

JAERI - M
83-229

非循環流通法によるメタン/エチレン及びメタン/
エタン混合気体の電子線照射による放射線化学反応

1984年1月

畑田 元義・杉本 俊一

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公開している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷機

非循環流通法によるメタン／エチレン及びメタン／エタン
混合気体の電子線照射による放射線化学反応

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所

畑田 元義・杉本 俊一

(1983年12月14日受理)

メタンの照射生成物の主なものは水素とエタンであるが、 10^4 Mrad 以上の大線量照射により水素と高級炭化水素に変化する。メタンの照射によるエタンの生成と、生成したエタンの消失の過程を知るために、メタンにエチレンあるいはエタンを添加（0～2モル％）して非循環流通法で電子線照射を行なった。エチレン添加により水素生成のG値は減少した。エタン生成のG値はエチレン添加量の少ない間は増加したが更にエチレン添加量を増加させると減少した。 C_3 以上の炭化水素はエチレン添加量の増加とともに増加した。一方エタンの添加により水素生成のG値は殆ど変化しなかった。 C_3 以上の高級炭化水素生成量は、エタン添加とともに増加したが、増加量は、エチレン添加の場合に比べて小さかった。これらの結果よりエタン及び高級炭化水素はエチレンを経由して生成すること、及び一旦生成したエタンは照射を続けると次第に高級化することがわかった。

The Radiolysis of Methane-Ethylene and Methane-Ethane Mixtures Flow System Induced by Electron Irradiation Using None-Recycling

Motoyoshi HATADA and Shun'ichi SUGIMOTO
Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received December 14, 1983)

The main products from irradiated methane are hydrogen and ethane, but by further irradiation above 10^4 Mrad, methane are converted mainly to hydrogen and liquid hydrocarbons. In order to know the reaction scheme by which ethane is produced from methane by irradiation and that by which the once produced ethane is consumed by further irradiation, studies have been carried out on radiation chemical reactions of methane containing 0~2 mol % ethylene or ethane induced by electron beam irradiation using non-recycling flow system.

The G-value of hydrogen formation decreased by the addition of small amounts of ethylene and that of ethane increased to maximum and then decreased by increasing ethylene content. The G values of higher hydrocarbon products (C_3 or higher) increased with increasing ethylene content.

The G-value of hydrogen formation was independent of ethane concentration. The G values of higher hydrocarbon products increased with increasing ethane content, but the increased amounts of the G-values were not as large as those observed for ethylene addition. These results indicate that ethane and higher hydrocarbon products produced via ethylene and ethane thus produced was converted to higher hydrocarbons by continued irradiation.

Keywords: Methane, Ethylene, Ethane, Electron Beam, Chemical Radiation Effects, Electron Irradiation, Radiolysis

目 次

1. 目的	1
2. 実験	1
2.1 原料ガス類	1
2.2 実験装置	1
2.3 流量計の検量	2
2.4 被照射気体の分析	2
2.5 照射及び線量測定	2
2.6 G値の計算	4
3. 結果及び考察	4
3.1 メタン/エチレン混合気体の照射	4
3.2 メタン/エタン混合気体の照射	8
4. まとめ	8
謝 辞	9
文 献	9
付 録	29
1. 線量及びG値の計算例	29
2. H ₂ のGLC感度測定法	30
3. 参考図表	31

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL	1
2.1 Materials	1
2.2 Apparatus	1
2.3 Calibration of Thermal Mass Flow Meters	2
2.4 Analysis of Irradiated Gas	2
2.5 Irradiation and Dosimetry	2
2.6 Calculation of G-values	4
3. RESULTS AND DISCUSSION	4
3.1 Methane-Ethylene Mixture	4
3.2 Methane-Ethane Mixture	8
4. SUMMARY	8
ACKNOWLEDGEMENTS	9
REFERENCES	9
APPENDICES	29
1. Sample Calculations of Dose and G-value	29
2. The method of GLC sensitivity determination of H ₂	30
3. Figures and Tables	31

1. 目 的

我々は、さきにメタンから電子線照射により C_2 以上の低級炭化水素を得ることを目的として一連の実験を行なった。^{1, 2)} これらの実験で、エタンの生成量は、常温・常圧付近では線量の増加とともに大きくなったが、 10^3 Mrad 付近の線量で最大値に達し、これ以上の線量では線量とともに減少した。他の低級炭化水素も定性的に同様の線量依存性を示した。一方液状炭化水素の生成量は、線量とともに増大し、最終的には、系の主要成分は水素と液状炭化水素になる傾向を見出した。^{2, 3)} この傾向は、放射線によってひき起されるメタン、エタンならびに更に高級な炭化水素が関与する複雑な反応の結果であると考えられる。

メタンの照射によりエタンを得ようとする目的に対して、メタンの照射によるエタンの生成と消失の反応を調べることは興味がある。このために本研究では、メタンにエタンを少量添加した系、及びメタンからエタン生成の中間化合物であると考えられているエチレンを添加した系について、電子線照射を行ない生成物の分布を調べた。

2. 実 験

2.1 原料ガス類

メタンは高千穂化学社製 research grade のものをそのまま使用した。ロット番号 VN-1215 のものには、ガスクロマトグラフ分析により不純物が認められなかったが、ロット番号 VN-24981 のものには、約 140 ppm 程度のエタンが含まれていることが見出された。エタン及びエチレンは高千穂化学 research grade のものをそのまま使用した。線量測定には、製鉄化学工業会社から購入した亜酸化窒素をそのまま使用した。

2.2 実験装置

照射容器及び気体流路図を Fig. 1 及び 2 にそれぞれ示した。照射容器の気体流方向に直交する断面の面積は 17.1 cm^2 であり、電子線掃引巾が 25 cm の場合の照射域の体積は 426.3 cm^3 であった。反応管のジャケットに水を流し水冷した。照射窓には $30 \mu\text{m}$ 厚のチタン箔を用いた。

反応ガスは、上島ブルックス社製 Thermal mass flow meter で流量を測定したのち、約 20 m の内径 $1.5 \text{ mm } \phi$ のステンレス管を通して照射室内の照射容器に導いた。照射容器を出た気体は、同様に 20 m のステンレス管により、ガスクロマトグラフの試料採取管 (容積 $1 \text{ m} \ell$) に導き、一定の時間間隔でサンプリングを行なった。試料採取管を通過後の気体は、石けん膜流量計により流量を測定し、この測定値と Thermal mass flow meter による測定値と比較して洩れがないことを確めた (付表 Table A-1)。

1. 目 的

我々は、さきにメタンから電子線照射により C_2 以上の低級炭化水素を得ることを目的として一連の実験を行なった。^{1, 2)} これらの実験で、エタンの生成量は、常温・常圧付近では線量の増加とともに大きくなったが、 10^3 Mrad 付近の線量で最大値に達し、これ以上の線量では線量とともに減少した。他の低級炭化水素も定性的に同様の線量依存性を示した。一方液状炭化水素の生成量は、線量とともに増大し、最終的には、系の主要成分は水素と液状炭化水素になる傾向を見出した。^{2, 3)} この傾向は、放射線によってひき起されるメタン、エタンならびに更に高級な炭化水素が関与する複雑な反応の結果であると考えられる。

メタンの照射によりエタンを得ようとする目的に対して、メタンの照射によるエタンの生成と消失の反応を調べることは興味がある。このために本研究では、メタンにエタンを少量添加した系、及びメタンからエタン生成の中間化合物であると考えられているエチレンを添加した系について、電子線照射を行ない生成物の分布を調べた。

2. 実 験

2.1 原料ガス類

メタンは高千穂化学社製 research grade のものをそのまま使用した。ロット番号 VN-1215 のものには、ガスクロマトグラフ分析により不純物が認められなかったが、ロット番号 VN-24981 のものには、約 140 ppm 程度のエタンが含まれていることが見出された。エタン及びエチレンは高千穂化学 research grade のものをそのまま使用した。線量測定には、製鉄化学工業会社から購入した亜酸化窒素をそのまま使用した。

2.2 実験装置

照射容器及び気体流路図を Fig. 1 及び 2 にそれぞれ示した。照射容器の気体流方向に直交する断面の面積は 17.1 cm^2 であり、電子線掃引巾が 25 cm の場合の照射域の体積は 426.3 cm^3 であった。反応管のジャケットに水を流し水冷した。照射窓には $30 \mu\text{m}$ 厚のチタン箔を用いた。

反応ガスは、上島ブルックス社製 Thermal mass flow meter で流量を測定したのち、約 20 m の内径 $1.5 \text{ mm } \phi$ のステンレス管を通して照射室内の照射容器に導いた。照射容器を出た気体は、同様に 20 m のステンレス管により、ガスクロマトグラフの試料採取管 (容積 $1 \text{ m} \ell$) に導き、一定の時間間隔でサンプリングを行なった。試料採取管を通過後の気体は、石けん膜流量計により流量を測定し、この測定値と Thermal mass flow meter による測定値と比較して洩れがないことを確めた (付表 Table A-1)。

2.3 流量計の検量

Thermal mass flow meter の流量に対する応答の大きさを、使用した各気体について測定した。H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, 及び C₃H₈ についての測定結果を Fig. A-1 に、N₂ 及び N₂O についての結果を Fig. A-2 及び Fig. A-3 に示した。又、測定値を Tables A-2, 3, 4 及び 5 に示した。

2.4 被照射気体の分析^{1, 2)}

照射後の気体の分析には、同時に3台のガスクロマトグラフを使用し、各成分の分離が悪くならず、しかも分析時間が短くなるように分析条件を選んだ。H₂ の分析には3 m モレキュラーシーブカラムと TCD 検出器を、C₂~C₅ 炭化水素には3 m Porapak Q と FID 検出器を、また CH₄ 及び C₂ 炭化水素には3 m Porapak N と FID/TCD 検出器の組み合わせを用いた。また、H₂ のクロマトグラムデータの処理には島津クロマトパック E 1 A 積分器を、またメタンと C₂, 及び C₃ 以上の炭化水素のクロマトグラムには島津クロマトパック CR 2 AX を切りかえて使用した。ガスクロマトグラフの分析条件を Table 1 にまたクロマトパックのプログラム及び結果の印字例を Table A-6 に示した。

各成分 *i* の感度 *f_i* は N₂ または CH₄ をベースガスとし、Thermal mass flow meter を用いて既知濃度の標準混合気体を作り、これをガスクロマトグラフに導入して測定した。測定結果を Table 2 にまとめた。また測定データ及び各成分に対する検量線をそれぞれ Table A-7~10 及び Figs. A-4~8 に示した。

各成分 *i* の生成分子数 *N_i* は、ピーク面積カウント *A_i* (μV·sec) 及びガスサンプラーの温度 *T* (本実験では 393 K に固定) より次式を用いて計算される。

$$N_i = A_i \times f_i \times T / 273 \quad (1)$$

(単位: 10¹⁴ molec / mℓ)

実際の計算には $F_i = f_i \times (393 / 273)$ を用い、 $N_i = A_i \times F_i$ により生成分子数を求めた。また最高感度レンジにおけるガスクロマトグラムのピーク面積 *S_i* mm² と *A_i* とは $A_i (\mu V \cdot sec) \times 0.037 = S_i (mm^2)$ によって相互に換算できる。

2.5 照射及び線量測定

照射には、日新ハイボルテージ社製変圧器整流型電子加速器を使用した。照射条件は 0.6 MeV, 0.2 mA, 掃引巾は 25 cm (36%) であった。また加速器照射窓と照射容器窓との間隔は 6.7 cm に保った。

線量測定には N₂O 線量計を使用した。⁴⁾ N₂O を 100 mℓ / min の流量で流しながら、電子線を照射し、照射容器出口の N₂O 濃度を測定した。

吸収線量は、N₂O 消費の G 値 12.0⁴⁾ 及び N₂O の転化率 *x* を用いて次のようにして計算され

る。

1 g の N_2O を照射したときに失なわれる N_2O 分子の数 N^g 及び 1 mℓ の N_2O を照射したときに失なわれる N_2O 分子の数 $N^{mℓ}$ はそれぞれ、

$$N_{(-N_2O)}^g = \frac{1}{MW_{N_2O}} \times \frac{x}{100} \times N_A \quad [\text{molec/g}] \quad (2)$$

$$N_{(-N_2O)}^{mℓ} = \frac{1}{22400} \times \frac{x}{100} \times N_A \quad [\text{molec/mℓ}] \quad (3)$$

である。

但し転化率 x は、 $x = (A_0 - A) / A_0 \times 100$ で与えられる。 A_0 と A は、それぞれ照射前・後のガスクロマトグラムの N_2O ピークの面積である。

したがって吸収線量は、

$$D = \frac{N^g(-N_2O)}{G(-N_2O)} \times 100 \quad [\text{eV/g}] \quad (4)$$

$$D = \frac{N^{mℓ}(-N_2O)}{G(-N_2O)} \times 100 \quad [\text{eV/mℓ}] \quad (5)$$

電子電流 1 mA のときの線量率は、

$$DR_{N_2O} = \frac{D \times FR \times 60}{V_{irr} \times I} \quad \begin{array}{l} \text{eV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ 又は} \\ \text{eV} \cdot \text{mℓ}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{array} \quad (6)$$

により求められる。ここで V_{irr} は照射域の体積 (mℓ), I は電子電流 (mA), FR は N_2O 気体の流量 (mℓ/min) である。この線量率をメタンの吸収線量率に換算するためには

$$DR_{CH_4} = DR_{N_2O} \times \frac{S_{CH_4}}{S_{N_2O}} \quad (7)$$

を用いることができる。但し S_{CH_4} 及び S_{N_2O} はそれぞれの気体の阻止能で次の値をもっている。⁵⁾

$$S_{CH_4} = 6.234 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{molec}^{-1}$$

$$S_{N_2O} = 12.82 \times 10^{-23} \text{ MeV} \cdot \text{molec}^{-1}$$

Table 3 に照射中及び非照射時の照射容器出口の気体のガスクロマトグラムの N_2O ピーク面積及びこれらから求めた N_2O の転化率を示した。また参考のためにモレキュラーシーブカラムに He を carrier gas として測定した N_2 , O_2 の生成量も示した。 N_2O 転化率は Fig. 3 に示したように、ほぼビーム電流に比例する。

$G(-N_2O) = 12.0$ として 0.5 mA で照射したときの転化率 4.86 % から計算した線量は $8.88 \times 10^7 \text{ rad}$ ($5.54 \times 10^{21} \text{ eV/g}$) であった。また線量率は $3.47 \times 10^5 \text{ rad/s}$, $4.26 \times 10^{16} \text{ eV} \cdot \text{mℓ}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。 CH_4 に対する線量は、163 mℓ/min, 0.2 mA の条件で $1.30 \times 10^{18} \text{ eV} \cdot \text{mℓ}^{-1}$ であった。

2.6 G値の計算

(1)及び(2)式で求めた DR_{CH_4} 及び Ni より次式を用いてG値を計算した。

$$G_i = \frac{Ni \times 100}{DR_{CH_4} \times t} \quad (8)$$

ここで t は気体の照射領域内の滞在時間(s)で、 $t = (V_{irr}/FR) \times 60$ から求められる。

3. 結果及び考察

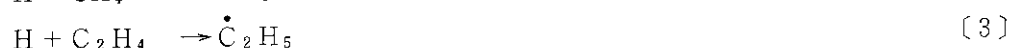
3.1 メタン/エチレン混合気体の照射

メタン中のエチレン濃度と生成物の量及びG値との関係をそれぞれ Table 4 及び Table 5 に示した。また主要生成物のG値をエチレン濃度の関数として Fig. 4 に、また少量生成物についての同様のプロットを Fig. 6 に示した。

エチレンを添加しないメタンからの各生成物を Table 6 に示した。これらの値は、ほぼ前報で得られた値¹⁾に等しい。ただし、エチレンは本実験では検出されなかったが、照射時間とエチレン生成量との関係¹⁾から予想されることである。

Fig. 4 から明らかなように、0.1 mole %程度のエチレン添加により、 $G(H_2)$ は約 30 %減少するが、1 mole %以上のエチレン濃度では $G(H_2)$ はエチレン添加の影響をほとんど受けなくなる。

少量のエチレン添加で見出された $G(H_2)$ の急激な減少は、次の一連の反応径路の〔1〕式で示した反応によって生成したH原子が反応〔2〕によって H_2 を生成する反応と、反応〔3〕によってエチレンによって捕捉される反応とが競争することによって説明される。



水素はまた反応〔4〕によっても生成すると考えられる。



ここで CH_4 は第三体として働くメタンである。

一方、エチレン濃度が 1 mole % を超えると、 $G(H_2)$ は、 C_2H_4 濃度に殆んど依存しなくなり、一定の値に近づく (Fig. 4)。これは、 C_2H_4 では捕捉されない水素原子 H' を経由するか (反応〔5〕,〔6〕) 又は分子的に水素分子が生成 (反応〔7〕) する反応が存在することを示唆している。



2.6 G値の計算

(1)及び(2)式で求めた DR_{CH_4} 及び Ni より次式を用いてG値を計算した。

$$G_i = \frac{Ni \times 100}{DR_{CH_4} \times t} \quad (8)$$

ここで t は気体の照射領域内の滞在時間(s)で、 $t = (V_{irr}/FR) \times 60$ から求められる。

3. 結果及び考察

3.1 メタン/エチレン混合気体の照射

メタン中のエチレン濃度と生成物の量及びG値との関係をそれぞれ Table 4 及び Table 5 に示した。また主要生成物のG値をエチレン濃度の関数として Fig. 4 に、また少量生成物についての同様のプロットを Fig. 6 に示した。

エチレンを添加しないメタンからの各生成物を Table 6 に示した。これらの値は、ほぼ前報で得られた値¹⁾に等しい。ただし、エチレンは本実験では検出されなかったが、照射時間とエチレン生成量との関係¹⁾から予想されることである。

Fig. 4 から明らかなように、0.1 mole %程度のエチレン添加により、 $G(H_2)$ は約30%減少するが、1 mole %以上のエチレン濃度では $G(H_2)$ はエチレン添加の影響をほとんど受けなくなる。

少量のエチレン添加で見出された $G(H_2)$ の急激な減少は、次の一連の反応径路の〔1〕式で示した反応によって生成したH原子が反応〔2〕によって H_2 を生成する反応と、反応〔3〕によってエチレンによって捕捉される反応とが競争することによって説明される。



水素はまた反応〔4〕によっても生成すると考えられる。



ここで CH_4 は第三体として働くメタンである。

一方、エチレン濃度が1 mole %を超えると、 $G(H_2)$ は、 C_2H_4 濃度に殆んど依存しなくなり、一定の値に近づく (Fig. 4)。これは、 C_2H_4 では捕捉されない水素原子 H' を経由するか(反応〔5〕,〔6〕)又は分子的に水素分子が生成(反応〔7〕)する反応が存在することを示唆している。





今このような過程をまとめて〔7〕式で表わし、この過程による水素生成のG値をGH₂で表わす。

メタンの照射を継続すると、〔H〕原子が(1)~(4)の過程で定常状態に達すると仮定すると、

$$\frac{I \cdot G_H}{100 N_A} [CH_4] - k_2 [H] [CH_4] - k_3 [H] [C_2H_4] - k_4 [H]^2 [CH_4] = 0 \quad (9)$$

が成立する。⁶⁾ここでIは線量率 (eV · ℓ⁻¹ · s⁻¹)、G_Hは、CH₄から(1)式による水素原子生成のG値、N_Aは、Avogadro数である。

また〔CH₄〕 ≫ 〔C₂H₄〕であるから(9)式の第3項を無視すると、

$$[H] = \frac{\sqrt{k_2^2 + 4 k_4 \cdot G_H \cdot I / (100 \cdot N_A) - k_2}}{2 k_4} \quad (10)$$

が得られる。(10)式に0.2 mAのビーム電流のときの線量率 $2.07 \times 10^{19} \text{ eV} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、⁶⁾ $k_2 = 2 \times 10^3 \text{ mole} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、⁶⁾ $k_4 = 4 \times 10^9 \text{ mole}^2 \cdot \ell^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、⁶⁾ 及び $G_H \approx 4$ を代入すると〔H〕として $6.2 \times 10^{-10} \text{ mole} \cdot \ell^{-1}$ が得られる。この〔H〕を用いると、反応〔2〕及び反応〔4〕による水素分子の生成速度はそれぞれ、

$$R_2 = k_2 [H] [CH_4]$$

$$R_4 = k_4 [H]^2 [CH_4]$$

であるので $R_2 / R_4 \approx 800$ の程度になる。したがって反応〔2〕と〔3〕及び〔4〕との競争を考えるとときに反応〔4〕による寄与を無視してよい。(9)式の第4項を無視すると、H原子の定常濃度とC₂H₄濃度との関係を表わす式として次式が得られる。

$$[H] = \frac{I \cdot G_H \cdot [CH_4] / (100 \cdot N_A)}{k_2 [CH_4] + k_3 [C_2H_4]} \quad (10')$$

水素分子は反応〔7〕によっても生成するから、水素分子生成のG値(G(H₂))は、

$$\begin{aligned} G(H_2) &= GH_2 + \frac{d[H_2]/dt \times N_A \times 100}{I \cdot [CH_4]} \\ &= GH_2 + \frac{k_2 [H] \cdot [CH_4] \cdot N_A \cdot 100}{I \cdot [CH_4]} \end{aligned}$$

上式の〔H〕を(10')式で置きかえると

$$G(H_2) = GH_2 + \frac{k_2 \cdot G_H \cdot [CH_4]}{k_2 [CH_4] + k_3 [C_2H_4]} \quad (11)$$

〔C₂H₄〕 = 0 のときの水素分子生成のG値をG⁰(H₂)とすれば

$$G^0(\text{H}_2) = G_{\text{H}} + G\text{H}_2$$

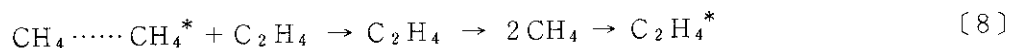
の関係があるから、この関係を用いて(11)式をかきかえると、

$$\frac{1}{G^0(\text{H}_2) - G(\text{H}_2)} = \frac{1}{G_{\text{H}}} \left(1 + \frac{k_2 [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{C}_2\text{H}_4]} \right) \quad (12)$$

が得られる。(12)式のプロットを Fig. 5 に示した。但し、 $G^0(\text{H}_2) = 6.5$ とした。この直線の勾配と切片から $k_2/k_3 = 1.12 \times 10^{-3}$ 及び $G_{\text{H}} = 4$ が得られる。ここで得られた k_2/k_3 は放電法による文献値 (1.6×10^{-7})⁷⁾ に比べて4桁程度大きい。これは放電法で生成したH原子よりも電子線照射で生成したH原子の方が引き抜き反応を起しやすいことを示している。この理由として後者の方法で得られたH原子には電子的に励起されたH原子 (Hot H) が多く含まれるためであろうと考えられる。このような指摘は REED によってもなされている。⁶⁾

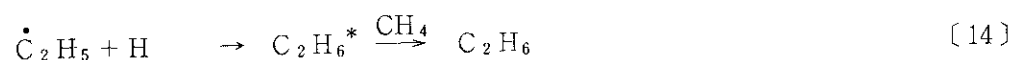
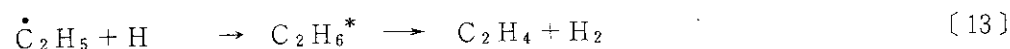
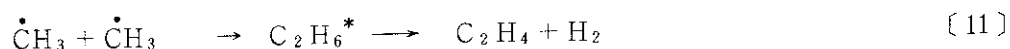
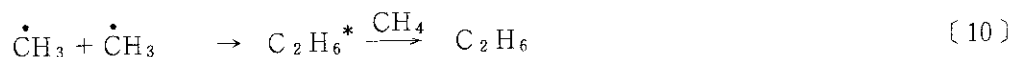
本実験で得られた G_{H} は4で、この値はメタンの放射線化学反応の温度効果を調べるための実験¹⁾ で得られたほぼ同じ温度 (25°C) での G_{H} (= 0.85) よりもかなり大きい。このことも、生成したH原子がエチレンに捕捉されやすいことを示している。

Fig. 4 に示したように1 mole %以上のエチレン濃度で、 $G(\text{H}_2)$ は、エチレン濃度に依存せず、一定となる。このときの $G(\text{H}_2) = 3.3$ は分子的に生成する H_2 のG値、 $G\text{H}_2$ に等しいと考えられる。この値は文献値⁸⁾ 4.56 と比べて若干低い値である。この理由として分子状水素生成の前駆体例えば excimer から C_2H_4 へのエネルギー移動 (反応〔8〕) が、水素分子生成反応〔7〕と競争的に起ることが考えられる。



$G(\text{C}_2\text{H}_6)$ は、エチレン添加により増加するが、0.5 mole %で最大値に達し、これ以上の添加量ではエチレン濃度の増加とともに減少して一定値に近づく傾向を示した。 $G(\text{C}_3\text{H}_8)$ 及び $G(\text{C}_4\text{H}_{10})$ はいずれもエチレン濃度の増加とともに増加する傾向を示した (Fig. 4 および 6)。

エタンは次の一連の反応によって生成すると考えられる：

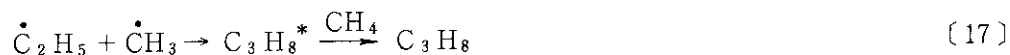


エチレン添加による $G(\text{C}_2\text{H}_6)$ の一時的な増加は、(Fig. 4)、エチレン添加により、反

応〔3〕,〔14〕及び〔15〕が進みやすくなるためであるとして定性的に説明される。更にエチレン濃度を大きくすると、 $G(C_2H_6)$ が減少するが、この理由として、主としてエチレンによりH原子が捕捉されるために、反応〔2〕により $[\dot{C}H_3]$ が減少し、あるいはエタン生成の前駆体である \dot{C}_2H_5 が更にエチレンと反応して高級化することが考えられる（反応〔16〕）。



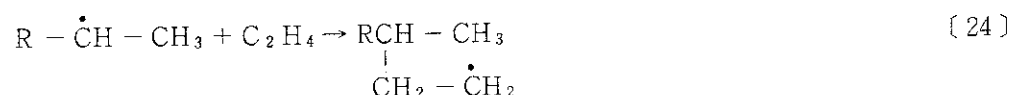
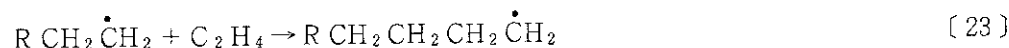
プロパン生成量はエチレン濃度の増加により増加して一定値に達するが、この傾向は反応〔17〕がエチレン濃度の増加とともに進むこと、及び反応〔2〕によるH原子の定常濃度の減少によって説明される。



ブタン以上の高級炭化水素の生成は、それぞれ \dot{C}_2H_5 ラジカルの結合反応〔18〕及び反応〔17〕及びそれにつづいて起るラジカル結合反応（〔19〕,〔20〕）によるものと考えられる。



Table 7及びFig. 7に、照射前、後の気体1mlあたりに含まれるエチレン分子数及びこれらの差として求められた消費エチレン分子数を気体中のエチレン濃度の関数として示した。エチレン濃度0.2 mole %までは、添加したエチレンは、本実験の照射条件では全部消費されてしまうが0.5 mole %以上の濃度では残存エチレン量を示すプロットは、照射前のそれと平行となる。これに対応して消費エチレン分子数は0.5 mole %以上では、エチレン濃度の影響を受けなくなるように見える。この領域でエチレン消失のG値は約8となり、連鎖的な機構でエチレンが消費されることを示唆している。（反応〔21〕～〔24〕）



エチレン濃度1.7%で、 $G(-C_2H_4)$ が大きくなっているが照射前のエチレン分子数が予想される値よりも大きくなっているため、ここでは、考察から除外することとした。

高級炭化水素は、次項で述べるように、炭化水素よりのH原子引き抜き反応とラジカル結合反応によっても生成するが、エチレンの添加がこれらの炭化水素生成量を大きく増加させることから考えて、生成炭化水素の多くは、エチレンを経由して生成すると思われる。

3.2 メタン/エタン混合気体の照射

メタン中にエタンを添加したときのエタン濃度と生成物の量及びG値との関係をそれぞれ Table 8 及び Table 9 に示した。主要生成物のG値とエタン濃度との関係を Fig. 8 に、また少量生成物についての同様のプロットを Fig. 9 に示した。

$G(H_2)$ は添加エタン濃度にはほぼ無関係であった。一方、 $G(C_3H_8)$ 、 $G(n-C_4H_{10})$ 及び $G(i-C_5H_{12})$ はエタン添加量の増加とともに増加したが、増加量はエチレン添加の場合に比べて小さなものであった。

Table 10 及び Fig. 10 に照射前後の気体 1 mℓ 中のエタンの分子数及びこれらの差として求めたエタン分子数の変化及びそのG値をエタン濃度の関数として示した。

エタン濃度と照射後のエタン分子数との関係を示すプロットは、エタン濃度の小さい領域を除き、エタン濃度とエタン分子数のプロットとの関係を示すプロットと平行な直線上にのった。照射によるエタン分子数の変化は、エタン濃度が大きくなるとエタン濃度 0 の場合の値に比べて若干低い値を示した。これは、照射によるエタン生成と同時に、エタンの分解が起り〔生成量〕 > 〔分解量〕の関係があることを示すものと考えられる。

エタンを添加することによってG値が増加する生成物は、照射によりメタンから生成したエタンが更に照射されて生成した反応生成物であると考えてよい。エタンの添加によりプロパンおよびブタン等の炭化水素のG値は増加するので、これらは〔25〕、〔26〕及び〔27〕の反応に従ってエタンからの水素引き抜き反応及び次いで起るラジカル結合反応によって生成したと考えられる。



生成した高級炭化水素は更にH原子による引き抜き反応によるラジカル生成とラジカル結合反応をくりかえしながら次第に高級化すると考えられる。

照射前後のエタン濃度から求めたエタン生成のG値が、エタンの添加により若干減少するのは、生成エタンが、上記の反応によって消費されるためである。この減少量は、生成炭化水素量とはほぼ一致している。

4. ま と め

以上、メタンから放射線照射によるエタンの生成及び生成エタンの消失に関して、反応中間体であると考えられるエチレンあるいは目的化合物であるエタンを添加した系について、放射線反応生成物の種類とこれらの生成量との関連を検討した。これらから、エタン及び高級炭化水素はエチレンを経由して生成すること、及び一旦生成したエタンは再照射により次第に高級炭化水素に変化するが、原料メタンの転化率の低い間は前者の過程が重要であると考えられる。

3.2 メタン/エタン混合気体の照射

メタン中にエタンを添加したときのエタン濃度と生成物の量及びG値との関係をそれぞれ Table 8 及び Table 9 に示した。主要生成物のG値とエタン濃度との関係を Fig. 8 に、また少量生成物についての同様のプロットを Fig. 9 に示した。

$G(H_2)$ は添加エタン濃度にはほぼ無関係であった。一方、 $G(C_3H_8)$ 、 $G(n-C_4H_{10})$ 及び $G(i-C_5H_{12})$ はエタン添加量の増加とともに増加したが、増加量はエチレン添加の場合に比べて小さなものであった。

Table 10 及び Fig. 10 に照射前後の気体 1 mℓ 中のエタンの分子数及びこれらの差として求めたエタン分子数の変化及びそのG値をエタン濃度の関数として示した。

エタン濃度と照射後のエタン分子数との関係を示すプロットは、エタン濃度の小さい領域を除き、エタン濃度とエタン分子数のプロットとの関係を示すプロットと平行な直線上にのった。照射によるエタン分子数の変化は、エタン濃度が大きくなるとエタン濃度 0 の場合の値に比べて若干低い値を示した。これは、照射によるエタン生成と同時に、エタンの分解が起り〔生成量〕 > 〔分解量〕の関係があることを示すものと考えられる。

エタンを添加することによってG値が増加する生成物は、照射によりメタンから生成したエタンが更に照射されて生成した反応生成物であると考えてよい。エタンの添加によりプロパンおよびブタン等の炭化水素のG値は増加するので、これらは〔25〕、〔26〕及び〔27〕の反応に従ってエタンからの水素引き抜き反応及び次いで起るラジカル結合反応によって生成したと考えられる。



生成した高級炭化水素は更にH原子による引き抜き反応によるラジカル生成とラジカル結合反応をくりかえしながら次第に高級化すると考えられる。

照射前後のエタン濃度から求めたエタン生成のG値が、エタンの添加により若干減少するのは、生成エタンが、上記の反応によって消費されるためである。この減少量は、生成炭化水素量とはほぼ一致している。

4. ま と め

以上、メタンから放射線照射によるエタンの生成及び生成エタンの消失に関して、反応中間体であると考えられるエチレンあるいは目的化合物であるエタンを添加した系について、放射線反応生成物の種類とこれらの生成量との関連を検討した。これらから、エタン及び高級炭化水素はエチレンを経由して生成すること、及び一旦生成したエタンは再照射により次第に高級炭化水素に変化するが、原料メタンの転化率の低い間は前者の過程が重要であると考えられる。

謝 辞

本研究は栗山将大阪支所長の御理解と御支持のもとで大阪支所、放射線化学の基礎過程グループの協力を得て進められたものである。また結果のとりまとめについて桜田一郎教授の御討論を頂いた。原稿については永井副主任研究員の査読を得、有益な助言を頂いた。これらの方々に深く感謝する。

文 献

- 1) H. Arai, S. Nagai, K. Matsuda, and M. Hatada, *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 151-157 (1981).
- 2) H. Arai, S. Nagai, K. Matsuda, and M. Hatada, *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 217-221 (1981).
- 3) M. Hatada, H. Arai, and S. Nagai, JAERI-M 9856, 39.
- 4) F.T. Jones and T.F. Sworski, *J. Phys. Chem.*, 70, 1546 (1966).
- 5) L.V. Spencer, NBS Monograph 1, Nat. Bur. Stand. (U.S.), (1959).
- 6) P. Reed, "Radiation Chemistry of Gaseous Methane" PhD Thesis, Purdue University, 1971.
- 7) A. Sepehrad, R.M. Marshall, and H. Purnell, *JCS Faraday Trans.*, 835 (1975); M.P. Halstead, D.A. Leathard, R.M. Marshall, J.H. Purnell, *Proc. Roy. Soc.*, A316, 575 (1970).
- 8) K. Okazaki, S. Sato, and S. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 174 (1976).

Table 1 ガスクロマトグラフ分析条件

	柳本 G-80	島津 GC7A	島津 GC3BF
定量可能気体	H ₂ , Ar, CH ₄ , 炭化水素	C ₂ H ₂	H ₂
カラム	Porapak Q 3 m	Porapak N 3 m	Molecular Sieves 5 A
温度			
initial isoth.	80 °C • min	150 °C	120 °C
昇温速度	20 °C / min		
final isoth.	180 °C 10 min		
Carrier	He	He	Ar
検出器	FID, TCD	FID, TCD	TCD
ATT.	2-0 × 2		
記録計 Span	50, 20, 1 mV		
Bridge current	170 mV @ 200 °C	150 mA @ 170 °C	60 mA @ 70 °C
ガス・サンプラー	1	1	1
容積 (ml)			

Table 2 各成分の感度及び生成量への換算係数

成分 (i)		感 度		換算係数 (Fi)
		$\mu\text{V} \cdot \text{sec} / \text{mole}$	$\text{mm}^2 / \text{mole}$	
H ₂	MS TCD	9.15×10^{11}	3.39×10^{10}	0.009474
C ₂ H ₄	N-TCD	3.26×10^{11}	1.21×10^{10}	0.0310
C ₂ H ₆	N-TCD	2.80×10^{11}	1.04×10^{10}	0.0266
C ₃ H ₈	Q-FID	4.08×10^{13}	1.51×10^{12}	0.0002125
i-C ₄ H ₁₀	Q-FID			0.0001606
n-C ₄ H ₁₀	Q-FID			0.0001744
neo-C ₅ H ₁₂	Q-FID			0.0000832
i-C ₅ H ₁₂	Q-FID			0.0000832
n-C ₅ H ₁₂	Q-FID			0.0000948

換算計数 (Fi) : $\mu\text{V} \cdot \text{sec}$ の値に掛けて分子数 $\times 10^{18}$ molecules/ml の単位に換算する。
gas sampler 温度 120 °C

Table 3 N₂O の放射線分解

	電子電流 (mA)	N ₂ O ピーク面積* ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	平均値	N ₂ O 転化率 (%)					
9/11	0.0	9223211	9.27×10^6						
		9245196							
		9296896 9296998							
	0.5	8830551	8.82×10^6	4.85					
		8798207							
		8816260							
10/30	0.0	97455181	9.75×10^6						
		9755622							
		9758768							
	0.5	9275915	9.28×10^6	4.82					
		9279983							
		9284076							
11/ 1	電子電流 (mA)	N ₂ O ピーク面積* ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	平均値	N ₂ O 転化率 (%)	ピーク面積 ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)				
					O ₂ **	N ₂ **	N ₂ +O ₂ *	N ₂ O*	
	0.0	9724322	9.74×10^6			962	4482	29054	0
		9748626				1051	4289	28759	0
		9752158				1027	4283	28495	0
	0.25	9481200	9.48×10^6		2.66	5923	29255	214340	4334
		9484900				5972	29413	216276	3419
	0.50	9333280	9.30×10^6		4.51	8425	46057	307747	--
		9272408				9033	49881	349077	—
	0.75	9088376	9.08×10^6		6.77	11056	69226	451924	9138
		9078282				11159	70018	460023	10449

N₂O 流量 255 div = 100 ml/min. 石けん膜流量計 (39.91 ml) 23.76 sec

* Column Porapak N.

** Column MS 5 A.

Table 4 CH₄/C₂H₄ 混合気体から照射による生成物の量

Date	Sampling Time	C ₂ H ₄ TMF ^{***} (div)	Flow rates(ml/min)		C ₂ H ₄ (mole %)	The amounts of products × 10 ¹⁴ molec/ml									
			CH ₄	C ₂ H ₄		H ₂	C ₂ H ₄ ^{**}	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	
10/14	11:44	0	163	0	0	737.696	0	342.023	34.922	7.782	24.599	3.973	18.788	1.765	
	17:06	50	163	0.28	0.171	603.569	0	431.247	81.806	28.558	52.279	(18.505)	32.215	3.908	
	15:36	100	163	0.56	0.342	528.994	28.443	446.979	126.620	8.919	103.684	3.963	39.387	6.183	
	16:05	200	163	1.12	0.682	471.573	543.436	401.754	177.411	6.818	202.748	4.824	46.388	20.502	
	16:37	300	163	1.68	1.02	458.675	1401.302	365.184	193.816	3.675	262.557	10.786	47.859	28.376	
	11:16*	0	163	0	0	0	0	39.947	0	0	0	0	0	0	
13:00*	0	163	0	0	0	0	40.61	0	0	0	0	0	0		
13:29*	0	163	0	0	0	0	38.396	0	0	0	0	0	0		
15:07*	100	163	0.56	0.342	0	981.500	40.917	0	0	0	0	0	0		
17:35*	50	163	0.28	0.171	0	494.965	38.812	0	10.947	0	15.950	0	0		
18:04*	50	163	0.28	0.171	0	491.436	20.208	0	3.546	0	4.612	0	0		
10/21		0	163	0	0	714.325									
		0	163	0	0	713.816									
		25	163	0.14	0.086	650.618									
	13:32	50	163	0.28	0.171	656.754									
	14:01	100	163	0.56	0.342	542.926									
		200	163	1.12	0.682	481.990									
	300	163	1.68	1.02	460.402										
	500	163	2.80		444.899										

Table 4 つづき

Date	Sampling Time	C ₂ H ₄ TMF(div)	Flow rates(ml/min)		C ₂ H ₄ (mole %)	The amounts of products × 10 ¹⁴ molec/ml											
			CH ₄	C ₂ H ₄		H ₂	C ₂ H ₄ **	C ₂ H ₆ **	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂			
10/22	11:02*	25	160	0.14	0.087	0	292.134	43.198	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	11:29	25	160	0.14	0.087	738.655	477.223	51.728	4.879	20.388	0.738	3.717	0.595				
	11:58	50	160	0.28	0.174	619.508	460.520	66.131	5.002	27.244	0.685	4.583	0.837				
	12:27	100	160	0.56	0.348	515.780	30.300	484.611	6.141	69.234	0.654	6.991	1.590				
	12:56	200	160	1.12	0.695	439.678	724.084	433.100	8.455	135.464	0.756	8.157	4.372				
	13:25	300	160	1.68	1.039	424.681	1867.544	396.740	13.193	163.253	2.148	8.419	5.645				
	13:54	500	160	2.00	1.71	692.767	4419.417	345.022	200.489	203.424	2.967	8.485	6.578				
	14:23	~3	160	0	0	0	0	378.808	33.365	11.926	14.965	3.563	2.668	0.241			
	14:51	~2*	160	0	0	0	11.284	41.773	0	5.932	0	3.55	0	0			
	15:20	~0*	160	0	0	0	0	42.571	0	0	0	0	0	0			
	15:59	0	160	0	0	711.733	0	359.536	30.119	4.087	12.592	0.818	1.917	0			
	16:32	0*	160	0	0	0	0	43.587	0	0	0	0	0	0			
	17:02	0	160	0	0	700.011	0	362.950	30.844	4.389	13.63	0.778	2.440	0.350			
	10/25	11:05	30*	160	0.16	0.10	15.479	275.385	32.356	0	0	0	0	0	0	0	0
11:34		30	160	0.16	0.10	626.990	0	328.592	55.494	4.765	22.692	0.681	3.525	0.355			
12:03		75	160	0.41	0.26	549.879	0	357.521	98.204	5.099	46.369	0.682	5.382	0.701			
13:29		350	160	1.80	1.11	431.299	1944.855	298.045	198.786	10.143	181.343	2.676	8.313	5.682			
12:31		150	160	0.82	0.51	464.338	222.656	343.096	164.535	7.143	114.233	0.746	7.532	2.887			
13:00		250	160	1.35	0.84	441.204	986.169	307.230	192.757	10.520	157.793	1.718	8.382	4.947			
13:58		450	160	2.45	1.51	347.753	2905.043	268.873	204.364	295.865	3.665	8.378	6.204				
14:27		0	160	0	0	680.740	0	280.034	35.313	11.820	15.485	4.173	2.420	0.193			
14:56		0	160	0	0	684.818	0	275.511	32.37	12.701	16.554	7.642	3.009	0.697			
15:40		0*	160	0	0	0	0	34.100	0	0	0	0	0	0			
15:55		0*	160	0	0	0	0	32.670	0	0	0	0	0	0			

*) 非照射

**) TMFで測定した流量から計算した値

***) TMF: Thermal Mass Flow Meter

Table 5 CH₄/C₂H₄ 混合気体からの生成物 G 値

Date	Sampling Time	C ₂ H ₄ TMF (div)	Flow rates (ml/min)		C ₂ H ₄ (mole %)	G values							
			CH ₄	C ₂ H ₄		H ₂	C ₂ H ₆ *	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂
10/14	11:44	0	163	0	0	5.72	2.324	0.270	0.06	0.19	0.031	0.158	0.014
	17:06	50	163	0.28	0.171	4.68	3.02	0.655	0.22	0.403	0.142	0.248	0.030
	15:36	100	163	0.56	0.342	4.10	3.13	0.968	0.068	0.799	0.030	0.303	0.048
	16:05	200	163	1.12	0.682	3.66	2.78	1.373	0.086	1.563	0.037	0.357	0.158
	16:37	300	163	1.68	1.02	3.56	2.50	1.557	0.028	2.02	0.083	0.368	0.218
10/21		0	163	0	0	5.54							
		0	163	0	0	5.53							
		25	163	0.14	0.086	5.04							
	13:32	50	163	0.28	0.171	5.09							
	14:01	100	163	0.56	0.342	4.21							
		200	163	1.12	0.682	3.74							
	300	163	1.68	1.02	3.57								
	500	163	2.80	1.69	3.45								

*) 原料中の不純物エタンの量は補正済みである。

**) Thermal Mass Flow Meter

Table 5 つづき

Date	Sampling Time	C ₂ H ₄ TMF (div)	Flow rates (ml/min)		C ₂ H ₄ (mole %)	H ₂	-C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ *	C ₃ H ₈	G values					
			CH ₄	C ₂ H ₄						i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	
10/22	11:29	25	160	0.14	0.087	5.68	2.25	2.450	0.391	0.037	0.154	0.006	0.028	0.005	
	11:58	50	160	0.28	0.174	4.77	3.60	2.356	0.500	0.038	0.206	0.005	0.035	0.006	
	12:27	100	160	0.56	0.348	3.97	6.96	2.492	0.954	0.047	0.524	0.005	0.053	0.012	
	12:56	200	160	1.12	0.695	3.45	8.85	2.202	1.328	0.064	1.025	0.006	0.062	0.033	
	13:25	300	160	1.68	1.039	3.38	7.12	1.996	1.430	0.100	1.235	0.016	0.064	0.043	
	13:54	500	160	2.00	1.71	3.27	13.99	1.705	1.517	0	1.539	0.024	0.064	0.050	
	14:23	0	160	0	0	5.33		1.970	0.275	0.090	0.113	0.027	0.020	0.002	
	15:59	0	160	0	0			1.786	0.228	0.031	0.095	0.006	0.015	0.000	
	17:02	0	160	0	0	5.38									
	16:32	0	160	0	0	5.47									
10/25	11:34	30	160	0.16	0.10	4.82	2.06	2.242	0.420	0.036	0.172	0.005	0.027	0.003	
	12:03	75	160	0.41	0.26	4.22	5.38	2.461	0.743	0.039	0.351	0.005	0.041	0.005	
	13:29	350	160	1.80	1.11	3.32	7.99	2.011	1.504	0.077	1.372	0.020	0.063	0.043	
	12:31	150	160	0.82	0.51	3.57	8.83	2.351	1.245	0.054	0.864	0.006	0.057	0.022	
	13:00	250	160	1.35	0.84	3.32	9.78	2.08	1.459	0.080	1.194	0.013	0.064	0.037	
	13:58	450	160	2.45	1.51	2.68	8.88	1.790	1.546	0	1.558	0.028	0.063	0.047	
	14:27	0	160	0	0	5.24	-	1.874	0.267	0.089	0.117	0.032	0.018	0.002	
	14:56	0	160	0	0	5.27	-	1.84	0.245	0.096	0.125	0.058	0.023	0.005	

*) 原料 CH₄ 中の C₂H₆ 不純物による寄与は補正済みである。

**) Thermal Mass Flow Meter

Table 6 メタンからの生成物のG値

	本研究 (平均)			Arai, et al. ¹⁾
H ₂	6.18	± 0.81	(15)	7.1
C ₂ H ₄	0.0		(10)	0.16
C ₂ H ₆	2.24	± 0.42	(10)	2.25
C ₃ H ₈	0.291	± 0.037	(10)	0.34
n-C ₄ H ₁₀	0.137	± 0.026	(10)	0.092
i-C ₄ H ₁₀	0.0558	± 0.0249	(10)	0.037
n-C ₅ H ₁₂	(2.11	± 1.45)	× 10 ⁻³	0.004
i-C ₅ H ₁₂	0.0364	± 0.0408	(10)	0.048
neo-C ₅ H ₁₂	0.0184	± 0.017	(10)	0.0061

() 内の数字は測定回数を示す。

Table 7 照射によるエチレン濃度の変化

	照射	エチレン添加量 (mole %)	エチレン添加量から計算したエチレン分子数 (10 ¹⁴ molec/ml)	ガスクロマトグラフで求めたエチレン分子数 (10 ¹⁴ molec/ml) (残存 C ₂ H ₄)	消費エチレン分子数 (10 ¹⁴ molec/ml)	G (-C ₂ H ₄)
11:29	有	0.087	233.9	0	233.9	2.25
11:58	有	0.174	467.9	0	467.9	3.60
12:27	有	0.348	935.7	30	905.42	6.96
12:56	有	0.695	1868.74	724.1	1144.66	8.85
13:25	有	1.039	2793.70	1867.54	926.2	7.12
13:54	有	1.71	6238.11	4419.42	1818.7	13.99
00:32	無	0.087	233.9	292.13		
11:05	無	0.10	268.84	275.38		
11:34	有	0.10	268.84	0	268.84	2.06
12:03	有	0.26	698.98	0	698.98	5.38
12:32	有	0.51	1371.1	222.66	1148.44	8.83
13:01	有	0.84	2258.25	986.2	1272.05	9.78
13:29	有	1.11	2984.12	1944.85	1039.27	7.99
13:58	有	1.51	4059.47	2905.04	1154.43	8.88

Table 8 CH₄/C₂H₆混合気体からの照射による生成物の量

Date	Sampling Time	C ₂ H ₆		Flow rates (ml/min)						The amounts of products ×10 ¹⁴ molec/ml					
		TMF(div)	C ₂ H ₆ (mole %)	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂	C ₂ H ₆ ^{**}	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂		
10/27	12:29*	0	0	160	0	0	33.03	0	0	0	0	0	0	0	0
	13:02*	0	0	160	0	0	31.93	0	0	0	0	0	0	0	0
	13:35*	0	0	160	0	0	33.65	0	0	0	0	0	0	0	0
	15:09	0	0	160	0	664.68	266.06	32.65	4.43	14.92	0.75	2.89	2.89	0.29	0.29
	15:42	500	1.48	160	2.4	681.77	4197.93	59.84	7.72	45.51	1.64	4.86	4.86	0.41	0.41
	16:15	300	0.90	160	1.45	679.68	2607.23	55.00	5.89	38.41	1.41	4.21	4.21	0.35	0.35
	16:48	200	0.60	160	0.96	682.25	1804.33	52.99	4.61	32.63	0.73	3.52	3.52	0.25	0.25
	17:21	100	0.30	160	0.48	679.70	998.65	48.32	4.31	26.71	0.69	3.15	3.15	0.23	0.23
	17:54	100	0.30	160	0.48	680.70	992.62	47.94	4.12	25.52	0.67	2.95	2.95	0.22	0.22
	18:27*	100	0.30	160	0.48	1.15	823.97	0	0	0	0	0	0	0	0
10/28	11:07*	0	0	160	0	6.53	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	11:40	0	0	160	0	685.94	249.36	33.62	4.42	15.82	0.60	3.06	3.06	0.26	0.26
	12:13*	0	0	160	0	0	37.55	0	0	0	0	0	0	0	0
	12:45*	0	0	160	0	0	151.82	0	0	0	0	0	0	0	0
	13:15*	50	0.15	160	0.24	0	304.27	0	0	0	0	0	0	0	0
	13:51	50	0.15	160	0.24	697.97	558.14	39.21	3.67	19.40	0.61	2.53	2.53	0.25	0.25
	14:24	150	0.45	160	0.72	695.57	1377.96	47.45	3.81	25.50	0.65	2.48	2.48	0	0
	14:57	250	0.74	160	1.2	697.94	2207.04	50.91	3.88	27.96	0.66	2.79	2.79	0.24	0.24
	15:38	400	1.16	160	2.4	995.63	3419.46	54.22	3.98	30.65	0.67	2.94	2.94	0.27	0.27
	16:03	400	0.99	240	2.4	487.24	2366.16	36.87	2.77	21.75	0.44	1.95	1.95	0	0
16:36	600	1.77	160	2.88	696.23	4949.5	57.73	4.19	33.03	0.70	3.13	3.13	0.30	0.30	
17:09	0	0	160	0	676.71	271.66	29.91	3.05	12.59	0.50	1.86	1.86	0	0	

Table 8 つづき (2)

Date	Sampling Time	C ₂ H ₆ Flow rates (ml/min)		C ₂ H ₆ (mole %)	H ₂	C ₂ H ₆ **	The amounts of products ×10 ¹⁴ molec/ml							
		CH ₄	C ₂ H ₆				C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂		
12/1	12:27*	0	0	0	0	43.69	0	0	0	0	0	0	0	0
	12:58*	0	0	0	0	43.15	0	0	0	0	0	0	0	0
	13:45	0*	0	0	742.	370.3	33.64	4.01	15.78	0	0.61	2.94	0.23	
	14:14	400	1.9	1.16	736.7	5122.77	56.06	5.82	50.20	1.10	1.10	5.49	0.48	
	14:43	400	1.9	1.16	742.	5482.41	58.59	5.22	42.95	0.88	0.88	4.06	0.07	
	15:13	300	1.4	0.86	747.3	3396.60	54.74	5.55	36.95	0.86	0.86	4.13	0.30	
	15:42	300	1.4	0.86	747.3	3391.41	54.53	5.28	35.26	0.85	0.85	3.91	0.30	
	16:11	150	0.7	0.43	736.7	1864.76	49.92	5.07	29.98	0.82	0.82	3.54	0.29	
	16:40	150	0.7	0.43	742.0	1819.78	49.30	4.69	28.56	0.83	0.83	3.38	0.26	
	17:10	75	0.35	0.22	731.4	1041.2	43.92	4.57	23.59	0.83	0.83	3.02	0.240	
	17:39	75	0.35	0.22	720.8	1022.5	43.39	4.48	22.83	0.78	0.78	2.94	0.242	
	18:08*	75	0.35	0.22	0	757.7	0	0	0	0	0	0	0	
	18:15*	200	0.96	0.59	0	1295.7	0	0	0	0	0	0	0	
	18:26*	200	0.96	0.59	0	2091.5	0	0	0	0	0	0	0	
18:42	200	0.96	0.59	726.1	2314.1	50.32	3.83	28.00	0.66	0.66	3.06	0.256		
19:11	200	0.96	0.59	731.4	2336.8	53.09	4.37	29.67	0.82	0.82	3.25	0.287		
19:41*	200	0.96	0.59	0	2148.3	0	0	0	0	0	0	0		
12/2	P 2:50*	0	0	0	0	37.36	0	0	0	0	0	0	0	
	P 3:20*	0	0	0	0	35.41	0	0	0	0	0	0	0	
	P 3:49*	0	0	0	0	35.35	0	0	0	0	0	0	0	
	P 4:33	0	0	0	742.0	283.43	31.06	3.265	13.446	0.514	0.514	2.226	0.202	
	P 5:08*	0	0	0	0	108.29	0	0	0	0	0	0	0	
	P 5:17*	200	0.96	0.59	0	1019.85	0	0	0	0	0	0	0	
P 5:24*	200	0.96	0.59	0	1441.10	0	0	0	0	0	0	0		

Table 8 つづき (3)

Date	Sampling Time	C ₂ H ₆ TMF (div)	Flow rates (ml/min)		C ₂ H ₆ (mole %)	H ₂	C ₂ H ₆ **	C ₃ H ₈	The amounts of products ×10 ¹⁴ molec/ml					
			CH ₄	C ₂ H ₆					i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	
12/2	P5:33*	200	162	0.96	0.59	0	1582.77	0	0	0	0	0	0	0
	P5:51	200	162	0.96	0.59	726.1	1806.72	47.92	3.585	26.386	0.632	2.758	0.250	
	15:31*	200	162	0.96	0.59	0	1662.44	0	0	0	0	0	0	0
	16:00*	200	162	0.96	0.59	0	1657.05	0	0	0	0	0	0	0
	16:29*	200	162	0.96	0.59	0	1661.56	0	0	0	0	0	0	0
	16:59*	200	162	0.96	0.59	0	1666.02	0	0	0	0	0	0	0
	17:28*	200	162	0.96	0.59	0	1662.75	0	0	0	0	0	0	0
12/3	13:12*	200	162	0.96	0.59	0	1657.70	0	0	0	0	0	0	0
	13:22*	200	162	0.96	0.59	0	1663.38	0	0	0	0	0	0	0
	14:22*	200	162	0.96	0.59	0	1812.76	0	0	0	0	0	0	0
	14:52*	200	162	0.96	0.59	0	1820.08	0	0	0	0	0	0	0
	15:46	200	162	0.96	0.59	969.99	1873.47	65.20	5.843	34.345	1.352	3.459	0.323	
	16:15	200	162	0.96	0.59	991.11	1881.12	66.81	5.097	34.365	0.893	3.696	0.395	
	16:45	200	162	0.96	0.59	991.11	1886.19	67.41	5.558	34.353	1.114	3.584	0.350	
	17:14*	200	162	0.96	0.59		1669.68	0	0	0	0	0	0	0
	17:43*	600	162	2.80	1.7		4994.62	0	0	0	0	0	0	0
	17:56	600	162	2.80	1.7	698.71	5064.25	56.69	4.641	33.690	1.281	3.045	0.281	
18:25	600	162	2.80	1.7	704.76	5030.64	59.89	4.226	33.147	0.701	3.219	0.291		
18:54	600	162	2.80	1.7	703.70	5040.23	60.38	4.773	34.597	0.89	3.238	0.310		
19:24*	600	162	2.80	1.7	0	4941.93	0	0	0	0	0	0	0	

*) 非照射

**) 原料中のC₂H₆不純物の量は未補正

Table 9 CH₄/C₂H₆からの生成物のG値

Date	Sampling Time	Flow rates (ml/min)		C ₂ H ₆ (mole %)	G values							
		CH ₄	C ₂ H ₆		H ₂	C ₂ H ₆ *	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂
10/27	15:09	160	0	0	6.61	2.35	0.329	0.044	0.149	0.008	0.029	0.003
	15:42	160	2.4	1.48	6.78		0.512	0.077	0.455	0.016	0.049	0.004
	16:15	160	1.45	0.90	6.76		0.554	0.059	0.384	0.014	0.042	0.004
	16:48	160	0.96	0.60	6.79		0.534	0.046	0.326	0.007	0.035	0.003
	17:21	160	0.48	0.30	6.76		0.487	0.043	0.267	0.007	0.032	0.002
10/28	17:54	160	0.48	0.30	6.77		0.483	0.041	0.255	0.007	0.030	0.002
	11:40	160	0	0	6.82	2.16	0.339	0.044	0.158	0.006	0.031	0.003
	13:51	160	0.24	0.15	6.94		0.395	0.037	0.194	0.006	0.025	0.003
	14:24	160	0.72	0.45	6.92		0.478	0.038	0.255	0.007	0.025	0.000
	14:57	160	1.2	0.74	6.94		0.513	0.039	0.280	0.007	0.028	0.002
12/1	15:38	160	2.4	1.16	6.92		0.546	0.040	0.307	0.007	0.029	0.003
	16:03	160	2.4	0.99	7.27		0.557	0.028	0.327	0.007	0.020	0.000
	16:36	160	2.88	1.77	6.92		0.582	0.042	0.330	0.007	0.031	0.003
	17:09	160	0	0	6.73	2.38	0.301	0.031	0.126	0.005	0.019	0.000
	13:45	162	0	0	7.38	3.27	0.339	0.040	0.158	0.006	0.029	0.002
	14:14	162	1.9	1.16	7.43		0.562	0.058	0.503	0.011	0.055	0.005
	14:43	162	1.9	1.16	7.38		0.587	0.052	0.430	0.009	0.050	0.001
	15:13	162	1.4	0.86	7.43		0.549	0.056	0.370	0.009	0.041	0.003
	15:42	162	1.4	0.86	7.49		0.546	0.053	0.353	0.009	0.039	0.003
	16:11	162	0.7	0.43	7.49		0.500	0.051	0.300	0.008	0.036	0.003
16:40	162	0.7	0.43	7.38		0.494	0.047	0.286	0.008	0.034	0.003	
17:10	162	0.35	0.22	7.43		0.440	0.046	0.236	0.008	0.030	0.002	

Table 9 つづき

Date	Sampling Time	Flow rates (ml/min)		C ₂ H ₆ (mole %)	G values						
		CH ₄	C ₂ H ₆		H ₂	C ₂ H ₆ *	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂
12/1	17:39	162	0.35	0.22		0.435	0.045	0.229	0.008	0.029	0.002
	18:42	162	0.96	0.59		0.504	0.038	0.281	0.007	0.031	0.003
	19:11	162	0.96	0.59		0.532	0.044	0.297	0.008	0.033	0.003
12/2	P 4:33	162	0	0	2.44	0.313	0.033	0.135	0.005	0.022	0.002
	P 5:51	162	0.96	0.59		0.481	0.036	0.264	0.006	0.028	0.003
12/3	15:46	162	0.96	0.59		0.653	0.059	0.344	0.135	0.035	0.003
	16:15	162	0.96	0.59	×9.72	0.669	0.051	0.344	0.089	0.037	0.004
	16:45	162	0.96	0.59	×9.93	0.675	0.056	0.344	0.112	0.036	0.004
	17:56	162	2.8	1.7		0.568	0.047	0.338	0.013	0.031	0.003
	18:25	162	2.8	1.7	7.06	0.600	0.042	0.342	0.007	0.032	0.003
	18:54	162	2.8	1.7	7.05	0.605	0.048	0.347	0.009	0.032	0.003

*) G(C₂H₆)は純メタンからのものについてのみ示した。

×) プロットには省略した。

Table 10 照射によるC₂H₆濃度の変化

Date	Sampling Time	C ₂ H ₆ ^{**} (B) 添加量 mole %	C ₂ H ₆ (A) 検出量 10 ¹⁴ molec/ml	C ₂ H ₆ (C) imp補正值 10 ¹⁴ molec/ml	C ₂ H ₆ (D) 添加量 10 ¹⁴ molec/ml	C ₂ H ₆ (E) 生成量 10 ¹⁴ molec/ml	流量計から求め たG(C ₂ H ₆)(F)	ガスクロマトグラフ ピークから求めた 添加量(mole%) (G)
10/27	15:42	1.48	4197.9	4164.6	3979.4	185.2	1.87	[1.48]
	16:15	0.90	2607.2	2573.9	2419.9	154.0	1.55	[0.90]
	16:48	0.60	1804.3	1771.	1613.3	157.7	1.59	[0.60]
	17:21	0.30	998.7	965.4	806.4	158.8	1.60	[0.30]
	17:54	0.30	992.6	959.3	806.4	152.7	1.54	[0.30]
	13:51	0.15	558.14	524.8	403.3	121.5	1.22	[0.15]
	14:24	0.45	1377.9	1344.6	1210.	134.6	1.36	[0.45]
	14:57	0.74	2207.0	2173.7	1989.7	184.0	1.85	[0.74]
	15:38	1.16	3419.5	3386.2	3119.0	267.0	2.6	[1.16]
	16:36	1.77	4949.5	4916.2	4759.2	157.0	1.58	[1.76]
12/1	17:09	0	271.7	238.4	0	238.4	2.40	[0]
	13:45	0	370.3	326.9	0	326.9	3.29	[0]
	14:14	1.16	5122.8	5079.4	[4000]	1079.4	11.1	[1.48]
	14:43	1.16	5482.4	5439.0	[4000]	1439.	14.4	[1.48]
	15:13	0.856	3396.6	3353.2	[2950]	403.2	4.0	[1.10]
	15:42	0.856	3391.4	3348.	[2950]	398.	4.0	[1.10]
	16:11	0.430	1864.8	1821.4	[1450]	371.4	3.7	[0.54]
	16:40	0.430	1819.8	1776.4	[1450]	326.4	3.3	[0.54]
	17:10	0.216	1041.2	997.8	757.7	240.1	2.4	[0.28]
	17:39	0.216	1022.5	979.1	757.7	221.4	2.2	[0.28]
18:08*	0.216	757.7						
18:26*	0.589	2091.5						
18:42	"	2314.1	2270.7	2119.9	150.8	1.5	[0.79]	

Table 10 つづき

Date	Sampling Time	C ₂ H ₆ (B) ** 添加量 mole %	C ₂ H ₆ (A) 検出量 10 ¹⁴ molec/ml	C ₂ H ₆ (C) imp 補正量 10 ¹⁴ molec/ml	C ₂ H ₆ (D) 添加量 10 ¹⁴ molec/ml	C ₂ H ₆ (E) 生成量 10 ¹⁴ molec/ml	流量計から求めた G(C ₂ H ₆)(F)	ガスクロマトグラフ ピークから求めた添 加量 (mole %)(G)
12/2	19:11	0.589	2336.8	2293.4	2119.9	173.5	1.7	[0.79]
	19:41*	"	2148.3					
	13:49*	0	35.35					
	14:33	0	283.43	248.1	0	248.1	2.4	[0]
	15:33*	0.5	1582.8					
	15:51	0.5	1806.7	1771.4	1622.6	148.8	1.5	[0.60]
12/3	16:15*	0.5	1662.4					
	13:32*	0.5	1663.4					
	15:46	0.5	1873.5	1837.2	1666.6	171.6	1.7	[0.62]
	16:15	0.5	1881.2	1846.5	1666.6	179.9	1.8	[0.62]
	16:45	0.5	1866.2	1830.9	1666.6	164.3	1.6	[0.62]
	17:14*	0.5	1669.7					
	17:43*	1.44	4994.6					
	17:56	1.44	5064.3	5029.0	4968.3	60.7	0.6	[1.84]
	18:25	1.44	5030.6	4995.3	4968.3	27.0	0.27	[1.84]
18:54	1.44	5040.2	5004.9	4968.3	36.6	0.37	[1.84]	
19:44*	1.44	4941.9						

* 非照射

(E) = (C) - (D)

D欄の〔〕内の数字はガスクロマトグラフのピーク面積から求めた値(G)をもとにして計算された。

(B欄とG欄の値は、10/27, 10/28測定のものとはよく一致するが12/1以降のものは違っている。)

** Thermal Mass Flow Meter により求めた。

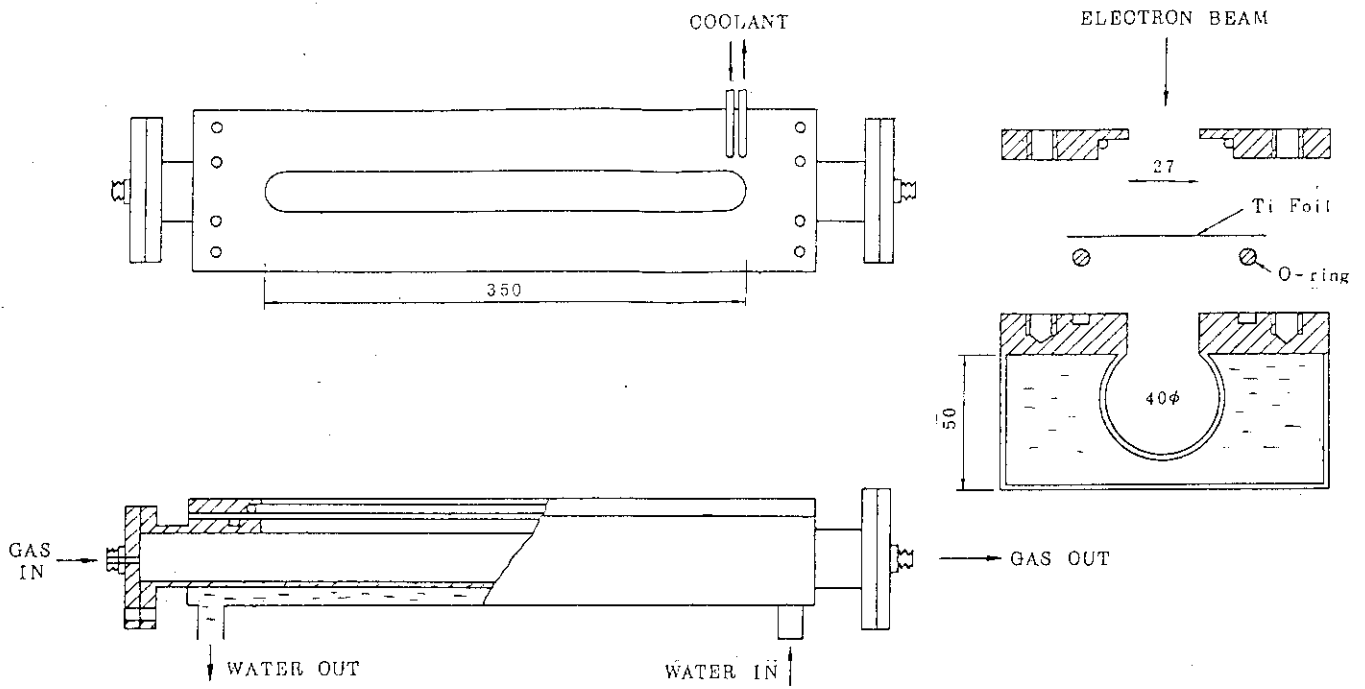


Fig. 1 照射容器

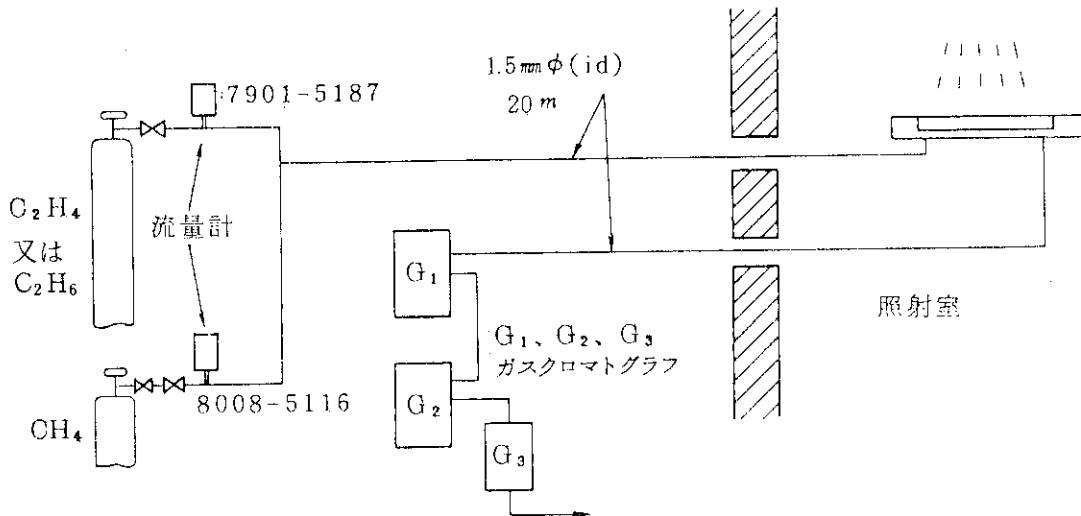


Fig. 2 反応ガス流路図

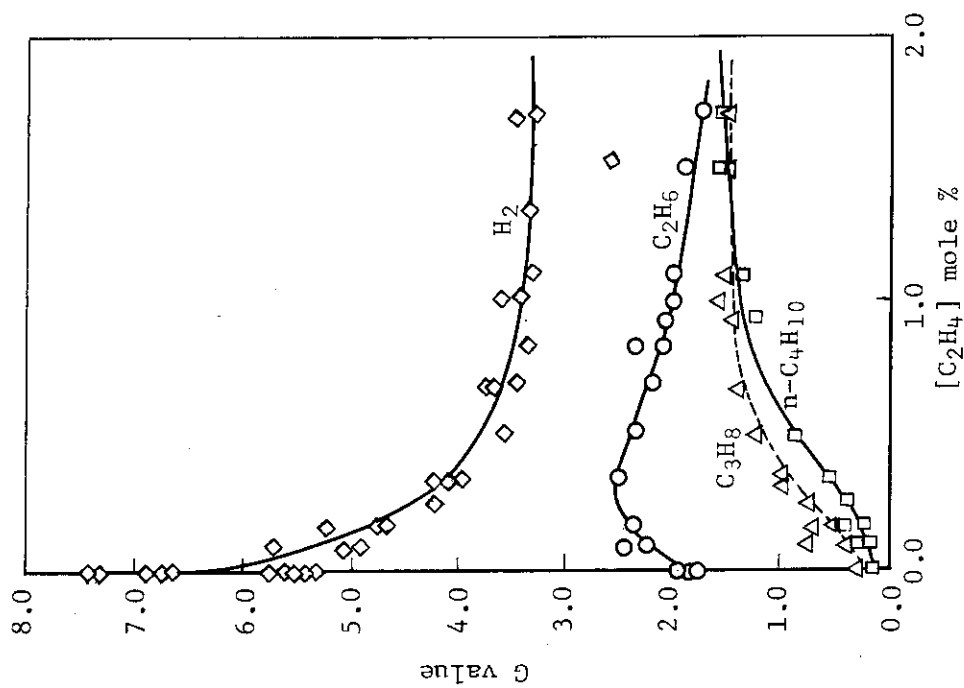


Fig. 4 生成物G値とC₂H₄添加量との関係

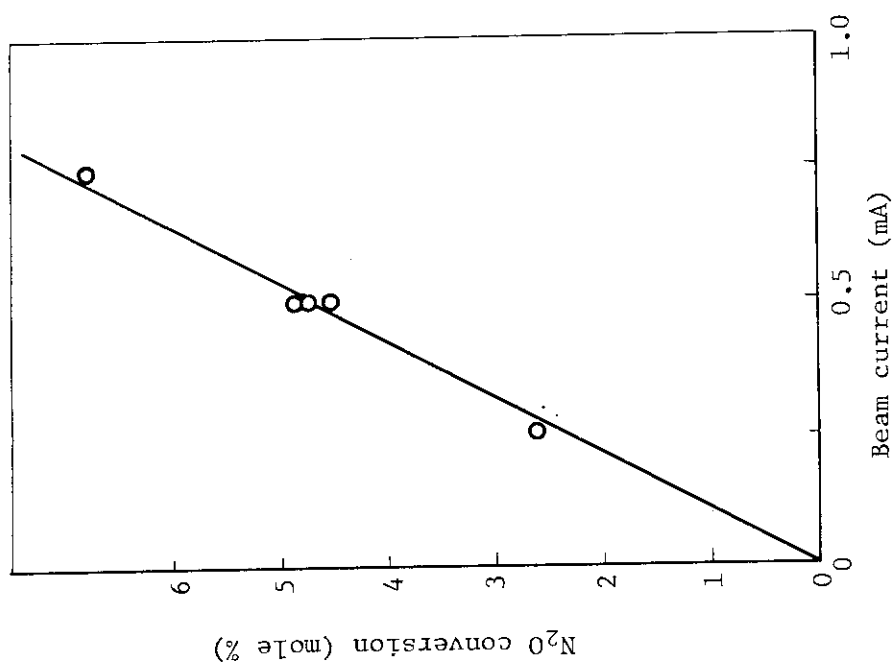


Fig. 3 N₂O 転化率と電子電流
N₂O 流量 100 mℓ/min.

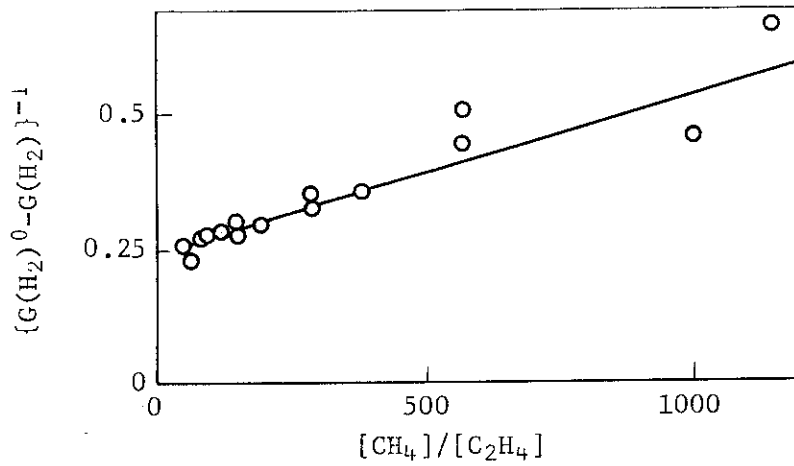


Fig. 5 $\{G^0(H_2) - G(H_2)\}^{-1}$ と $[CH_4]/[C_2H_4]$ との関係

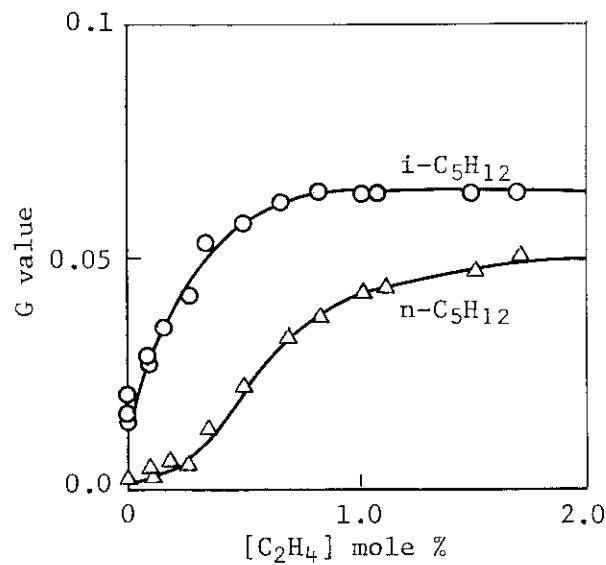
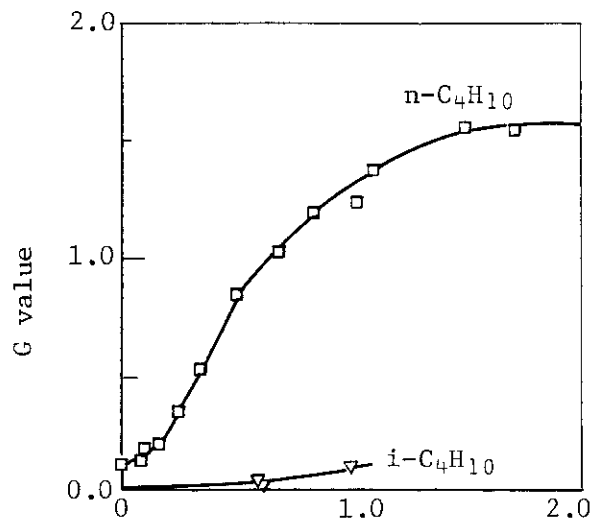


Fig. 6 エチレン濃度と生成物 G 値との関係

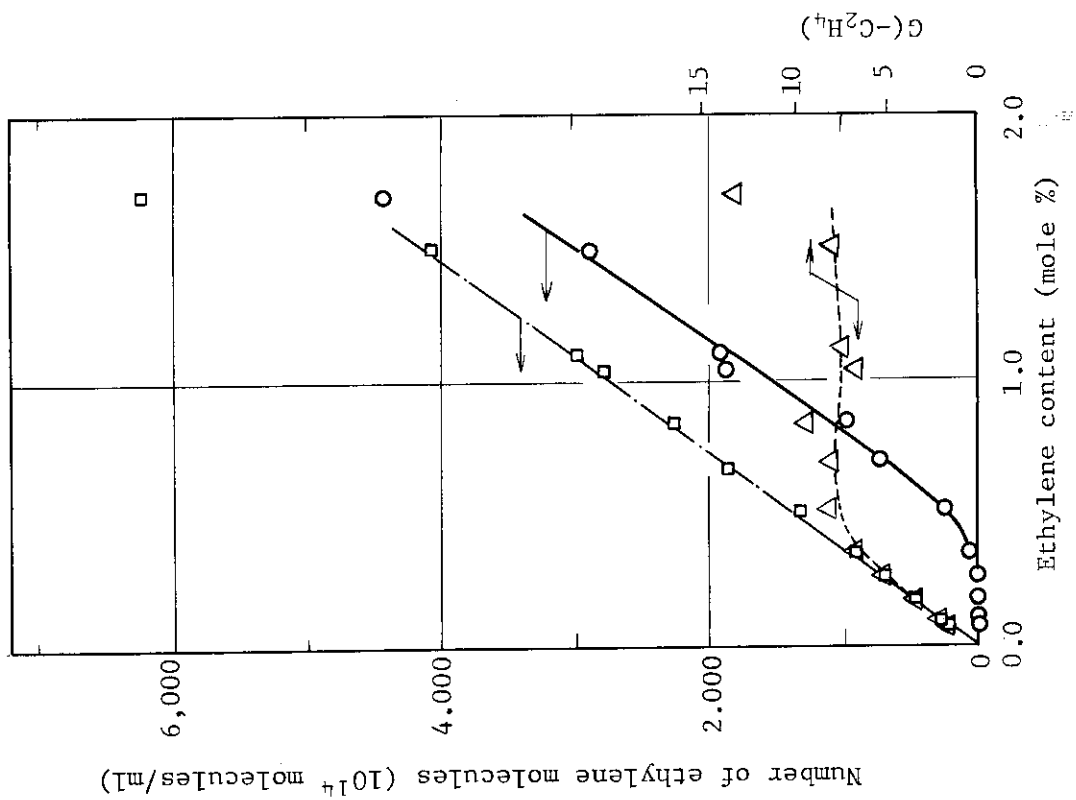


Fig. 7 エチレン濃度と照射前後の気体 1 ml 中のエチレン分子数と、これらの差として求めたエチレン消費量との関係

(O) 照射後の残存エチレン分子数；(□) 照射前エチレン分子数；
(Δ) 消費エチレン分子数

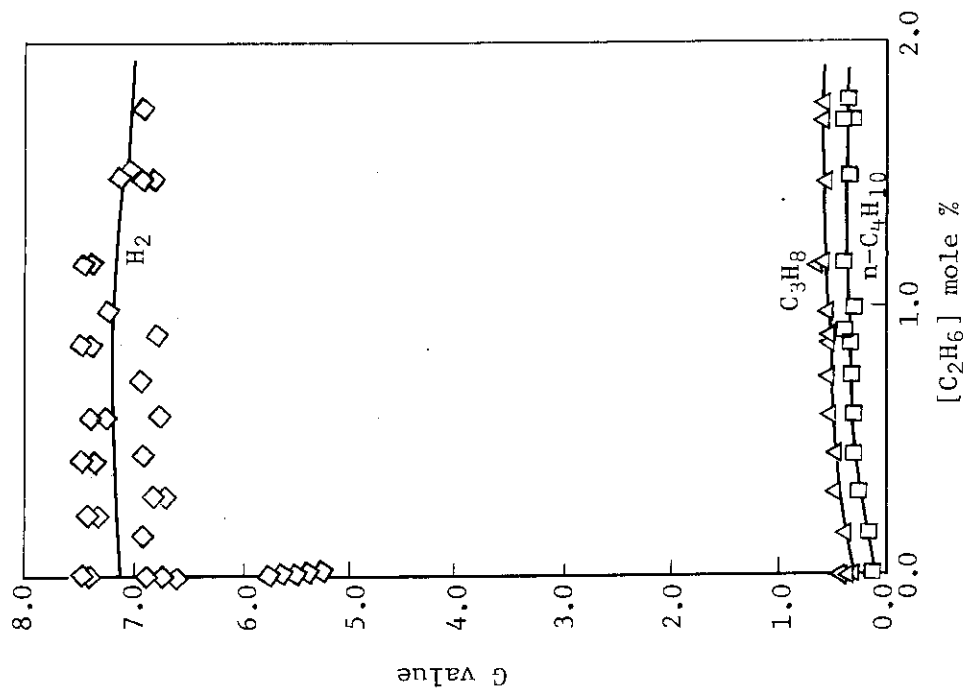


Fig. 8 主要生成物のG値とエチレン濃度との関係

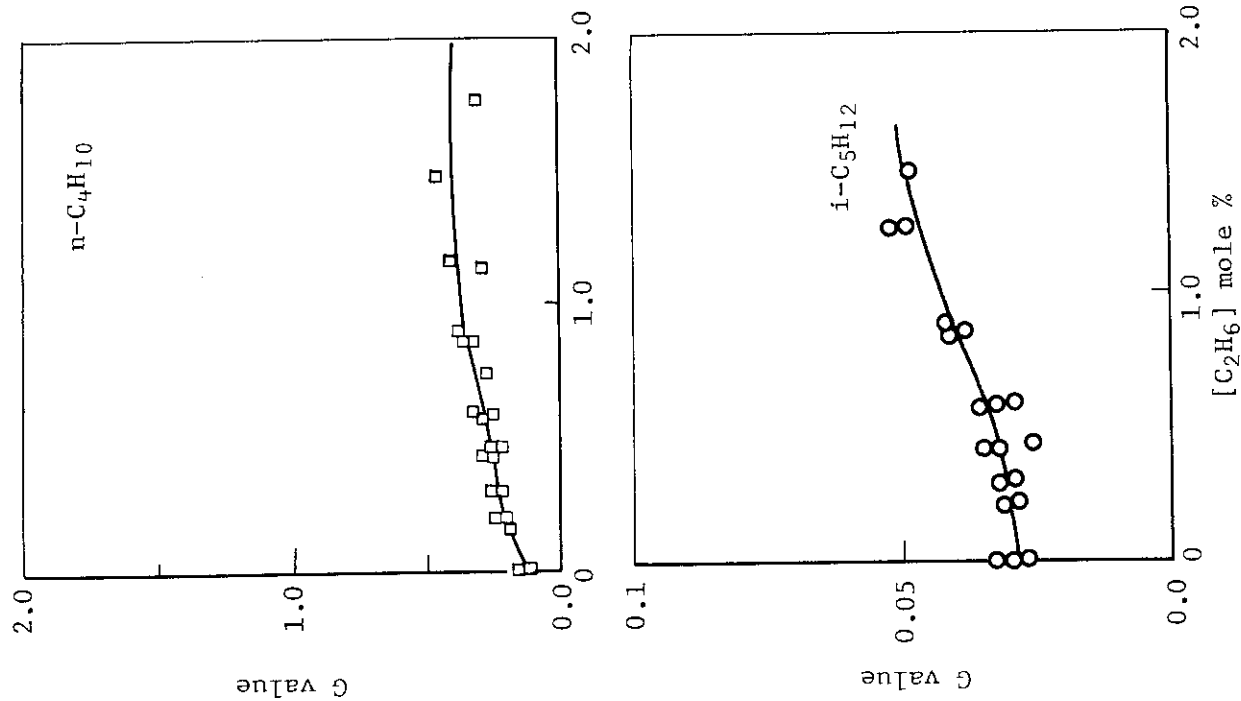


Fig. 9 ブタン及びペンタン生成のG値とエタン添加量との関係

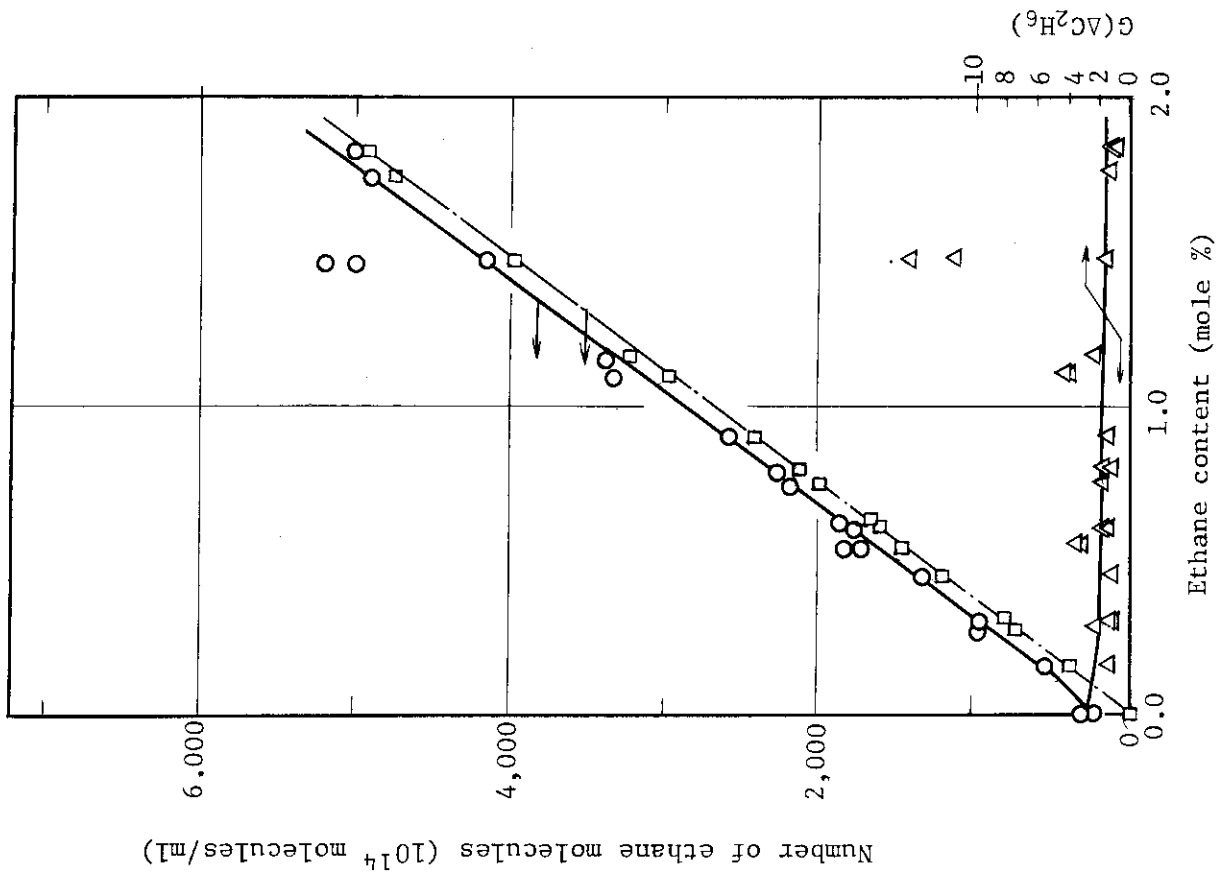


Fig. 10 エタン濃度と照射前後の気体1mlあたりのエタン分子数及び反応エタン分子数との関係

(○) 照射後検出されたエタン分子数; (□) 照射前のエタン分子数;
 (△) 照射後エタン分子数 - 照射前エタン分子数

付録1. 線量及びG値の計算例

1. 吸収線量の計算

$$G(-N_2O) = 12$$

照射条件 0.5 mA, 0.6 MeV, Scan巾 25 cm (36%)

N₂Oの流量 100 mℓ/min

照射域の体積 17.1 cm² × 25 cm = 426.3 cm³

N₂Oのピーク面積(照射前) 9265575 μVs

(照射後) 8815006

$$\Delta = 450569$$

ピーク面積 減少の割合 = 反応率

$$\frac{450569}{9265575} \times 100 = 4.86\%$$

上の条件で1gのN₂Oを照射することによって失われるN₂O分子数は

$$\frac{1}{44} \times \frac{4.86}{100} \times 6.022 \times 10^{23} = 6.65 \times 10^{20} \text{ 個}$$

G(-N₂O) = 12を用いて吸収線量を求めると、

$$\frac{6.65 \times 10^{20}}{12} \times 100 = 5.54 \times 10^{21} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1}$$

となる。

$$5.54 \times 10^{21} \times 1.602 \times 10^{-12} = 8.88 \times 10^9 \text{ erg/g}$$

$$= 8.88 \times 10^7 \text{ rad}$$

N₂O分子の滞在時間

$$\frac{426.3}{100} \times 60 = 255.8 \text{ sec}$$

線量率 3.47 × 10⁵ rad/s

1 mℓのN₂Oについて同様の計算をすれば、

$$\frac{0.0486}{22400} \times 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{12} \times 100 = 1.09 \times 10^{19} \text{ eV/ml}$$

$$\frac{1.09 \times 10^{19}}{255.8 \text{ s}} = 4.26 \times 10^{16} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

CH₄に対する線量を求めるためにCH₄とN₂Oの阻止能の比をかけると

$$4.26 \times 10^{16} \times \frac{6.234}{12.82} = 2.07 \times 10^{16} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

が得られる。CH₄を163 mℓ/minの流量で0.2 mAの電子線を照射したときの線量は

$$2.07 \times 10^{16} \times \frac{426}{163} \times 60 \times \frac{0.2}{0.5} = 1.30 \times 10^{18} \text{ eV} \cdot \text{m}\ell^{-1}$$

2. 生成分子数

ガスクロマトグラフの成分 i のピーク面積, Si mm² 又は積分器出力を Ai μV·sec とすると両者の間には,

$$A_i (\mu\text{V} \cdot \text{sec}) \times 0.037 = S_i (\text{mm}^2)$$

の関係がある。

生成分子数は,

$$A_i \times f_i \times \frac{\text{Gas sampler の温度 (393 K)}}{273}$$

により 10¹⁴ molec·mℓ⁻¹ の単位で求められる。ここで f_i は換算係数である。第2表には F_i = f_i × 393 / 273 の値がのせてある。

C₃H₈ についての計算例

$$157742 \times 0.0002125 = 33.5 \times 10^{14} \text{ molec} / \text{m}\ell$$

$$G(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{33.5 \times 10^{14} \times 100}{1.3 \times 10^{18}} = 0.258$$

付録2. H₂のGLC感度測定法

島津GC 3 BF(T)にモレキュラーシーブ5 A (MS 5 A) カラム3 mを接続したものを分析に使用した。積分器及び記録計の接続をFig. A-10に示した。Carrier gasにArを用い, bridge curr. 60 mA カラム温度 (= 検出器温度) 70 °Cの条件で行なった。N₂気流を100 mℓ/minと一定に保ち, これに既知流量のH₂流を混入させ, H₂流量とピーク面積との関係を求めた。結果をFig. A-4に示した。CR-2 AXの積分値はE 1 Aの値に比べて0.5%程度小さいが, この違いは測定上, 問題とはならなかった。CR 2 AX 積分値 (μV·sec) に0.037をかけると Recorder span 1 mV/FS, chart 速度 1 cm/mimで測定したピーク面積 (mm²) に換算できる。

付録3. 参考図表

Table A-1 反応流路洩れ試験

測定日 8-6-82 気温 28℃ 使用気体=CH₄; 流量計番号 7710-488

流 路	100 mlを石けん膜が通過する時間(sec)
TMF-SFM	14.25
(400 div)	14.23
TMF-照射容器-GAS SAMPLER-SFM	14.28
(400 div)	14.22
TMF-圧力計-照射容器-GC SAMPLER-SFM	14.25
(400 div)	

TMFM: Thermal Mass Flow Meter

SFM: Soap Film Meter

Table A-2 流量計検量(I)

Div.	N ₂ 7907-5187 (9-11-82)			N ₂ 8008-5116 (9-28-82)			CH ₄ 7904-5184 (9-28-82)					
	10 ml通過時間(s)	平均(s)	流量(ml/min)	Div.	(Volts)	39.91 ml(s)	ml/min	Div.	10 ml(s)	ml/min		
1000	64.02	63.09	9.52	200	1.0	22.34	107.2	500	153.85	3.9		
	59.29					22.35						
	63.21			400	2.0	11.39	211.4		1000		77.56	7.69
	65.76					11.26						
700*	17.99	17.99	17.15	7.00	600	3.0	7.59	315.5				
	35.30	17.31					7.59					
	52.59	17.29			100	0.5	44.43	53.85				
	69.67	17.08					44.47					
500	85.74	16.07										
	122.56		123.68	4.85	C ₂ H ₆ 7904-5187 (9-28-82)			C ₃ H ₈ 7904-5184 (10-7-82)				
	123.67				Div.	10 ml(s)	ml/min	Div.	10 ml/sec	ml/min		
300	124.78				1000	124.46	4.86	1000	178	3.32		
	210.87	210.78	2.85			121.08					185	
	210.69					124.67					179	
				246.81	2.43	500	74*	1.62				
				354	1.69							
				H ₂ 7907-5187 (9-28-82)								
				Div.	10 ml/sec	ml/min						
				1000	59.62	10.08						
					59.44							
					500		122.73	4.90				
				122.38								

Table A-3 流量計検量(II)

流量計番号 7710-488号 ガス: H₂ 室温 26℃

測定日	Dial (DIV)	39.91 ml/sec	ml/min	
7-6-82	0.058	350.45	6.83	
	0.058	357.43	6.70	
	0.175	127.4	18.80	
	0.170	127.6	18.77	
	0.295	76.05	31.49	
	0.295	76.1	31.47	
	0.456	49.78	48.10	
	0.456	49.87	48.02	
	0.69	33.36	71.78	
	0.69	33.27	71.97	
	0.81	28.26	84.73	
	0.81	28.26	84.73	
	7-30-82	0.235	95.98	25.03
		0.240	95.85	
0.240		95.18		
0.480		47.52	50.32	
0.480		47.65		
0.690		32.91	59.98	
0.690		32.93		
0.860		26.32	91.01	
0.860		26.30		

Table A-4 流量計検量 (Ⅲ)

流量計番号 7909-5187

気体 エチレン

流量計指示	通過時間 (sec)	平均 (sec)	流量 (ml/min)
1000*	111.77	112.69	5.32
	114.28		
	111.23		
	113.49		
500**	56.35	51.46	2.06
	55.92		
	61.91		
	58.52		
250**	100.62	104.27	1.15
	107.91		
500**	40.66	43.85	2.74
	41.42		
	43.41		
	46.09		
	44.46		
1000*	23.07	21.82	5.50
	23.13		
	45.39		
	66.41		
	88.11		
	108.00		

* 石けん膜流量計容積 10 ml

** " 2 ml

流量計検定 (CH₄)

流量計指示 (8008-5116)	石けん膜流量計 1 (39.91 ml)(sec)	石けん膜流量計 2 (10 ml)(sec)
400 div	14.83	3.79
	14.73	3.62
	14.63	3.72
	14.68	3.68

Table A-5 流量計検量

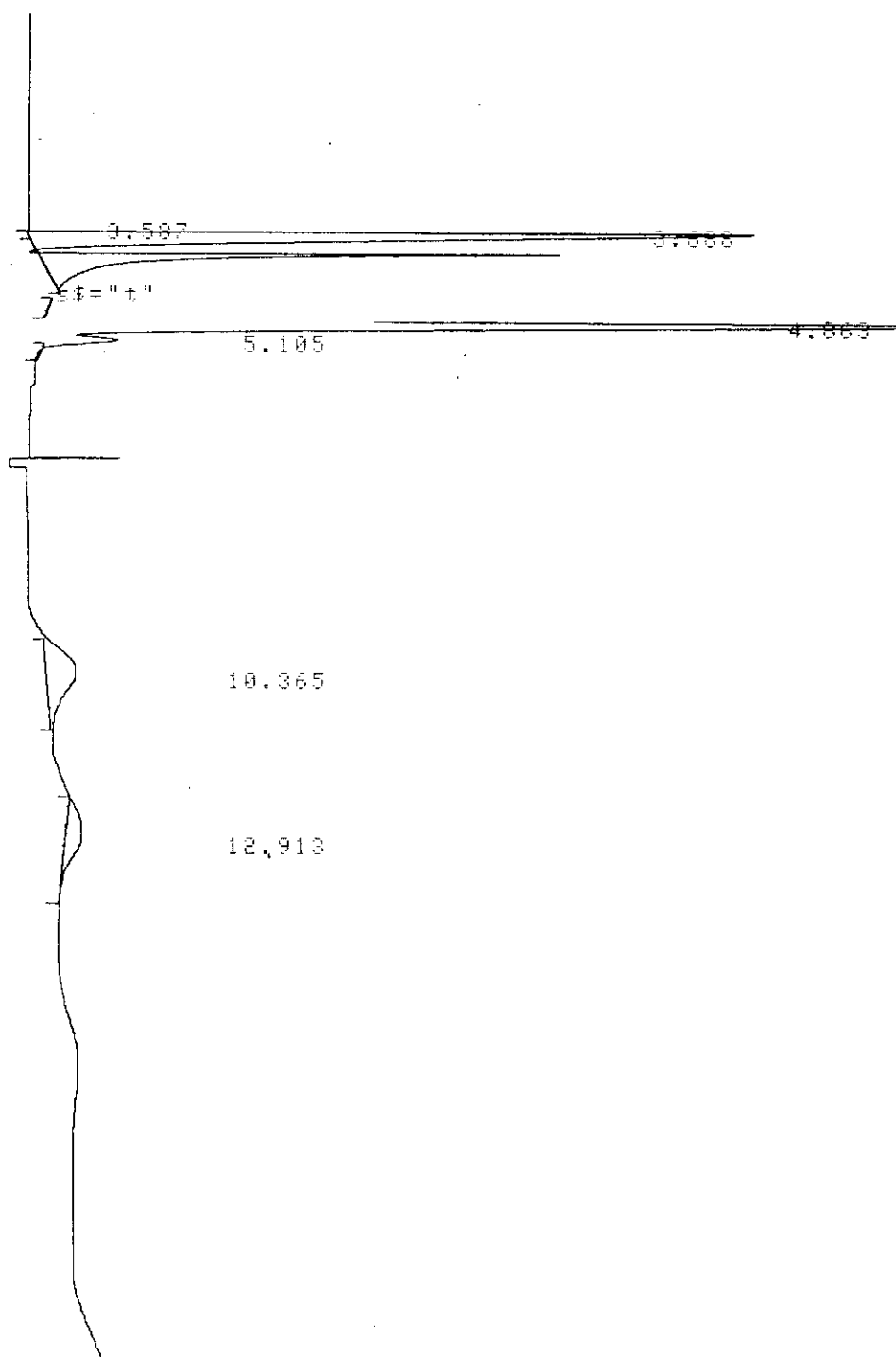
流量計 8008-5116 石けん膜流量計容積 39.91 ml 9-11-82
 気体 N₂O

流量計指示 div	(Volts)	通過時間(sec)	平均(sec)	ml/min
50	0.25	122.44	121.98	19.79
		121.54		
100	0.5	60.81	60.77	39.41
		60.71		
150	0.75	39.57	40.20	59.57
		40.50		
		40.52		
200	1.0	31.57	30.82	77.70
		30.49		
		30.39		
300	1.5	20.55	20.55	116.53
		20.54		
		20.56		
500	2.5	12.42	12.41	193.04
		12.44		
		12.38		
800	4	7.87	7.86	304.79
		7.91		
		7.85		

Table A-6 クロマトパック分析条件及び結果印字例

PRESS CMT RECORD & PLAY
OK
READY
READY FOR SAMPLING
START 1

82/10/14 18:04:15



C-R2AX
 CHANNEL 1
 SAMPLE NO 0
 REPORT NO 867

FILE 2
 METHOD 241
 SAMPLE WT 100

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	3.587	7515		1	7515.1005	METHANE
2	3.688	7125430	V	1	7125429.5	METHANE
3	4.863	15853		3	491.4362	ETHYLENE
4	5.105	1297	V	4	40.2076	ETHANE
5	10.365	12555		7	3.5455	iso-BUTANE
6	12.913	8462		9	4.612	neo-PENTAN
TOTAL		7171110			7133483.5	

TIME=18:04:21 ETHYLENE:0.229844

BEAM CURRENT mA=0.2
 FLOW RATE OF METHANE, ml/min=163
 FLOW RATE OF ETHYLENE, ml/min=0.229844

TIME	ETHYLENE	METHANE	CO2	ETHYLENE	ETHANE
14:26:36	0.05	55191.8671	0	0	0.3165
15:07:39	0.35	55146.9414	0	7.5663	0.3154
15:36:37	0.48	55053.3125	0	0.2193	3.4457
16:05:34	0.98	54900.3085	0	4.1893	3.0971
16:34:56	1.49	0	0	0	0
16:37:28	1.49	54649.8554	0	10.0025	2.8152
17:06:26	0.23	54925.4296	0	0	3.3244
17:35:24	0.23	55064.7656	0	3.8156	0.2992
18:04:21	0.23	54987.2929	0	3.7884	0.31

TIME	ETHYLENE	PROPYLENE	PROPANE	iso-BUTANE	n-BUTANE
14:26:36	0.05	0	0	0	0
15:07:39	0.35	0	0	0	0
15:36:37	0.48	0.0063	0.9684	0.0688	0.7993
16:05:34	0.98	0.0238	1.3734	0.0862	1.563
16:34:56	1.49	0	0	0	0
16:37:28	1.49	0.035	1.557	0.0283	2.024
17:06:26	0.23	0	0.6546	0.2201	0.403
17:35:24	0.23	0	0	0.0844	0
18:04:21	0.23	0	0	0.0273	0

TIME	ETHYLENE	neo-PENTAN	iso-PENTAN	n-PENTANE
14:26:36	0.05	0	0	0
15:07:39	0.35	0	0	0
15:36:37	0.48	0.0306	0	0.3513
16:05:34	0.98	0.0372	0	0.5157
16:34:56	1.49	0	0	0
16:37:28	1.49	0.0831	0.0042	0.5877
17:06:26	0.23	0.1427	0	0.2785
17:35:24	0.23	0.123	0	0
18:04:21	0.23	0.0356	0	0

END OF JOB

LIST ID
IDENTIFICATION FILE 2
MODE# 101

WINDOW 5

IDNO	NAME	TIME	FACTOR	CONC
1	METHANE	3.68	1	0
2	CO2	4.41	1	0
3	ETHYLENE	4.74	0.031	0
4	ETHANE	5.08	0.031	0
5	PROPYLENE	7.42	0.0002125	0
6	PROPANE	8.08	0.0002125	0
7	iso-BUTANE	10.6	0.0002824	0
8	n-BUTANE	11.2	0.00026	0
9	neo-PENTAN	12.76	0.000545	0
10	iso-PENTAN	14.15	0.000545	0
11	n-PENTANE	15.2	0.0004787	0

TIME.PRG
NEW FILE ? (Y/N) END
LINE PROGRAM
END

LIST TIME.PRG
LIST TIME.PRG
TIME.PRG
NEW FILE ? (Y/N) Y
LINE PROGRAM
0.05 RELAY 2,OFF
0.1 PRINT DATE#,TIME#
0.2 ZE#=TIME#
0.3 ZERO 1
1 ATTEN(2)=10
4 ATTEN(2)=1
7 RELAY 2,ON
7.1 ZERO 1
7.2 ATTEN(2)=5
END
LIST TIME.PRG
TIME PROGRAM FILE 2

0.05 RELAY 2,OFF
0.1 PRINT DATE#,TIME#
0.2 ZE#=TIME#
0.3 ZERO 1
1 ATTEN(2)=10
4 ATTEN(2)=1
7 RELAY 2,ON
7.1 ZERO 1
7.2 ATTEN(2)=5

LIST WIDTH(2)
ANALYSIS PARAMETER FILE 2

WIDTH	5	SLOPE	500
DRIFT	0	MIN.AREA	0.01
T.DBL	0	STOP.TM	21.5

```

ATTEN      5          SPEED      10
METHOD#    24        FORMAT#     0
SPL.WT    100       IS.WT       1

```

```

LIST
BASIC PROGRAM

```

```

99      REM ACCUMGCM 10-8-82
100     DIM PD(15,20),CD(20),PA$(15),ZG$(20)
101     PRINT "FILE NO? FORAPK Q:0,N:2":INPUT FN
102     B1=0
103     FM=0
104     U=0
105     PRINT "TH.FL.METER ZERO?":INPUT QZ
110     FILE(1)=FN
115     S$="n":CM$="n"
120     PRINT "BEAM CURRENT(mA)=":INPUT BM
130     PRINT "FLOW RATE OF METHANE":INPUT FC
135     PRINT "CMT?":INPUT CM$
150     J=0:TE=TIME
160     J=J+1
162     IF J-20=0 THEN S$="t"
165     RELAY 1,ON:WAIT 2
166     FREE 1:WAIT 2
170     Q1=LEVEL(1)
180     WAIT 1
190     Q2=LEVEL(1)
200     WAIT 1
210     Q3=LEVEL(1)
212     RELAY 1,OFF:Q=(Q1+Q2+Q3)/3
230     CD(J)=(Q-Q2)*1.255/1000*5.05/1000
232     IF CM$="n" THEN GOTO 236
235     A.SAVE CMT 1
236     WAIT 6
245     ZERO 1
246     WAIT 3
247     PRINT "READY FOR SAMPLING"
250     WAIT START 1
260     WAIT STOP 1
262     ZG$(J)=ZE$
263     PRINT "TIME=";ZG$(J);" ETHYLENE=";CD(J)
265     KK=MAXID(FN)
266     FOR MM=1 TO KK
267     PA$(MM)=NAME$(FN,MM)
268     NEXT MM
269     GF=BM/0.5*4.25*426.3/FC*60*6.234/12.82
270     FOR I=1 TO KK
280     PD(I,J)=CONC(1,I)/GF
290     NEXT I
310     PRINT
320     WAIT 30
330     IF S$="n" THEN GOTO 500
340     IF S$="t" THEN GOTO 500
350     GOTO 160
500     PRINT
510     PRINT
531     PRINT
532     PRINT "BEAM CURRENT mA=";BM
533     PRINT "FLOW RATE OF METHANE,ml/min=";FC
534     PRINT "FLOW RATE OF ETHYLENE,ml/min";CD(J)
535     PRINT
538     M=0
540     K2=KK-4*(M+1)
542     IF K2>0 THEN GOTO 550
544     I1=M*4+1:IT=KK

```

```
546      GOTO 590
550      II=M*4+1:IT=M*4+4
590      PRINT "TIME "; "ETHYLENE ";
600      FOR I=II TO IT
610      PRINT SPC(3);PA$(I);
615      NEXT I
620      PRINT
630      FOR L=1 TO J
640      PRINT ZG$(L);
642      PRINT USING 651;CD(L);
645      FOR N=II TO IT
646      PRINT USING 650;PD(N,L);
647      NEXT N
650      IMAGE;#####.####
651      IMAGE;#####.##
652      PRINT
653      NEXT L
654      PRINT
655      M=M+1
656      IF K2>0 THEN GOTO 540
657      PRINT "END OF JOB"
660      B1=BM:FM=FC
680      IF S$="9" THEN GOTO 115
690      IF S$="t" THEN GOTO 700
700      END
```


Table A-7 C₂H₆ GLC 検量 (10-4-82)
 ベース気体 N₂ 190 div (100 ml/min)

Sampling	C ₂ H ₆		Porapak Q				Porapak N				
	Div	mole%	積分値 (μV, sec)	高さ	巾	Span	chart speed cm/min	面積 mm ²	高 × 巾 × Span	Chart 速度	面積 (mm ²)
17:26	500		TCD(CR2)								
17:31	500		FID(E1A)8715300								
17:41	300		FID	164	7.5	5	10	615	230	6.0	20
17:53	200		TCD						158	6.0	500
18:08	100		FID	113	7.0	5	10	395.5	159	6.0	20
18:14	100		TCD	145	7.0	1000	10	101500	110	6.0	500
18:20	50		FID	57	7.2	5	10	205.2	80	6.0	20
18:23	30		TCD	75	7.2	1000	10	54000	57	6.0	500
18:26	20		FID	56	7.2	5	10	201.6	42	6.0	20
18:39	10		TCD	74	7.0	100	10	51800	30	6.0	500
18:54	5		FID	179	7.0	2	10	250.6	179	6.0	5
19:04	5		TCD	84	7.0	500	10	29400	162	6.0	100
19:19	5		FID	57	7.0	2	10	79.8	130	6.0	5
19:34	5		TCD	60	7.0	500	10	21000	119	6.0	100
			FID	42	7.0	2	10	58.8	97	6.0	5
			TCD	43	7.0	500	10	15050	89	6.0	100
			FID	53	7.0	1	10	371	59	6.0	5
			TCD	70	7.0	200	10	9800	55	6.0	100
			FID	45	7.0	1	10	315	50	6.0	5
			TCD	118	7.0	100	10	8260	46	6.0	100
			FID	42	7.0	1	10	294	46	6.0	5
			TCD	108	7.0	100	10	7560	42	6.0	100
			FID	38	7.0	1	10	266	41	6.0	5
			TCD	97	7.0	100	10	6790	38	6.0	100
			FID	37	7.0	1	10	259	39	6.0	5
			TCD	95	7.0	100	10	6650	37	6.0	100
			FID								

ベース気体, N₂ 190 div (100 ml/min) 測定系の流路図を Fig. A-9 に示した。

Table A-8 C₃H₈ の GLC 感度 10-7-82N₂ 流量 100 ml/min

Sampling	流量計 (Div)	ml/min	mole %	QTCD ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$) CR 2 AX	QFID ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$) E 1 A
13:10	200	0.66	0.656	21457	3499236
13:32	200	0.66	0.656	21657	5575542
13:54	100	0.332	0.331	10781	2312556
14:12	100	0.332	0.331	10672	2663405
14:35	50	0.166	0.166	—	1316478
14:58	50	0.166	0.166	6042	1274707
15:11	50	0.166	0.166	5560	1281808
15:34	25	0.083	0.083	3722	817893
15:57	25	0.083	0.083	3365	703893

Table A-9 C₂H₄ 感度測定 (10-8-82)N₂ 流量 100 ml/min〔C₂H₄ 流量〕

Time	Dial	ml/min	mole %	CR 2 AX (Porapak N TCD) ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)
11:09	1000	5.5	5.21	528733
11:26	"	"	"	532176
11:43	"	"	"	533088
12:01	700	3.9	3.75	377100
12:18	"	"	"	377299
12:35	"	"	"	377686
12:52	"	"	"	377926
13:10	500	2.8	2.72	272542
13:27	"	"	"	272963
13:04	300	1.65	1.62	164643
14:01	"	"	"	164241
14:19	200	1.10	1.09	109480
14:36	100	0.55	0.547	53441
14:53	"	"	"	53493
15:11	"	"	"	53436
15:28	50	0.28	0.28	28455
15:45	"	"	"	26337

Table A-10 エチレンのガスクロマトグラフ感度と面積-積分値換算

C₂H₄ 可変 N₂ 一定 100 ml/min (@ 190 div)

SAMPING TIME	C ₂ H ₄ 流量		積分器		カラム	QFID, NFID			QTCD, NTCD			
	DIV	(ml/min)	mole%	CR2AX/QTCD		E1A/QFID	高さ	巾	SPAN ÷ 紙速	高さ	巾	SPAN ÷ 紙速
17:07	500	2.75	2.68	66444 (0.0372)	*	Q	*		45	5.5	50 ÷ 5	2475
17:10	500	2.75	2.68	66283 (0.0375)	*	N	*		96	5.5	100 ÷ 5	10560
17:17	100	0.55	0.547	14211 (0.0375)		Q			113	5.5	20 ÷ 5	2486
17:21	50	0.38	0.379	7255 (0.0413)	3424415 (0.0392)	N			195	5.5	50 ÷ 5	10725
17:24	50	0.38	0.379	6584 (0.0381)	1796056 (0.0394)	Q	6	1000 ÷ 5	97	5.5	5 ÷ 5	533.5
17:28	25	0.14	0.140	4768 (0.0383)	1634573 (0.03891)	N	6	2000 ÷ 5	104	5.5	20 ÷ 5	2288
17:31	25	0.14	0.140	4263 (0.0382)	1193147 (0.0396)	Q	6	500 ÷ 5	125	6	2 ÷ 5	300
18:18	25	0.14	0.140	2983 (0.0384)	1067898 (0.03626)	Q	5.5	200 ÷ 5	52	5.5	20 ÷ 5	1144
17:14	300	1.65	1.62	39914 (0.0374)	752501 (0.0363)	N	5.5	200 ÷ 5	114	5.5	2 ÷ 5	250.8
				(計 0.3066) (平均 0.341)	(計 0.22966) (平均 0.383)				99	5.5	10 ÷ 5	1089
									166	5.5	1 ÷ 5	182.6
									142	5.5	5 ÷ 5	781
									148	5.5	1 ÷ 5	162.8
									176	5.5	5 ÷ 5	968
									104	5.5	1 ÷ 5	114.4
									89	5.5	5 ÷ 5	489.5
									68	5.5	20 ÷ 5	1496
									118	5.5	50 ÷ 5	6490

* : 測定点なし

() : 面積mm² / 積分値 μV. sec

記録部系統図

CR2AX
└ E1A

Rec Rec
┆ ┆
PORAPAK Q — TCD — FID
PORAPAK N — TCD — FID
Rec Rec

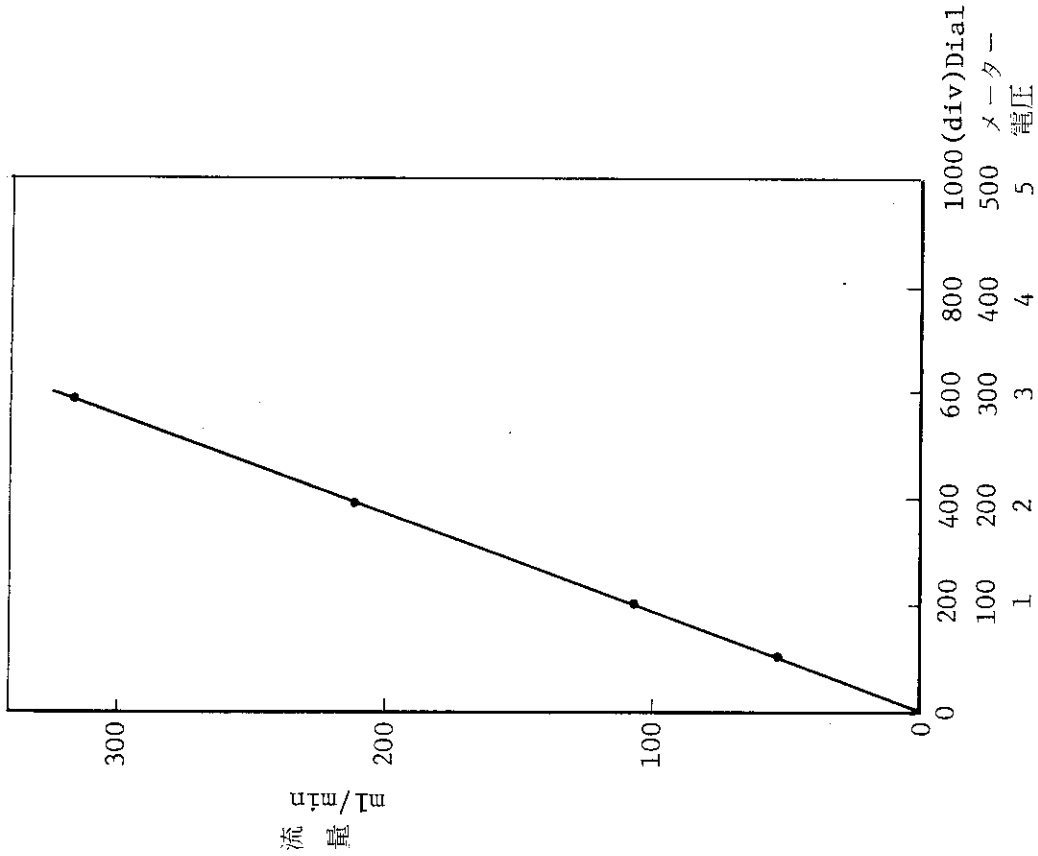


Fig. A-2 流量計檢量線 (N₂)
 流量計番号 8008-5116 9-28-82

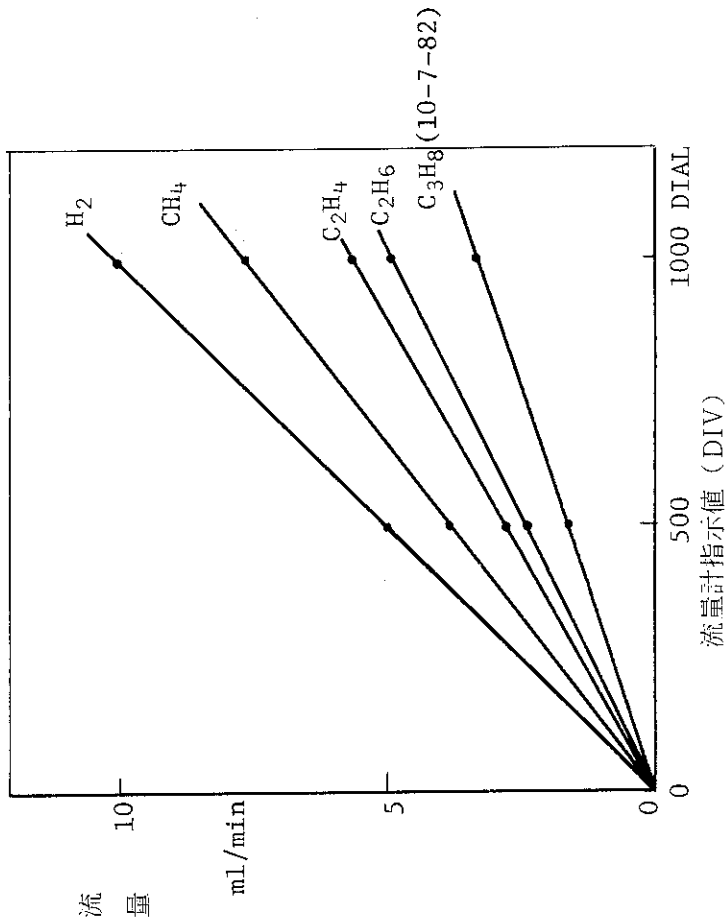


Fig. A-1 流量計檢量線
 流量計番号 7907-5187, 28 °C, 9-28-82

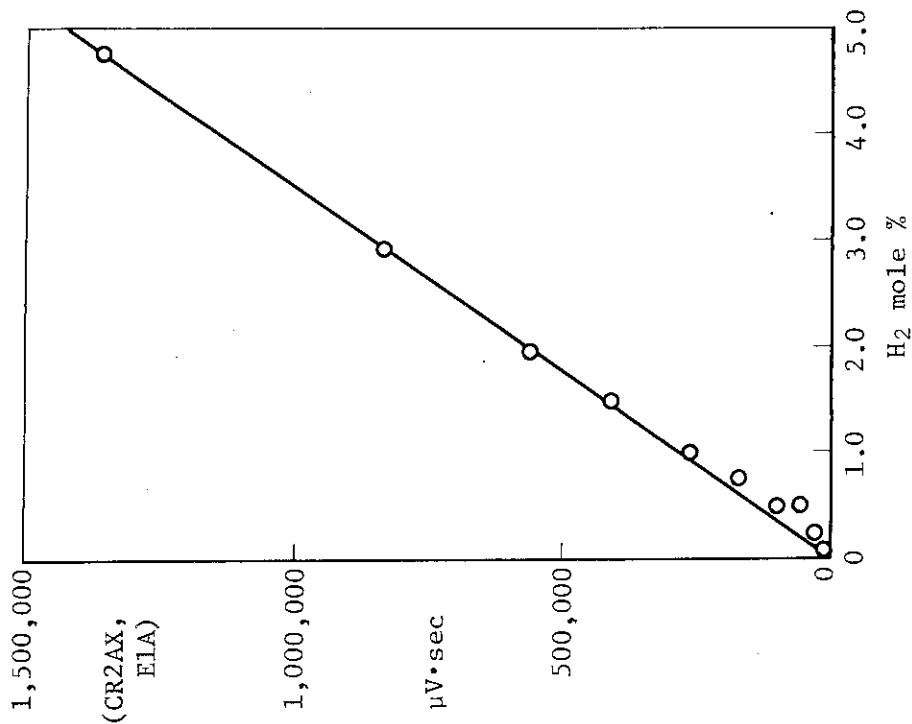


Fig. A-4 ガスクロマトグラム検量線 H₂ (9-29-82)
 Carrier : Ar ; Column : MS ; Bridge : 60mA
 (Ar 流路変更後)

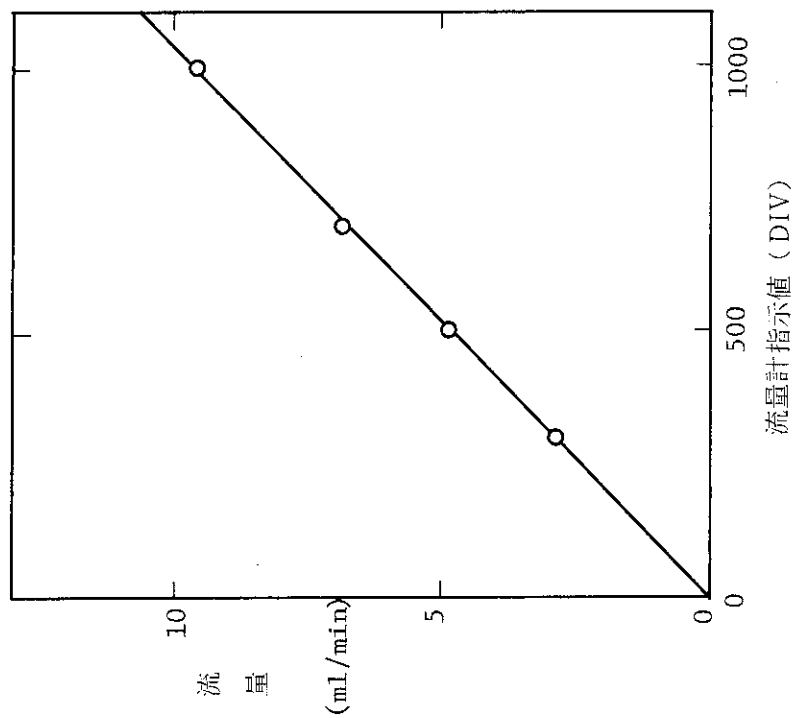


Fig. A-3 流量計検量線 (N₂O)
 流量計番号 7907-5187 9-14-82

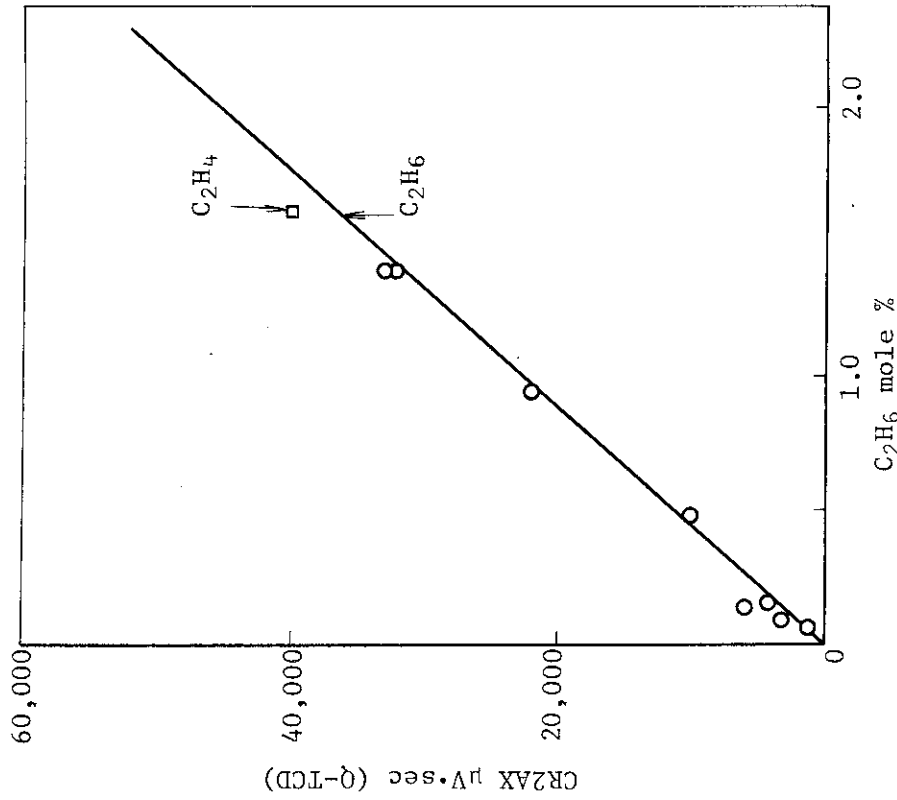


Fig. A-6 ガスクロマトグラフ検量線 (C₂H₆) (9-30-82)

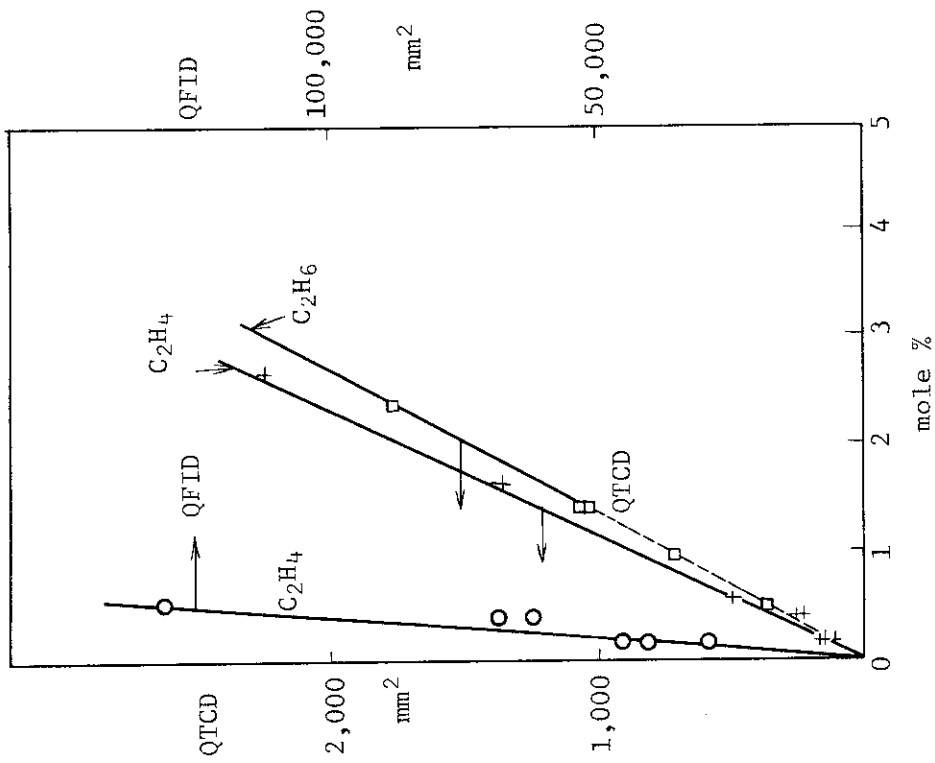


Fig. A-5 ガスクロマトグラフ検量線 (C₂H₄, C₂H₆) (9-30-82)

QFIDE1A counts に 0.038 をかけて面積 (mm^2) に換算

QTCD CR2AX counts に 0.0341 をかけて面積 (mm^2) に換算

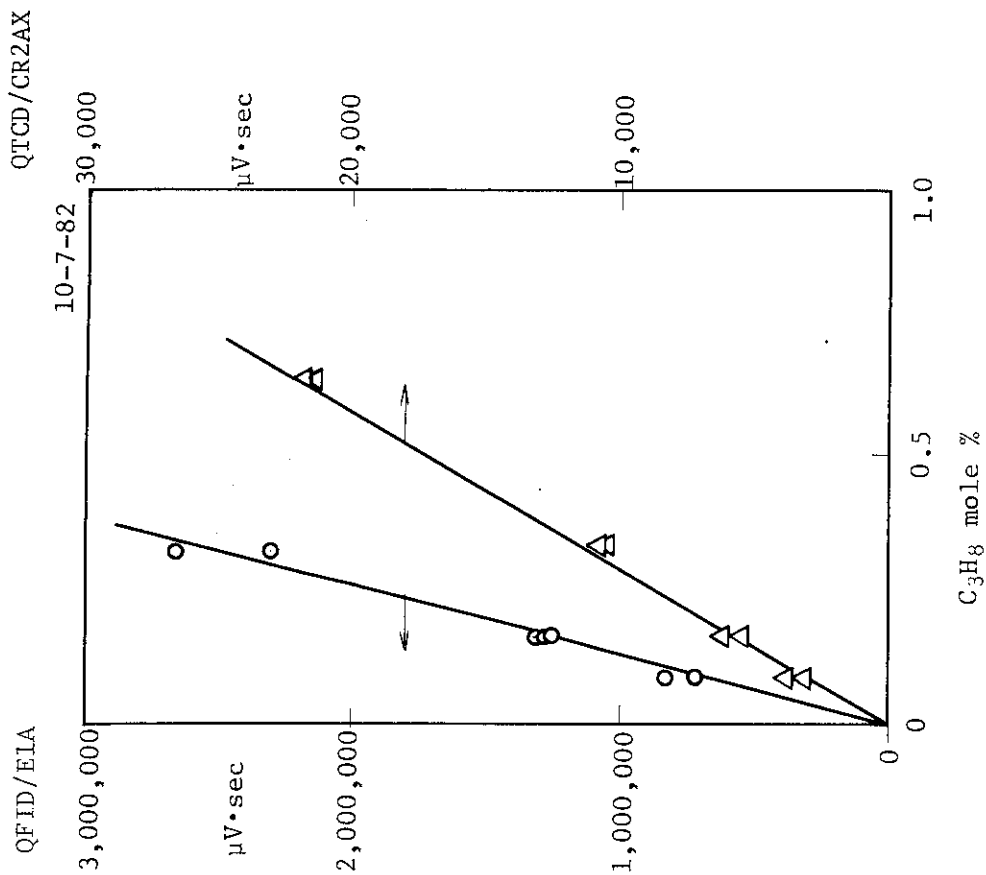


Fig. A-8 ガスクロマトグラフ検量線 (C_3H_8)
(10-7-82)

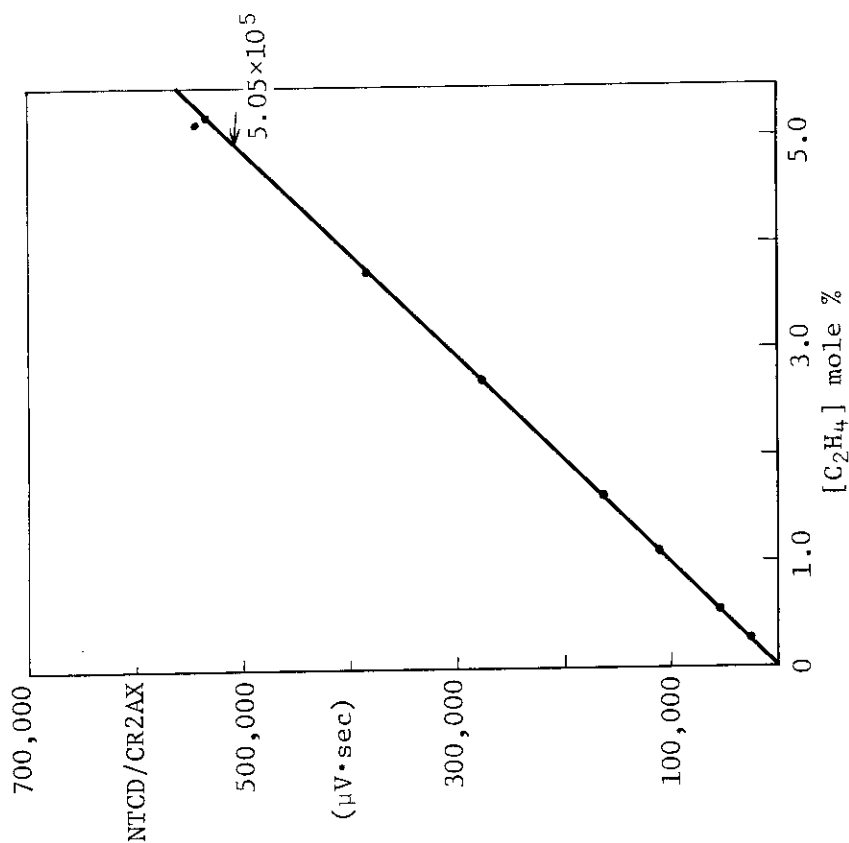
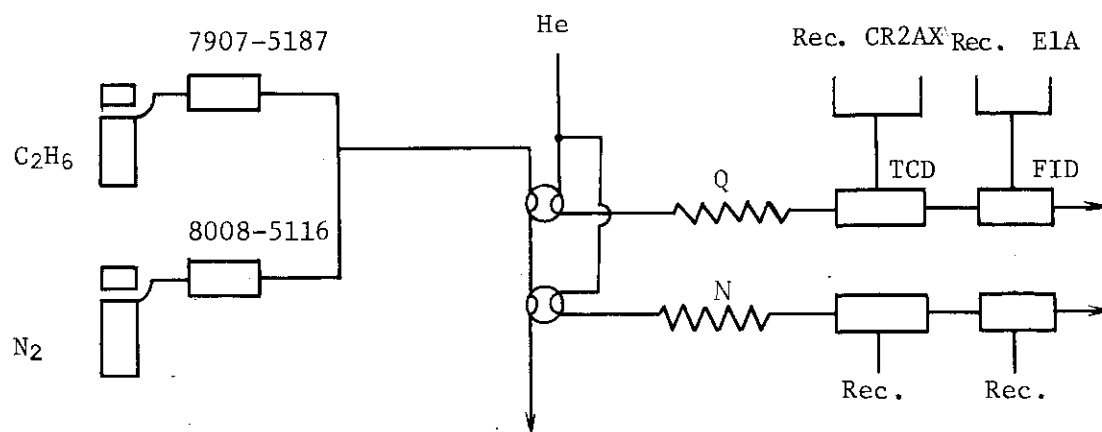


Fig. A-7 ガスクロマト検量線 (C_2H_4) (10-8-82)
ベースガス: N_2 流量計 7907-5187



N₂ 流量は 170 div. (100 ml/min)と一定にした

Fig. A-9 C₂H₆ の感度測定流路図

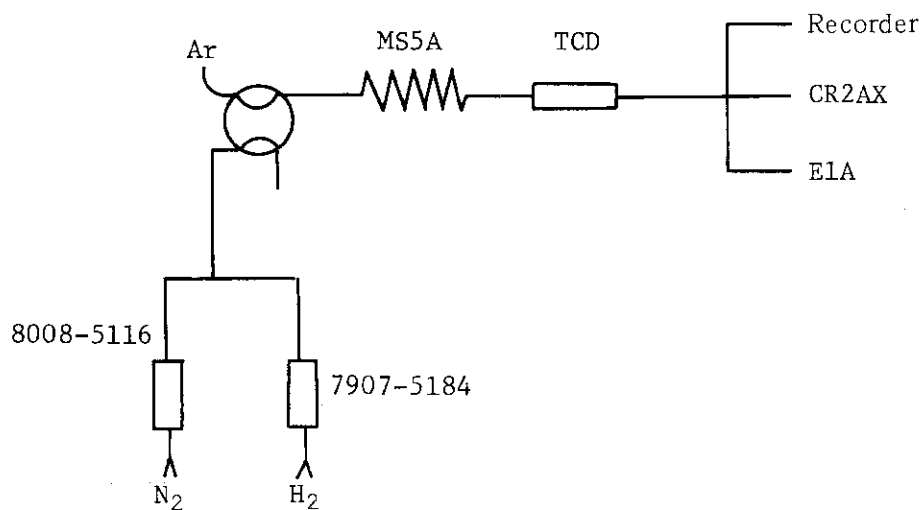


Fig. A-10 H₂ のGLC 感度測定流路図