

Title	Study on Radiation-induced Chemical Reactions of Dilute Hydrocarbons in Gases
Author(s)	箱田, 照幸
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44386">https://hdl.handle.net/11094/44386</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

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

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

Osaka University

氏名	はこ箱 だ田 てる照 ゆき幸
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17964 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Study on Radiation-induced Chemical Reactions of Dilute Hydrocarbons in Gases (ガス中有機化合物の放射線誘起化学反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 篠原 厚  (副査) 教授 笠井 俊夫 教授 渡會 仁

#### 論文内容の要旨

本博士論文は、放射線の一つである電子ビーム (EB) を用いて、照射により生じる高密度フリーラジカルや二次電子を含めたイオン等が引き起こすクロロエチレンの連鎖分解反応過程や芳香族有機化合物から帯電ナノサイズ粒子の生成過程に関する解析を行うことにより、ガス中有機化合物の放射線誘起化学反応を調べたものである。具体的には、150~2000 ppmv の初期濃度のテトラクロロエチレン (PCE)、トリクロロエチレン (TCE)、ジクロロニチレン (DCEs) (1,1-、*trans*-、*cis*-) 等についてパッチ式実験において分解率や分解生成物を調べた結果、PCE、TCE、及び DCEs では EB 照射場でも連鎖分解反応が生じることが分かった。単位吸収線量当たりの分解率を反応速度論的に考察した結果、上記濃度範囲において TCE 及び DCEs では、連鎖反応で生じるアルキル過酸化ラジカル ( $RO_2\cdot$ ) 同士の 2 分子反応が連鎖反応を更に進行させると同時に、その一部が連鎖停止反応を引き起こすことが分かった。一方、PCE の場合では上記の  $RO_2\cdot$  同士の 2 分子停止反応に加えて、 $RO_2\cdot$  とアルキルラジカル ( $R\cdot$ ) との反応による連鎖停止反応が存在する可能性が示された。連鎖反応過程で生じる低反応性の  $RO_2\cdot$  は、拡散により容器内壁等で失活して連鎖反応が抑制される可能性がある。そこで、PCE、TCE、及び DCEs について、異なる線量率かつ同一線量となるように  $\gamma$  線照射を行った結果、高線量率での照射により大きな分解率が得られ、上記の可能性が実験的に支持された。

また、流通式での実験に先立ち、質量分析計を基にした微量ガス成分リアルタイム連続分析計を開発した。本装置は、大気圧空気中に含まれた有機塩素化合物等の微量成分を約 0.3 ppmv の感度で検出できる分析装置である。流通式において、本分析装置を用いて 5~75 ppmv の TCE について、異なる水分や酸素濃度下で EB 照射を行った。その結果、EB 照射場で生じるフリーラジカル密度よりも低初期濃度の場合でも、 $RO_2\cdot$  の 2 分子反応により連鎖が停止すること、また連鎖開始反応は主にヒドロキシラジカル ( $OH\cdot$ ) によって引き起こされ、窒素や酸素のカチオンは連鎖反応を引き起こさないことが分かった。

さらに流通式実験において、異なる水分及びベンゼンを含む空気、窒素、酸素及びアルゴンガスに EB 照射を行った結果、全ての含水ガスでは粒径が 1.1 nm の水の陽イオンクラスターが、酸素を含む含水ガス中で粒径が 1.0 nm の水の陰イオンクラスターが生成することを確認した。またこれに加えて、いずれの含水ガス中でも平均粒径が 7~10 nm の帯電粒子が、正負同個数濃度で生成し、同一線量ではベンゼン初期濃度が大きくなるにつれて平均粒径や全個数濃度が増加することが分かった。さらに、この帯電粒子を含むガスの化学分析から含水ガス中には低蒸気圧成分の過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) が含まれており、照射で生じる  $OH\cdot$  が再結合することにより生じる  $H_2O_2$  の一部、さらにベン

ゼンが共存する場合には  $\text{H}_2\text{O}_2$  とベンゼンからの照射生成物の混合物から帯電粒子が形成している可能性が示された。

### 論文審査の結果の要旨

箱田照幸君は、ガス中有機化合物の放射線誘起化学反応に関する研究の一環として、電子ビーム (EB) 照射場でのガス中のクロロエチレンの連鎖開始反応過程、及び水分や芳香族有機物を含むガス中で生じるイオンクラスターや帯電ナノ粒子の生成過程の実験的研究を行った。研究の目的によりバッチ式及び流通式実験の二通りの実験法を用いると共に、さらにクロロエチレンからの生成物の分析に適した装置の製作や帯電ナノ粒子の分析向上を図る等の工夫を行い、カチオン、二次電子を含めたアニオンやフリーラジカルの有機化合物の酸化分解反応への寄与、その活性種の生成密度が連鎖分解過程や粒子生成過程に与える影響を明らかにした。さらに、含水ガス中で生じる帯電ナノ粒子には酸化剤としての過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) が含まれていることを見だし、この  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含むナノ粒子を用いた新たな環境浄化技術の確立の可能性を示した。これら得られた知見は、クロロエチレンに汚染された地下水からの曝気ガスのような含水ガス中のクロロエチレンの分解処理や、含水空気中の芳香族有機化合物を粒子化させてフィルターにより除去する浄化処理に、EB 照射技術を有効に適用するための化学的基礎を与えるものであり、博士 (理学) の学位論文として充分価値あるものとして認められる。