

JAERI-M

8312

高速炉用ウラン・プルトニウム
混合炭化物系燃料の分析ライン
の設計，製作ならびに性能試験

1979年7月

半田 宗男・前多 厚・塩沢 憲一・星野 昭

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

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

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

高速炉用ウラン・プルトニウム混合炭化物系燃料の分析ライン
の設計，製作ならびに性能試験

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

半田 宗男・前多 厚・塩沢 憲一・星野 昭[†]

(1979年6月11日受理)

炭化物系燃料の主構成元素であるウラン，プルトニウム，炭素，窒素および酸素の分析ラインの設計・製作，ならびにウラン化合物を用いた性能試験について述べる。炭化物系燃料は大気中で不安定であるので，分析前の試料の変質を防止するために，高純度アルゴンガス雰囲気中で金属カプセルに油圧を利用して気密圧封したのち，空気雰囲気グローブボックス内に組込んだ装置により分析する方法を採用した。各分析装置とも，実績のある市販装置を基本機種に選び，プルトニウムを安全に取扱うことができ，かつ，装置の保守ならびに修理作業を容易に行うことができるように大幅に改造した。装置の主要部分は，空気雰囲気グローブボックス4台およびアルゴン雰囲気グローブボックス内に設置し，電気計測系はまとめてグローブボックス周辺に設置した。ウラン化合物を用いた性能試験で，本分析ラインにより，プルトニウム系燃料の化学分析を安全に，かつ，高精度で遂行できる見通しを得た。また，酸化物および窒化物など酸素，窒素含有率の高い化合物の分析法を開発した。

† 東海研究所原子炉化学部

JAERI-M 8312

Design, Construction and Performance Test of the Analysis
Lines of Mixed Uranium-Plutonium Carbide and Nitride Fuels
for LMFBR

Muneo HANDA, Atsushi MAEDA, Ken-ichi SHIOZAWA and Akira HOSHINO†

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment,
JAERI

(Received June 11, 1979)

Design, construction and performance test of the analysis lines of uranium, plutonium, carbon, nitrogen and oxygen in mixed uranium-plutonium carbide and nitride fuels are described. Since the fuels are chemically unstable in the air, they are sealed before analysis in metallic capsules using dies and oil pressure in a high-purity argon atmosphere glove box. The capsules are then transferred respective apparatuses installed in four air-atmosphere glove boxes and the elements are determined. Commercial apparatuses were drastically modified for safe plutonium handling and easy maintenance in the glove boxes. Performance test with uranium compounds showed that the elements of the fuels could be determined successfully by the analysis lines. The methods developed of determining oxygen and nitrogen in oxide and nitride fuels containing them in high percentages are also described.

Keywords: Carbide Fuel, Nitride Fuel, Oxygen, Nitrogen,
Carbon, Uranium, Plutonium, Glove Box, Argon Atmosphere,
Analysis Line

† Division of Chemistry, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1. ま え が き	1
2. 基本設計および装置の構成	2
2.1 基本設計	2
2.2 装置の構成	3
3. 試料圧封装置	5
3.1 設計および製作	5
3.2 性能試験	5
4. 酸素および窒素分析装置	7
4.1 設計および製作	8
4.2 性能試験	11
4.2.1 鉄鋼標準試料の分析	11
4.2.2 装置の検量	11
4.2.3 インパルス炉の温度	13
4.2.4 酸化ウラン中の酸素の定量	13
4.2.5 炭化ウラン中の酸素の定量	13
4.2.6 酸化物、窒化物中の酸素および窒素の定量	15
4.2.7 炭化物中の酸素および窒素の同時定量	15
5. 炭素分析装置	17
5.1 設計および製作	17
5.2 性能試験	19
5.2.1 装置の検量および非放射性標準物質の分析	19
5.2.2 炭化ウランの分析	22
6. ウランおよびプルトニウム分析装置	23
6.1 燃料溶解装置	23
6.2 自動記録式電位差滴定装置	24
7. グローブボックス	26
8. あとがき	26

Contents

1. Introduction	1
2. Design base and constitution of chemical analysis line...	2
2.1 Design base.....	2
2.2 Constitution of apparatus	3
3. Sample sealing apparatus	5
3.1 Design and construction	5
3.2 Performance test	5
4. Oxygen and nitrogen determinator.....	7
4.1 Design and construction.....	8
4.2 Performance test	11
4.2.1 Analysis of standard reference steel.....	11
4.2.2 Calibration of apparatus	11
4.2.3 Temperature of impulse heater.....	13
4.2.4 Determination of oxygen in uranium oxide.....	13
4.2.5 Determination of oxygen in uranium carbide	13
4.2.6 Determination of oxygen and nitrogen in oxide and nitride	15
4.2.7 Simultaneous determination of oxygen and nitrogen in uranium carbide.....	15
5. Carbon determinator	17
5.1 Design and construction	17
5.2 Performance test.....	19
5.2.1 Calibration of apparatus and analysis of nonradio- active material	19
5.2.2 Analysis of uranium carbide	22
6. Uranium and plutonium determinator	23
6.1 Fuel dissolution apparatus	23
6.2 Potentiograph	24
7. Glove box	26
8. Summary	26

Lists of figures and tables

- Fig. 1 Layout of apparatus in chemical analysis room
- Fig. 2 Apparatus for sealing sample into capsule
- Fig. 3 Constitution and gas flow diagram of Thematic-ON oxygen and nitrogen determinator
- Fig. 4 Arrangement of Thematic-ON oxygen and nitrogen determinator in glove box
- Fig. 5 Calibration of Thematic-ON oxygen and nitrogen determinator
- Fig. 6 Relation between heating time and oxygen determined in uranium carbide
- Fig. 7 Calibration of Thematic-ON oxygen and nitrogen determinator with using argon as a carrier gas
- Fig. 8 Chromatogram of mixed standard gas with using molecular sieve 5A column
- Fig. 9 Constitution and gas flow diagram of Coulomatic-C carbon determinator
- Fig. 10 Calibration of Coulomatic-C carbon determinator
- Fig. 11 Fuel dissolution apparatus
- Table 1 Basic specifications of apparatus for oxygen and nitrogen determination
- Table 2 Determination of oxygen in standard reference steel samples
- Table 3 Determination of nitrogen in standard reference steel samples
- Table 4 Determination of oxygen in triuranium octoxide
- Table 5 Basic specifications of apparatus for carbon determination
- Table 6 Determination of carbon in standard reference samples of steel and tungsten carbide
- Table 7 Determination of carbon in uranium carbide
- Table 8 Basic specifications of automatic recording potentiograph

1. ま え が き

液体金属冷却高速増殖炉用燃料として、ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料の実証と並行して、15年以下の核燃料サイクル倍増時間(Compound System Doubling Time)をもった炭化物系燃料(炭化物、窒化物、炭窒化物)の開発が世界各国で進められている。^{1~3)}わが国においても、炭化物系燃料の研究開発を促進するために昭和49年原研大洗研究所に燃料研究棟が建設された。同研究棟の内装整備は順調に進められ、すでに、燃料調製ライン、分析ライン、X線回折装置・金相試験などの確性試験装置、高温熱処理装置・熱定数測定装置・蒸気圧測定装置など高温挙動解析装置、およびしゃへい型X線マイクロアナライザーの配備を終了している。⁴⁾

本報告書では、炭化物系燃料の主構成元素であるウラン、プルトニウム、炭素、窒素および酸素の分析ラインの設計、製作ならびにウラン化合物を用いた性能試験についてのべる。炭化物系燃料は、大気中で化学的に不安定であり、水分および酸素と反応して酸化物などに变化する。この組成変化に伴って、試料中の酸素量は大幅に増大し、また発生した炭化水素ガスの飛散により炭素量は逆に減少する。また、試料重量も変化するため、窒素、ウラン、プルトニウムなどの分析精度も悪くなる。このように、炭化物系燃料の分析にさいして最も注意すべき問題は、分析前の試料の変質を最小限に抑えて分析装置に導入することである。英国ハウエル研究所では、Parkerによって考案された試料導入器(Simple vacuum lock)⁵⁾を不活性ガス雰囲気グローブボックス(水分400ppm, 酸素40ppm)内に設置して、この導入器と空気雰囲気グローブボックス内に組込んだ酸素および窒素定量装置を結合して、試料を大気に露出させることなく分析装置に導入する方法が用いられている^{6), 7)}。米国ロスアラモス研究所では、不活性ガス雰囲気(水分, 酸素とも2ppm以下)中で試料をガラスコック付の試料移動装置(Sample transfer device)に入れ、これを共通ジョイントの接手管で分析装置に結合して分析している。⁸⁾西独のカールスルーエ研究所では、燃料調製ラインの不活性ガス雰囲気グローブボックス(水分, 酸素とも20ppm)中に分析装置を組込んでいる。⁹⁾しかし、この場合炭素分析で、試料を装置に装填するさい、キャリアガスとして用いる酸素がグローブボックス内に漏出して、雰囲気が酸素で汚染される。¹⁰⁾本分析ラインでは、次章でのべるように試料を高純度不活性ガス雰囲気中で金属カプセルに気密圧封するという新しい方法を考案し、この問題を解決した。

もう一つの重要な課題は、プルトニウムを安全に取扱うことができ、かつ、プルトニウムで汚染した装置の保守ならびに修理を容易に行えるように、分析装置を設計、製作することである。プルトニウムは、アルファ放射性物質であり、人体に対して非常に毒性の強い元素であるので装置の主要部分をグローブボックス内に設置する。このグローブボックス内の装置の保守ならびに修理は、大変労力と時間を要する作業である。このため、グローブボックス内に設置する装置は、汚染がさげられない部分および装置の性能を保持するために必要なものに限定すべきである。このような条件をみたすために、プルトニウムを取扱う実験装置では市販品を

そのまま使用することは稀である。市販品を各部分に区分し、上述した条件ならびに各部分の故障の頻度などを総合的に判断してグローブボックス内に設置する装置を決定する。このように市販装置を解体し、必要な改造を加え、再び組立てるという工程は、プルトニウムを取扱う実験装置の設計、製作ではさげられない。また、いったんプルトニウムを用いた実験を行うと、グローブボックス内に設置した装置全体が汚染され、それ以後装置を大幅に改造することはむずかしい。このため非放射性物質およびウラン化合物を用いた装置の運転および性能試験は、きわめて重要な意義を有している。

2. 基本設計および装置の構成

2.1 基本設計

分析前の試料の変質を最小限に抑えるために、水分および酸素濃度とも1 ppm 以下に保持した高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスを製作した。¹¹⁾ 同グローブボックス内で、燃料ペレットの粉碎、秤量を行ったのち、炭素定量用試料はスズカプセルに、酸素および窒素定量用試料は白金カプセルに、油圧とダイスを用いて気密に圧封した。このカプセルを空気雰囲気グローブボックスに移し、同ボックスに組込んだ炭素、酸素および窒素定量装置を用いて分析した。ウランおよびプルトニウムの分析用試料は秤量後の変質は問題とならないので、容器としてすり合せ蓋の付いたガラス製の小型棒ビンを用いて、空気雰囲気グローブボックスに移し、溶解処理後分析した。

本分析ラインに使用する各分析機器は、非放射性物質の分析に用いられている実績のある市販装置の一つを基本機種とした。この基本機種を、前章に述べたように、プルトニウムを安全に取扱うことができ、かつ、プルトニウム使用後も、装置の保守ならびに修理が比較的容易に行うことができるように改造を加えた。以下、グローブボックスを含め、各装置に共通した改造の基本についてのべる。

- 1) 装置は、電気炉、ガス流路系、滴定部などプルトニウムで汚染する部分と電気計測系とに解体し、前者を、空気系グローブボックスに、後者をボックス周辺に設置した。ボックス内外の各装置は、ボックス側面に設けた気密の電流および信号導入端子を経由して結合した。
- 2) 電気炉およびガス流路系は、保守ならびに修理作業が行えるように、各装置構成部分を分散させて配置するなどの改造を行った。
- 3) グローブボックス内の装置の表面温度を、60℃以下に保持するように設計した。これは、ネオプレン製のグローブが長時間接触していても、劣化および破損が生じないための安全面からの配慮である。加熱炉などには水ジャケット、空冷用ファンを取付けて冷却した。また必要な箇所を穴あきのステンレス板でおおい、直接グローブが高温部に接触するのを防止した。

そのまま使用することは稀である。市販品を各部分に区分し、上述した条件ならびに各部分の故障の頻度などを総合的に判断してグローブボックス内に設置する装置を決定する。このように市販装置を解体し、必要な改造を加え、再び組立てるという工程は、プルトニウムを取扱う実験装置の設計、製作ではさげられない。また、いったんプルトニウムを用いた実験を行うと、グローブボックス内に設置した装置全体が汚染され、それ以後装置を大幅に改造することはむずかしい。このため非放射性物質およびウラン化合物を用いた装置の運転および性能試験は、きわめて重要な意義を有している。

2. 基本設計および装置の構成

2.1 基本設計

分析前の試料の変質を最小限に抑えるために、水分および酸素濃度とも1 ppm 以下に保持した高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックスを製作した。¹¹⁾ 同グローブボックス内で、燃料ペレットの粉碎、秤量を行ったのち、炭素定量用試料はスズカプセルに、酸素および窒素定量用試料は白金カプセルに、油圧とダイスを用いて気密に圧封した。このカプセルを空気雰囲気グローブボックスに移し、同ボックスに組込んだ炭素、酸素および窒素定量装置を用いて分析した。ウランおよびプルトニウムの分析用試料は秤量後の変質は問題とならないので、容器としてすり合せ蓋の付いたガラス製の小型棒ビンを用いて、空気雰囲気グローブボックスに移し、溶解処理後分析した。

本分析ラインに使用する各分析機器は、非放射性物質の分析に用いられている実績のある市販装置の一つを基本機種とした。この基本機種を、前章に述べたように、プルトニウムを安全に取扱うことができ、かつ、プルトニウム使用後も、装置の保守ならびに修理が比較的容易に行うことができるように改造を加えた。以下、グローブボックスを含め、各装置に共通した改造の基本についてのべる。

- 1) 装置は、電気炉、ガス流路系、滴定部などプルトニウムで汚染する部分と電気計測系とに解体し、前者を、空気系グローブボックスに、後者をボックス周辺に設置した。ボックス内外の各装置は、ボックス側面に設けた気密の電流および信号導入端子を經由して結合した。
- 2) 電気炉およびガス流路系は、保守ならびに修理作業が行えるように、各装置構成部分を分散させて配置するなどの改造を行った。
- 3) グローブボックス内の装置の表面温度を、60℃以下に保持するように設計した。これは、ネオプレン製のグローブが長時間接触していても、劣化および破損が生じないための安全面からの配慮である。加熱炉などには水ジャケット、空冷用ファンを取付けて冷却した。また必要な個所を穴あきのステンレス板でおおい、直接グローブが高温部に接触するのを防止した。

- 4) グローブボックス内の装置の冷却は、空冷または水冷によるが、水冷却の場合は、水だめ、ポンプ、熱交換器、金属配管からなる閉ループの冷却系を使用し、冷却水を介してのボックス外へのプルトニウムの飛散を防止した。
- 5) グローブボックス内の装置へのガス供給は、耐圧 1.5 kg/cm^2 のガスラインフィルターを経由して行ない、微粒子状プルトニウムに対して安全を期した。
- 6) 空気雰囲気グローブボックスには、ボックス内で発生する火災対策として、アルゴンガスのワンスルーによる窒息消火機構をもうけた。
- 7) 酸・アルカリ等化学薬品を取扱うグローブボックスは、内部ステンレス部に耐腐食性のエポキシ系塗料を塗装し、給排気フィルターについてもセパレーターの材質を金属に代えてアスベストを使用して酸蒸気に対する劣化防止を行った。

以上の項目に加え、燃料研究棟におけるグローブボックスおよび装置などの配置の原則として、各グローブボックス間距離を 150 cm 以上とし、室側壁から 100 cm には、移動のむずかしい固定装置を設置しないようにした。これは、将来室内汚染が発生したさい、防護衣を着用した除染作業を配慮したためである。Fig. 1 に分析室のグローブボックス、分析装置および付属機器などの平面配置図を示す。

2.2 装置の構成

分析ラインの構成は次のとおりである。

- 1) 試料圧封装置。アルゴン雰囲気グローブボックス内に設置する。
 - 2) 酸素および窒素分析装置。アルゴン雰囲気グローブボックスと連結された空気雰囲気グローブボックス内に設置する。このボックスは、アルゴン雰囲気グローブボックスへの物品搬出入用のエントリボックスの役目も兼ねている。
 - 3) 炭素分析装置。空気雰囲気グローブボックス内に設置する。計測制御系は、グローブボックスの隣りに、酸素および窒素分析装置計測制御系と合せて設置する。
 - 4) ウラン・プルトニウム分析装置。自動記録式電位差滴定装置で、滴定スタンド部のみを、試料溶解装置と合せて、空気雰囲気グローブボックスに設置する。
 - 5) 精密化学天秤 2 台。アルゴンガス雰囲気グローブボックスおよび秤量用空気雰囲気グローブボックスに各 1 台設置する。
 - 6) 核燃料計量管理用上皿天秤 2 台。酸素および窒素分析グローブボックスおよび炭素分析グローブボックス内に各 1 台設置する。
 - 7) アルゴンガス雰囲気グローブボックス。試料ペレットの粉砕、秤量、金属カプセルへの圧封作業に使用する。アルゴンガス純化装置、循環ポンプ、制御装置などはまとめて炭素分析グローブボックスの脇に設置する。
 - 8) 空気雰囲気グローブボックス。酸素窒素分析用、炭素分析用、秤量用、溶解および滴定用の計 4 台であり、後の 2 台は連結し、ウラン・プルトニウム分析用とする。
- 次章以下に、各装置の設計、製作ならびに性能試験についてのべる。

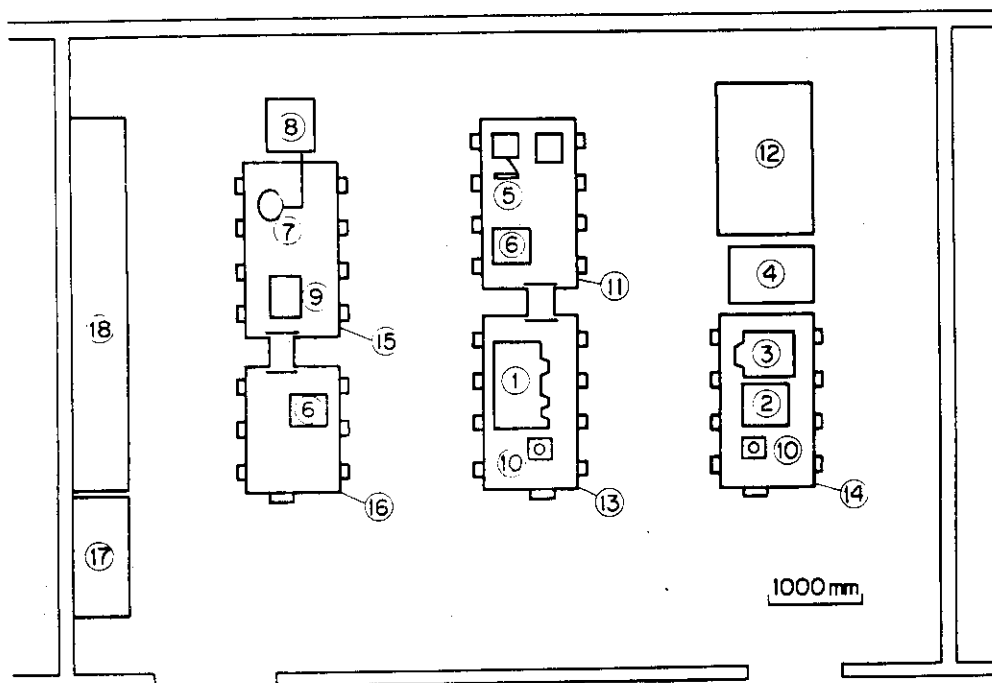


Fig.1 Layout of apparatus in chemical analysis room

- 1 Thermatic-ON oxygen and nitrogen determinator
- 2 Coulomatic-C carbon determinator (carbon dioxide absorption cell)
- 3 Coulomatic-C carbon determinator (high frequency induction heater)
- 4 Control and data display unit for oxygen, nitrogen and carbon determinators
- 5 Apparatus for sealing sample into capsule
- 6 Analytical balance
- 7 Titrating stand
- 8 Potentiograph
- 9 Fuel dissolution apparatus
- 10 Top loading balance
- 11 Argon atmosphere glove box
- 12 Purifier of argon gas
- 13 Glove box for oxygen and nitrogen determination
- 14 Glove box for carbon determination
- 15 Glove box for fuel dissolution and titration
- 16 Glove box for sample weighing
- 17 Hood
- 18 Testing bench

3. 試料圧封装置

本装置は、アルゴンガス雰囲気中で、試料を白金（酸素および窒素定量用）およびスズ（炭素定量用）カプセルに気密圧封するために使用する。

3.1 設計および製作

装置は、ラム（理研機器製，CP-19H型），手動ポンプ（同社製，P-1B型）および油圧指示計（目盛，0～1000kg/cm²）より構成されている。圧封用ダイスは、圧封幅20mm先端の曲率半径1mmで超硬合金（タンガロイ）製である。本装置の組立図をFig. 2に示す。カプセルを圧封するさいに試料がこぼれるのを防ぐため、ラムは右に45度傾けてあり、これにカプセルを左に45度傾けた状態で保持できる固定台（アクリル製）を装着してカプセルを圧封する。粉末試料のカプセルへの充てん秤量手順は、カプセル風袋秤量後、1.5mmφの注入口付振動スプーン（メトラ社製）を用いて、試料粉末をカプセル底部に充てんし、再秤量し両者の差から試料重量を求める。このような方法により、カプセル圧封部内壁の粉末付着を防止することができる。また、白金カプセルは、外径5mm，厚さ0.15mm，長さ30mmの白金管を購入し、本装置を用いて、管中央部を圧封切断することにより製作した。

3.2 性能試験

カプセルと同一径の白金管の一端を圧封して、圧封部のヘリウムリーク試験を行った。その結果、圧力150～200kg/cm²で圧封しておけば、圧封部のリーク率を 1×10^{-9} atm, cc/sec以下に抑えることができることがわかった。

ガラスサンプルに溶封された炭化ウラン粉末を、高純度不活性ガス雰囲気グローブボックス内で開封し、ただちに秤量し白金カプセルに気密圧封した。このカプセルを空気雰囲気グローブボックスに搬出し、試料中の酸素を、搬出直後と530時間放置後に定量した。その結果、搬出直後の定量値として、 $0.108 \pm 0.004\%$ （ $n=4$ ），放置後 $0.105 \pm 0.003\%$ （ $n=3$ ）の値を得た。両定量値は実験誤差内で一致しており、圧封部の気密は本実験目的を十分満していることを確認した。本装置を用いて、これまで約500試料の圧封を行ったが、装置は故障なく正常に作動している。

また、本装置は、15mm直径程度の銅管の気密圧封、切断能力を備えている。炭化物燃料ペレットを銅カプセルに圧封すれば、ガラスサンプルへの溶封や金属カプセルへの溶接密封のようにグローブボックス内において火気を使用することなく、長期間変質させずに保存することができる。ただ、圧封切断部は、鋭いエッジ状となっており、グローブでの取扱いには十分注意する必要がある。

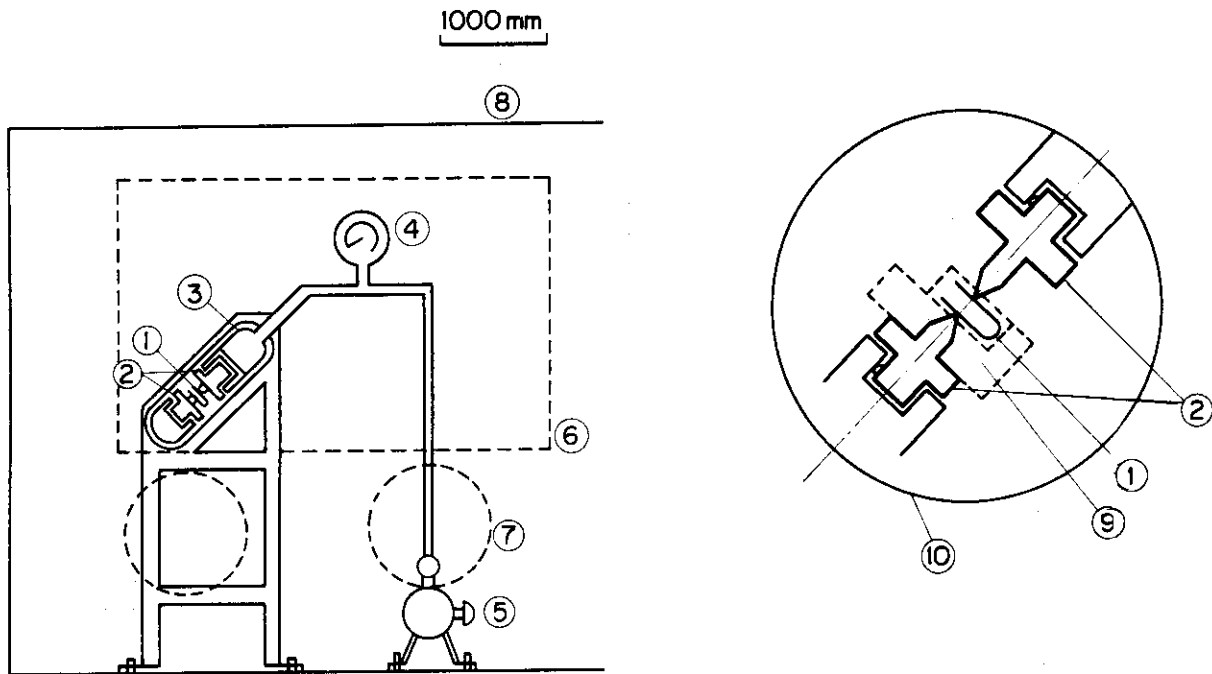


Fig.2 Apparatus for sealing sample into capsule

- 1 Capsule
- 2 Dies (edge width, 20mm and radius of curvature, 1 mm)
- 3 Ram
- 4 Pressure indicator
- 5 Oil pressure pump
- 6 Window of glove box
- 7 Glove port
- 8 Glove box
- 9 Capsule holder
- 10 Details of sealing section

4. 酸素および窒素分析装置

金属およびセラミックス材料中の酸素および窒素の定量には古くから試料を黒鉛ルツボに入れて、真空中で高温に加熱抽出する真空融解法が用いられている。また、窒素の定量には、ケールダール法およびデュマ法も併用されている。しかし、真空融解法での真空技術のはん雑さや、湿式分析が迅速性に欠けることから、最近では、高温に加熱して抽出したガスを不活性ガスでスイープする不活性ガス融解法が、鉄鋼中の微量酸素および窒素の定量に広く用いられるようになった。加熱炉としては、高周波誘導炉が長年使用されていたが、1965年ソビエトのVassermannら¹²⁾によってインパルス炉(黒鉛ルツボに低電圧で大電流を瞬時に流して、3000°C程度の高温に加熱できる一種の小型タンマン炉)が開発され、分析の迅速化が達成された。

英国ハウエル研究所では、1960年代に高周波炉ならびに上記のインパルス炉を用いて、ウラン化合物を含む種々な炭化物および金属中の酸素および窒素の同時定量を不活性ガス融解法で行った。同一試料について、従来のケールダール法、デュマ法などによる窒素分析も行い、不活性ガス融解法がこれらの分析精度および正確さと同等であることを示した。^{6, 7)} 分析装置への試料の導入法として、第1章でのべたように、不活性ガス雰囲気グローブボックス内に試料導入器を設置し、この導入器と分析装置を直接結合する技術が用いられた。⁷⁾

試料中の酸素は、黒鉛ルツボと反応して一酸化炭素として、また、窒素は熱分解反応により窒素ガスとして抽出される。これらの抽出ガスの定量にはガスクロマトグラフが一般に用いられている。ここ数年、このインパルス炉とガスクロマトグラフを組合せた不活性ガス融解法に基づく分析装置が、鉄鋼中の不純物酸素および窒素の管理分析に使用されており、運転実績のある装置が市販されている。同種の装置を炭化物系燃料中の酸素および窒素の分析に適用することにし、輸入および国産の2機種について、性能、装置構造、グローブボックス内設置に伴う種々な問題点について詳細に検討した。その結果、両機種は、ほぼ同等の性能を有しているが、市販装置は非常にコンパクトに設計されており、グローブボックス内に設置した時の操作および保守作業を考えた場合、インパルス炉、ガスクロマトグラフ、各種試薬管、流量計をもっと広い範囲に分散させて設置することが必要であることがわかった。そして、このような設計変更を行うには国産品のほうが適していることから、国際電子工業株式会社製のサーマチック-ONを基本機種として種々の改造を行うこととした。本装置の基本仕様をTable 1に示す。サーマチック-ONは、本来、鉄鋼分析用のため、定量できる酸素および窒素の最大重量は1 mgである(試料重量として500 mgを用いたとき、定量範囲は0~2000 ppm)。ウラン・プルトニウム混合炭化物に含まれている不純物酸素は数1000 ppm以下、窒素は1000 ppm以下であり、試料重量を100 mg程度にすれば十分定量が可能である。しかし、酸化物および窒化物など、これらの元素の含有率の高い試料の分析を行う場合には、試料重量を数mg以下に限定しなければならない。この場合、秤量誤差により分析精度が悪化してしまう。このため、サーマチック-ONで抽出した一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに酸化したのち、後述する炭

Table 1 Basic specifications of apparatus
for oxygen and nitrogen determinations

Basic apparatus	Thermatic-ON, Kokusai Electric Co. made
Sensitivity	1 ppm for both oxygen and nitrogen with using 0.5g of sample
Time for determination	within 3 min
Scope	1……2000 ppm for both oxygen and nitrogen
Reliability	a larger value either standard deviation, ± 3 ppm or coefficient of variation, 5%

素分析装置に導いて、電量法で高酸素含有試料を分析する方法を試みた。また、本装置に気体試料導入器を取付け、酸素および窒素数mgを導入することにより、酸化物および窒化物中の酸素および窒素の定量について検討したのでこれらの結果も合せて記述する。

4.1 設計および製作

サーマチックONでは、インパルス炉で加熱抽出した一酸化炭素および窒素ガスを350°Cに加熱した酸化銅ベッドを通し、前者を二酸化炭素ガスに酸化したのち、両ガスをガスクロマトグラフに導き、シリカゲルカラムを用いて分離定量し、試料中の酸素および窒素量をもとめる方法がとられている。本装置の構成とガス流路をFig. 3に示す。ガス流路には4個の電磁弁が設けられており、これらの電磁弁の開閉により、“Analysis”、“Stand by”、“Purge”の3流路に切換わる。これは、抽出したガスをガスクロマトグラフで定量している間、抽出炉部分のガス流路を分析系と分離し、次の分析に備えてルツボの脱ガスおよび試料の装てんなどの作業を行って分析所要時間を短縮するために設けられたものである。

市販装置は、計測制御系を含めて、幅750mm×奥行500mm×高さ820mmとコンパクトに設計されている。グローブボックス内には、抽出炉、試料導入器など試料を取扱う部分と、キャリアガス純化系を除くガス流路系を設置し、それ以外の操作制御パネル、計測系、分析結果表示部などは、次章でのべる炭素分析装置の電気計測系と合せて炭素分析グローブボックスの隣りに設置した(Fig.1参照)。グローブボックス内外の配線は、ボックス側面に設置した気密電流導入端子を中継して行った。

グローブボックス内の装置は、幅900mm×奥行300mm×高さ750mmの架台に、ボックス内での操作および保守作業を考慮して、改造を加え配置した。Fig. 4に主操作面からみたボックス内装置の配置を示す。グローブ操作による取扱い、試薬交換などを容易にするため、主要部は、市販装置に比べ倍以上に分散させて架台前面に配置されている。架台は、できる限りグローブボックスの主操作面(炭素分析グローブボックス側)の反対側に寄せて設置した。主操作面から架台前面までは約300mmあり、ボックス内での操作に最適であるほか、この場所をアルゴン

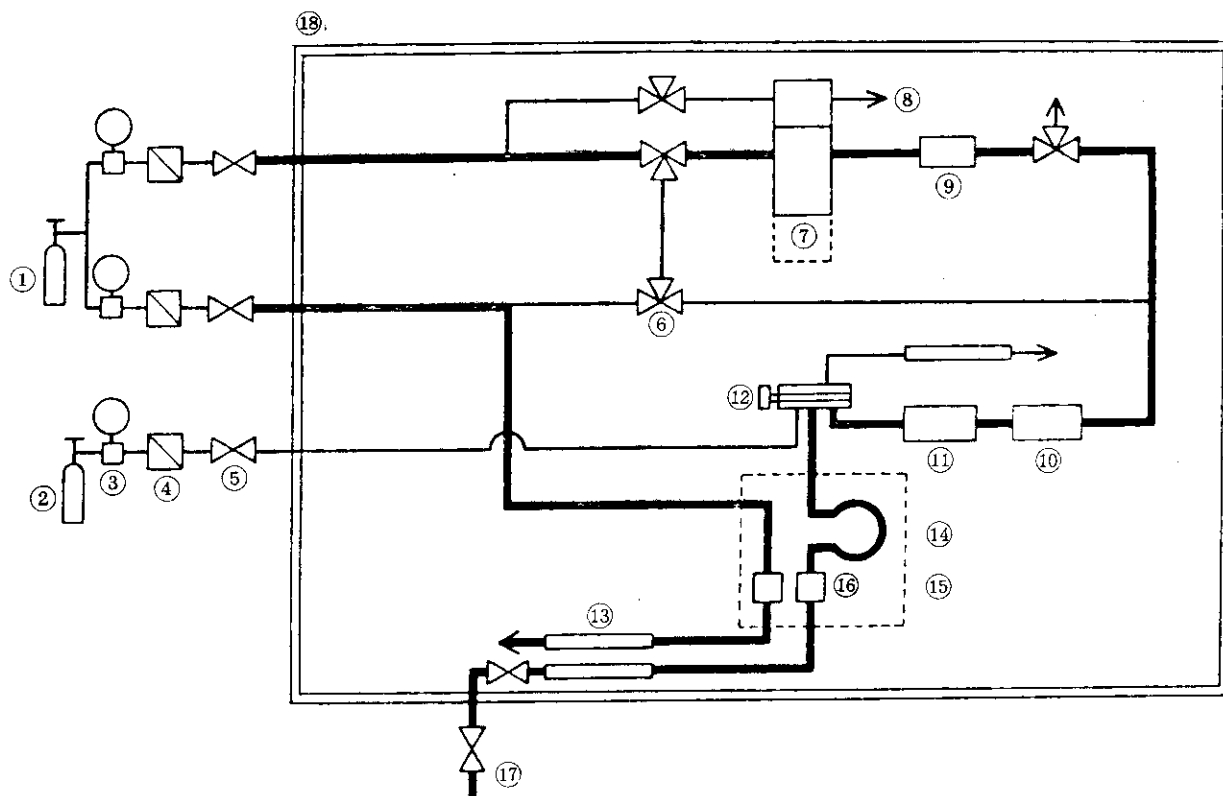


Fig. 3 Constitution and gas flow diagram of Thematic-ON oxygen and nitrogen determinator

- | | |
|----------------------------|--|
| 1 Helium gas bomb | 10 Copper oxide bed |
| 2 Standard gas bomb | 11 Magnesium perchlorate bed |
| 3 Reducer | 12 Device for introducing standard gas |
| 4 Gas line filter | 13 Flow meter |
| 5 Valve | 14 Column of gas chromatograph |
| 6 Three way solenoid valve | 15 Constant temperture box |
| 7 Impulse heater | 16 Detector cell |
| 8 Sample loading apparatus | 17 to Coulomatic-C carbon determinator |
| 9 Dust filtor | 18 Glove box |

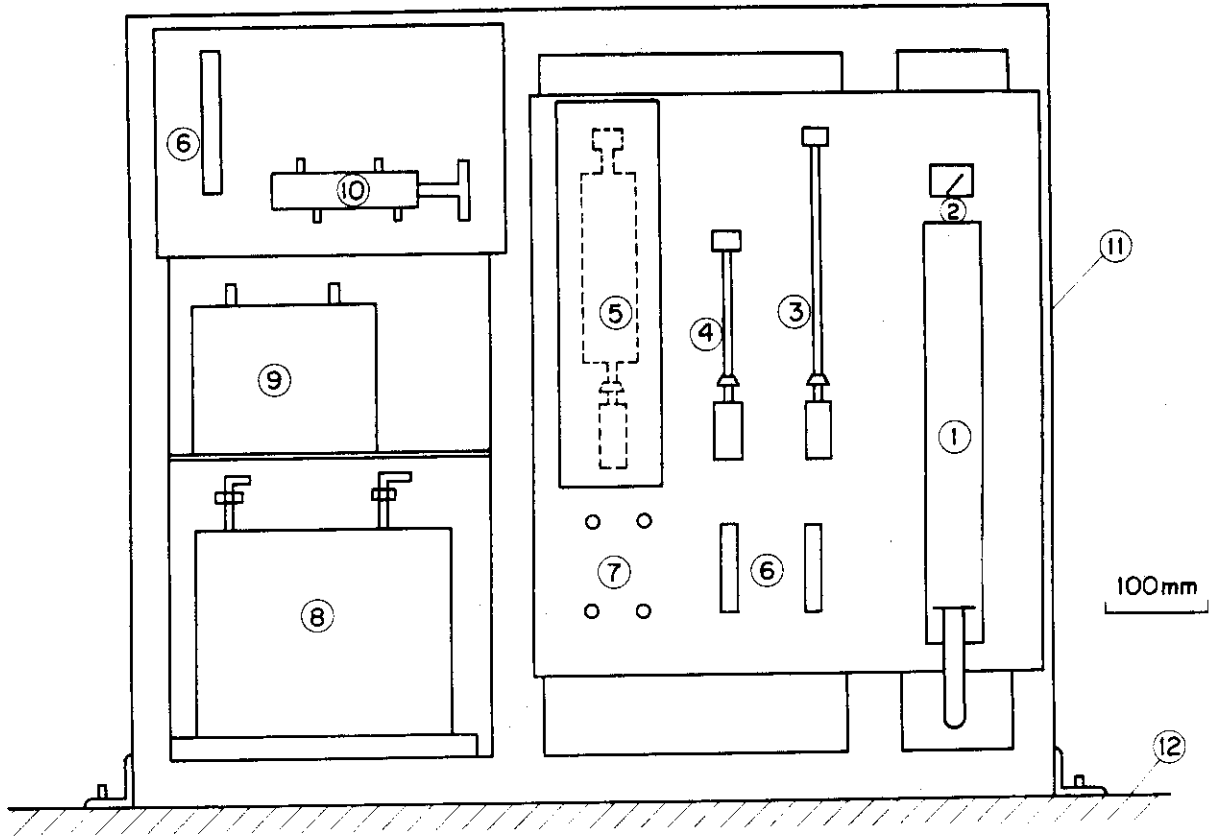


Fig. 4 Arrangement of Thematic-ON oxygen and nitrogen determinator in glove box

- 1 Impulse heater
- 2 Ammeter
- 3 Dehydration column
- 4 Dust filter column
- 5 Copper oxide bed
- 6 Flow meter
- 7 Flow controller
- 8 Constant temperature box for gas chromatocolumn
- 9 Electric power source for impulse heater
- 10 Device for introducing standard gas
- 11 Rack
- 12 Floor of glove box

ガス雰囲気グローブボックスへの物品の搬入および搬出路にあてた。抽出炉の上下電極の水冷系は、グローブボックス内外とも金属配管に改め、伸縮の必要な部分には金属フレキシブル管を使用した。また電極の絶縁には、ネジを切込んだ厚手ビニール管を用いた。冷却水系は、空冷の熱交換器、水だめおよび循環ポンプより構成されており、まとめてグローブボックス架台下に設置した。抽出炉用のトランスは、グローブボックス外に設置することで検討を進めたが、約1000Aに及ぶ大容量の気密導入端子（数個に分散してもよい）をボックス壁側面に設置した場合の安全性および同トランスの故障がほとんど考えられないことから、ボックス内のガスクロマトグラフの恒温槽上部空間に設置した。また、酸化銅ベッドは350℃に加熱するため、断熱材および穴あきステンレス板で保護ケースをつくり、グローブの接触する表面温度を60℃以下に保持した。さらに、標準ガスを導入して装置を検量するため、恒温槽直前にガス導入器を新たに設置した。また、ガスクロマトグラフで定量する二酸化炭素ガスを、電量法でも定量できるように本装置と炭素分析装置のガス系を直径6mmの気密な銅管で連結した。

4.2 性能試験

はじめに、改造した装置について鉄鋼標準試料の分析を行い、Table 1に示した基本性能について試験した。続いてインパルス炉の温度を高融点化合物を用いて推定した。次にウラン化合物を用いた試験として、酸化ウランからの酸素の抽出率を電量法でもとめた。

窒素分析に関しては、試料の変質を防止するため、アルゴン雰囲気中で試料を金属カプセルに気密圧封する方法を用いた場合、ガスクロマトグラフのカラム充てん材にシリカゲルを使用すると、アルゴンガスと窒素ガスの保持時間がほぼ同一であり、窒素の定量が、圧封された0.1ml以下のアルゴンガスにより妨害されることがわかった。このため、両ガスを分離できるモレキュラシーブ充てん材を使用した場合の問題について検討した。最後に、酸化物、窒化物など酸素および窒素含有率の高い試料の分析法について検討した結果をのべる。得られた性能試験データから、本装置を用いて、プルトニウム系燃料中の酸素および窒素の定量を安全にかつ高精度で実施できる見通しを得た。

4.2.1 鉄鋼標準試料の分析

日本鉄鋼協会から市販されている鉄鋼標準試料のうち、酸素および窒素分析専用鋼を選び分析した。試料重量としては400~700mgを用いた。酸素および窒素の定量結果を、それぞれTable 2および3に示す。

種々の改造を行ったにもかかわらず、感度、分析時間、再現性ともTable 1に示した基本性能を満足していることを確認した。

Table 2 Determination of oxygen in standard reference steel samples

Certified value (ppm)	No. of determination	Oxygen found (ppm)	Coefficient of variation
581	12	579 ± 4	0.7
210	5	206 ± 5	2.4
195	9	195 ± 4	2.1
30	9	29 ± 5	17.2

Table 3 Determination of nitrogen in standard reference steel samples

Certified value (ppm)	No. of determination	Oxygen found (ppm)	Coefficient of variation
140	15	140 ± 3	2.1
120	4	122 ± 1	0.8
36	9	38 ± 2	5.3
9	8	8 ± 2	25

4.2.2 装置の検量

定量範囲を確認するために、既知量の酸素（導入ガスは二酸化炭素）および窒素を導入してサーマチック-ONの検量を行った。得られた結果をFig. 5に示す。標準ガスとして、10.8% CO₂-He混合ガスおよび10.4% N₂-He混合ガスを用い、0.55~19.5mlのガスを導入した。

図に示すように、酸素導入量0.37mg、窒素導入量0.62mgまでは、導入量と定量値の間に1対1の直線性が保持されているが、それ以上では、導入量に対し、低い定量値が得られた。この導入量と定量値の非直線性は、ヘリウムキャリアガス中の二酸化炭素または窒素ガス濃度が高くなると、ガス濃度と、熱伝導率の変化の比例関係が失なわれるためである。このように、酸素および窒素導入量と定量値の関係がTable 1に示したサーマチック-ONの基本仕様である1mgまで直線性が保持されていない原因は、標準ガスの導入場所をガスクロマトグラフのカラムの直前に設けたため、瞬時に標準ガスが導入され、熱伝導度セルに入る標準ガスの相対濃度が、極端に高くなるためであると考えられる。実際の分析では、試料からのガスの抽出は、はるかにゆるやかであり、Table 1の基本仕様に示した値近くまで直線性が保持されているものと推定される。

4.2.3 インパルス炉の温度

インパルス炉の特長は、数秒間で試料を高温に加熱できる点であり、抽出時間も従来のものに比べ、極めて短縮される。抽出温度を測定するため、モリブデン金属（融点 2610°C）、窒化ホウ素（同 2730°C）およびタンタル金属（同 2996°C）の小塊をルツボに入れて加熱して融解するか否かを調べた。その結果、黒鉛ルツボの脱ガス時には、3 試料とも一部分融解し、分析試料抽出加熱時には、タンタル金属のみが融解しなかった。このことから、抽出温度は約 2700~3000°C の範囲にあると推定される。

4.2.4 酸化ウラン中の酸素の定量

炭化物燃料中の酸素の定量に先立ち、ウラン酸化物の標準試料として、空气中で 600°C で 2 時間熱処理した八酸化三ウラン (U_3O_8) 粉末を用いて、抽出率、白金チップ添加による浴効果などについて調べた。八酸化三ウランの酸素含有率は 15.2% と高いので抽出したガスを二酸化炭素ガスに酸化したのち、炭素分析装置に導いて、電量法によって定量した。後述するように炭素分析装置には抽出したガスの分取装置が取り付けられており、最大酸素定量重量は 50mg とサーマチック-ON 装置 (1mg) と比較して多い。得られた結果を Table 4 に示す。表に示したように抽出時間 25 秒ではほぼ 100% 抽出できることを確認した。また、白金をカプセル (0.8 g) の他に 3g まで添加してもその効果はほとんどみられなかった。

Table 4 Determination of oxygen in triuranium octoxide

Sample weight (mg)	Oxygen found (mg)	Oxygen content (%)	Heating time (sec)	Average of oxygen content (%)	Coeff. of variation (%)	Recovery of oxygen (%)
19.6	3.0	15.3	25	} 15.0 ± 0.2	1.3	98.7 ± 1.3
20.0	3.0	15.0	25			
33.8	5.0	14.8	25			
14.4	2.2	15.3	40	} 14.9 ± 0.3	2.0	98.0 ± 2.0
16.4	2.4	14.6	40			
19.5	2.9	14.9	40			

4.2.5 炭化ウラン中の酸素の定量

八酸化三ウラン中の酸素をほぼ 100% 抽出できることがわかったので、次に炭化ウラン中の酸素の定量について、加熱時間と酸素定量値の関係を調べた。得られた結果を Fig. 6 に示す。図の中で△印は、一度加熱した試料を再度同一条件で加熱を行い、加熱時間としては 2 倍の値のところに示したものである。Fig. 6 からわかるように 10 秒で約 80% 抽出され、20 秒以上で抽出率は Table 1 に示した分析精度内ではほぼ一定である。また白金チップを添加しても定量値の増加は観測されなかった。

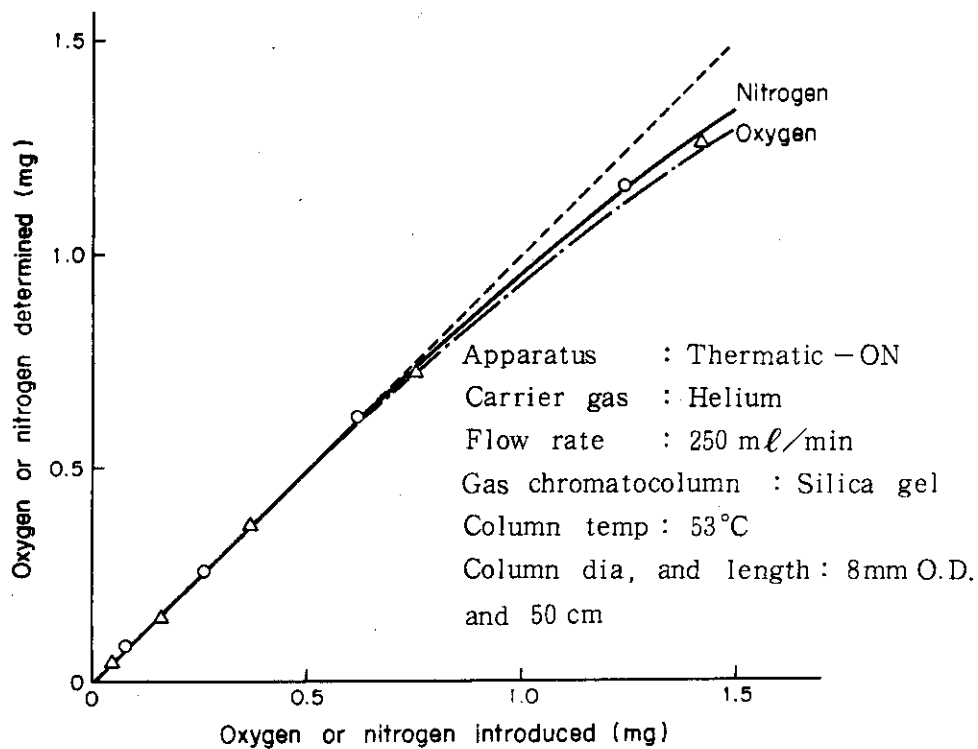


Fig. 5 Calibration of Thermatic - ON oxygen and nitrogen determinator

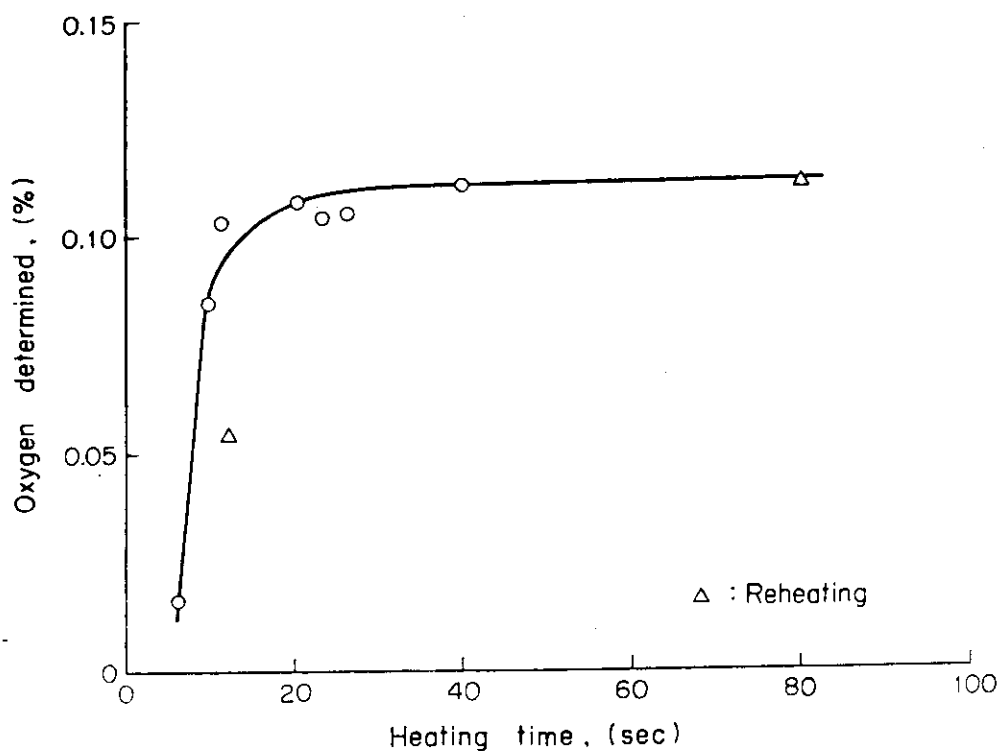


Fig. 6 Relation between heating time and oxygen determined in uranium carbide

さて八酸化三ウラン中の酸素をほぼ100%抽出できるという前節の結果と上に述べた炭化ウランからの酸素抽出量が飽和するまで十分加熱されているという結果を合せても、ほんとうに炭化ウラン燃料中の酸素をほぼ100%抽出できたという結論には達し得ない。それは抽出温度において、安定に固溶する微量酸素が存在すると考えられるからである。Table 4に示した八酸化三ウランからの酸素抽出率は $98 \pm 2\%$ と約2%の誤差があり、この誤差分の酸素濃度は約3000ppmに相当する。

炭化ウランから抽出される酸素はこの抽出温度で固溶体として存在する酸素以外のものと考えられることもでき、この固溶酸素を完全に短時間で抽出するのはむずかしい。この点に関しては、炭化ウラン自体に関するデータではないが、炭化チタン中の酸素定量において、不活性ガス融解法で定量した値と中性子放射化分析法で測定した値が分析誤差内で一致するという結果が報告されている。⁶⁾ このデータから判断して、高温での炭化ウラン中の酸素固溶量も同様に小さいと推定されるが、この問題については、今後実験で確かめる必要がある。

4.2.6 酸化物、窒化物中の酸素および窒素の定量

キャリアガスにヘリウムガスを用いて酸化物および窒化物など酸素および窒素含有量の高い試料を分析しようとした場合、サーマチック-ONによる定量値は最大1mgであることから、試料重量の減少に伴ない定量精度が悪化することを本章のはじめにのべた。この問題の解決法の一つは、4.2.4節の酸化ウランの分析のように、酸素の定量を電量法により行うことであるが、ヘリウムキャリアガスに代えて熱伝導度の低いアルゴンキャリアガスを用いれば解決できることがわかった。Fig. 7にアルゴンキャリアガスを用いたときのサーマチック-ONの検量結果を示す。酸素導入量3.4mg、窒素導入量約12mgまで導入値と定量値に直線性(Fig. には点線で表示)が保持されている。実際には4.2.2節で考察したように、これらの値の倍近くまで定量可能であると思われる。それゆえ、酸素含有量が20%近くの試料でも試料重量として30mg程度採取することができ秤量に伴ない誤差は無視することができると考えられる。本法を用いて、窒化ウラン(ケールダール法による窒素定量値5.74%)中の窒素を3試料について定量した結果、窒素抽出率として、89.5、87.6および87.1%、平均88.1%の値を得た。ガス分析による窒素定量は、酸素定量以上に難かしい点が多く、現在、詳細な抽出条件の検討を進めている。

アルゴンキャリアガスを用いた場合、白金カプセル中に気密圧封したアルゴンは、ピークとして検出されないのでサーマチック-ONのシリカゲルカラムを使用しても酸素および窒素ガスの定量は妨害されない。4.2.4節でのべた酸化ウランの酸素抽出条件の検討は電量法で定量することで進めたが、本節でのべたように、アルゴンキャリアガスを用いれば、サーマチック-ONによる酸素および窒素の同時定量が行えることがわかった。しかし、アルゴンを用いると抽出したガスとの熱伝導率の差が小さいために定量の感度は、ヘリウムのときに比べて悪くなる。また、酸素含有量の高い試料の分析を行うと、抽出した一酸化炭素を二酸化炭素に酸化する銅ベッドの消もうが激しい。これらの問題については次節でのべる。

4.2.7 炭化物中の酸素および窒素の同時定量

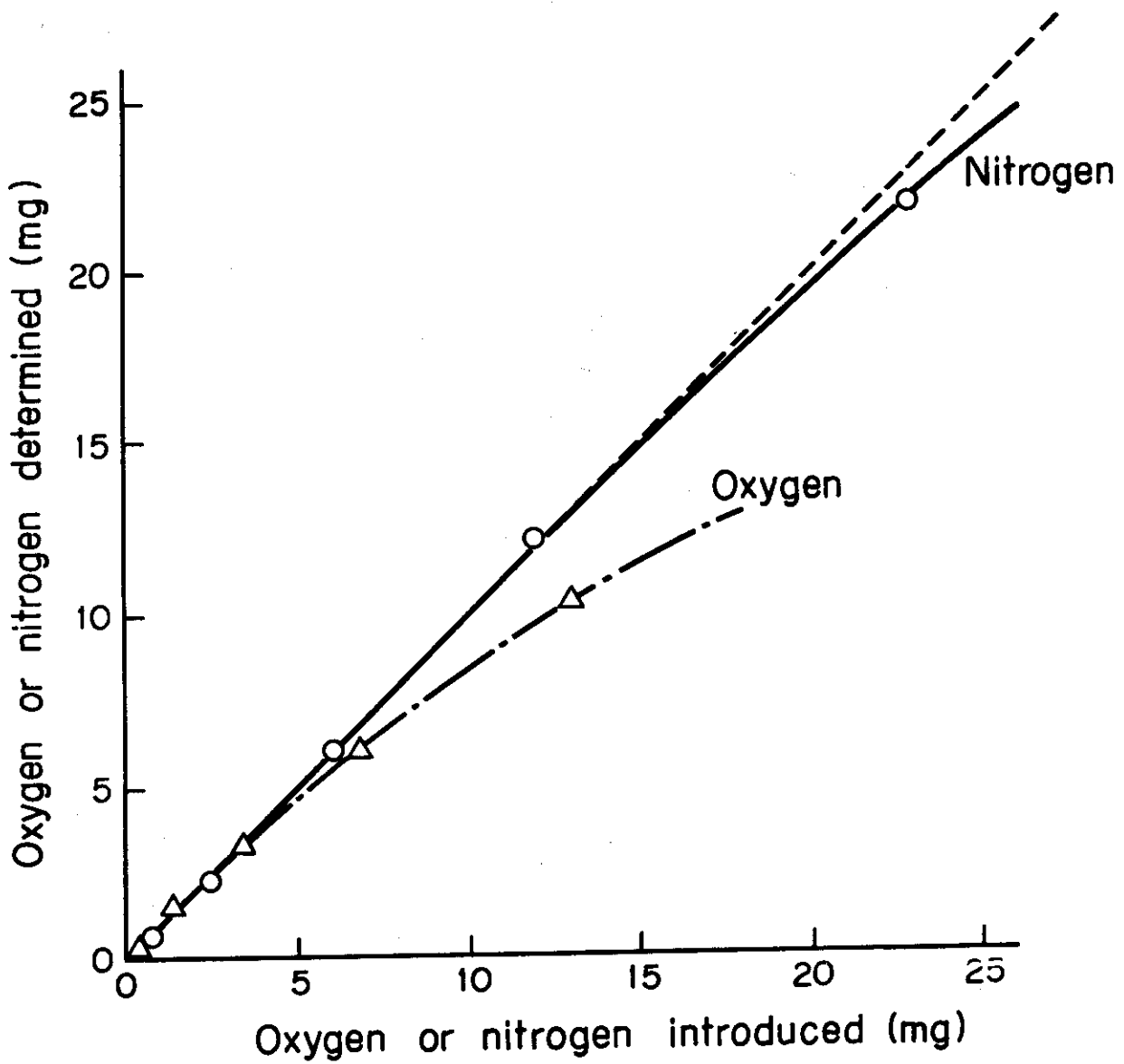


Fig. 7 Calibration of Thematic-ON oxygen and nitrogen determinator with using argon as a carrier gas

Apparatus : Thematic-ON
 Carrier gas : Argon
 Flow rate : 250 ml/min
 Gas chromatocolumn : Silica gel
 Column Temp. : 53°C
 Column dia. and length : 8 mm O.D. and 50 cm

4.2.5節で炭化物中の微量酸素を、おもに電量法で定量した結果をのべた。本節では、ガスクロマトグラフによる酸素および窒素の同時定量について報告する。

分析試料をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で白金カプセルに気密圧封する方法を採用した場合、ガスクロマトグラフのカラム充てん材にシリカゲルを用いるとカプセルに圧封されたアルゴンガスと試料から抽出した窒素ガスの保持時間がほぼ同一であるために窒素の定量が妨害される。カプセルに圧封されるアルゴンガス量は一定でなく、また炭化物中の窒素は1000 ppm 以下と微量なため、両ガスの分離能を備えた充てん材を用いなければならない。この問題を解決できる充てん材としてモレキュラシーブ-5 Aを選んだ。このモレキュラシーブは室温で、二酸化炭素ガスを吸収してしまうので、酸素の定量は、酸化銅ベッドを加熱せず、インパルス炉で抽出した一酸化炭素のままで行うことにした。Fig. 8にモレキュラシーブ5 Aカラム(外径8mm ϕ ×長さ1.5 m)に、酸素(アルゴンと保持時間はほぼ同一)、窒素、メタンおよび一酸化炭素の標準ガスを導入して得たクロマトグラムを示す。

さて、サーマチックONの計測系は管理分析用に設計製作されており、上述のように、アルゴン、窒素および一酸化炭素を分離して定量する方法に適用するためには装置の調整が非常にはん雑である。このため、検出器出力を直接ガスクロマトグラフ用のデータ処理装置(島津製作所製;クロマトパッカーE1 A型)に導き定量することにより満足する結果を得た。前節のアルゴンキャリアガスによる酸化物、窒化物中の高含有量の酸素および窒素分析においても、モレキュラシーブ5 Aを用いてガスクロマトグラフによって定量することができる。

5. 炭素分析装置

金属およびセラミックス中の炭素分析法の原理は、ほとんど同一であり、試料を酸素気流中で燃焼させ、発生した二酸化炭素ガスを定量することによって炭素含有量を算出する。発生した二酸化炭素ガスの定量法には、赤外吸収法、電量法、熱伝導法、重量法、電気伝導度法など種々な方法が用いられており、定量値の標準偏差は0.09~0.01%程度である。¹⁰⁾炭素分析装置についても前章でのべた酸素および窒素の分析装置と同様の基準で検討を進めた。その結果、鉄鋼の管理分析に広く使用されている国際電子工業株式会社製のクーロマチックCを基本機種に選定し、アルファ放射性物質の分析を安全に行えるように必要な改造を加えた。

5.1 設計および製作

高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で、スズカプセル(直径5mm,長さ15mm,厚さ0.2mm)に気密圧封した試料を、スズ、純鉄、タングステンなどの助燃剤とともに、酸化アルミニウム製のルツボに入れ、酸素気流中で高周波誘導加熱炉によって着火させ試料を燃焼させる。発生した二酸化炭素ガスは、酸素キャリアガスにより、PH9に設定した過塩素酸バリウム液をみたした吸収セルに導く。

4.2.5節で炭化物中の微量酸素を、おもに電量法で定量した結果をのべた。本節では、ガスクロマトグラフによる酸素および窒素の同時定量について報告する。

分析試料をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で白金カプセルに気密圧封する方法を採用した場合、ガスクロマトグラフのカラム充てん材にシリカゲルを用いるとカプセルに圧封されたアルゴンガスと試料から抽出した窒素ガスの保持時間がほぼ同一であるために窒素の定量が妨害される。カプセルに圧封されるアルゴンガス量は一定でなく、また炭化物中の窒素は1000 ppm 以下と微量なため、両ガスの分離能を備えた充てん材を用いなければならない。この問題を解決できる充てん材としてモレキュラシーブ-5 Aを選んだ。このモレキュラシーブは室温で、二酸化炭素ガスを吸収してしまうので、酸素の定量は、酸化銅ベッドを加熱せず、インパルス炉で抽出した一酸化炭素のままで行うことにした。Fig. 8にモレキュラシーブ5 Aカラム(外径8mm ϕ ×長さ1.5 m)に、酸素(アルゴンと保持時間はほぼ同一)、窒素、メタンおよび一酸化炭素の標準ガスを導入して得たクロマトグラムを示す。

さて、サーマチックONの計測系は管理分析用に設計製作されており、上述のように、アルゴン、窒素および一酸化炭素を分離して定量する方法に適用するためには装置の調整が非常にはん雑である。このため、検出器出力を直接ガスクロマトグラフ用のデータ処理装置(島津製作所製;クロマトパッカーE1 A型)に導き定量することにより満足する結果を得た。前節のアルゴンキャリアガスによる酸化物、窒化物中の高含有量の酸素および窒素分析においても、モレキュラシーブ5 Aを用いてガスクロマトグラフによって定量することができる。

5. 炭素分析装置

金属およびセラミックス中の炭素分析法の原理は、ほとんど同一であり、試料を酸素気流中で燃焼させ、発生した二酸化炭素ガスを定量することによって炭素含有量を算出する。発生した二酸化炭素ガスの定量法には、赤外吸収法、電量法、熱伝導法、重量法、電気伝導度法など種々な方法が用いられており、定量値の標準偏差は0.09~0.01%程度である。¹⁰⁾炭素分析装置についても前章でのべた酸素および窒素の分析装置と同様の基準で検討を進めた。その結果、鉄鋼の管理分析に広く使用されている国際電子工業株式会社製のクローマチックCを基本機種に選定し、アルファ放射性物質の分析を安全に行えるように必要な改造を加えた。

5.1 設計および製作

高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で、スズカプセル(直径5mm,長さ15mm,厚さ0.2mm)に気密圧封した試料を、スズ、純鉄、タングステンなどの助燃剤とともに、酸化アルミニウム製のルツボに入れ、酸素気流中で高周波誘導加熱炉によって着火させ試料を燃焼させる。発生した二酸化炭素ガスは、酸素キャリアガスにより、PH 9に設定した過塩素酸バリウム液をみたした吸収セルに導く。

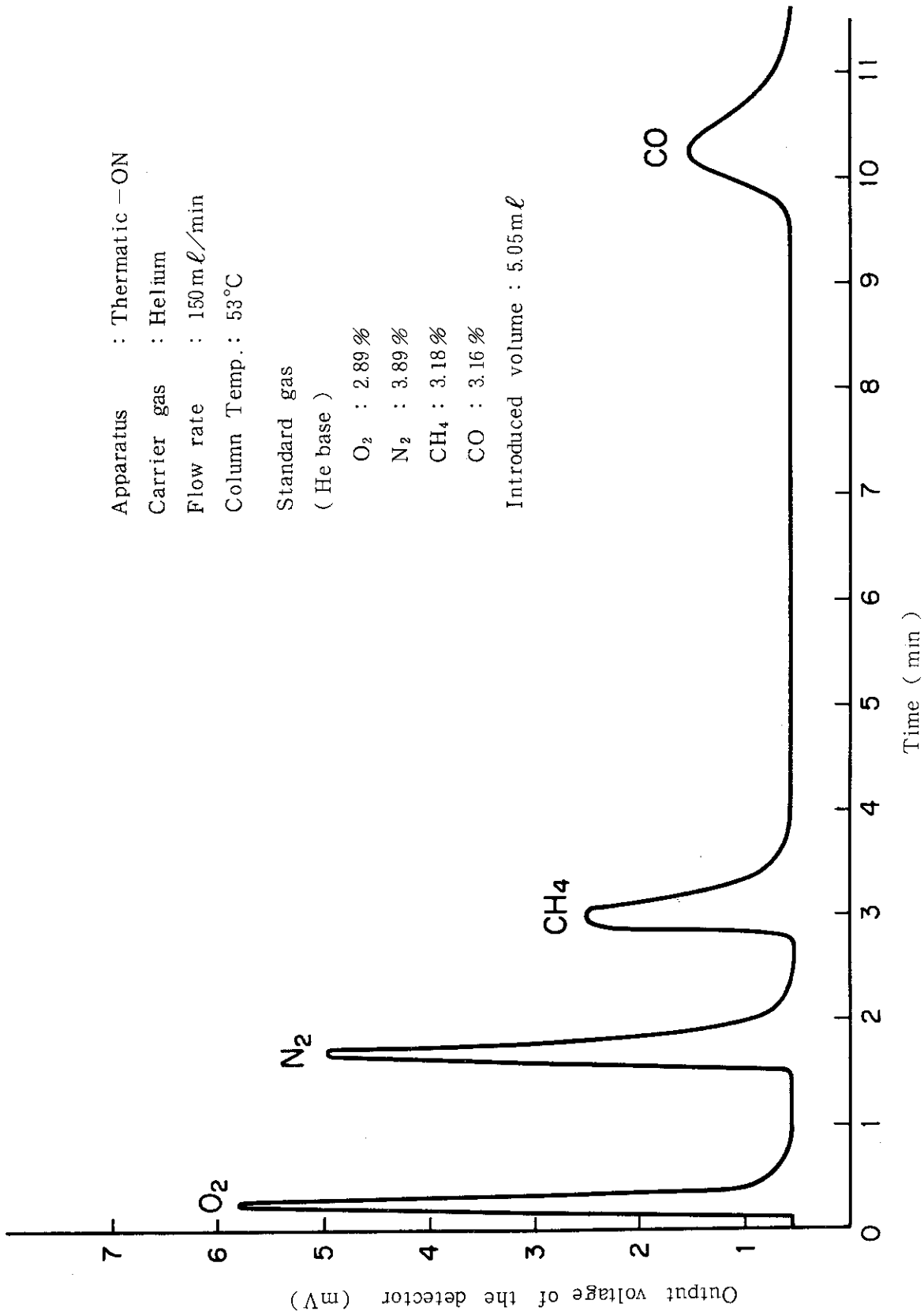


Fig. 8 Chromatogram of mixed standard gas with using molecular sieve 5A column



上記の反応により吸収セルのPHが変化するので、これを自動的に一定電気量のパルス放電で電解を行い、吸収セルのPHをもとの値までもどす。このとき要したパルス数（1パルスが 0.5×10^{-6} g 炭素に相当する）から炭素の定量を行う。本装置の構成および酸素キャリアガス流路を Fig. 9 に示す。図に示したように、本装置には抽出した二酸化炭素ガスの分流器（分流率： $1/10$ ， $1/25$ ， $1/50$ ）が設置されている。このため、炭素の定量は最大 40mg まで可能であり、燃料の分析では通常 100mg 程度の試料を用いるので、炭素量 40% の試料まで分析できる。また、一度に多量の二酸化炭素ガスをセルに導入すると全量が吸収されないおそれがあるので、吸収セルのPH変化が一定値を超えた場合、自動的に電磁弁が閉となり、二酸化炭素ガスの導入が一時停止される回路が設けられている。

市販装置のうち、高周波燃焼炉と吸収セルをグローブボックス内に設置し、電気計測系は、前章でのべた酸素および窒素分析装置の計測系と合わせて炭素分析用グローブボックス脇に設置した。グローブボックス内における配置は Fig. 1 に示したとおりである。本装置の基本仕様を Table 5 に示す。高周波燃焼炉は小型のものを採用し、耐震を考慮してグローブボックス底面にスタットボルトで固定した。吸収セル部は吸収液の交換、保守作業をしやすいように移動可能とした。また、高周波燃焼装置の冷却ファンによるグローブボックス内の空気の乱れを最小限に防ぐため、ガイドを取付け、ボックス天井に吹きだすように改造した。急激な燃焼による酸素ガスの圧力低下を防止する蓄圧箱は、ベークライト製のものを、より強度のあるステンレス製のものに改めた。

5.2 性能試験

はじめに、既知量の炭素を導入して装置の検量を行った結果についてのべる。続いて、非放射性的の標準物質および炭化ウラン (Analyzed Sample) の分析結果について記述する。

5.2.1 装置の検量および非放射性標準物質の分析

酸素および窒素分析装置に取付けた気体試料導入器および電量法による酸素分析のために設けた配管を利用して、既知量の二酸化炭素ガスを吸収セルに導き定量した。また、発光分光分析用高純度黒鉛（ 120°C で 2 時間加熱し脱ガス処理後デンケータに放置）3~7.5mg をスズカプセルに圧封し分析した。これらの結果を合わせて Fig. 10 に示す。黒鉛試料の分析結果は、24 サンプルについて変動係数は 1.9% であり、定量値の正確さも十分満足できるものであった。炭化物燃料には通常 4~7% の炭素が含まれており、試料重量を 100mg 程度にした場合、上述の分析装置の検量結果は、炭化物燃料中の炭素を精度よく定量できることを示している。

次に日本鉄鋼協会の鉄鋼標準試料および National Bureau of Standards 製の炭化タングステン中の炭素の定量結果を Table 6 に示す。定量値の正確さならびに変動係数とも Table 5 に示した基本性能を十分満している。

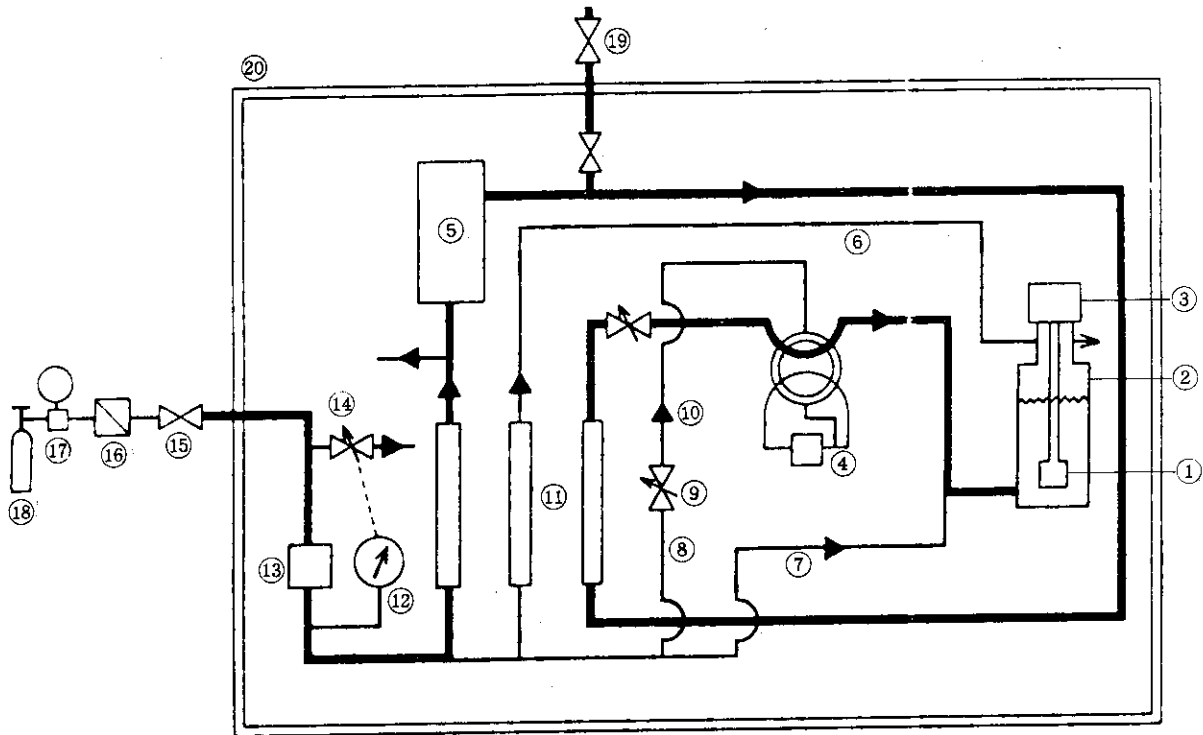


Fig. 9 Constitution and gas flow diagram of Coulomatic-C carbon determinator

- 1 Stirrer
- 2 Absorption cell
- 3 Motor
- 4 Fractionator
- 5 High frequency induction heater
- 6 Gas supply line of cover gas for absorption cell
- 7 Gas supply line to prevent backward flow of absorption solution
- 8 Gas supply line for operating fractionator
- 9 Solenoid valve
- 10 Flow controller
- 11 Flow meter
- 12 Pressure indicator
- 13 Gas surge tank
- 14 Safety valve
- 15 Valve
- 16 Gas line filter
- 17 Reducer
- 18 Oxygen bomb
- 19 to Thematic-ON oxygen and nitrogen determinator
- 20 Glove box

Table 5 Basic specifications of apparatus for carbon determination

Basic apparatus	Coulometric - C, Kokusai Electric Co. made
Sensitivity	1 ppm with using 0.5 g of sample
Scope	0.0001 7.5 %
Time for determination	within 7 min
Reliability	$\pm 20\%$ for carbon content of 0.001 % $\pm 5\%$ for carbon content of 0.001 % $\pm 2\%$ for carbon content of 0.1 % $\pm 2\%$ for carbon content of 0.1 %

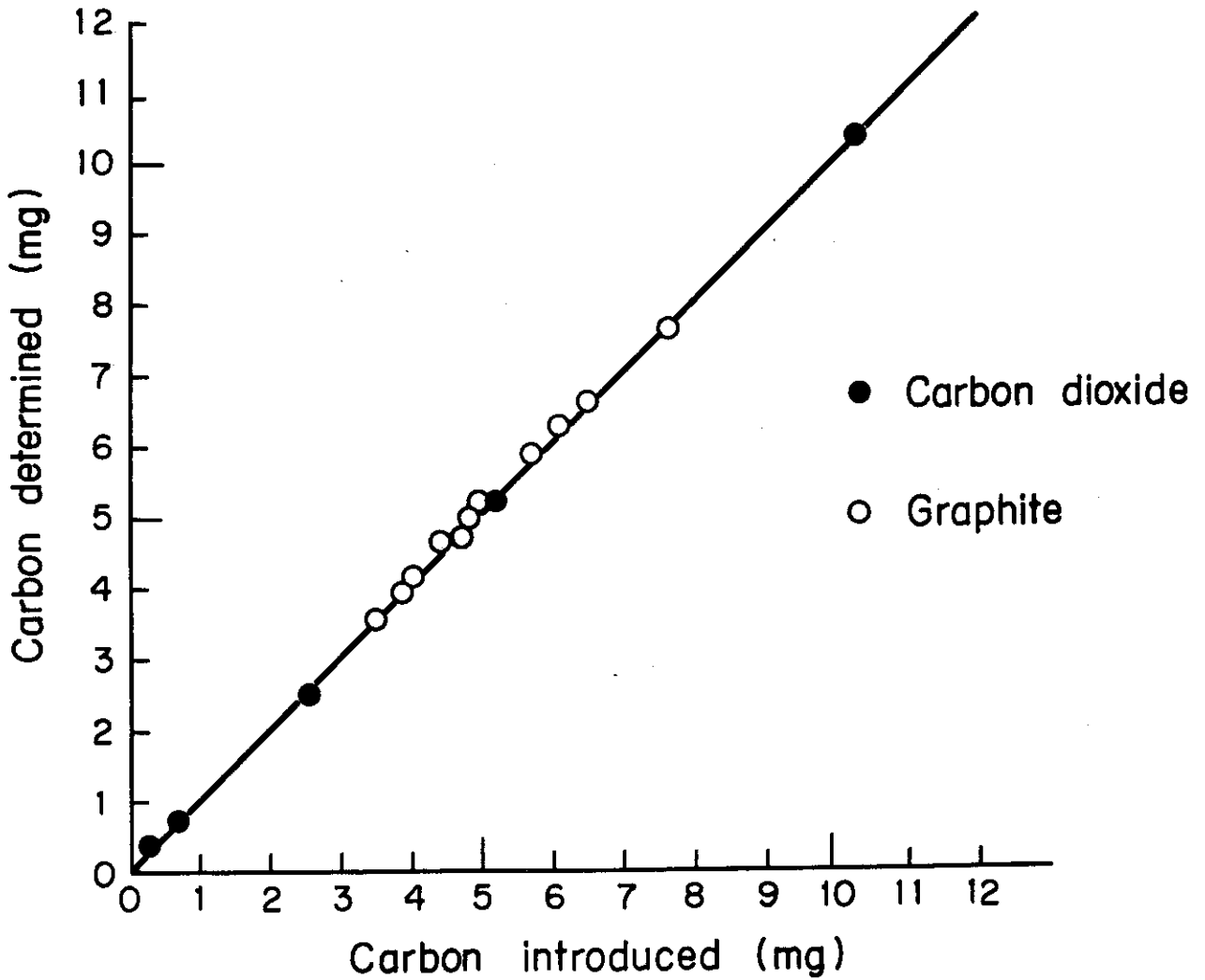


Fig. 10 Calibration of Coulomatic-C carbon determinator

Table 6 Determination of carbon in standard reference samples of steel and tungsten carbide

Standard reference steel

Certified value (%)	No. of determination	Carbon found (%)	Coeff. of variation (%)
0.046	3	0.046 ± 0.001	2.2
0.054	5	0.052 ± 0.001	1.9
0.078	10	0.079 ± 0.002	2.5
0.14	4	0.14 ± 0.001	0.7
0.21	5	0.21 ± 0.002	0.9
0.84	3	0.79 ± 0.01	1.3
1.24	5	1.20 ± 0.01	0.8
4.08	6	4.02 ± 0.04	1.0
4.12	5	4.05 ± 0.04	1.0

Tungsten carbide

Certified value (%)	No. of determination	Carbon found (%)	Coeff. of variation (%)
6.09 ± 0.03	6	6.04 ± 0.09	1.5

5.2.2 炭化ウランの分析

核燃料炉材料等分析委員会により、国内7事業所において共同分析され、ガラスアンブルにアルゴン封入してある炭化ウラン粉末試料 (Analyzed Sample) 中の炭素を定量した。本試料は、電量法、重量法およびガス容量法により分析され、全炭素の共同分析値として、4.93 ± 0.07%、変動係数1.4%の値が報告されている。¹⁴⁾ 得られた結果をTable 7に示す。表に示したように、全炭素分析値は4.91 ± 0.06%、変動係数1.2%であり、共同分析値とよい一致を示した。以上の性能試験データから、炭化ウランの分析と同一条件で混合炭化物燃料の分析を行えば、信頼できるデータが得られると思われる。

Table 7 Determination of carbon in uranium carbide

Carbon content (analyzed value) (%)	Carbon found (%)	Average value (%)	Coeff. of variation (%)
4.93 ± 0.07	5.02	4.91 ± 0.06	1.2
	4.94		
	4.93		
	4.91		
	4.91		
	4.89		
	4.86		
	4.79		

6. ウランおよびプルトニウム分析装置

ウランおよびプルトニウムの分析は、照射および物性測定試料の確性試験のみならず、核燃料の計量管理という点からも重要である。分析法としては、両元素を化学分離を行わないで定量できることが、分析時間の短縮の点からも望ましい。この条件をみたした分析法として、すでに原研分析センターで分析技術が確立されている電位差滴定法を採用した。¹⁵⁾ 本法によれば、数 100 mg の試料を用いてウラン・プルトニウム混合酸化物燃料中のウランおよびプルトニウムを相対標準偏差 0.2 % 程度の高精度で定量できる。ウラン・プルトニウム分析装置は、2 台の連結したグローブボックス内に設置した。1 台のグローブボックスは、化学天秤による秤量と試料などのバッグインおよびアウトに使用する。もう 1 台のグローブボックスには、中央に直径 300 mm の穴を有した隔壁を設け、それぞれ試料の溶解装置および電位差滴定スタンドを収納した。自動ビューレット(ドジマート)およびポテンシオグラフは、グローブボックス近くの卓上に設置した。本章では、装置表面を 60°C 以下に保つことができ、操作性がよいように試作した燃料溶解装置を中心にのべる。電位差滴定装置の性能試験については、すでに分析センターで、プルトニウムを含む試料の分析に広く使われている技術を用いているので省略する。

6.1 燃料溶解装置

核燃料の溶解は、加熱した硝酸、フッ酸、硫酸などの強酸を用いて行う。この際発生する酸蒸気をできるかぎり捕集して、グローブボックス構成材の腐食を防止し、かつ、ネオプレン製

Table 7 Determination of carbon in uranium carbide

Carbon content (analyzed value) (%)	Carbon found (%)	Average value (%)	Coeff. of variation (%)
4.93 ± 0.07	5.02	4.91 ± 0.06	1.2
	4.94		
	4.93		
	4.91		
	4.91		
	4.89		
	4.86		
	4.79		

6. ウランおよびプルトニウム分析装置

ウランおよびプルトニウムの分析は、照射および物性測定試料の確性試験のみならず、核燃料の計量管理という点からも重要である。分析法としては、両元素を化学分離を行わないで定量できることが、分析時間の短縮の点からも望ましい。この条件をみたした分析法として、すでに原研分析センターで分析技術が確立されている電位差滴定法を採用した。¹⁵⁾ 本法によれば、数 100 mg の試料を用いてウラン・プルトニウム混合酸化物燃料中のウランおよびプルトニウムを相対標準偏差 0.2 % 程度の高精度で定量できる。ウラン・プルトニウム分析装置は、2 台の連結したグローブボックス内に設置した。1 台のグローブボックスは、化学天秤による秤量と試料などのバッグインおよびアウトに使用する。もう 1 台のグローブボックスには、中央に直径 300 mm の穴を有した隔壁を設け、それぞれ試料の溶解装置および電位差滴定スタンドを収納した。自動ビューレット(ドジマート)およびポテンシオグラフは、グローブボックス近くの卓上に設置した。本章では、装置表面を 60°C 以下に保つことができ、操作性がよいように試作した燃料溶解装置を中心にのべる。電位差滴定装置の性能試験については、すでに分析センターで、プルトニウムを含む試料の分析に広く使われている技術を用いているので省略する。

6.1 燃料溶解装置

核燃料の溶解は、加熱した硝酸、フッ酸、硫酸などの強酸を用いて行う。この際発生する酸蒸気をできるかぎり捕集して、グローブボックス構成材の腐食を防止し、かつ、ネオプレン製

グローブを保護するために表面温度を 60°C 以下に保持した燃料溶解装置を試作した。Fig. 11 に模式図を示す。酸蒸気は 200ml のトルビーカーと給気ガイドの間から流入した空気によってスイープされ、酸蒸気凝縮器、気水分離器でその大部分を回収する。気流中に残留する酸蒸気は、2 連のアルカリバブラで除去する。酸蒸気凝縮に用いた水冷却系は、プルトニウムの飛散防止ならびに冷却系の保守を容易に行えるように、グローブボックス内にもうけたマグネットポンプ→空冷却式小型熱交換器 (Weakefield Eng. Inc. 製 0605DP 型, 熱抵抗 $25^{\circ}\text{C}/\text{kW}$) →水だめよりなる閉ループで構成されている。この冷却系を設置しても表面温度が 60°C をこえる部分があるので、電気炉、酸蒸気凝縮器、気水分離器などを穴あきのステンレス製の箱に収納した。溶解用ビーカーに試料や薬品を入れるときは、一時的にこの穴あきステンレス箱全体を持ち上げることで容易に行える。冷却水系全体をグローブボックス内に設けたことから、冷却水のもれなどに伴うプルトニウムの漏洩の心配はないので、従来のような金属配管に換えて耐酸性の強いシリコンチューブを用いた。

6.2 自動記録式電位差滴定装置

メトローム社製で、ポテンシオグラフ E 536 型, ドジマート E 535 型, 滴定スタンド E 538 型より構成され、滴定スタンドのみグローブボックス内に設置した。外部装置と滴定スタンドの 2 本の電極の接続は、グローブボックス側壁面に設けた気密な導入端子を中継して行った。本装置の基本仕様を Table 8 に示す。

Table 8 Basic specifications of automatic recording potentiograph

Amplifier	Input impedance greater than 10^{13} ohms. Offset current less than 1 pA. Temperature drift less than $20\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$. Long-term drift less than 0.005 pH per day.
Counter-voltage steps	+1100.....0.....-1200 mV in 100 mV steps. pH = 0.....12 in pH=1 steps, accuracy of steps $\pm 0.2\%$
Slope adaptation	Automatic adaptation of titrating speed is about 1:7 for all speed steps.
Titrating speed	5.....200 minutes for complete stroke of burette piston.
Titrating stands	Piston drive with automatic cock changeover.
Exchange units	Burette volume of 5 ml.

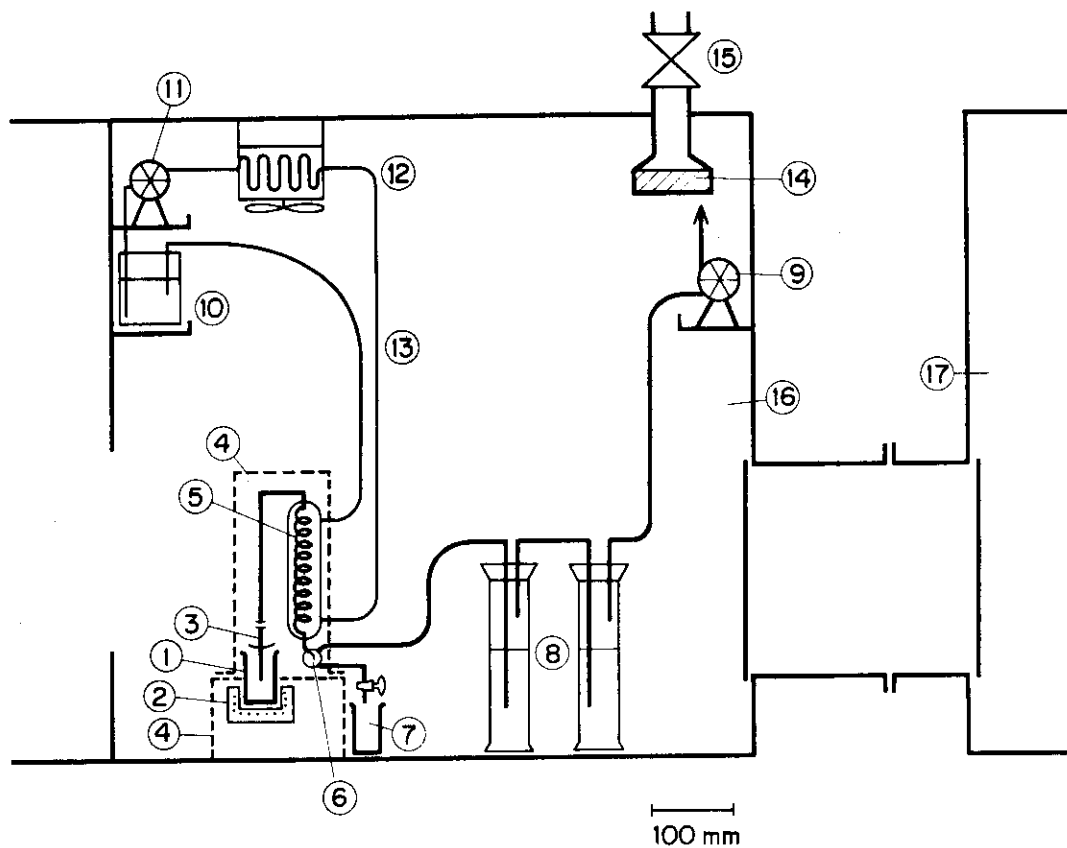


Fig. 11 Fuel dissolution apparatus

- 1 Tall beaker
- 2 Heater
- 3 Guide for air supply
- 4 Punched stainless steel cover
- 5 Condensor of acid vapor
- 6 Gas - liquid separator
- 7 Drain vessel
- 8 Alkali bubbler
- 9 Diaphragm pump
- 10 Cooling water tank
- 11 Magnet pump
- 12 Air cooled heat exchanger
- 13 Silicon rubber pipe
- 14 Prefilter
- 15 Exhaust port of glove box
- 16 Glove box for fuel dissolution and titration
- 17 Glove box for sample weighing

7. グローブボックス

分析装置は、アルゴン雰囲気グローブボックス1台および空気雰囲気グローブボックス4台に収納した。アルゴンガス雰囲気の純度は、雰囲気ガスをグローブボックスと純化装置の間をリークレスのプロアで循環させて水分および酸素濃度とも1 ppm以下に保持している。グローブボックスの負圧は、給排気用圧空作動弁の開閉に加えて、PI制御されたアナログ弁を併用して自動的に $-30 \pm 20 \text{ mmAq}$ に保つように設計した。¹¹⁾

空気雰囲気グローブボックスは、両面操作型で標準化したものを用いた。すなわち、酸素および窒素分析装置、炭素分析装置および溶解滴定用の3台のグローブボックスはすべて幅1800 mm、高さ900 mmで一面に4対のグローブポートを取付け、高さ900 mmの架台の上に設置した。グローブボックスの奥行きは900 mmが標準であるが、炭素分析グローブボックスのみ設置する装置の大きさとその操作性を考慮し、奥行1000 mmとした。秤量用グローブボックスは、幅1350 mm、高さ900 mm、奥行900 mmで一面に3対のグローブポートを取付けた標準型を使用した。グローブボックスの負圧は、給排気用バルブの開度を調節することで $-30 \pm 20 \text{ mmAq}$ に保たれており、 -55 および -5 mmAq を超えた場合警報を発信する。グローブボックスの漏洩率は、大気圧比較法による測定で $0.05 \text{ Box Vol. \% / hr}$ 以下であることを確認した。秤量および溶解滴定グローブボックス内壁面は、酸蒸気による腐食を防ぐために、エポキシ系の白色塗料を塗装した。

8. あとがき

本分析ラインは、昭和50年10月仕様の検討を始め、翌51年1月契約、同年8月燃料研究棟分析室(108号室)への据付けを終了した。その後非放射性物質を用いた試験を続け同年12月原子力安全局の施設検査を受け、昭和52年1月プルトニウムの取扱いが認可された。続いて、試料圧封装置、炭素分析装置、酸素および窒素分析装置についてウラン化合物を用いた性能試験を同年7月から11月まで行なった。ウラン化合物による試験を終了したのち、同年12月から燃料研究棟の調製ラインにおいて炭素熱還元法で製造したウラン・プルトニウム混合炭化物燃料について、まず、炭素の定量を成功裏に遂行した。¹⁶⁾ 53年5月から同様な試料を用いて酸素定量を行い、変動係数2%以下の高精度で定量的なデータを得ることができた。¹⁷⁾ 現在、混合炭化物燃料中の酸素および窒素の同時定量法の研究開発を進めるとともに、調製ラインで製造した多数の試料について炭素および酸素の定常分析を順調に行っている。このように高速炉用炭化物系燃料中の炭素および酸素の分析技術をほぼ確立したと考えられる。また、試作した燃料溶解装置を用いてウラン・プルトニウム分析の検討を進めている。

分析試料をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で金属カプセルに気密圧封する方法を採

7. グローブボックス

分析装置は、アルゴン雰囲気グローブボックス1台および空気雰囲気グローブボックス4台に収納した。アルゴンガス雰囲気の純度は、雰囲気ガスをグローブボックスと純化装置の間をリークレスのプロアで循環させて水分および酸素濃度とも1 ppm以下に保持している。グローブボックスの負圧は、給排気用圧空作動弁の開閉に加えて、PI制御されたアナログ弁を併用して自動的に $-30 \pm 20 \text{ mmAq}$ に保つように設計した。¹¹⁾

空気雰囲気グローブボックスは、両面操作型で標準化したものを用いた。すなわち、酸素および窒素分析装置、炭素分析装置および溶解滴定用の3台のグローブボックスはすべて幅1800 mm、高さ900 mmで一面に4対のグローブポートを取付け、高さ900 mmの架台の上に設置した。グローブボックスの奥行きは900 mmが標準であるが、炭素分析グローブボックスのみ設置する装置の大きさとその操作性を考慮し、奥行1000 mmとした。秤量用グローブボックスは、幅1350 mm、高さ900 mm、奥行900 mmで一面に3対のグローブポートを取付けた標準型を使用した。グローブボックスの負圧は、給排気用バルブの開度を調節することで $-30 \pm 20 \text{ mmAq}$ に保たれており、 -55 および -5 mmAq を超えた場合警報を発信する。グローブボックスの漏洩率は、大気圧比較法による測定で $0.05 \text{ Box Vol. \% / hr}$ 以下であることを確認した。秤量および溶解滴定グローブボックス内壁面は、酸蒸気による腐食を防ぐために、エポキシ系の白色塗料を塗装した。

8. あとがき

本分析ラインは、昭和50年10月仕様の検討を始め、翌51年1月契約、同年8月燃料研究棟分析室(108号室)への据付けを終了した。その後非放射性物質を用いた試験を続け同年12月原子力安全局の施設検査を受け、昭和52年1月プルトニウムの取扱いが認可された。続いて、試料圧封装置、炭素分析装置、酸素および窒素分析装置についてウラン化合物を用いた性能試験を同年7月から11月まで行なった。ウラン化合物による試験を終了したのち、同年12月から燃料研究棟の調製ラインにおいて炭素熱還元法で製造したウラン・プルトニウム混合炭化物燃料について、まず、炭素の定量を成功裏に遂行した。¹⁶⁾ 53年5月から同様な試料を用いて酸素定量を行い、変動係数2%以下の高精度で定量的なデータを得ることができた。¹⁷⁾ 現在、混合炭化物燃料中の酸素および窒素の同時定量法の研究開発を進めるとともに、調製ラインで製造した多数の試料について炭素および酸素の定常分析を順調に行っている。このように高速炉用炭化物系燃料中の炭素および酸素の分析技術をほぼ確立したと考えられる。また、試作した燃料溶解装置を用いてウラン・プルトニウム分析の検討を進めている。

分析試料をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で金属カプセルに気密圧封する方法を採

用したことにより従来の炭化物系燃料の分析法に比べて分析前の試料の変質を最小限に保つことができ、かつ高精度で分析を行うことができた。また、分析ラインの製作に要する費用を大幅に節減することができた。

今回整備した分析ラインは、分析室の広さの制限から主構成元素の分析に限定された。今後、炭化物燃料の総合的な研究の進展に伴い、その他の金属不純物の分析装置を整備することが必須であると考えられる。

最後に、本分析ラインの内装整備に協力いただいた国際電子工業㈱の諸氏、空気雰囲気グローブボックス4台の設計、製作を担当した燃料工学部プルトニウム燃料研究室の大道敏彦、笹山竜雄、鈴木康文の諸氏ならびにアルゴンガス雰囲気グローブボックスの設計、製作を担当した福島 奨、阿部治郎、高橋一郎の諸氏に深く感謝の意を表します。また本分析ラインの整備にあたり有益なご助言をいただいた原子炉化学部分析センターの諸氏ならびに燃料工学部長下川純一氏、プルトニウム燃料研究室長渡辺 齊氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) J. Leary and H. Kittle, Technical Editors, "Topical Meeting Proceedings on Advanced LMFBR Fuels", Tucson, Arizona, Oct. 10-13 (1977).
- 2) 半田宗男, "炭化物系燃料LMFBRの開発戦略", JAERI-M 6851(1976).
- 3) 半田宗男, "炭化物, 窒化物, 酸化物燃料LMFBRおよびGCFRの増殖潜在力", JAERI-M 7374(1977).
- 4) 渡辺 齊, 栗原正義, "プルトニウム炭化物系燃料研究施設", 日本原子力学会誌, 19, No. 8, 526(1977).
- 5) A. Parker, "A Simple Lock for Use on a High Vacuum Apparatus", AERE-R 3525(1960).
- 6) A. Mead, "The Determination of Oxygen and Nitrogen in Some Nitrides and Carbides by Inert Gas Fusion Using an Impulse Heating Furnace", AERE-R 6537(1970).
- 7) B. L. Tayler and H. M. Prior, "A Semi-micro Vacuum Fusion Apparatus for the Determination of Oxygen in Uranium and Plutonium Carbides", *ibid.*, 4216(1963).
- 8) M. E. Smith, J. M. Hansel and G. R. Waterbury, "An Inert Atmosphere Enclosure for the Preparation of Samples Prior to the Determination of Oxygen", LA-3344(1965).
- 9) H. Wedemeyer and E. Guenther, "Preparation of Uranium-Plutonium Mixed Carbide", KFK-2238(1975).

- 10) S. Huwyler, "Analysis of Refabricated Fuel : Determination of Carbon in Uranium Plutonium Mixed Carbides", EIR-Bericht Nr. 327(1977).
- 11) 福島 奨, 阿部治郎, 高橋一郎, 前多 厚, 渡辺 斉, "Pu炭化物分析試料取扱い用不活性ガス雰囲気グローブボックス, JAERI-M 7528(1978).
- 12) A.M. Vassermann and Z.M. Turovtseva, "An Impulse Heating Method for the Rapid Determination of Oxygen in Refractory Materials and Metals", J. Anal. Chem. U.S.S.R, 20, 1390 (1965).
- 13) 斉藤英一, 国際電気理化学機器ニュース, No. 3, 4 (1976).
- 14) 日本原子力研究所, 核燃料・炉材料等分析委員会, "炭化ウランの分析", JAERI-1242(1976).
- 15) 加藤義春, 高橋正雄, 私信
- 16) 半田宗男, 前多 厚, 塩沢憲一, 福島 奨, "U-Pu混合炭化物燃料中の炭素分析", 昭和53年日本原子力学会年会, E-28, 東京(1978).
- 17) 半田宗男, 前多 厚, 矢幡胤昭, 塩沢憲一, "U-Pu混合炭化物燃料中の酸素分析", 昭和53年日本原子力学会核燃料・炉材料分科会, F-57, 神戸(1978).