューレット目盛)

** 基準にした水銀ビューレット目盛

20 cm³目盛まで下げてその圧力低下を測定することにより基本容積を求めた。

約1週間の間にかなり大幅な室温の変動がみられたが、予想通り測定値に対する温度の影響は検出されなかった。測定値のバラツキはビューレット容積の誤差、主として水銀レベル設定の誤差の範囲程度と判断できる。また極めてわずかであるが(1%以下)ビューレットの目盛の誤差が、0~10と0~20 cm³とにおける測定値の差から推定される。なおこの実験により圧力計の安定性も同時に実証することができた。基本容積としてこれら測定値の単純平均である8.24 cm³を採用することにした。

4.3 試料部測定容器(石英管)の表面積測定

Kr吸着法の目的である微小表面積の測定では、N₂ガス吸着法では問題視されない試料測定容器内壁によるガス吸着が無視できなくなる。測定容器として、通常、熱衝撃に強い石英管が使用されるので、その比表面積を事前に測定しておく必要がある。

石英管の比表面積は小さいことが予想されるので、試料容器そのままでは内壁表面積を測定することができない。そこで、内径は異なるが同質の石英管を各種同心円状に測定容器内に配列してその表面積を測定した。そのさい、石英管切断面を十分にアニールしておくことは当然である。

その結果は、

幾何学的表面積 54.14 cm²

に対して

実測表面積 75.7 cm²

となり、石英管の実効表面積は幾何学的表面積の1.40倍であることがわかった。試料の比表面積の測定においては、この値を参考にして石英管壁面積の補正をほどこしている。

5. 試料比表面積の測定

以下に、実験の基本手順とデータ整理法の概略を述べる。

5.1 基本手順

(1) 試料の秤量

測定する試料を正確に秤量し、測定容器に移す。測定容器の外側には、液体窒素レベルの位置に"しるし"をつけるか金属板を巻きつけておく。

(2) BET装置の作動

冷却水を流し、各種電源を投入することにより真空排気系および圧力計を作動させる。

20 cm³目盛まで下げてその圧力低下を測定することにより基本容積を求めた。

約1週間の間にかなり大幅な室温の変動がみられたが、予想通り測定値に対する温度の影響は検出されなかった。測定値のバラツキはビューレット容積の誤差、主として水銀レベル設定の誤差の範囲程度と判断できる。また極めてわずかであるが(1%以下)ビューレットの目盛の誤差が、0~10と0~20 cm³とにおける測定値の差から推定される。なおこの実験により圧力計の安定性も同時に実証することができた。基本容積としてこれら測定値の単純平均である8.24 cm³を採用することにした。

4.3 試料部測定容器(石英管)の表面積測定

Kr吸着法の目的である微小表面積の測定では、N₂ガス吸着法では問題視されない試料測定容器内壁によるガス吸着が無視できなくなる。測定容器として、通常、熱衝撃に強い石英管が使用されるので、その比表面積を事前に測定しておく必要がある。

石英管の比表面積は小さいことが予想されるので、試料容器そのままでは内壁表面積を測定することができない。そこで、内径は異なるが同質の石英管を各種同心円状に測定容器内に配列してその表面積を測定した。そのさい、石英管切断面を十分にアニールしておくことは当然である。

その結果は、

幾何学的表面積 54.14 cm²

に対して

実測表面積 75.7 cm²

となり、石英管の実効表面積は幾何学的表面積の1.40倍であることがわかった。試料の比表面積の測定においては、この値を参考にして石英管壁面積の補正をほどこしている。

5. 試料比表面積の測定

以下に、実験の基本手順とデータ整理法の概略を述べる。

5.1 基本手順

(1) 試料の秤量

測定する試料を正確に秤量し、測定容器に移す。測定容器の外側には、液体窒素レベルの位置に“しるし”をつけるか金属板を巻きつけておく。

(2) BET装置の作動

冷却水を流し、各種電源を投入することにより真空排気系および圧力計を作動させる。

(8) 測定容器のセットと脱ガス

試料部に試料の入った測定容器をセットし排気する。粉末試料の場合飛散がないように注意してバルブV₂を開ける。ついで、電気炉を用いて試料を加熱し脱ガスを行う。通常250℃、1時間の脱ガスで充分である。

(4) ガス保存容器へのガスの供給

長時間装置を休止した後作動させる場合あるいは保存容器のガス圧が低い場合 (<3 Torr) にはHe および Kr ガスをそれぞれ保存容器につめ直す必要がある。

(5) Kr 吸着量の測定

脱ガスの終了した測定容器を液体窒素で冷却する。バルブV₁を閉じた後ガス分取部に Kr を導入する。そのときの圧力と容積は、ガス吸着平衡圧力Pが $P/P_s = 0.05$ 近くになるように、試料の表面積^{*}、試料部の空容積の予測値に基づいて決める。バルブV₁を開け、圧力が一定になるのを待ちその平衡圧を測定する。バルブV₁を閉じ、さらに高い平衡圧でのデータをとる。相対圧P/P_sにして0.05間隔で測定する。相対圧が0.3になりしだいKrの吸着実験を終了する。全測定を通じ液体窒素のレベルを一定に保つことが肝要である。

(6) 試料部の空容積の測定

試料部を排気しつつ測定容器を100℃以上で約10分間加熱した後バルブV₁を閉じる。Kr吸着実験と同じ幾何学的配置になるように液体窒素で冷却し、容量法により試料部の空容積を求める。

なお、(5)、(6)の測定を通じ室温をできるだけ一定に保ち、その温度を記録する。

5.2 測定例とデータ整理

調製したTh, U混合酸化物粉末試料(Th, U)O₂の比表面積を、上述の手順に基づいて測定した実験データを表5に示す。一組のデータは、分取ガスの圧力と体積および吸着平衡圧力

Table 5 Pressures and Volumes Measured for BET Analysis

Specimen (Th, U)O₂, 0.232g
 Room temperature 27.6℃
 Dead volume 7.27 cm³
 Quartz surface area 4.62 cm²

No.	1	2	3	4	5
項目					
分取ガス圧力 (Torr)	1.683	0.673	0.849	1.018	1.263
分取ガス体積 (cm ³)	8.44	8.44	8.44	8.44	8.44
吸着平衡圧力 (Torr)	0.129	0.297	0.480	0.657	0.859

* 相対圧0.05において吸着されるKrの体積は表面積1 cm² 当り約0.1 cm³となる。

の3個である。この一連のデータの場合、全表面積が余り大きくはないのでガス分取部の容積は8.44 ml とほぼ基本容積に近い値に固定している。

このデータ整理は、YHP社製モデル10計算機を用いて行なった。使用プログラムは、BETプロット用計算プログラム(KS-770831)とその結果を図示するBETプロットプログラム(KS-770901)である。第3図(A)は計算プログラムの印刷出力を示す。印刷出力の指示に従い表4の数値を計算機に打ち込むと、(2)式の P_n/P_s と $P_n/V_n(P_s - P_n)$ および標準状態換算の吸着体積の計算結果が印刷されるとともに計算機に記憶される。ついで、プロットプログラムを作動させると第3図(B)のような印刷出力が得られる。印刷出力の指示に従い、プロッターを操作すると、第4図に示すようなプロットが得られる。さらに、図の読み取り値を入力すると全表面積、比表面積が得られる。プログラムの詳細は付録に譲る。なお第4図の $V[BET]$ は $P_n/V_n(P_s - P_n)$ を、 10^{-1} は 10^{+1} を意味している。

この計算手法の導入により、データ整理の時間が大幅に短縮でき(～1時間→数分)かつ計算ミスをなくすことができた。

6. 比表面積測定の精度と限界

比表面積測定においては、温度、圧力、容積など諸々の要素が誤差の原因となる。以下に、誤差の導入される原因とその大きさ、それをふまえての取扱技術などについて言及する。

6.1 圧力の誤差

(1) バラトロン圧力計の測定精度

本装置で採用しているMKS社製バラトロン圧力計は、0～10 Torrの圧力を測定する装置であり、カタログ仕様によれば、 10^{-2} ～10 Torr範囲において測定誤差は±0.2～0.08%以下ということである。この精度を、マクレオドゲージを用いてチェックすることは困難であり、またビューレットの体積変化に伴う圧力指示値の変動からもチェックできない。したがって、むしろこの圧力計を標準機器として扱う方が適切である。

(2) サーマルトランスピレーション効果

Kr吸着のように低圧を取り扱う場合、圧力計のある高温部と液体窒素の低温部との温度勾配のため圧力勾配が生じ、試料近くの圧力は圧力計の指示より小さくなることがある。これがサーマルトランスピレーション効果であり、ガスの種類、導管の直径、温度、圧力の関数である。温度を T_2 、 T_1 ($T_2 > T_1$) とするとき、 T_1 での真の圧力 P_1 と T_2 での圧力 P_2 との関係は経験的に次式で表される。³⁾

$$\frac{(P_1/P_2) - 1}{\sqrt{T_1/T_2} - 1} = \frac{1}{AX^2 + BX + C \sqrt{X + 1}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

の3個である。この一連のデータの場合、全表面積が余り大きくはないのでガス分取部の容積は8.44 ml とほぼ基本容積に近い値に固定している。

このデータ整理は、YHP社製モデル10計算機を用いて行なった。使用プログラムは、BETプロット用計算プログラム(KS-770831)とその結果を図示するBETプロットプログラム(KS-770901)である。第3図(A)は計算プログラムの印刷出力を示す。印刷出力の指示に従い表4の数値を計算機に打ち込むと、(2)式の P_n/P_s と $P_n/V_n(P_s - P_n)$ および標準状態換算の吸着体積の計算結果が印刷されるとともに計算機に記憶される。ついで、プロットプログラムを作動させると第3図(B)のような印刷出力が得られる。印刷出力の指示に従い、プロッターを操作すると、第4図に示すようなプロットが得られる。さらに、図の読み取り値を入力すると全表面積、比表面積が得られる。プログラムの詳細は付録に譲る。なお第4図の $V(BET)$ は $P_n/V_n(P_s - P_n)$ を、 10^{-1} は 10^{+1} を意味している。

この計算手法の導入により、データ整理の時間が大幅に短縮でき(～1時間→数分)かつ計算ミスをなくすことができた。

6. 比表面積測定の精度と限界

比表面積測定においては、温度、圧力、容積など諸々の要素が誤差の原因となる。以下に、誤差の導入される原因とその大きさ、それをふまえての取扱技術などについて言及する。

6.1 圧力の誤差

(1) バラトロン圧力計の測定精度

本装置で採用しているMKS社製バラトロン圧力計は、0～10 Torrの圧力を測定する装置であり、カタログ仕様によれば、 10^{-2} ～10 Torr範囲において測定誤差は±0.2～0.08%以下ということである。この精度を、マクレオドゲージを用いてチェックすることは困難であり、またビューレットの体積変化に伴う圧力指示値の変動からもチェックできない。したがって、むしろこの圧力計を標準機器として扱う方が適切である。

(2) サーマルトランスピレーション効果

Kr吸着のように低圧を取り扱う場合、圧力計のある高温部と液体窒素の低温部との温度勾配のため圧力勾配が生じ、試料近くの圧力は圧力計の指示より小さくなることがある。これがサーマルトランスピレーション³⁾効果であり、ガスの種類、導管の直径、温度、圧力の関数である。温度を T_2 、 T_1 ($T_2 > T_1$) とするとき、 T_1 での真の圧力 P_1 と T_2 での圧力 P_2 との関係は経験的に次式で表される。

$$\frac{(P_1/P_2) - 1}{\sqrt{T_1/T_2} - 1} = \frac{1}{AX^2 + BX + C \sqrt{X} + 1} \dots\dots\dots (1)$$

$$[X = 2 P_2 d / (T_1 + T_2)]$$

ここで d は導管の直径である。圧力を Torr, 温度を K, 直径を mm の単位で表すと, 定数 A, B, C は, Kr の場合,

$$A = 1.45 \times 10^5$$

$$B = 1.50 \times 10^2$$

$$C = 1.37$$

となる。本装置で通常使用する測定容器の内径 4.3 mm の値を用いてこの効果を計算してみた。その結果の一部を表 6 に示す。BET 式の成立する相対圧の下限値に近い 0.15 Torr では,

Table 6 Thermal Transpiration of Kr Gas

Diameter 4.3mm
Temperature 298.2K Versus 77.4K
(Torr)

298.2K の圧力	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40
77.4K の圧力	0.045	0.096	0.147	0.198	0.247	0.298	0.399

真の値は約 2% 低い, 相対圧が 0.1 になるとずれは 1% 以下となる。したがって, BET プロットにおける最初の圧力が相対圧 0.05 より小さくないならばこの効果は無視でき, 本装置の計算プログラムにもその効果は入れていない。もし圧力が著しく小さい場合には(1)式により補正する必要がある。また導管の直径が 4.3mm より大きくなる場合はこの効果は小さくなる。

6.2 温度の誤差

(1) 室温の変動

室温が 1 K 変動するとき, その補正をしないと約 0.3% の圧力測定誤差が導入される。したがって, 1 K の変動は許容しうるとしても, 後述するように測定表面積が小さい場合には室温の変動を極力おさえる必要がある。試料の脱ガスのさい電気炉を使用する。その放熱により局部的に温度が上昇する。この対策を事前にほどこしておく必要がある。

(2) 液体窒素の沸点の変動

液体窒素中に酸素が含まれていると沸点が上昇し, その結果 Kr の飽和蒸気圧が高くなる。例えば 1 K の上昇により圧力は 2.8 から 3.3 Torr にも高まる。しかし, 当研究所が購入する液体窒素中の酸素濃度は数 ppm であること, 空气中放置で液体窒素への酸素の固溶はないことを考えると, 液体窒素の沸点上昇は無視できる。

また気圧変動により液体窒素の沸点が変化し, これに伴い Kr の飽和蒸気圧が変動するので, その補正をしないと表面積の測定値に誤差が導入される。気圧が 1% 高くなると表面積は 1% 弱大き目に計算される。

6.3 容積測定 of 誤差

(1) ビューレット目盛設定の誤差

ガス分取容積は基本容積とビューレット部の容積との和である。基本容積は装置を組み換えない限り事実上不変であるが、ビューレット部の容積は水銀レベルを動かすことにより実験のつど変わりうる。その設定誤差は±0.05 cm³であり、ガス分取容積が最小値をとるとき（基本容積 8.24 cm³）相対誤差は±0.6%となる。ただし、(5)式からわかるように、吸着体積を評価する式の両辺にこの項は入っているので、吸着体積に与える誤差はさらに低くなる。

(2) 空容積の誤差

空容積の誤差は、(i)測定容器のマークと実際の液体窒素レベルとのずれ、(ii)液体窒素レベルと液体窒素容器の上縁との距離の変位、(iii)室温の変動が主要なものである。(i)の場合のずれの大きさは1mm以内に制御できる。(ii)の変位は、K_r吸着実験からHeガスによる空容積測定実験に変えたとき起き易く5mmの変位は止むを得ない。また室温1Kの変動を許容しうるとすると、V_Aの誤差は、それぞれ

$$(i) \text{ の場合 } \quad 0.04 \text{ cm}^3$$

$$(ii) \text{ の場合 } \quad 0.03 \text{ cm}^3$$

$$(iii) \text{ の場合 } \quad 0.02 \text{ cm}^3$$

となる。ここでは、測定容器の内径4.3mm、(ii)の場合の距離3cm、空容積約7cm³、室温25℃を基準にとった。つまり、空容積の誤差として±0.1cm³をとるのが妥当である。

(6)式を変形すると

$$W_1 = V_1 \left(\frac{P_1}{q_1} - 1 \right) - V_A \quad \dots\dots\dots (12)$$

となり、空容積V_Aを過小評価すると、吸着体積W₁は大き目となる。第5図には上式においてV₁=8.24 cm³、V_A=7.00 cm³とし、空容積の誤差を0.1cm³としたときの吸着体積の相対誤差をP₁/q₁の比の関数として示す。測定表面積したがって吸着体積が小さくなるにつれ急速に空容積の誤差が拡大されてくるのがわかる。この誤差が、表面積の測定値をどのように変えるか数式で示すことは簡単ではない。そこで小さな測定表面積の実験データのうち、空容積を0.1cm³だけ故意に変えて解析してみた結果を第6図(BとC)に示す。このときのP₁/q₁の比は1.94であり、ガス分取容積や空容積はほぼ上述の条件通りである。空容積を0.1cm³増大させることにより表面積は27.2から20.4cm²へと約7cm²減少する。BETプロットの第1点の誤差は約14%であるが、表面積の誤差は25%に達する。このようにして空容積からくる誤差を評価したところ、40cm²以上の表面積では、誤差が約5cm²であることがわかった。

以上のことから、小さな表面積を測定する場合には、空容積の誤差を抑える努力、特に液体窒素レベル((i)と(ii))の維持に細心の注意を払うべきことが明らかである。

6.4 残留ガス圧力を補正しないときの誤差

本装置の場合、試料部における通常の到達真空度は0.006 Torrである。この圧力は、試料を含まない測定容器を液体窒素で冷却してもほとんど変化しない。したがって、残留ガスは、水蒸気のような凝縮性のガスではなく空気または類似ガスとみることができる。この残留ガスは、 K_r 吸着実験において試料には事実上吸着されないと考えて良い。0.006 Torrの値は絶対値としては小さいが、 K_r の圧力を評価するときこの値を差引かないと次に述べるように実表面積より大きい値を与えてしまう。

残留ガス圧力 P_0 が存在するときの(5)式に相当するマスバランスの式は、

$$(P_1 - P_0) V_1 = (q_1 - P_0) (V_1 + V_A + W_1) \quad (13)$$

であり、 K_r の吸着ガス量 $(q_1 - P_0) W_1$ は、

$$(q_1 - P_0) W_1 = (P_1 - q_1) V_1 - q_1 V_A + P_0 V_A \quad (14)$$

となる。これと対応する(6)式との差異は、 $P_0 V_A$ だけ吸着量が増すことである。(9)式に対応する一般式は、

$$(q_n - P_0) W_n = (P_n - q_n) V_n - (q_n - q_{n-1}) V_A + (q_{n-1} - P_0) W_{n-1} \quad (15)$$

となるので、常に吸着量に $P_0 V_A$ の一定値が加算されてくる。しかも、横軸の相対圧も低下する。したがって、BETプロットにおける切片は小さく、勾配は大きくなるので誤差はキャンセルする方向に働く。通常、切片に比べて勾配の方が表面積により強く影響するので、表面積は、 P_0 を補正しないときよりも小さくなる。このように残留ガス圧力を補正しないと表面積を過大評価してしまう。

第6図には、この効果が大きくでるはずである測定表面積の最も小さい試料の例を示した。(A)と(B)の差異は約6%である。200 cm²以上の表面積では、 P_0 の補正は必要ないと考えられる。しかし本計算プログラム(KS-770831)では一般性をもたせるためこの補正をほどこしている。

6.5 凝縮性ガスの混入による誤差

測定容器内に水分のような凝縮性不純物が導入されると、 K_r の吸着サイトはこれに占有され、見掛け上表面積は小さくなってしまう。

本装置のガス分取部および測定容器部の脱ガスまたは洩れによる圧力上昇は、吸着実験時間を約1時間とすると0.003 Torrである。もしこれがすべて水分による圧力上昇であるとすると、

$$n = \frac{P V}{R T}$$

の関係より、全水分量(n モル)は、

$$n = \frac{0.003 \times 10}{760 \times 0.083 \times 10^3 \times 298.2} = 1.6 \times 10^{-9}$$

H₂Oの実効吸着断面積を $\sim 15 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ とすると、水分の占める表面積は 1.5 cm^2 となり、無視しうる大きさである。

また分取ガス中に水分が含まれる場合、その濃度が0.1%であっても全圧1 Torrのもとでは0.001 Torrに過ぎず寄与は小さい。

6.6 試料の脱ガス

Kr吸着実験に先立ち、試料の脱ガスを行う。この脱ガスが不十分な場合には次の理由で表面積の誤差が生ずる。一つは、試料表面を水分のような凝縮性ガスが占有することにより、肝心のKrガスに吸着サイトを与えないからである。もう一つは、脱ガス不十分のため、試料近傍の残留ガス圧力を高めることとなり、6.4節で述べたような現象をもたらすからである。

セラミックス燃料を取り扱う本装置では、250℃で1時間以上の脱ガスを標準としている。これは、吸着水分の試料からの脱着が行なわれることおよび試料の表面積が変化しないことを条件に、半経験的に定めたものである。厳密には脱ガス条件により表面積は変化しうるし、試料、実験目的によりこの条件を適宜選ぶことも重要である。

6.7 測定限界

本装置によりどの程度の小さな表面積を測定しうるかを知るために、同一の試料の採取量を漸次少なくして表面積を測定した結果を表7に示す。試料は1000℃で熱処理したTh 0.8

Table 7 Relation between Specific Surface Area and Specimen Weight

No.	測定月日	試料重量 (mg)	全表面積 (m ²)	測定容器表面積 (cm ²)	比表面積 (m ² /g)
1	8	658	0.256	7.36	0.389*
2	8	58.0	0.0220	7.36	0.366*
3	9.7	21.3	0.00696	4.62	0.306
4	9.7	2091	0.798	6.43	0.381*
5	9.13	232	0.0922	4.62	0.395*
6	1.23	335	0.01142	6.43	0.322
7	1.25	10.6	0.00486	4.62	0.415
8	2.1	335	0.01134	6.43	0.320
9	2.7	96.0	0.0368	6.43	0.376*
10	2.23	16.0	0.00709	4.62	0.414

Average 0.381 ± 0.010 m²/g

(*Total surface area > 0.02 m²)

U_{0.2}O₂ 粉末である。最高約2 gから約10mgまで変化してみた結果である。測定表面積が200cm²を越えるデータを単純平均した値は0.381m²/gであり、N₂吸着法で別に求めた値0.371m²/gと実験誤差内で一致している。

第7図は、これを図示したものである。試料採取量と表面積はほぼ比例関係にあることがわかる。採取量が減少するにつれ、値がバラついてくる。これは測定精度の悪化というよりはむしろ試料の不均一性にその原因を求めることができる。採取量が最大値であるNo4のデータは平均値と一致していること、同一試料(同重量)であるNo6とNo8のデータも良く一致していることからこの考えは支持される。

これまで測定した最小表面積は25.6cm²であり、すでに示した第6図はこの試料の結果である。このデータを得たTh_{0.8}U_{0.2}O₂(1500℃熱処理)試料は、487cm²/gの比表面積をもっている。この試料32.6mgを表面積4.62cm²の石英容器に採取したので全表面積は20.5cm²と評価することができ、実測値とほぼ一致する。

以上の結果を総合して判断すると、本装置の表面積測定の限界値は約20cm²とすることができる。そのときの誤差は、空容積の誤差5cm²、その他の誤差1cm²として約6cm²を見込めば良いので、約30%となる。

表面積が小さいときの誤差はこの6cm²、表面積の大きい場合の誤差は、いままでの検討結果から5%以下である。両者の接点は120cm²近辺にある。したがって、表面積150cm²以上の測定では誤差は5%以下、それ以下では誤差約6cm²と評価することができる。

7. 結 論

Krを吸着ガスとするBET表面積測定装置を試作した。装置の主要な特徴は、圧力検出器に静電容量型圧力センサーを採用したことと金属系配管を使用したことである。この結果、圧力精度の飛躍的向上により微小表面積の測定を可能とするとともに装置の操作性を高めることができた。

表面積測定の精度に影響する種々の実験条件を理論的あるいは実験的に検討した結果、150cm²より大きな表面積ならば5%以内の誤差で測定できることを明らかにした。それ以下の表面積では約6cm²の誤差を見込めば良いことがわかった。本装置の測定限界は表面積約20cm²であり、そのときの誤差は約30%となる。

なお、測定結果のデータ処理法にも触れた。特に、YHP社製モデル10を利用する計算処理と作図を工夫し、データ整理の自動化と迅速化をはかった。

$U_{0.2}O_2$ 粉末である。最高約 2 g から約 10mg まで変化してみた結果である。測定表面積が $200cm^2$ を越えるデータを単純平均した値は $0.381m^2/g$ であり、 N_2 吸着法で別に求めた値 $0.371m^2/g$ と実験誤差内で一致している。

第 7 図は、これを図示したものである。試料採取量と表面積はほぼ比例関係にあることがわかる。採取量が減少するにつれ、値がバラついてくる。これは測定精度の悪化というよりはむしろ試料の不均一性にその原因を求めることができる。採取量が最大値である No. 4 のデータは平均値と一致していること、同一試料（同重量）である No. 6 と No. 8 のデータも良く一致していることからこの考えは支持される。

これまで測定した最小表面積は $25.6cm^2$ であり、すでに示した第 6 図はこの試料の結果である。このデータを得た $Th_{0.8}U_{0.2}O_2$ ($1500^\circ C$ 熱処理) 試料は、 $487cm^2/g$ の比表面積をもっている。この試料 32.6mg を表面積 $4.62cm^2$ の石英容器に採取したので全表面積は $20.5cm^2$ と評価することができ、実測値とほぼ一致する。

以上の結果を総合して判断すると、本装置の表面積測定の限界値は約 $20cm^2$ とすることができる。そのときの誤差は、空容積の誤差 $5cm^2$ 、その他の誤差 $1cm^2$ として約 $6cm^2$ を見込めば良いので、約 30% となる。

表面積が小さいときの誤差はこの $6cm^2$ 、表面積の大きい場合の誤差は、いままでの検討結果から 5% 以下である。両者の接点は $120cm^2$ 近辺にある。したがって、表面積 $150cm^2$ 以上の測定では誤差は 5% 以下、それ以下では誤差約 $6cm^2$ と評価することができる。

7. 結 論

Kr を吸着ガスとする BET 表面積測定装置を試作した。装置の主要な特徴は、圧力検出器に静電容量型圧力センサーを採用したことと金属系配管を使用したことである。この結果、圧力精度の飛躍的向上により微小表面積の測定を可能とするとともに装置の操作性を高めることができた。

表面積測定の精度に影響する種々の実験条件を理論的あるいは実験的に検討した結果、 $150cm^2$ より大きな表面積ならば 5% 以内の誤差で測定できることを明らかにした。それ以下の表面積では約 $6cm^2$ の誤差を見込めば良いことがわかった。本装置の測定限界は表面積約 $20cm^2$ であり、そのときの誤差は約 30% となる。

なお、測定結果のデータ処理法にも触れた。特に、YHP 社製モデル 10 を利用する計算処理と作図を工夫し、データ整理の自動化と迅速化をはかった。

参 考 文 献

1. D.M. Young and A.D. Crowell "Physical Adsorption of Gases",
Butterworths (1962)
日本語訳 高石, 古山共訳 "ガスの物理吸着" 産業図書(1967),
2. A.J. Rosenberg, J. Am. Chem. Soc., 78, 2929 (1956)
3. T. Takaishi and Y. Sensui, Trans. Faraday Soc., 59, 2503 (1963)

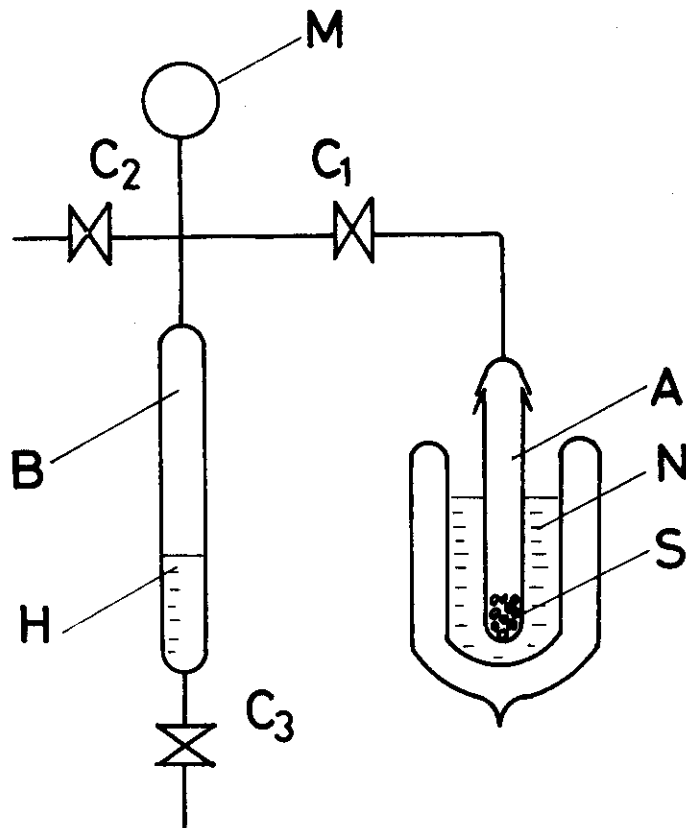


Fig. 1 Schematic Diagram for Measuring Adsorbed Gas

A: B: Vessel, C: Stopcock, S: Specimen
 M: Pressure gauge, N: Liquid N₂, H: Hg

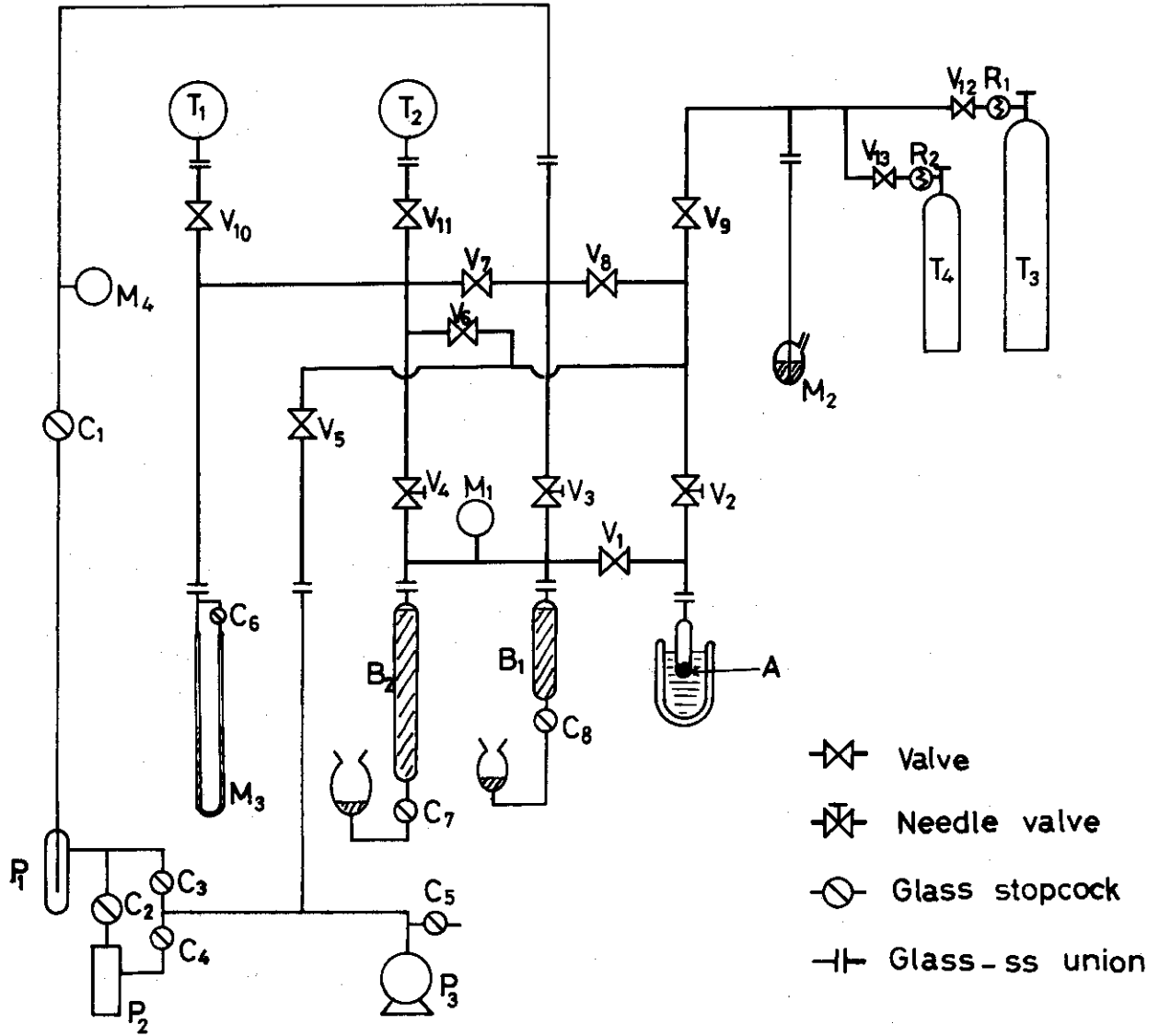


Fig. 2 Schematic Diagram of BET Apparatus

A: Specimen, B₁, B₂: Burette (25 and 50 cm)
 M₁: Baratron pressure gauge, M₂~₄: Hg manometer
 P₁: Trap, P₂: Diffusion pump, P₃: Rotary pump
 R₁~₂: Pressure regulator, T₁, T₃: He reservoir
 T₂, T₄: Kr reservoir

プログラムをロードし
END CNT を押す

KS-770831 (REV.)
 BET KR METHOD FI
 (BARATRON) [プログラム名が印刷される]

→ DEAD VOL. (CC)
 ROOM TEMP. (C)
 RESID. P. (MM)
 7.2700*
 27.4400*
 0.8060*
 [空容積 (cm³)
 室温 (°C)
 残留圧力 (mmHg)
 を入力する **CNT**]

+ NO OF DATA
 5.0000* [データセット数を入力する **CNT**
 (データセット数は10個以内)]

+ PRESSURE (MM)
 VOLUME (CC)
 PRESSURE (MM)
 1.6830*
 8.4400*
 0.1290*
 8.6730*
 8.4400*
 0.2970*
 8.8490*
 8.4400*
 0.4800*
 1.0180*
 8.4400*
 0.6570*
 1.2630*
 8.4400*
 0.8590*
 [ガス分取圧力 (mmHg)
 分取容積 (cm³)
 平衡圧力 (mmHg)
 の順にデータを入力する **CNT**
 データセット数が5だが、5回
 繰り返される
 上のデータの入力を間違えたときの
 入力訂正ステップ
 データは 20番地(分取圧力), 30
 番地(容積), 40番地(平衡圧力)
 から順に入力されているので、
 必要に応じて番地とデータをこの
 順に入力する **CNT**
 訂正が終われば、ステップを進
 める **SFG CNT**

CORRECT IF ANY
 (INIT. 20 30 40)

+ NO. OF MEMO.
 DATA

X-AXIS
 V (STP)
 Y-AXIS
 0.0439286
 0.0146055
 3.1458730
 0.1039286
 0.0169383
 6.8473411
 0.1692857
 0.0190702
 10.6859381
 0.2325000
 0.0211736
 14.3870361
 0.3846429
 0.0234935
 18.6481477
 [X軸の P/P₀
 吸着体積 (標準状態, cm³)
 Y軸の P/P₀(P₀-P)
 が印刷される

LOAD
 KS-770901 [KS-770901 (プロット用)をロード
 するようにこの指示命令]

(A)

プログラムをロードし
END CNT を押す

KS-770901 (REV.)
 BET KR PLOT [プログラム名が印刷される]

SET 20 CM HIGH
 18 CM WIDE [プロッタの設定範囲の指示命令]

SELECT 1 2 OR 5
 FOR Y-AXIS(MAX)
 -2.* [Y軸の最高値を $\Delta \times 10^{-1}$ とお
 ときの Δ の値を入力する **CNT**]

ENTER EXP(-M)
 AND NO. OF DATA
 -1.*
 5.* [上述のMの値とデータセット数を
 入力する **CNT**]

NO DATA IN MEMO.
 PUSH CNT
 YES
 PUSH SFL CNT [計算機にデータがある場合とない場合
 との選択
 この場合すでに入力されている(YES)
 ので **SFG CNT** を押す

WAIT
 SELECT PEN [グラフのX軸、Y軸などがプロットされる]

READ Y (MM) AT
 X= 0, 0.3
 6.00000*
 138.00000* [Y値の選択の指示命令 **CNT**]

A AND B
 58.66667
 0.80000 [グラフにデータがプロットされるので、
 X=0と0.3のY軸の値(mm)
 を入力する **CNT**]

CORRECT IF ANY
 SURFACE AREA
 922.02915 [グラフの勾配(α)と切片(β)が
 印刷される
 α, β の訂正ステップ
 通常このステップはスキッ
 する **CNT**

ENTER WEIGHT (G)
 SiO₂ (SC)
 0.23200*
 4.61000* [全表面積 (cm²) が印刷される
 試料重量 (g) と石英容器表面積
 (cm²) を入力する **CNT**

SURFACE AREA
 (CM**2/G)
 3954.39288 [比表面積 (cm²/g) が印刷される]

(B)

Fig. 3 Printing Format for Calculation and Plotting with YHP Model 10 Computer

A: for calculation
 B: for plotting

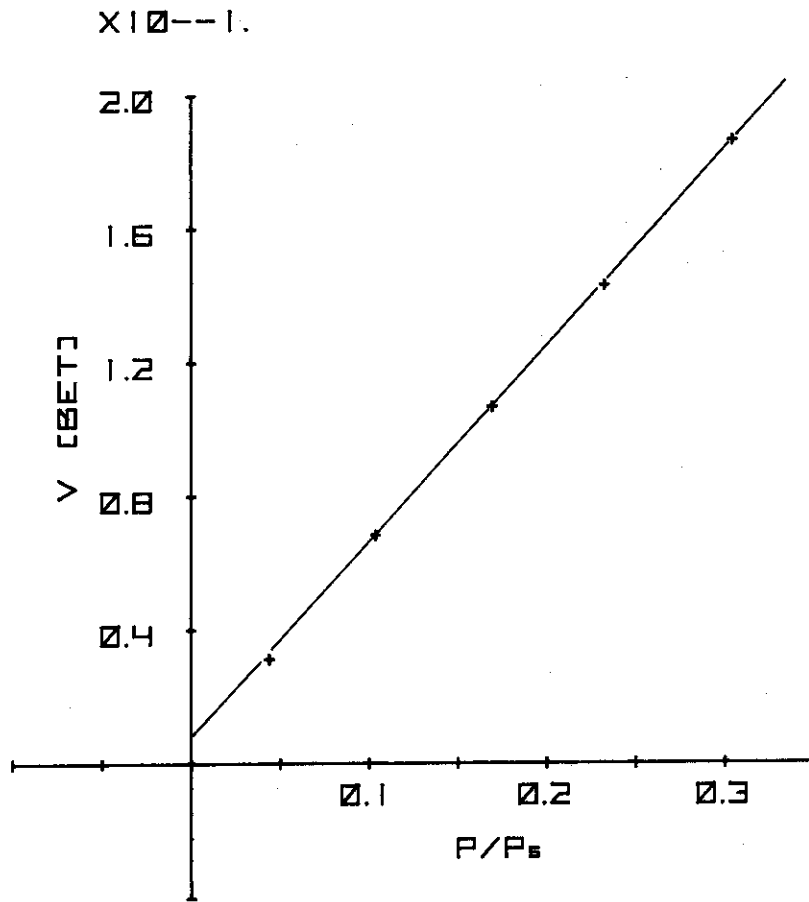


Fig. 4 BET Plot

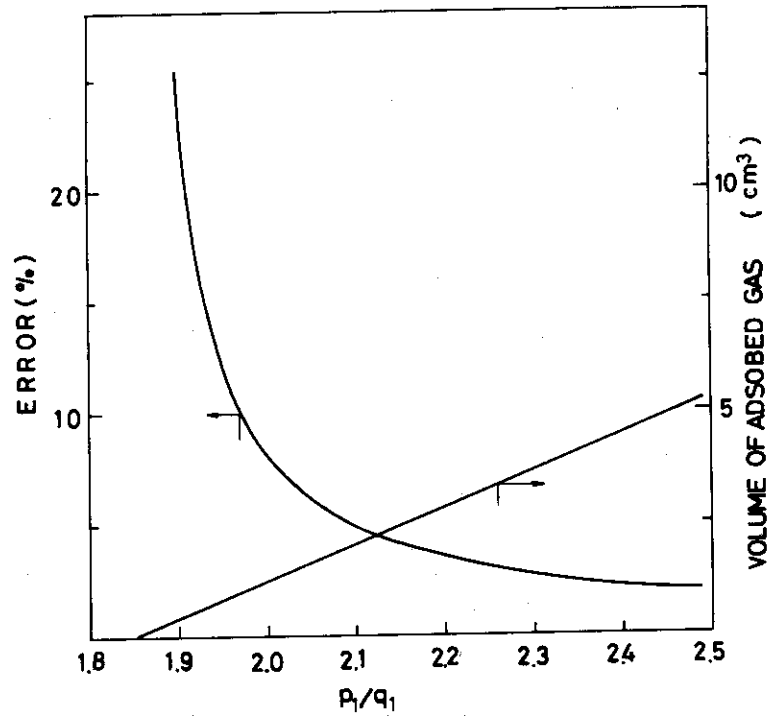


Fig. 5 Volume of Kr Adsorbed at P_1 and the Error in Measuring the First Point of BET Plot as a Function of P_1/q_1

$V_1 = 8.24 \text{ cm}^3 \quad V_A = 7.00 \text{ cm}^3$

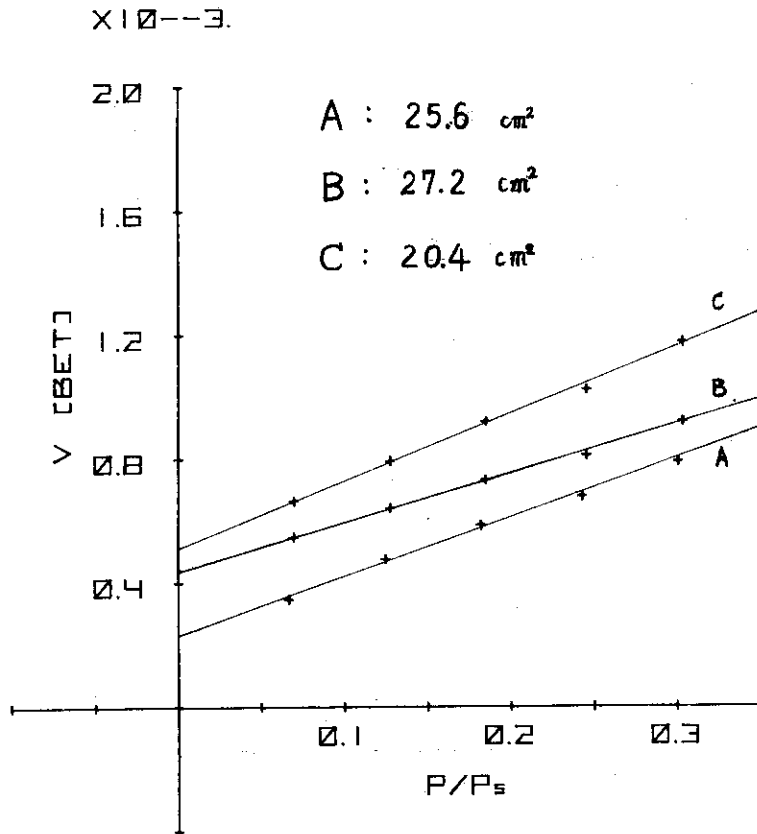


Fig. 6 BET Plot Indicating Effects of Background Pressure and Dead Volume
 A: true surface area
 B: no correction for background pressure
 C: no correction for background pressure with dead volume intentionally changed by +0.1 cm³

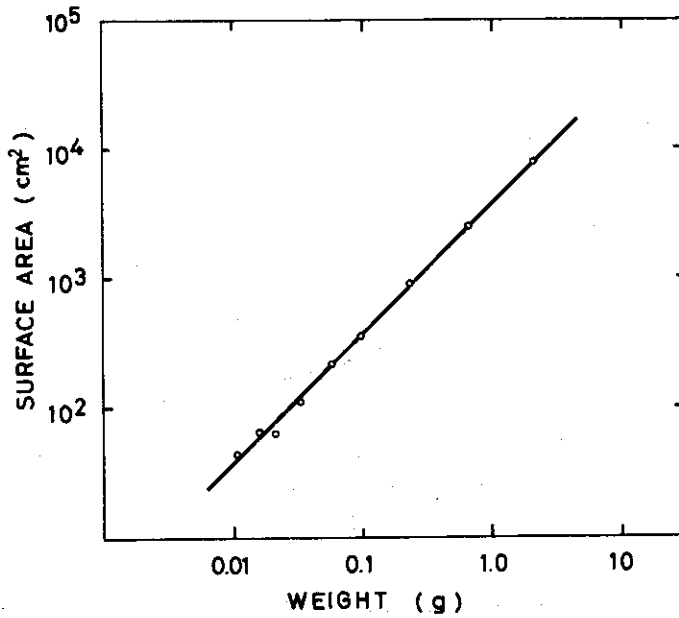


Fig. 7 Surface Area versus Specimen weight

付録1. 金属配管系部品一覧

カ タ ロ グ No	個 数
1. バルブ類 (NUPRO製ベローズバルブ)	
SS-4H	7ヶ
SS-4BKT	1ヶ
SS-4BRG	3ヶ
2. ユニオン類 (Swagelock製)	
イ) SS-200-3 (TEE)	3ヶ
SS-200-4 (CROSS)	1ヶ
SS-400-4 (CROSS)	4ヶ
ロ) レジューサー	
SS-400-R-2	3ヶ
SS-600-R-4	7ヶ
ハ) ポートコネクター	
SS-201-PC	2ヶ
SS-401-PC-2	6ヶ
SS-401-PC	10ヶ
ニ) レジューシングユニオン	
SS-400-6-2	3ヶ
3. フェルル類 (Swagelock製)	
TFE-600	10組
TFE-400	5組
SS-200	5組
4. パイプ類	
SS-1/4インチ (2m/1本)	3本
SS-1/8インチ (2m/1本)	3本

付録2. バラトロン圧力計使用メモ

1. 構成

- センサー : MKS Inst. (アステック扱) 310BHS-10
- エレクトロユニット : MKS Inst. 170M-6B
- 表示部 : タケダ理研TR-6915 デジタルパネルメーター
 | 電源100V (170M-6B用110V端子内蔵)

2. 性能

- 圧力 0~10 Torr
- 精度 < 0.08% at 1 Torr
- 空体積 2 cc
- 圧力検出 ; 静電容量型

3. 使用法

- "Operation and Maint. Instruction for Type 170M-6B Electronics Unit" 参照
- エレクトロユニットの前面パネルは Fig A 1 参照

1) 電源①ON

2) センサーヒーター②ON 4hr以上待つ

(新しく設置したときは一昼夜ONにしておく)

注意 // ツマミを引戻してから操作する。

3) 0点調整のためセンサー系の真空度を最高度に保つ。

4) レンジ切換④つまみをNULLにし、⑤を回し0点調整を行う。(通常、この調整ステップはスキップする)

5) ツマミ④をFULL SCALEとし+10V±0.01%になるように⑥で調整する。

6) ツマミ④をSystem check にし、表示が9.8であることを確認する。9.8でないときは故障の可能性大である。

7) ツマミ④を希望する圧力レンジに回し、⑥、⑦を用いて0点を調整する。これで調整終了。測定用ガスを導入しガス圧を測定する。

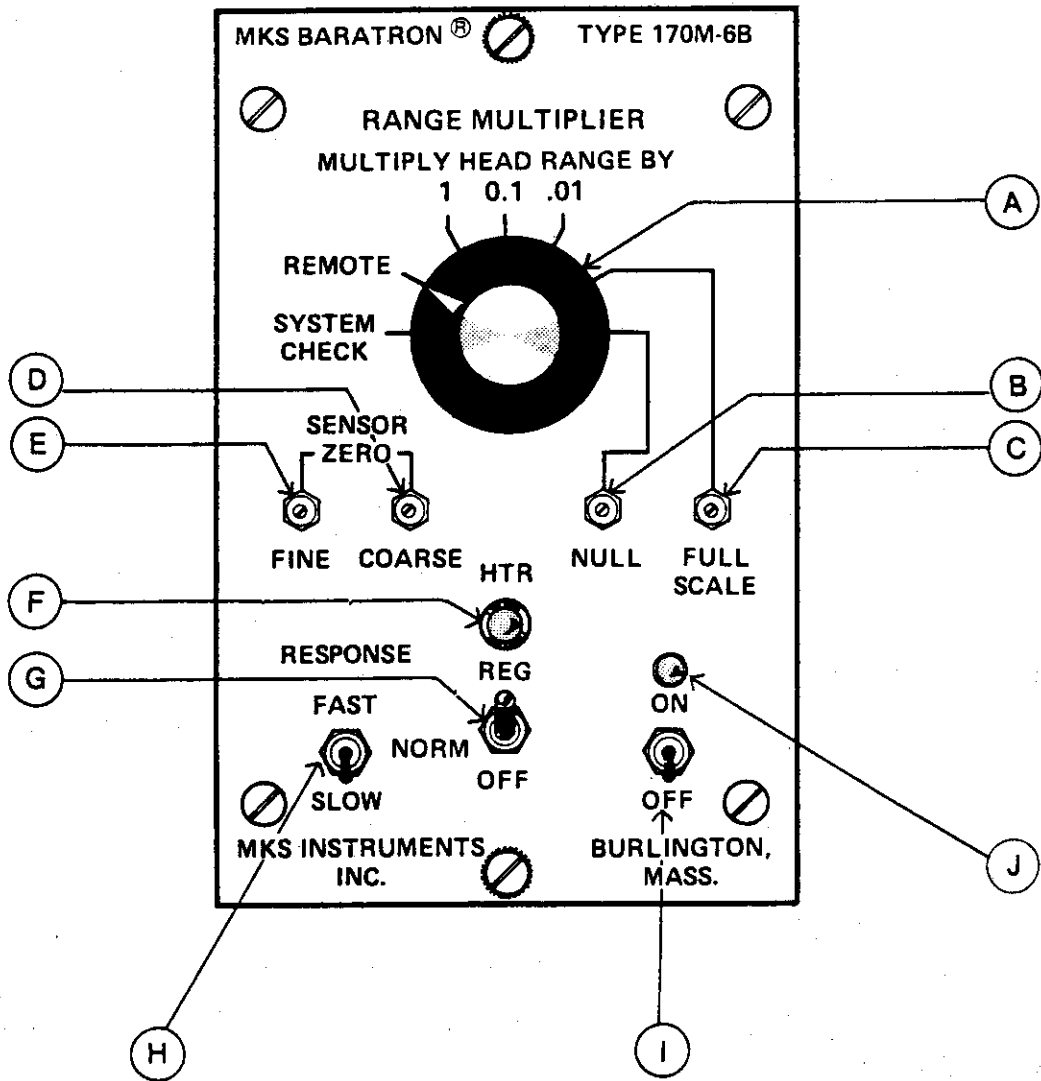


Fig. A1 Front Panel Controls of Baratron Manometer

付録3. Model 10用計算プログラムリスト

BET計算プログラムKS-770831とプロットプログラムKS-770931のプログラムリストをFig. A2 およびFig. A3 に示す。計算手順は本文Fig. 3のAとBの印刷出力を参照して貰いたい。なお、参考のためそれぞれのプログラムで使用するデータ番地名を以下に記す。

KS-770831

0番地	空容積	9	番地	$P_n q_n$
1番地	室温	10	番地	残存圧力
2番地	カウンタ (P_n)	20~29番地		P_n
3番地	カウンタ (V_n)	30~39番地		V_n
4番地	カウンタ (q_n)	40~49番地		q_n
5番地	カウンタ (V_{n-1})	70~79番地		P_n/P_s
6番地	データセット数	80~89番地		$P_n/V_n(P_s-P_n)$
7番地	カウンタ (P_n/P_s)	a	番地	28
8番地	カウンタ ($P_n/V_n(P_s-P_n)$)	b	番地	$273.2/760(T+273.2)$

KS-770901

70~79番地	P_n/P_s	94番地	Y軸の目盛値
80~89番地	$P_n/V_n(P_s-P_n)$	95番地	カウンタ
90	番地 $a \times 10^{-M}$ のM	96番地	データセット数
91	番地 0.1	98番地	カウンタ (P_n/P_s)
92	番地 $a \times 10^{-M}$ のa/5	99番地	カウンタ ($P_n/V_n(P_s-P_n)$)
93	番地 0.08		

0000	FMT	-42	0080	CNT	-47	0160	PSE	-57	0240	XTO	-23
0001	FMT	-42	0081	e	-13	0161	CLR	-20	0241	+	-33
0002	K	-55	0082	E	-60	0162	CNT	-47	0242	- 4	-04
0003	YTO	-40	0083	YTO	-40	0163	CNT	-47	0243	XTO	-23
0004	.	-34	0084	I	-65	0164	INT	-64	0244	- 5	-33
0005	7	-07	0085	D	-63	0165	0	-71	0245	+	-05
0006	7	-07	0086	.	-21	0166	L	-72	0246	XFR	-67
0007	0	-00	0087	CNT	-47	0167	1/X	-17	0247	- 2	-02
0008	8	-10	0088	n	-56	0168	M	-70	0248	UP	-27
0009	3	-03	0089	.	-21	0169	E	-60	0249	- 2	-02
0010	1	-01	0090	CNT	-47	0170	CNT	-47	0250	0	-00
0011	CNT	-47	0091	XKY	-52	0171	XKY	-52	0251	-	-34
0012	XKY	-52	0092	M	-70	0172	C	-61	0252	XFR	-67
0013	a	-13	0093	M	-70	0173	C	-61	0253	- 6	-06
0014	e	-60	0094	PSE	-57	0174	PSE	-57	0254	XKY	-50
0015	INT	-64	0095	FMT	-42	0175	CLR	-20	0255	GTO	-44
0016	.	-21	0096	FMT	-42	0176	CNT	-47	0256	LBL	-51
0017	PSE	-57	0097	1	-01	0177	CNT	-47	0257	B	-66
0018	B	-66	0098	8	-10	0178	n	-56	0258	CNT	-47
0019	E	-60	0099	4	-04	0179	a	-13	0259	GTO	-44
0020	XTO	-23	0100	XFR	-67	0180	E	-60	0260	LBL	-51
0021	CNT	-47	0101	0	-00	0181	YTO	-40	0261	- B	-62
0022	K	-55	0102	STP	-41	0182	YTO	-40	0262	LBL	-51
0023	a	-13	0103	PNT	-45	0183	1/X	-17	0263	B	-66
0024	CNT	-47	0104	XTO	-23	0184	a	-13	0264	FMT	-42
0025	M	-70	0105	0	-00	0185	E	-60	0265	FMT	-42
0026	E	-60	0106	XFR	-67	0186	CNT	-47	0266	C	-61
0027	XTO	-23	0107	1	-01	0187	XKY	-52	0267	0	-71
0028	H	-74	0108	STP	-41	0188	M	-70	0268	a	-13
0029	0	-71	0109	PNT	-45	0189	M	-70	0269	a	-13
0030	D	-63	0110	XTO	-23	0190	PSE	-57	0270	E	-60
0031	CNT	-47	0111	1	-01	0191	FMT	-42	0271	C	-61
0032	F	-16	0112	CNT	-47	0192	2	-02	0272	XTO	-23
0033	I	-65	0113	.	-21	0193	0	-00	0273	CNT	-47
0034	XKY	-52	0114	0	-00	0194	XTO	-23	0274	I	-65
0035	B	-66	0115	0	-00	0195	2	-02	0275	F	-16
0036	A	-62	0116	6	-06	0196	CNT	-47	0276	CNT	-47
0037	a	-13	0117	STP	-41	0197	3	-03	0277	A	-62
0038	A	-62	0118	PNT	-45	0198	0	-00	0278	N	-73
0039	XTO	-23	0119	PNT	-45	0199	XTO	-23	0279	XFR	-67
0040	a	-13	0120	XTO	-23	0200	3	-03	0280	CLR	-20
0041	0	-71	0121	1	-01	0201	CNT	-47	0281	XKY	-52
0042	N	-73	0122	0	-00	0202	4	-04	0282	I	-65
0043	PSE	-57	0123	FMT	-42	0203	0	-00	0283	N	-73
0044	CNT	-47	0124	FMT	-42	0204	XTO	-23	0284	I	-65
0045	CLR	-20	0125	EEX	-26	0205	4	-04	0285	XTO	-23
0046	CLR	-20	0126	CNT	-47	0206	CNT	-47	0286	.	-21
0047	EEX	-26	0127	N	-73	0207	2	-02	0287	CNT	-47
0048	CNT	-47	0128	0	-71	0208	9	-11	0288	2	-02
0049	D	-63	0129	CNT	-47	0209	XTO	-23	0289	0	-00
0050	E	-60	0130	0	-71	0210	5	-05	0290	CNT	-47
0051	A	-62	0131	F	-16	0211	LBL	-51	0291	3	-03
0052	D	-63	0132	CNT	-47	0212	A	-62	0292	0	-00
0053	CNT	-47	0133	D	-63	0213	STP	-41	0293	CNT	-47
0054	INT	-64	0134	A	-62	0214	PNT	-45	0294	4	-04
0055	0	-71	0135	XTO	-23	0215	XTO	-23	0295	0	-00
0056	L	-72	0136	A	-62	0216	IND	-31	0296	PSE	-57
0057	.	-21	0137	CLR	-20	0217	2	-02	0297	CLR	-20
0058	CNT	-47	0138	FMT	-42	0218	XFR	-67	0298	CNT	-47
0059	XKY	-52	0139	STP	-41	0219	IND	-31	0299	CNT	-47
0060	C	-61	0140	PNT	-45	0220	5	-05	0300	N	-73
0061	C	-61	0141	PNT	-45	0221	STP	-41	0301	0	-71
0062	PSE	-57	0142	XTO	-23	0222	PNT	-45	0302	.	-21
0063	CNT	-47	0143	6	-06	0223	XTO	-23	0303	CNT	-47
0064	CNT	-47	0144	FMT	-42	0224	IND	-31	0304	0	-71
0065	a	-13	0145	FMT	-42	0225	3	-03	0305	F	-16
0066	0	-71	0146	EEX	-26	0226	STP	-41	0306	CNT	-47
0067	0	-71	0147	CNT	-47	0227	PNT	-45	0307	M	-70
0068	M	-70	0148	n	-56	0228	PNT	-45	0308	E	-60
0069	CNT	-47	0149	a	-13	0229	XTO	-23	0309	M	-70
0070	XTO	-23	0150	E	-60	0230	IND	-31	0310	0	-71
0071	E	-60	0151	YTO	-40	0231	4	-04	0311	.	-21
0072	M	-70	0152	YTO	-40	0232	CNT	-47	0312	CLR	-20
0073	n	-56	0153	1/X	-17	0233	1	-01	0313	CNT	-47
0074	.	-21	0154	a	-13	0234	XTO	-23	0314	CNT	-47
0075	CNT	-47	0155	E	-60	0235	+	-33	0315	D	-63
0076	XKY	-52	0156	CNT	-47	0236	- 2	-02	0316	A	-62
0077	C	-61	0157	XKY	-52	0237	XTO	-23	0317	XTO	-23
0078	PSE	-57	0158	M	-70	0238	+	-33	0318	A	-62
0079	CNT	-47	0159	M	-70	0239	3	-03	0319	FMT	-42

Fig. A. 2. (1) Program Listing for KS-770831

0320	LBL	51	0400	INT	64	0480	S/R	77	0560	X	36
0321	C	61	0401	CNT	47	0481	LBL	51	0561	DN	25
0322	STP	41	0402	XCY	52	0482	F	16	0562	PNT	45
0323	ZF	43	0403	YTO	40	0483	1	01	0563	UP	27
0324	GTO	44	0404	XTO	23	0484	XTO	23	0564	a	13
0325	LBL	51	0405	#	56	0485	+	33	0565	XFR	67
0326	D	63	0406	PSE	57	0486	2	02	0566	-	34
0327	CNT	47	0407	CLR	20	0487	XTO	23	0567	IND	31
0328	PNT	45	0408	XFR	67	0488	+	33	0568	4	04
0329	XTO	23	0409	-	34	0489	3	03	0569	X	36
0330	a	13	0410	A	62	0490	XTO	23	0570	XFR	67
0331	STP	41	0411	YE	24	0491	+	33	0571	IND	31
0332	PNT	45	0412	I	65	0492	4	04	0572	4	04
0333	PNT	45	0413	YTO	40	0493	XTO	23	0573	XEY	30
0334	XTO	23	0414	FMT	42	0494	+	33	0574	DIV	35
0335	IND	31	0415	2	02	0495	5	05	0575	DN	25
0336	a	13	0416	7	07	0496	XTO	23	0576	PNT	45
0337	GTO	44	0417	3	03	0497	+	33	0577	PNT	45
0338	LBL	51	0418	.	21	0498	7	07	0578	XTO	23
0339	C	61	0419	2	02	0499	XTO	23	0579	IND	31
0340	LBL	51	0420	UP	27	0500	+	33	0580	8	10
0341	D	63	0421	XFR	67	0501	8	10	0581	S/R	77
0342	2	02	0422	+	33	0502	XFR	67	0582	LBL	51
0343	0	00	0423	1	01	0503	2	02	0583	G	15
0344	XTO	23	0424	DIV	35	0504	UP	27	0584	FMT	42
0345	2	02	0425	7	07	0505	2	02	0585	FMT	42
0346	CNT	47	0426	6	06	0506	0	00	0586	L	72
0347	4	04	0427	0	00	0507	-	34	0587	0	71
0348	0	00	0428	DIV	35	0508	XFR	67	0588	A	62
0349	XTO	23	0429	YTO	40	0509	6	06	0589	D	63
0350	4	04	0430	b	14	0510	X	36	0590	CLR	20
0351	LBL	51	0431	2	02	0511	GTO	44	0591	K	55
0352	YE	24	0432	.	21	0512	LBL	51	0592	YTO	40
0353	XFR	67	0433	0	10	0513	G	15	0593	-	34
0354	1	01	0434	0	00	0514	CNT	47	0594	7	07
0355	0	00	0435	XTO	23	0515	GTO	44	0595	7	07
0356	XTO	23	0436	a	13	0516	LBL	51	0596	0	00
0357	-	34	0437	2	02	0517	E	60	0597	9	11
0358	IND	31	0438	0	00	0518	LBL	51	0598	0	00
0359	2	02	0439	XTO	23	0519	F	16	0599	1	01
0360	XTO	23	0440	2	02	0520	XFR	67	0600	CLR	20
0361	-	34	0441	CNT	47	0521	IND	31	0601	CLR	20
0362	IND	31	0442	3	03	0522	4	04	0602	FMT	42
0363	4	04	0443	0	00	0523	XFR	67	0603	XFR	67
0364	CNT	47	0444	XTO	23	0524	DIV	35	0604	6	06
0365	1	01	0445	3	03	0525	a	13	0605	XTO	23
0366	XTO	23	0446	CNT	47	0526	PNT	45	0606	9	11
0367	+	33	0447	4	04	0527	XTO	23	0607	6	06
0368	2	02	0448	0	00	0528	IND	31	0608	END	46
0369	XTO	23	0449	XTO	23	0529	7	07			
0370	+	33	0450	4	04	0530	XFR	67			
0371	4	04	0451	CNT	47	0531	IND	31			
0372	XFR	67	0452	3	03	0532	2	02			
0373	2	02	0453	9	11	0533	XFR	67			
0374	UP	27	0454	XTO	23	0534	-	34			
0375	2	02	0455	5	05	0535	IND	31			
0376	0	00	0456	CNT	47	0536	4	04			
0377	-	34	0457	7	07	0537	XFR	67			
0378	XFR	67	0458	0	00	0538	X	36			
0379	6	06	0459	XTO	23	0539	IND	31			
0380	XFR	67	0460	7	07	0540	3	03			
0381	GTO	44	0461	CNT	47	0541	UP	27			
0382	LBL	51	0462	8	10	0542	XFR	67			
0383	XFR	67	0463	0	00	0543	IND	31			
0384	CNT	47	0464	XTO	23	0544	4	04			
0385	GTO	44	0465	8	10	0545	XFR	67			
0386	LBL	51	0466	CNT	47	0546	-	34			
0387	YE	24	0467	0	00	0547	IND	31			
0388	LBL	51	0468	XTO	23	0548	5	05			
0389	XFR	67	0469	3	03	0549	XFR	67			
0390	FMT	42	0470	9	11	0550	X	36			
0391	FMT	42	0471	XTO	23	0551	0	00			
0392	CLR	20	0472	9	11	0552	CNT	47			
0393	YE	24	0473	FMT	42	0553	-	34			
0394	-	34	0474	1	01	0554	XFR	67			
0395	A	62	0475	8	10	0555	9	11			
0396	YE	24	0476	7	07	0556	+	33			
0397	I	65	0477	LBL	51	0557	YTO	40			
0398	YTO	40	0478	E	60	0558	9	11			
0399	CLR	20	0479	GTO	44	0559	6	06			

Fig. A. 2. (2)

0000	CLR	20	0080	a	13	0160	e	06	0240	0	00
0001	FMT	42	0081	CNT	47	0161	FMT	42	0241	XTO	23
0002	1	01	0082	5	05	0162	FMT	42	0242	9	11
0003	8	10	0083	CLR	20	0163	N	73	0243	8	10
0004	0	00	0084	F	16	0164	0	71	0244	CNT	47
0005	FMT	42	0085	0	71	0165	CNT	47	0245	CNT	47
0006	FMT	42	0086	a	13	0166	D	63	0246	CNT	47
0007	K	55	0087	CNT	47	0167	A	62	0247	8	10
0008	YTO	40	0088	XFR	67	0168	XTO	23	0248	0	00
0009	-	34	0089	-	34	0169	A	62	0249	XTO	23
0010	7	07	0090	A	62	0170	CNT	47	0250	9	11
0011	7	07	0091	YE	24	0171	I	65	0251	9	11
0012	0	00	0092	I	65	0172	N	73	0252	LBL	51
0013	9	11	0093	YTO	40	0173	CNT	47	0253	XSO	12
0014	0	00	0094	XKY	52	0174	M	70	0254	STP	41
0015	1	01	0095	E	70	0175	E	60	0255	PNT	45
0016	CNT	47	0096	A	62	0176	M	70	0256	XTO	23
0017	XKY	52	0097	YE	24	0177	0	71	0257	IND	31
0018	a	13	0098	PSE	57	0178	.	21	0258	9	11
0019	E	60	0099	FMT	42	0179	CNT	47	0259	8	10
0020	INT	64	0100	CNT	47	0180	CNT	47	0260	STP	41
0021	.	21	0101	CNT	47	0181	CNT	47	0261	PNT	45
0022	PSE	57	0102	CNT	47	0182	π	56	0262	PNT	45
0023	B	66	0103	CNT	47	0183	1/X	17	0263	XTO	23
0024	E	60	0104	CNT	47	0184	YTO	40	0264	IND	31
0025	XTO	23	0105	STP	41	0185	H	74	0265	9	11
0026	CNT	47	0106	PNT	45	0186	CNT	47	0266	9	11
0027	K	55	0107	PNT	45	0187	C	61	0267	CNT	47
0028	a	13	0108	XTO	23	0188	N	73	0268	1	01
0029	CNT	47	0109	a	13	0189	XTO	23	0269	XTO	23
0030	π	56	0110	FMT	42	0190	CLR	20	0270	+	33
0031	L	72	0111	FMT	42	0191	XFR	67	0271	9	11
0032	0	71	0112	E	60	0192	E	60	0272	8	10
0033	XTO	23	0113	N	73	0193	YTO	40	0273	XTO	23
0034	CLR	20	0114	XTO	23	0194	CLR	20	0274	+	33
0035	CLR	20	0115	E	60	0195	CNT	47	0275	9	11
0036	YTO	40	0116	a	13	0196	CNT	47	0276	9	11
0037	E	60	0117	CNT	47	0197	π	56	0277	XFR	67
0038	XTO	23	0118	E	60	0198	1/X	17	0278	9	11
0039	CNT	47	0119	YE	24	0199	YTO	40	0279	8	10
0040	2	02	0120	π	56	0200	H	74	0280	UP	27
0041	0	00	0121	XKY	52	0201	CNT	47	0281	7	07
0042	CNT	47	0122	-	34	0202	YTO	40	0282	0	00
0043	C	61	0123	M	70	0203	F	16	0283	-	34
0044	M	70	0124	PSE	57	0204	L	72	0284	XFR	67
0045	CNT	47	0125	CLR	20	0205	CNT	47	0285	9	11
0046	H	74	0126	A	62	0206	C	61	0286	6	06
0047	I	65	0127	N	73	0207	N	73	0287	XV	50
0048	G	15	0128	D	63	0208	XTO	23	0288	GTO	44
0049	H	74	0129	CNT	47	0209	CLR	20	0289	LBL	51
0050	CNT	47	0130	N	73	0210	FMT	42	0290	XFR	67
0051	CLR	20	0131	0	71	0211	FMT	42	0291	CNT	47
0052	CNT	47	0132	.	21	0212	1	01	0292	GTO	44
0053	CNT	47	0133	CNT	47	0213	8	10	0293	LBL	51
0054	CNT	47	0134	0	71	0214	9	11	0294	XSO	12
0055	CNT	47	0135	F	16	0215	CNT	47	0295	CNT	47
0056	1	01	0136	CNT	47	0216	STP	41	0296	CNT	47
0057	8	10	0137	D	63	0217	XFG	43	0297	CNT	47
0058	CNT	47	0138	A	62	0218	GTO	44	0298	CNT	47
0059	C	61	0139	XTO	23	0219	LBL	51	0299	LBL	51
0060	M	70	0140	A	62	0220	IND	31	0300	IND	31
0061	CNT	47	0141	FMT	42	0221	CNT	47	0301	FMT	42
0062	IND	31	0142	CNT	47	0222	FMT	42	0302	FMT	42
0063	I	65	0143	CNT	47	0223	FMT	42	0303	CLR	20
0064	D	63	0144	CNT	47	0224	CLR	20	0304	IND	31
0065	E	60	0145	CNT	47	0225	E	60	0305	A	62
0066	CLR	20	0146	CNT	47	0226	N	73	0306	I	65
0067	CLR	20	0147	STP	41	0227	XTO	23	0307	XTO	23
0068	YTO	40	0148	PNT	45	0228	E	60	0308	FMT	42
0069	E	60	0149	XTO	23	0229	a	13	0309	LBL	51
0070	L	72	0150	9	11	0230	CNT	47	0310	XFR	67
0071	E	60	0151	0	00	0231	D	63	0311	CNT	47
0072	C	61	0152	XFR	67	0232	A	62	0312	a	13
0073	XTO	23	0153	9	11	0233	XTO	23	0313	UP	27
0074	CNT	47	0154	6	06	0234	A	62	0314	5	05
0075	1	01	0155	STP	41	0235	CLR	20	0315	CHS	32
0076	CNT	47	0156	PNT	45	0236	FMT	42	0316	DIV	35
0077	2	02	0157	PNT	45	0237	LBL	51	0317	1	01
0078	CNT	47	0158	XTO	23	0238	YE	24	0318	.	21
0079	0	71	0159	9	11	0239	7	07	0319	1	01

Fig. A. 3. (1) Program Listing for KS-770901

0320-- 3 ---03	0400-- 5 ---05	0480-- 1 ---01	0560-- 9 ---11
0321-- 3 ---03	0401--XTO--23	0481-- FMT --42	0561-- 4 ---04
0322--XFR--57	0402-- 9 ---11	0482--YTO--40	0562--GTO--44
0323-- X ---36	0403-- 3 ---03	0483-- FMT --42	0563--LBL--51
0324-- 0 ---13	0404--CNT--47	0484-- . ---21	0564-- C ---61
0325--KEY--30	0405--(LBL)--51	0485-- 2 ---02	0565--CNT--47
0326-- FMT --42	0406-- B ---62	0486-- FMT --42	0566--CNT--47
0327-- 1 ---01	0407-- 6 ---14	0487-- 1 ---01	0567--CNT--47
0328-- 3 ---03	0408-- UP --27	0488-- 1 ---01	0568--CNT--47
0329-- . ---21	0409--XFR--67	0489--CNT--47	0569--(LBL)--51
0330-- 3 ---03	0410-- 9 ---11	0490-- 1 ---01	0570-- D ---63
0331-- 5 ---05	0411-- 3 ---03	0491--XTO--23	0571-- 1 ---01
0332-- 0 ---00	0412-- FMT --42	0492-- 9 ---11	0572-- . ---21
0333-- UP --27	0413-- 1 ---01	0493-- 5 ---05	0573-- 1 ---01
0334-- . ---21	0414-- UP --27	0494--XFR--67	0574--XFR--67
0335-- 1 ---01	0415--XFR--67	0495-- 9 ---11	0575-- X ---36
0336--XTO--23	0416-- 9 ---11	0496-- 2 ---02	0576-- 0 ---13
0337-- 9 ---11	0417-- 1 ---01	0497--XTO--23	0577-- UP --27
0338-- 1 ---01	0418-- FMT --42	0498-- 9 ---11	0578-- b ---14
0339--CHS--32	0419-- 1 ---01	0499-- 4 ---04	0579-- FMT --42
0340-- FMT --42	0420-- PNT --45	0500--CNT--47	0580-- 1 ---01
0341-- 1 ---01	0421-- 1 ---01	0501-- . ---21	0581-- UP --27
0342-- 2 ---02	0422--XTO--23	0502-- 0 ---00	0582-- FMT --42
0343--CLX--37	0423-- + ---33	0503-- 5 ---05	0583-- 1 ---01
0344-- UP --27	0424-- 9 ---11	0504--CHS--32	0584-- 8 ---10
0345-- FMT --42	0425-- 5 ---05	0505--XTO--23	0585-- 0 ---00
0346-- 1 ---01	0426--XFR--67	0506-- 6 ---14	0586-- FMT --42
0347-- UP --27	0427-- 9 ---11	0507-- . ---21	0587-- 1 ---01
0348-- . ---21	0428-- 5 ---05	0508-- 9 ---11	0588-- FMT --42
0349-- 0 ---00	0429-- UP --27	0509--XFR--67	0589-- X ---36
0350-- 5 ---05	0430-- 4 ---04	0510-- X ---36	0590-- 1 ---01
0351-- FMT --42	0431--KEY--50	0511-- 9 ---11	0591-- 0 ---00
0352-- 1 ---01	0432--GTO--44	0512-- 2 ---02	0592-- . ---34
0353-- 5 ---05	0433--LBL--51	0513--XTO--23	0593-- FMT --42
0354--CLX--37	0434-- B ---66	0514-- 9 ---11	0594--XFR--67
0355-- UP --27	0435--CNT--47	0515-- 3 ---03	0595-- 9 ---11
0356-- FMT --42	0436-- . ---21	0516--CNT--47	0596-- 0 ---00
0357-- 1 ---01	0437-- 1 ---01	0517--CNT--47	0597-- FMT --42
0358-- UP --27	0438--XTO--23	0518--CNT--47	0598-- 1 ---01
0359-- 0 ---13	0439-- + ---33	0519--(LBL)--51	0599-- PNT --45
0360-- UP --27	0440-- 9 ---11	0520-- C ---61	0600-- FMT --42
0361-- 5 ---05	0441-- 3 ---03	0521--XFR--67	0601-- 1 ---01
0362--DIV--35	0442-- X ---36	0522-- 9 ---11	0602-- 9 ---11
0363-- DN --25	0443-- DN --25	0523-- 3 ---03	0603--CNT--47
0364--XTO--23	0444--XTO--23	0524-- UP --27	0604--CNT--47
0365-- 9 ---11	0445-- 9 ---11	0525-- b ---14	0605--CNT--47
0366-- 2 ---02	0446-- 1 ---01	0526-- FMT --42	0606--CNT--47
0367-- FMT --42	0447--GTO--44	0527-- 1 ---01	0607--CNT--47
0368-- 1 ---01	0448--LBL--51	0528-- UP --27	0608--CNT--47
0369-- 6 ---06	0449-- B ---62	0529--XFR--67	0609--CNT--47
0370--CNT--47	0450--(LBL)--51	0530-- 9 ---11	0610-- 2 ---02
0371--CNT--47	0451-- B ---66	0531-- 4 ---04	0611--XFR--67
0372-- . ---21	0452-- . ---21	0532-- FMT --42	0612-- X ---36
0373-- 2 ---02	0453-- 7 ---07	0533-- 1 ---01	0613-- 9 ---11
0374-- FMT --42	0454--XFR--67	0534-- PNT --45	0614-- 2 ---02
0375-- 1 ---01	0455-- X ---36	0535-- 1 ---01	0615-- UP --27
0376-- 1 ---01	0456-- 9 ---11	0536--XTO--23	0616-- . ---21
0377--CNT--47	0457-- 2 ---02	0537-- + ---33	0617-- 0 ---00
0378-- 1 ---01	0458--CHS--32	0538-- 9 ---11	0618-- 6 ---06
0379--XTO--23	0459-- UP --27	0539-- 5 ---05	0619-- 5 ---05
0380-- 9 ---11	0460-- . ---21	0540--XFR--67	0620--CHS--32
0381-- 5 ---05	0461-- 1 ---01	0541-- 9 ---11	0621-- FMT --42
0382-- FMT --42	0462-- 5 ---05	0542-- 5 ---05	0622-- 1 ---01
0383-- 1 ---01	0463-- FMT --42	0543-- UP --27	0623-- UP --27
0384-- 8 ---10	0464-- 1 ---01	0544-- 6 ---06	0624-- FMT --42
0385-- 1 ---01	0465-- UP --27	0545--KEY--50	0625-- 1 ---01
0386--CNT--47	0466-- FMT --42	0546--GTO--44	0626-- FMT --42
0387-- . ---21	0467-- 1 ---01	0547--LBL--51	0627--INT--64
0388-- 3 ---03	0468-- FMT --42	0548-- D ---63	0628--CNT--47
0389--XFR--67	0469-- . ---56	0549--CNT--47	0629--XKY--52
0390-- X ---36	0470--DIV--35	0550--XFR--67	0630-- 8 ---66
0391-- 9 ---11	0471-- . ---56	0551-- 9 ---11	0631-- E ---60
0392-- 2 ---02	0472-- FMT --42	0552-- 2 ---02	0632--XTO--23
0393--CHS--32	0473-- . ---21	0553--XTO--23	0633--PSE--57
0394--XTO--23	0474-- 1 ---01	0554-- + ---33	0634-- FMT --42
0395-- 6 ---14	0475-- 0 ---00	0555-- 9 ---11	0635--(LBL)--51
0396-- UP --27	0476-- FMT --42	0556-- 3 ---03	0636-- E ---60
0397-- . ---21	0477-- 1 ---01	0557-- X ---36	0637--XFR--67
0398-- 0 ---00	0478-- 1 ---01	0558-- DN --25	0638-- 9 ---11
0399-- 8 ---10	0479-- FMT --42	0559--XTO--23	0639-- 0 ---00

Fig. A. 3. (2)

0640--UP---27	0720--CNT---47	0800--FMT---42	0880--H---74
0641--1---01	0721--GTO---44	0801--FMT---42	0881--XTO---23
0642--0---00	0722--LBL---51	0802--A---62	0882--CNT---47
0643--H---74	0723--E---16	0803--CNT---47	0883--XKY---52
0644--XTO---23	0724-- <u>LBL</u> ---51	0804--A---62	0884--G---15
0645--9---11	0725--G---15	0805--N---73	0885--PSE---57
0646--7---07	0726--CLR---20	0806--D---63	0886--CNT---47
0647--FMT---42	0727-- <u>FMT</u> ---42	0807--CNT---47	0887--CNT---47
0648--FMT---42	0728-- <u>UP</u> ---27	0808--B---66	0888--CNT---47
0649--CLR---20	0729--CNT---47	0809--CNT---47	0889--CNT---47
0650--YTO---40	0730-- <u>FMT</u> ---42	0810-- <u>FMT</u> ---42	0890--CNT---47
0651--E---60	0731--1---01	0811--PNT---45	0891--CNT---47
0652--L---72	0732--8---10	0812--UP---27	0892--YTO---40
0653--E---60	0733--5---05	0813--a---13	0893--I---65
0654--C---61	0734-- <u>FMT</u> ---42	0814--XFR---67	0894--O---71
0655--XTO---23	0735-- <u>FMT</u> ---42	0815--X---36	0895--2---02
0656--CNT---47	0736--a---13	0816--b---14	0896--CNT---47
0657--a---56	0737--E---60	0817--PNT---45	0897--CNT---47
0658--E---60	0738--A---62	0818--PNT---45	0898--XKY---52
0659--N---73	0739--D---63	0819--CNT---47	0899--YTO---40
0660--CLR---20	0740--CNT---47	0820-- <u>FMT</u> ---42	0900--C---61
0661--CLR---20	0741--XFR---67	0821-- <u>FMT</u> ---42	0901--PSE---57
0662-- <u>FMT</u> ---42	0742--CNT---47	0822--C---61	0902-- <u>FMT</u> ---42
0663-- <u>STP</u> ---41	0743--XKY---52	0823--O---71	0903-- <u>STP</u> ---41
0664--7---07	0744--M---70	0824--a---13	0904--PNT---45
0665--0---00	0745--M---70	0825--a---13	0905--XTO---23
0666--XTO---23	0746--PSE---57	0826--E---60	0906--a---13
0667--9---11	0747--CNT---47	0827--C---61	0907-- <u>STP</u> ---41
0668--8---10	0748--A---62	0828--XTO---23	0908--PNT---45
0669--CNT---47	0749--XTO---23	0829--CNT---47	0909--PNT---45
0670--8---10	0750--CLR---20	0830--I---65	0910-----34
0671--0---00	0751--YE---24	0831--F---16	0911--a---13
0672--XTO---23	0752--SFL---54	0832--CNT---47	0912-- <u>FMT</u> ---42
0673--9---11	0753--CNT---47	0833--A---62	0913-- <u>FMT</u> ---42
0674--9---11	0754--0---00	0834--N---73	0914--YTO---40
0675-- <u>LBL</u> ---51	0755--CLX---37	0835--XFR---67	0915--1/X---17
0676--E---16	0756--CNT---47	0836-- <u>FMT</u> ---42	0916--a---13
0677--XFR---67	0757--0---00	0837-- <u>STP</u> ---41	0917--F---16
0678--IND---31	0758--.---21	0838--+---33	0918--A---62
0679--9---11	0759--3---03	0839--DN---25	0919--C---61
0680--9---11	0760-- <u>FMT</u> ---42	0840--1/X---17	0920--E---60
0681--XFR---67	0761--3---03	0841--UP---27	0921--CNT---47
0682--X---36	0762--0---00	0842--5---05	0922--A---62
0683--9---11	0763--XTO---23	0843--4---04	0923--a---13
0684--7---07	0764--b---14	0844--8---10	0924--E---60
0685--UP---27	0765-- <u>STP</u> ---41	0845--3---03	0925--A---62
0686--XFR---67	0766--PNT---45	0846--0---00	0926--CLR---20
0687--IND---31	0767--XTO---23	0847--X---36	0927--CNT---47
0688--9---11	0768--a---13	0848--DN---25	0928--CNT---47
0689--8---10	0769--UP---27	0849-- <u>FMT</u> ---42	0929--CNT---47
0690-- <u>FMT</u> ---42	0770-- <u>STP</u> ---41	0850-- <u>FMT</u> ---42	0930--CNT---47
0691--1---01	0771--PNT---45	0851--CLR---20	0931--XKY---52
0692--UP---27	0772--PNT---45	0852--YTO---40	0932--C---61
0693-- <u>FMT</u> ---42	0773--XEY---30	0853--1/X---17	0933--M---70
0694--1---01	0774--.---34	0854--a---13	0934--X---36
0695--4---04	0775--0---00	0855--F---16	0935--X---36
0696--CNT---47	0776--.---21	0856--A---62	0936--2---02
0697--1---01	0777--3---03	0857--C---61	0937--DIV---35
0698--XTO---23	0778--DIV---35	0858--E---60	0938--G---15
0699--+---33	0779--XFR---67	0859--CNT---47	0939--PSE---57
0700--9---11	0780--9---11	0860--A---62	0940-- <u>FMT</u> ---42
0701--8---10	0781--0---00	0861--a---13	0941--DIV---35
0702--XTO---23	0782--CHS---32	0862--E---60	0942--DN---25
0703--+---33	0783--UP---27	0863--A---62	0943--PNT---45
0704--9---11	0784--1---01	0864-- <u>FMT</u> ---42	0944--PNT---45
0705--9---11	0785--0---00	0865--PNT---45	0945--PNT---45
0706--XFR---67	0786--H---74	0866--PNT---45	0946--PNT---45
0707--9---11	0787--XFR---67	0867--UP---27	0947--PNT---45
0708--8---10	0788--X---36	0868-- <u>FMT</u> ---42	0948--PNT---45
0709--UP---27	0789--9---11	0869-- <u>FMT</u> ---42	0949--PNT---45
0710--7---07	0790--2---02	0870--E---60	0950--PNT---45
0711--0---00	0791--XFR---67	0871--N---73	0951--PNT---45
0712--.---34	0792--DIV---35	0872--XTO---23	0952--END---46
0713--XFR---67	0793--b---14	0873--E---60	
0714--9---11	0794--XTO---23	0874--a---13	
0715--6---06	0795--b---14	0875--CNT---47	
0716-- <u>STP</u> ---41	0796--DN---25	0876--IND---31	
0717--GTO---44	0797--b---14	0877--E---60	
0718-- <u>LBL</u> ---51	0798--X---36	0878--I---65	
0719--G---15	0799--DN---25	0879--G---15	

Fig. A. 3. (8)