

JAERI-M  
84-004

原研タンデム加速器のSF<sub>6</sub>ガス中に  
含まれる不純物

1984年2月

峰原 英介・田島 訓・荒川 和夫

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、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 山田 軽印刷所

原研タンデム加速器のSF<sub>6</sub>ガス中に含まれる不純物

日本原子力研究所東海研究所物理部

峰原 英介・田島 訓・荒川和夫<sup>+</sup>

(1984年1月9日受理)

原研タンデム加速器で4年間使用されたSF<sub>6</sub>ガスをガスクロマトグラフ法、生物学的毒性試験法及び質量分析法を用いて分析した。又、ガス中の油分、酸分、水分を測定した。このガスはガスクロマトグラフ法の分析から約99.8%のSF<sub>6</sub>と約0.2%の空気から成ることがわかった。この空気はガス回収時に貯蔵タンクに蓄積されたものと考えられる。このガスの質量分析からS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の濃度の上限値は8ppmであることがわかった。このガスと未使用ガスから得られたSF<sub>5</sub><sup>-</sup>のイオン化効率曲線の間にも差異は見いだされなかったのでSF<sub>6</sub>の存在は確認できなかった。二十日ネズミを使った毒性試験の結果から毒性物質の上限値はS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>換算で1.3ppmでしかなかった。従ってこのガス中にはS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>はほとんど存在しないと考えられる。

---

<sup>+</sup>高崎研究所開発部

Impurities in a SF<sub>6</sub> Insulating Gas Medium  
of the JAERI Tandem Accelerator

Eisuke MINEHARA, Satoshi TAJIMA and Kazuo ARAKAWA<sup>+</sup>

Department of Physics, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 9, 1984)

The SF<sub>6</sub> gas, which was used as an insulating gas medium of the JAERI tandem accelerator for about 4 years, was analyzed by utilizing the gas chromatography, the toxicity test of mice and the ion mass spectrometry. The gas chromatography showed that the gas was composed of 99.8% SF<sub>6</sub> gas and 0.2% air. The air seems to originate from gases remained in the accelerator vessel when it was evacuated, and to accumulate in storage tanks. Concentration of S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> molecules was estimated to be less than 8 ppm by utilizing an ion mass spectrometer. No difference was observed between the ionization efficiency curves of SF<sub>5</sub><sup>-</sup> from the new and used gases. Therefore, the sizable existence of SF<sub>5</sub> molecules could not be concluded. The toxicity test showed that concentration of S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> was estimated to be less than 1.3 ppm. Therefore, it is thought that the gas used for about 4 years has very little S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>.

Keywords: Impurities, SF<sub>6</sub> Gas, Tandem Accelerator, Gas Chromatography, Toxicity Test, Mass Spectrometry, SF<sub>5</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, Ionization Efficiency Curve, Concentration.

---

<sup>+</sup> Department of Development, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

## 目 次

1.	はじめに	1
2.	ガスクロマトグラフ法, 生物学的毒性試験法による分析, 及びガス中の油分, 酸分, 水分の測定	2
2.1	SF <sub>6</sub> ガスが工場出荷時に含んでいる不純物	2
2.2	ガス試料の採取	2
2.3	ガスクロマトグラフ法による分析結果	3
2.4	生物学的毒性試験法による分析結果と油分, 酸分, 水分の測定結果	3
3.	質量分析法による分析	4
3.1	ガス試料の採取	4
3.2	質量分析法による分析結果	4
4.	結 論	5
	謝 辞	5
	参考文献	6
	付 録	7
A 1	SF <sub>6</sub> ガス中の不純物	7
A 1.1	SF <sub>6</sub> ガスの分解生成物	7
A 1.2	分解生成物以外の不純物	8
A 2	ガスクロマトグラフ法	8
A 3	質量分析法によるSF <sub>6</sub> の分析	9

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Gas analyses by utilizing the gas chromatography and toxicity test of mice and measurements of concentration of oil, acid and water .....	2
2.1 Impurities of new SF <sub>6</sub> gas just released from the factory .....	2
2.2 Sampling of used SF <sub>6</sub> gas .....	2
2.3 Results of gas chromatography .....	3
2.4 Results of toxicity test of mice and measurements of concentration of oil, acid and water .....	3
3. Analysis by utilizing ion mass spectrometry .....	4
3.1 Sampling of used SF <sub>6</sub> gas .....	4
3.2 Results of ion mass spectrometry .....	4
4. Conclusion .....	5
Acknowledgements .....	5
References .....	6
Appendices .....	7
A.1 Impurities of SF <sub>6</sub> gas .....	7
A.1.1 Components of decomposed SF <sub>6</sub> .....	7
A.1.2 Impurities except for components of decomposed SF <sub>6</sub> gas ..	8
A.2 Gas chromatography .....	8
A.3 Analysis by utilizing ion mass spectrometry .....	9

## 1. はじめに

原研タンデム加速器は加速器圧力容器（以下圧力容器と略称する。）内に直流高電圧を発生するバンデグラーフ型発電器を持っているが、この発電器は絶縁媒体として加圧されたSF<sub>6</sub>ガスを用いている。このSF<sub>6</sub>ガスは旧式のバンデグラーフ加速器等で使用されていたN<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の混合ガスと比較して非常に大きな絶縁耐力を持っており、たとえば同温同圧の乾燥空気と比較して大体2-3倍の絶縁耐力を持っている。又、普通変圧器等で用いられる絶縁油と同等の絶縁耐力はたかだか2-3気圧のSF<sub>6</sub>ガスで得られる。この為最近のバンデグラーフ及びタンデム加速器ではSF<sub>6</sub>ガスが絶縁媒体として使用されている。

SF<sub>6</sub>は化学的に極めて安定な化合物である。SF<sub>6</sub>は無色無臭で全く毒性を持たない。しかしながら、SF<sub>6</sub>の分解生成物は強い毒性を持つものが多い。SF<sub>6</sub>は放電及び電離放射線に曝露されるとイオンやラジカルに解離する。これらの大部分は放電終了後、又は放射線曝露後ほとんど瞬時に再結合し安定なSF<sub>6</sub>になる。ところがある条件下では分解したガスの一部分は低次の弗化物等の分解生成物に変化することが知られている。この条件とは水分や金属蒸気等の存在であるがA.1.1で詳しく述べる。

原研タンデム加速器はこれらの分解生成物をガス中から除去するシステムを持っている。このシステムの模式図が第1図に示されている。このシステムはドライヤー、ガスクーラー、ガス循環用ターボコンプレッサ等から構成されている。圧力容器内で作られたガス中の分解生成物はこのシステム中を循環しながら、ドライヤー中の活性アルミナに吸着され、除去される。活性アルミナ吸着剤はSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>を除くほとんどの分解生成物を完全に除去できると考えられる。しかしながら、4年間加速器の絶縁媒体として使用したSF<sub>6</sub>ガス中にどの位の分解生成物が存在するのか、又、このシステムがどの程度まで分解生成物を除去しているのか等については今まで定量的にも定性的にも調べられていなかった。

米国エール大学の佐藤は長時間MP型タンデム加速器で使用したSF<sub>6</sub>ガスはかなりの高率でSF<sub>5</sub>になっている可能性があるとして報告した<sup>1)</sup>。この加速器はN<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>の混合ガスの絶縁媒体、固体抵抗を用いた電圧分割方法等を使用している。原研タンデム加速器ではこれらの替りにそれぞれ、純粋SF<sub>6</sub>ガス、コロナ放電を利用した電圧分割方法等を使用している。これらの点以外にもこの2つの加速器を比較すると材質的、機械的及びその他の構造上の差異が数多くある。従って、佐藤の報告した可能性が原研タンデム加速器でも見いだされるかどうかはこれらの差異から考えて即断できない。しかし、この可能性は五フッ化イオウの絶縁耐力が低いかもしれないこととその毒性が極端に強いことを考えると原研タンデム加速器の最高発生電圧を保持する観点及び、保守作業の安全を確保する観点から考えて重大な意味を持っている。

SF<sub>6</sub>ガスの分解生成物、特にSF<sub>5</sub>などを分析する方法としてはガスクロマトグラフ法、吸光分析法、質量分析法、生物学的毒性試験法等が考えられる。我々はこれらの方法のなかから最もも適していると思われる質量分析法とガスクロマトグラフ法を選択し、分解生成物を調べた。負イオン質量分析法はハロゲン化合物の様に負イオンができやすい化合物の生成を確認す

るには極めて感度の良い方法である。又、生物学的毒性試験を行い、ガス中の毒性物質の総量の上限値を個々の分解生成物に換算した値で求めた。この方法は五弗化イオウの毒性が極めて強いことから考えて五弗化イオウの検出感度が非常に高いと考えられる。

現在使用中のSF<sub>6</sub>ガスは工場出荷時にガスクロマトグラフ法及びその他の方法で内容物の濃度が測定されている。原研タンデム加速器で4年間使用されたSF<sub>6</sub>ガスと使用前のSF<sub>6</sub>ガスとの比較を同一の機器、方法、手順で行うことは分析機器、方法、その手順が異なる場合に必要な感度等の補正から来る誤差を除くことができる。この様な理由から、我々は購入したSF<sub>6</sub>ガスの製造工場の検査課に工場出荷時検査と同じ検査、つまりガスクロマトグラフ法による分析と油分、酸分、水分の測定を現在使用中のSF<sub>6</sub>ガスについて行う様に依頼することにした。我々はこれらの方法を用いてSF<sub>6</sub>ガス中の分解生成物及びその他の不純物を調べた。この結果を以下に報告する。

## 2. ガスクロマトグラフ法、生物学的毒性試験法による分析、及びガス中の油分、酸分、水分の測定

### 2.1 SF<sub>6</sub>ガスが工場出荷時に含んでいる不純物

SF<sub>6</sub>ガスは工場出荷時点ですでに第1表に示す様な不純物を含んでいる。この表の数値は品質規格表<sup>2)</sup>から引用したものである。SF<sub>6</sub>ガスはその不純物濃度がこの数値以下であれば検査に合格して出荷される。しかしながら実際に納入されるガスの不純物はこの数値よりもはるかに少ない。この表に記載されている成分のうちでSF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、不凝縮ガスは熱伝導度検出方式の検出器を持つガスクロマトグラフを用いてこれらの重量百分率を求めている。水分については露点を測定する方法、酸分については中和するのに必要なアルカリ溶液の総量から換算する中和滴定法、油分についてはガス中の油を分離してその総重量を直接計量する方法を用いて求めている。

### 2.2 ガス試料の採取

現在使用中のSF<sub>6</sub>ガスは旭硝子株式会社(以下旭硝子と略称する。)と関東電化工業株式会社(以下関東電化と略称する。)から購入した。工場出荷検査と同一の機器と手順で使用中のSF<sub>6</sub>ガスの分析を行い、未使用のガスとの比較を行う為にこの2社の検査部門にガスクロマトグラフ法による分析を依頼した。

関東電化工業で分析した試料は約300 cm<sup>3</sup>内容積のステンレスの容器に約1Kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧程度で充填された。第2図にその外観が示されている。試料容器は容器本体、封止弁、ブルドン管から構成されるがこれらはすべて脱脂、脱水処理がほどこされたものである。この容器はヘリウムリークテスターで $1 \times 10^{-11}$  torr·l/sec以下のリーク量しかないことが確認されたものである。採取はSF<sub>6</sub>ガス循環用ターボコンプレッサー付近の試料採取用バルブから行われた。



るには極めて感度の良い方法である。又、生物学的毒性試験を行い、ガス中の毒性物質の総量の上限値を個々の分解生成物に換算した値で求めた。この方法は五弗化イオウの毒性が極めて強いことから考えて五弗化イオウの検出感度が非常に高いと考えられる。

現在使用中のSF<sub>6</sub>ガスは工場出荷時にガスクロマトグラフ法及びその他の方法で内容物の濃度が測定されている。原研タンデム加速器で4年間使用されたSF<sub>6</sub>ガスと使用前のSF<sub>6</sub>ガスとの比較を同一の機器、方法、手順で行うことは分析機器、方法、その手順が異なる場合に必要な感度等の補正から来る誤差を除くことができる。この様な理由から、我々は購入したSF<sub>6</sub>ガスの製造工場の検査課に工場出荷時検査と同じ検査、つまりガスクロマトグラフ法による分析と油分、酸分、水分の測定を現在使用中のSF<sub>6</sub>ガスについて行う様に依頼することにした。我々はこれらの方法を用いてSF<sub>6</sub>ガス中の分解生成物及びその他の不純物を調べた。この結果を以下に報告する。

## 2. ガスクロマトグラフ法、生物学的毒性試験法による分析、及びガス中の油分、酸分、水分の測定

### 2.1 SF<sub>6</sub>ガスが工場出荷時に含んでいる不純物

SF<sub>6</sub>ガスは工場出荷時点ですでに第1表に示す様な不純物を含んでいる。この表の数値は品質規格表<sup>2)</sup>から引用したものである。SF<sub>6</sub>ガスはその不純物濃度がこの数値以下であれば検査に合格して出荷される。しかしながら実際に納入されるガスの不純物はこの数値よりもはるかに少ない。この表に記載されている成分のうちでSF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、不凝縮ガスは熱伝導度検出方式の検出器を持つガスクロマトグラフを用いてこれらの重量百分率を求めている。水分については露点を測定する方法、酸分については中和するのに必要なアルカリ溶液の総量から換算する中和滴定法、油分についてはガス中の油を分離してその総重量を直接計量する方法を用いて求めている。

### 2.2 ガス試料の採取

現在使用中のSF<sub>6</sub>ガスは旭硝子株式会社(以下旭硝子と略称する。)と関東電化工業株式会社(以下関東電化と略称する。)から購入した。工場出荷検査と同一の機器と手順で使用中のSF<sub>6</sub>ガスの分析を行い、未使用のガスとの比較を行う為にこの2社の検査部門にガスクロマトグラフ法による分析を依頼した。

関東電化工業で分析した試料は約300 cm<sup>3</sup>内容積のステンレスの容器に約1Kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧程度で充填された。第2図にその外観が示されている。試料容器は容器本体、封止弁、ブルドン管から構成されるがこれらはすべて脱脂、脱水処理がほどこされたものである。この容器はヘリウムリークテスターで $1 \times 10^{-11}$  torr·l/sec以下のリーク量しかないことが確認されたものである。採取はSF<sub>6</sub>ガス循環用ターボコンプレッサー付近の試料採取用バルブから行われた。

試料採取バルブから試料容器までの配管と接続は試料の中に空気等の不純物が混入するのを防ぐ為に清浄で真空と加圧に耐えられるもので作られた。旭硝子に分析を依頼した試料は関東電化に依頼した試料の採取場所と同じ場所で採取された。旭硝子で分析した試料は約47ℓ内容積のマンガン鋼のシームレス容器に約4 Kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧まで採取した。このシームレス容器は酸洗浄、中和、水洗浄、乾燥をほどこした後水分、油分と、リークがない事を確認したものである。第3図にこの容器の寸法や形状等が示されている。

試料ガスは実験に発電器が高電圧を発生し、重イオンビームが加速されている時に圧力容器内から採取された。配管と接続部分におけるリーク検査は数Kg/cm<sup>2</sup>のSF<sub>6</sub>を内部に充填し、外部に漏れてくるSF<sub>6</sub>をハロゲンリークテスターで測定する事によって行った。SF<sub>6</sub>のリークは全く見つからなかったので、途中配管と接続の残留空気や吸着気体の混入をできるだけ少なくする為に真空ポンプで排気した後SF<sub>6</sub>ガスで充填する操作を数回繰り返した。

### 2.3 ガスクロマトグラフ法による分析結果

第2表にガスクロマトグラフの分析結果がまとめられている。試料ガスのクロマトグラフと未使用のSF<sub>6</sub>ガスのクロマトグラムが比較の為に第4図に示されている。関東電化と旭硝子の分析結果は良く一致している。この表から明らかな様に未使用のガスには7ppm程度しか含まれていない空気が試料ガスには2000ppm程度も含まれていることがわかる。この試料ガス中に含まれる空気は前に述べた様に充填直前に圧力容器内に残留している空気から来ていると考えられる。圧力容器の到達真空度は1トール以下であるのでこの空気の濃度は到達真空度から考えられる濃度の10倍以上であることになる。しかしながら試料の採取が行われた時期は貯蔵タンク上部の気体取り出し口から気相によるガス充填が行われていた。この貯蔵タンク上部には充填時に圧力容器内部に残留している空気が回収ごとに圧力容器から移送され、蓄積されている。この為に充填直前の到達真空度から考えられる濃度よりも10倍以上も多い空気が存在すると考えられる。現在、SF<sub>6</sub>ガスは貯蔵タンク下部の液体汲み取り口から液相によるガス充填が行われているので、圧力容器中の空気は到達真空度から推定される濃度であると考えられる。

### 2.4 生物学的毒性試験法による分析結果と油分酸分水分の測定結果

SF<sub>6</sub>の分解生成物は強い毒性<sup>3,4)</sup>を持つものが多い。これら毒性物質は第3表にまとめられている。特に毒性が強い五フッ化イオウの存在は加速器の保守、運転を行う上で重大な影響があるので次の様な生物学的毒性<sup>5)</sup>試験を旭硝子に依頼して行った。この試験法は試料ガス中に適当な動物を一定時間放置して動物への影響からガス中の毒性物質の有無、上限値、下限値等を換算推定するものである。22ℓの丸フラスコ中に試料ガス75体積%とO<sub>2</sub>ガス25体積%の混合ガスを入れる。この中に正常な二十日ネズミを入れ放置する。約16時間経過後この二十日ネズミに何らの異常も見い出せなかったのでこの試料ガス中の毒性物質は影響が出るほどの量は存在しないと考えられる。第3表にはSF<sub>6</sub>ガスに含まれる不純物とその生理学的特性がまとめら

れている。この表に記載されている動物に影響が出る濃度から逆に上限値を評価すると毒性物質濃度は五フッ化イオウ換算で1.3 ppm以下、又、四フッ化イオウ換算で13 ppm以下と考えられる。

試料ガス中の酸分はHFに換算した値で0.1重量ppm以下であった。又、水分は9重量ppm以下であった。毒性物質、酸分、水分の分析結果は第4表にまとめられている。

### 3. 質量分析法による分析

SF<sub>6</sub>は電気陰性度が大きいいため正イオンが出来にくく、このため比較的簡単に扱える四重極型質量分析器等の正イオンを分析する機器では測定精度が悪い。このため負イオンの分析が可能な単収斂質量分析器を有する高崎研究所で分析をした。

#### 3.1 ガス試料の採取

圧力容器内試料ガスの採取は2.2に述べた試料採取バルブから行った。試料容器は質量分析器への試料導入を考慮し、第5図に示す両端にグリスレスコックを取付けたパイレックスガラス製容器(内容積約70cc)を使用した。ガラス容器内壁の不純物を取り除くため、アルコール洗浄、真空乾燥、窒素ガスパージ、真空引きを各数十分間行った。圧力容器内SF<sub>6</sub>ガスの被分析試料は2個(Sample 1, Sample 2)作成し、これと比較するための未使用純SF<sub>6</sub>の試料1個(Pure)も作成した。試料ガスは容器両端のコックを開放し、数分間試料ガスを容器中に流した後両端コックを閉めて封入した。

#### 3.2 質量分析法による分析結果

高崎研究所で質量分析した結果を下記に示す。質量分析器は日立RMU-6型を使用した。

正イオンによる分析

- 1) 圧力容器内SF<sub>6</sub>中にS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>は検出できなかった。もし存在してもSF<sub>6</sub>に対し8 ppm以下と思われる。
- 2) 圧力容器内SF<sub>6</sub>および純SF<sub>6</sub>中の不純物は第5表に示す通りである。

負イオンによる分析

- 1) 圧力容器内SF<sub>6</sub>と純SF<sub>6</sub>のマスペクトルは等しく、パターン係数の比較によるSF<sub>5</sub>の存在は確認できない。
- 2) SF<sub>5</sub>に着目したイオン化効率曲線(第6図に示す)の比較に於ても圧力容器内SF<sub>6</sub>と純SF<sub>6</sub>で良い一致を示し、SF<sub>5</sub>の存在は確認できない。

以上のように質量分析に於いて、いずれのデータもSF<sub>5</sub>およびS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の存在は検出限界以下であることが示された。また、不純物としてO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>がかなり多く検出されたが純SF<sub>6</sub>にもこの二つが存在するため試料作成時のパージが不十分で空気が混入したものと考えられる。

れている。この表に記載されている動物に影響が出る濃度から逆に上限値を評価すると毒性物質濃度は五フッ化イオウ換算で1.3 ppm以下、又、四フッ化イオウ換算で13 ppm以下と考えられる。

試料ガス中の酸分はHFに換算した値で0.1重量ppm以下であった。又、水分は9重量ppm以下であった。毒性物質、酸分、水分の分析結果は第4表にまとめられている。

### 3. 質量分析法による分析

SF<sub>6</sub>は電気陰性度が大きいいため正イオンが出来にくく、このため比較的簡単に扱える四重極型質量分析器等の正イオンを分析する機器では測定精度が悪い。このため負イオンの分析が可能な単収斂質量分析器を有する高崎研究所で分析をした。

#### 3.1 ガス試料の採取

圧力容器内試料ガスの採取は2.2に述べた試料採取バルブから行った。試料容器は質量分析器への試料導入を考慮し、第5図に示す両端にグリスレスコックを取付けたパイレックスガラス製容器(内容積約70cc)を使用した。ガラス容器内壁の不純物を取り除くため、アルコール洗浄、真空乾燥、窒素ガスパージ、真空引きを各数十分間行った。圧力容器内SF<sub>6</sub>ガスの被分析試料は2個(Sample 1, Sample 2)作成し、これと比較するための未使用純SF<sub>6</sub>の試料1個(Pure)も作成した。試料ガスは容器両端のコックを開放し、数分間試料ガスを容器中に流した後両端コックを閉めて封入した。

#### 3.2 質量分析法による分析結果

高崎研究所で質量分析した結果を下記に示す。質量分析器は日立RMU-6型を使用した。

正イオンによる分析

- 1) 圧力容器内SF<sub>6</sub>中にS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>は検出できなかった。もし存在してもSF<sub>6</sub>に対し8 ppm以下と思われる。
- 2) 圧力容器内SF<sub>6</sub>および純SF<sub>6</sub>中の不純物は第5表に示す通りである。

負イオンによる分析

- 1) 圧力容器内SF<sub>6</sub>と純SF<sub>6</sub>のマスペクトルは等しく、パターン係数の比較によるSF<sub>5</sub>の存在は確認できない。
- 2) SF<sub>5</sub>に着目したイオン化効率曲線(第6図に示す)の比較に於ても圧力容器内SF<sub>6</sub>と純SF<sub>6</sub>で良い一致を示し、SF<sub>5</sub>の存在は確認できない。

以上のように質量分析に於いて、いずれのデータもSF<sub>5</sub>およびS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の存在は検出限界以下であることが示された。また、不純物としてO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>がかなり多く検出されたが純SF<sub>6</sub>にもこの二つが存在するため試料作成時のパージが不十分で空気が混入したものと考えられる。

## 4. 結 論

原研タンデム加速器において約4年間使用されたSF<sub>6</sub>ガスからは特に問題となる分解生成物は見いだされなかった。旭硝子、関東電化及び高崎研究所で行われた分析では分解生成物は検出されていないが、割合多量の空気が検出されている。この空気は加速器圧力容器のSF<sub>6</sub>ガス回収、充填作業に際して必然的に入ったものと考えられるから何らかの異常を示すものではない。

質量分析計の測定結果によるとS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の濃度は8 ppm以下である。SF<sub>5</sub>から電子捕獲でできるSF<sub>5</sub><sup>-</sup>とSF<sub>6</sub>から電子衝撃解離でできるSF<sub>5</sub><sup>-</sup>のイオン化効率曲線は大きく異なる為にSF<sub>5</sub>の濃度又はその上限値等を推定することができる。試料ガスのSF<sub>5</sub>のイオン化効率曲線は純粋なSF<sub>6</sub>からできるSF<sub>5</sub>のイオン化効率曲線と極めて良い一致を示している。従って、SF<sub>5</sub>がこの分子式で存在するとしてもその濃度は極めて少ないと考えられる。

S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>及びその他の毒性の分解生成物は毒性試験の結果から全体として無視できる量以下しか混っていないと考えられる。S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の毒性があらわれる濃度は1 ppmと考えられるので75%試料ガスを含む容器中で二十日ネズミに何らの異常も見いだせないことから加速器圧力容器中のS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の濃度は1.3 ppmより低いと考えられる。

五フッ化イオウが多量に圧力容器中に生成している可能性が議論された米国エール大学のMP型タンデム加速器は前に述べた様に絶縁媒体として純粋なSF<sub>6</sub>ではなくN<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>の3種類の混合ガスである。又、圧力容器内部のバンデグラーフ型高電圧発電機の構造、電圧分割の方法、電圧の制御方法等に大きな違いがある。この為に五フッ化イオウの生成に関して大きな差異が出たのかもしれない。米国エール大学の加速器も含めて他の加速器の絶縁ガス試料について機会があれば分析すべきである。この2つの加速器における分析データを比較すればこの2つの加速器における分解生成物の大きな差異の原因について何かわかるかもしれない。

## 謝 辞

SF<sub>6</sub>ガス試料のガスクロマトグラフ法による分析は関東電化工業株式会社販売本部の山本氏と旭硝子株式会社千葉工場検査課渋谷氏に実施していただきました。又、生物学的毒性試験法による分析と油分、酸分、水分の測定は旭硝子株式会社千葉工場検査課渋谷氏に実施していただきました。更に、日本原子力研究所東海研究所物理部の丸山倫夫氏に文章と内容について議論していただきました。ここに合せて謝意を表わしたいと思います。

## 4. 結 論

原研タンデム加速器において約4年間使用されたSF<sub>6</sub>ガスからは特に問題となる分解生物は見い出されなかった。旭硝子、関東電化及び高崎研究所で行われた分析では分解生成物は検出されていないが、割合多量の空気が検出されている。この空気は加速器圧力容器のSF<sub>6</sub>ガス回収、充填作業に際して必然的に入ったものと考えられるから何らかの異常を示すものではない。

質量分析計の測定結果によるとS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の濃度は8 ppm以下である。SF<sub>5</sub>から電子捕獲のできるSF<sub>5</sub><sup>-</sup>とSF<sub>6</sub>から電子衝撃解離のできるSF<sub>5</sub><sup>-</sup>のイオン化効率曲線は大きく異なる為にSF<sub>5</sub>の濃度又はその上限値等を推定することができる。試料ガスのSF<sub>5</sub><sup>-</sup>のイオン化効率曲線は純粋なSF<sub>6</sub>からできるSF<sub>5</sub><sup>-</sup>のイオン化効率曲線と極めて良い一致を示している。従って、SF<sub>5</sub>がこの分子式で存在するとしてもその濃度は極めて少ないと考えられる。

S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>及びその他の毒性の分解生成物は毒性試験の結果から全体として無視できる量以下しか混っていないと考えられる。S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の毒性があらわれる濃度は1 ppmと考えられるので75%試料ガスを含む容器中で二十日ネズミに何らの異常も見い出せないことから加速器圧力容器中のS<sub>2</sub>F<sub>10</sub>の濃度は1.3 ppmより低いと考えられる。

五フッ化イオウが多量に圧力容器中に生成している可能性が議論された米国エール大学のMP型タンデム加速器は前に述べた様に絶縁媒体として純粋なSF<sub>6</sub>ではなくN<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>の3種類の混合ガスである。又、圧力容器内部のバンデグラーフ型高電圧発電機の構造、電圧分割の方法、電圧の制御方法等に大きな違いがある。この為に五フッ化イオウの生成に関して大きな差異が出たのかもしれない。米国エール大学の加速器も含めて他の加速器の絶縁ガス試料について機会があれば分析すべきである。この2つの加速器における分析データを比較すればこの2つの加速器における分解生成物の大きな差異の原因について何かわかるかもしれない。

## 謝 辞

SF<sub>6</sub>ガス試料のガスクロマトグラフ法による分析は関東電化工業株式会社販売本部の山本氏と旭硝子株式会社千葉工場検査課渋谷氏に実施していただきました。又、生物学的毒性試験法による分析と油分、酸分、水分の測定は旭硝子株式会社千葉工場検査課渋谷氏に実施していただきました。更に、日本原子力研究所東海研究所物理部の丸山倫夫氏に文章と内容について議論していただきました。ここに合せて謝意を表わしたいと思います。

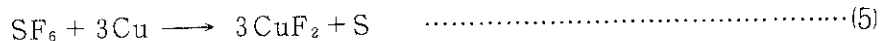
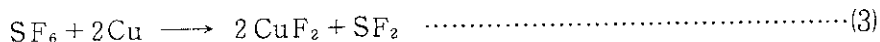
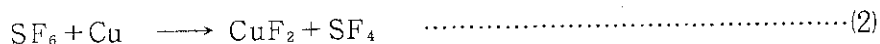
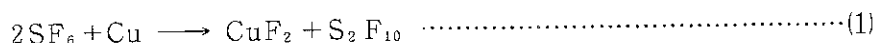
## 参 考 文 献

- 1) K. Sato, Proceedings of the Symposium of North Eastern Accelerator Personnel, Madison, Wisconsin, U. S. A. (1980) 79。
- 2) 六弗化硫黄の品質規格, 工程管理, 分析法, SF<sub>6</sub>テクニカルレポート-1, p 1, 旭硝子株式会社。
- 3) 六弗化硫黄の安定性, SF<sub>6</sub>テクニカルレポート-5 p. 10, 旭硝子株式会社。
- 4) ACGIH (The American Conference of Governmental Industrial Hygienists) : Threshold Limit Values for Substance in Workroom Air (1972).
- 5) 合志宏道他: 旭硝子研究報告, 27 {2} (1977)。
- 6) P. W. Harland and J. C. J. Thynne, J. Phys. Chem., 75, 3517 (1971)。

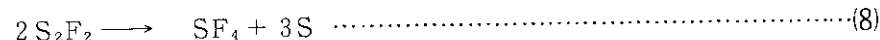
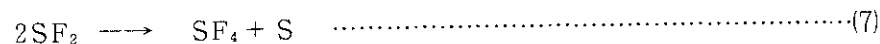
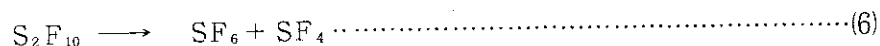
## 付 録

A.1 SF<sub>6</sub>ガス中の不純物A.1.1 SF<sub>6</sub>ガスの分解生成物

1章で述べた様にSF<sub>6</sub>は放電等によって分解しても直ちに最も安定であるSF<sub>6</sub>に再結合する。しかしながら放電に伴って金属電極から金属蒸気が発生する場合は低次のイオウフッ化物や微粉状の析出物が生成する。これらは電極金属とSF<sub>6</sub>との酸化還元反応と考えられ、たとえば銅電極の場合には次の様な式で示される。他の金属についても同様の反応が進行する。

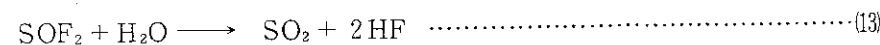
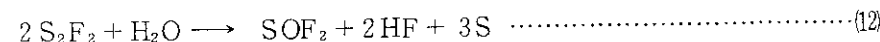
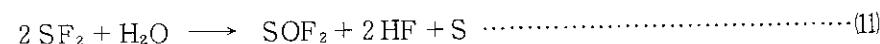
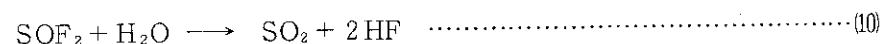
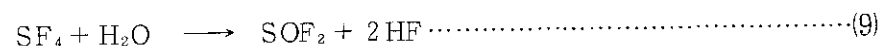


これらの分解生成物のうちいくつかは加熱されると更に安定な分解生成物に変化する。たとえばこの変化は次の式で表わされる。

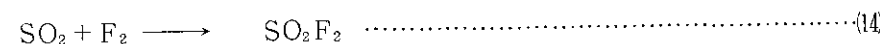


通常安定に存在できる分解生成物は銅金属との酸化還元反応の場合はS, SF<sub>4</sub>, CuF<sub>2</sub>である。

上記の分解生成物S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, SF<sub>4</sub>, SF<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>はガス中に水が存在する場合、次に示す様に加水分解する。S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>はSF<sub>6</sub>とSF<sub>4</sub>に分解するのでSF<sub>4</sub>と同様に考えることができる。

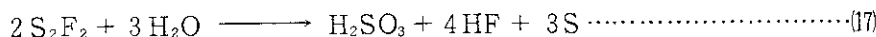
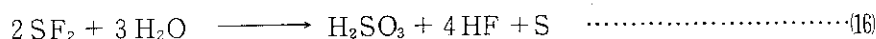
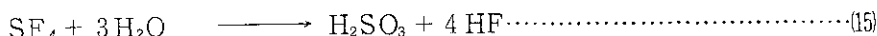


SO<sub>2</sub>は更に分解したSF<sub>6</sub>から生成するF<sub>2</sub>と反応して次の式で表わされる様にSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>を生成する。



ガス中に水分が少ない場合はこの様にSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HF, Sが生成する。水分が多い場合には加水分解は更に進行する。次に示す様に最終的にはH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HF, Sになる。





SF<sub>6</sub>の分解生成物の種々の性質が第6表にまとめられている。

#### A.1.2 分解生成物以外の不純物

SF<sub>6</sub>ガス中にはA.1.1で述べた分野生成物以外にもいくつかの不純物が存在することが以前行われた簡単なガス分析でわかっている。これらの不純物は大きく分けると加速器の運転及び保守作業に付随して混入するものとSF<sub>6</sub>の製造時に混入するものと考えられる。

第1図ですでに示した様に加速器本体の圧力容器、配管、ポンプ等の機器の内側をSF<sub>6</sub>は循環する。これら機器内部からのアウトガス、減圧時の空気のもれ込み、排気が不十分な為に残った圧力容器中の空気等が加速器の運転等に付随して混入する不純物の例である。

SF<sub>6</sub>ガスは製造工場での出荷時検査から明らかな様に製造工程において混入したと考えられる不純物を微量であるが含んでいる。以下にSF<sub>6</sub>ガスの製造工程と混入する可能性がある不純物について概略説明する。SF<sub>6</sub>ガスは一般的にはイオウとフッ素ガスとの反応によって製造される。最初にフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)と硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を反応させてフッ化水素(HF)を作る。フッ化水素は電気を通さないのでフッ化カリウム(KF)を入れて導電性にした上で、フッ化水素を電気分解する。陽極はフッ素、陰極は水素を発生する。陽極はフッ素に侵されやすいので、その材料として通常炭素が用いられる。こうして得られたフッ素は固体又は融熔イオウと反応してSF<sub>6</sub>を生成する。この様な工程を経て生成されたSF<sub>6</sub>ガスには製造途中で同時に生成された副生成物や原材料の1部が混っている。十分に反応が進行せずに残った低次のフッ化イオウ、電極からの副生成物であるフルオロカーボン、原材料の1つであるフッ化水素等がこれらの不純物の代表例である。製造途中で混ったこれらの不純物は工場出荷前に種々の物理的、化学的手段で除去され、ほとんど含まれていないが極く少量は検知される。

#### A.2 ガスクロマトグラフ法

簡単にガスクロマトグラフの原理を説明すると次の様になる。第7図は曲型的なガスクロマトグラフの構成を示したものである。キャリアガスはHe, N<sub>2</sub>, Ar, 等の不活性ガスが通常使用される。キャリアガスは流量調節器によって連続的に一定量流れている。試料導入部、カラム等の温度を試料を気化させるのに十分な温度に保って試料を導入すると試料中の各成分はそれぞれ異なる固有の速度で移動し分離される。この様にして分離された成分は検出器でその濃度に比例する電気信号に変換され、これが記録計によって記録される。このカラム出口での各試料成分の濃度変化を縦軸に、時間又は流れてくるキャリアガスの体積を横軸に取った曲線をクロマトグラムと言う。

### A.3 質量分析法によるSF<sub>6</sub>の分析

質量分析器で気体試料を分析する場合、気体分子を電子衝撃によってイオン化し、それらのイオン質量を分析する。従って、電子エネルギーを気体分子のイオン化エネルギー以上にすることが必要で、ほとんどの気体分子は正イオンの場合 30 ~ 50 eV のエネルギーでイオン生成効率が最大になる。一般に単分子試料を適当な電子エネルギーにより分析すると、分子から一個の電子が離脱した親イオンとその他のフラグメントイオン（2 ~ 3 個も含む）が観測される。SF<sub>6</sub>の場合、正イオンに着目すると SF<sub>6</sub><sup>+</sup>, SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, SF<sub>4</sub><sup>+</sup>, SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, SF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SF<sup>+</sup>, S<sup>+</sup> などの各フラグメントイオンが観測され、親イオン SF<sub>6</sub><sup>+</sup> はほとんど観測されない。これは SF<sub>6</sub> の電気陰性度が大きく、正イオンが出来にくいためである。第 8 図に質量分析器で測定した SF<sub>6</sub> のマススペクトルを示す。通常親イオンのピーク（または最大ピークをもつイオン）を基準にし、この基準ピーク強度に対するフラグメントイオンの各ピークの相対強度をパターン係数と呼び、ある一定条件であらかじめ求めておく必要がある。混合試料の分圧比を求めるには試料中に含まれる分子のパターン係数と各々の質量のイオンに対する質量分析器の感度が知られていなければならない。SF<sub>6</sub> ガス中の SF<sub>5</sub> 又は SF<sub>4</sub> などの分解生成物の有無を判定する場合、正イオンによる質量分析では SF<sub>6</sub> の親ピークが検出されないため SF<sub>6</sub><sup>+</sup> を基準ピークとした純 SF<sub>6</sub> のパターン係数を求めておき試料ガスのマススペクトルと比較する方法がとられる。しかし、この方法は仮に分解生成物 SF<sub>5</sub> が存在した場合、SF<sub>6</sub> のフラグメントイオン（第 8 図参照）と SF<sub>5</sub> から生成する正イオンはすべて重なり、少量の SF<sub>5</sub> が存在しても判別が困難である。

一方、負イオンに着目すると親ピークが検出できるためパターン係数の比較が可能である。さらに SF<sub>6</sub> はゼロエネルギー付近の電子を捕獲して負イオンになり易く、衝撃電子のエネルギーを変化させてイオン化効率曲線を描くとゼロエネルギー付近に共鳴ピークが現われる<sup>6)</sup>。SF<sub>5</sub> についても SF<sub>6</sub> と同様にゼロエネルギー付近で電子捕獲があると考えられるから、あらかじめ SF<sub>6</sub> 中に SF<sub>5</sub> が存在すればそのイオン化効率曲線はゼロエネルギー付近に共鳴ピークが現われるはずである。また、SF<sub>6</sub> が電子衝撃により（例えば SF<sub>6</sub> + e → SF<sub>5</sub><sup>-</sup> + F 又は SF<sub>5</sub><sup>-</sup> + F<sup>+</sup> + e）解離されて SF<sub>5</sub><sup>-</sup> イオンになるには一定値以上の電子エネルギーが必要で<sup>6)</sup>、この時のイオン化効率曲線は比較的高い電子エネルギーのところにゆるやかなピークを持つ。従って、あらかじめ存在する SF<sub>5</sub> から電子捕獲によって生成した SF<sub>5</sub><sup>-</sup> イオンと SF<sub>6</sub> のフラグメントである SF<sub>5</sub><sup>-</sup> イオンのイオン化効率曲線の差から SF<sub>6</sub> 中の SF<sub>5</sub> の存在の有無はある程度判別できるものと期待される。

以上のことから負イオンを用いた質量分析器による SF<sub>6</sub> の分析は正イオンを用いたそれより分解生成物の有無を確認する上で有利であると考えられる。

Table 1 An example of SF<sub>6</sub> gas specifications.

Component	Chemical formula	Specification value
Sulfurhexafluoride	SF <sub>6</sub>	99.5% or less
Fluorocarbon	CF <sub>4</sub>	0.05% or less
Non-condensed gases	N <sub>2</sub>	0.05% or less
Water	H <sub>2</sub> O	8.ppm or less
Acid	HF	0.3ppm or less
Oil	/	5.ppm or less

Table 2 Results of the gas chromatography.

Component	New SF <sub>6</sub> gas	Used SF <sub>6</sub> gas analyzed at KDK	Used SF <sub>6</sub> gas analyzed at AG
SF <sub>6</sub>	99.9993%	99.797%	99.81%
Air	0.0007%	0.203%	0.19%
CO <sub>2</sub>	non	non	non
CF <sub>4</sub>	non	non	trace

KDK:Kanto Denka Kogyo Ltd. and AG:Asahi Glass Company Ltd..

Table 3 Physiological characteristics of each impurity of decomposed  $SF_6$  gas.

Component	Physiological characteristics
$S_2F_2$	Two mice exposed to 10000ppm showed normal behavior within several minutes, but were both dead within 15 minutes. Irritative.
$SF_2$	$SF_2$ is the sulfur fluoride of which the least is known. At this point, there is considerable doubt as to its existence.
$SF_4$	Animal exposed for 4 hours to 19ppm of $SF_4$ had a 50% mortality; animals exposed to 10ppm for 1 hour showed irregular breathing and sign of irritation.
$S_2F_{10}$	In 1 hour exposures to rats 0.1ppm has no toxic action. 1ppm causes irritation of lungs and 10ppm causes corrosion of the lungs. Odorless. ACGIH Permissible Conc. 0.025ppm. $S_2F_{10}$ has never detected in arced $SF_6$ .
$SO_2F_2$	Irritative Gas
$SO_2$	Colorless. Odorless. Chemically Stable up to 400°C.
$HF$	Irritative. Permissible Conc. 5ppm.
$CF_4$	Irritative. Permissible Conc. 3ppm.
$SiF_4$	Colorless. Odorless. Nontoxic. $SiF_4$ is equivalent to a dilute fluosilicic solution, since it reacts so readily with moisture in the atmosphere and in the tissues. Irritative. Both ingestion and inhalation cause hazards.
$WF_6$	Irritative. ACGIH Permissible Conc. 0.1ppm.

Table 4 Concentration of acid, water and toxic gases contained in the used SF<sub>6</sub> gas.

Component	Concentration
Acid	0.1ppm
Water	9.ppm
Toxic gases	non

Table 5 Results obtained from the ion mass spectrometry.

Component	New SF <sub>6</sub> gas (Pure)	Used SF <sub>6</sub> gas (Sample 1)	Used SF <sub>6</sub> gas (Sample 2)
SF <sub>6</sub>	99.66%	98.69%	98.27%
N <sub>2</sub>	0.31%	1.10%	1.71%
O <sub>2</sub>	0.03%	0.21%	0.019%

Table 6 Physical properties of each component of decomposed SF<sub>6</sub> gas.

Component	HF	SO <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	SF <sub>2</sub>	SF <sub>4</sub>	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	SOF <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
Weight	20.01	64.06	102.12	83.12	108.06	254.11	86.06	102.06
Boiling Point(°C)	19.4	-10.0	-10.6	35.	-40.	29.	-43.7	-55.
Melting Point(°C)	-83.	-72.7	-165.	/	-125.	-92.	-110.5	-136.7
Absorbability (Activated Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	good	/	good	good	good	/	good	difficult
Permissible Con- centration(ppm)	3./8hrs	5.	3./8hrs	5.	0.1	0.025	3./8hrs	5.
Color	CR	CR	CR	/	CR	CR	CR	CR
Odor	IR	IR	SC	/	SO	/	PH	/
Hydrolysis	H	H	Q	H	Q	non	S	/
Liquid density (density of water =1)	1.0(0)	1.46	1.5	/	1.95	2.08	1.74	/
Gas density (density of air =1)	0.69	2.21	3.52	2.87	3.73	8.77	2.97	3.52
Other Properties	/	/	/	unstable	/	volatile	/	inactive liquid

CR:colorless, IR:irritative, SC:SCl<sub>4</sub> smell, SO:SO<sub>2</sub> smell, PH:Phosgene smell,  
H:Hydrolyzable, Q:Quickly hydrolyzable and S:Slowly hydrolyzable.

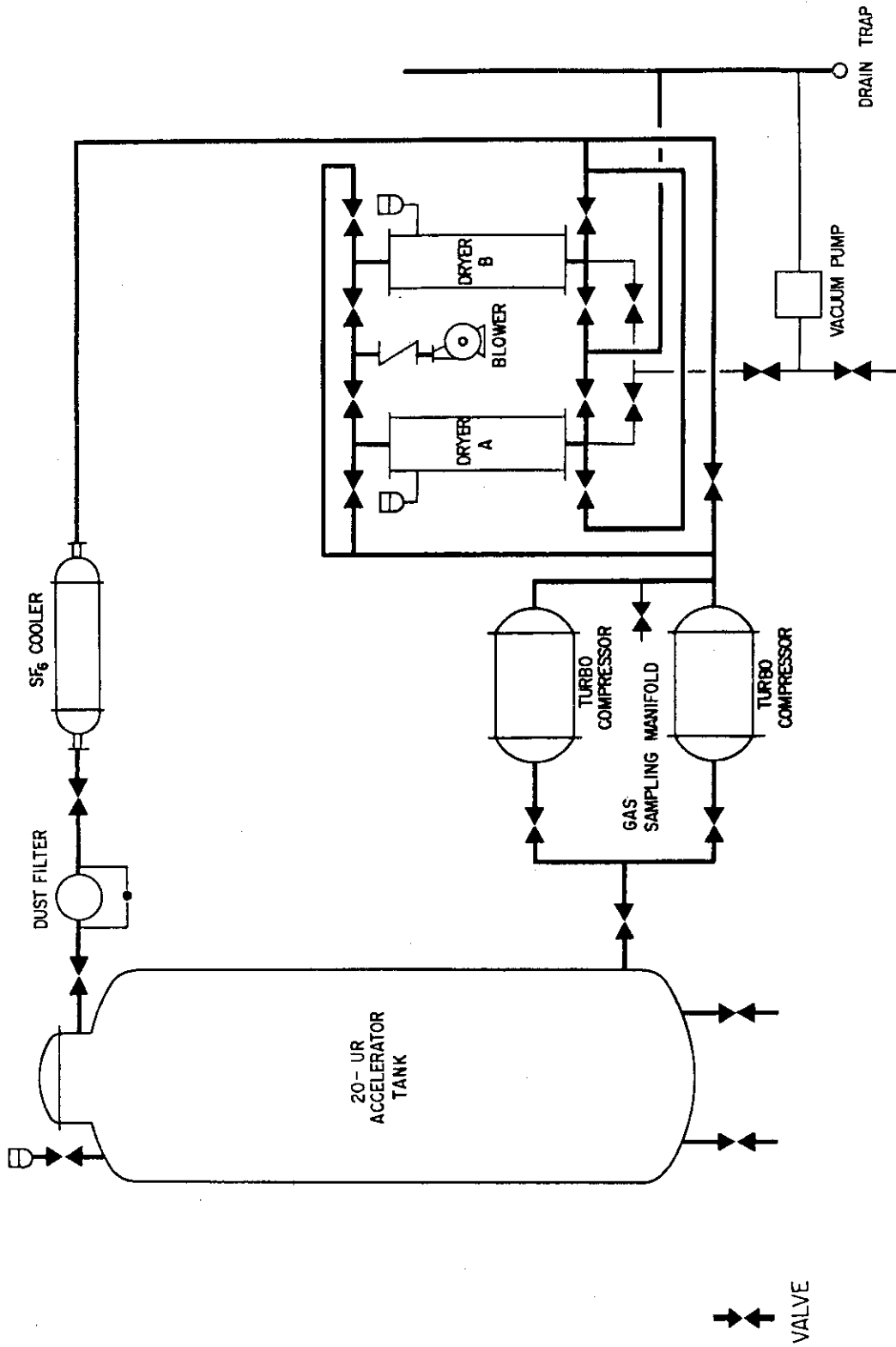


Fig. 1 Activated alumina drying system.

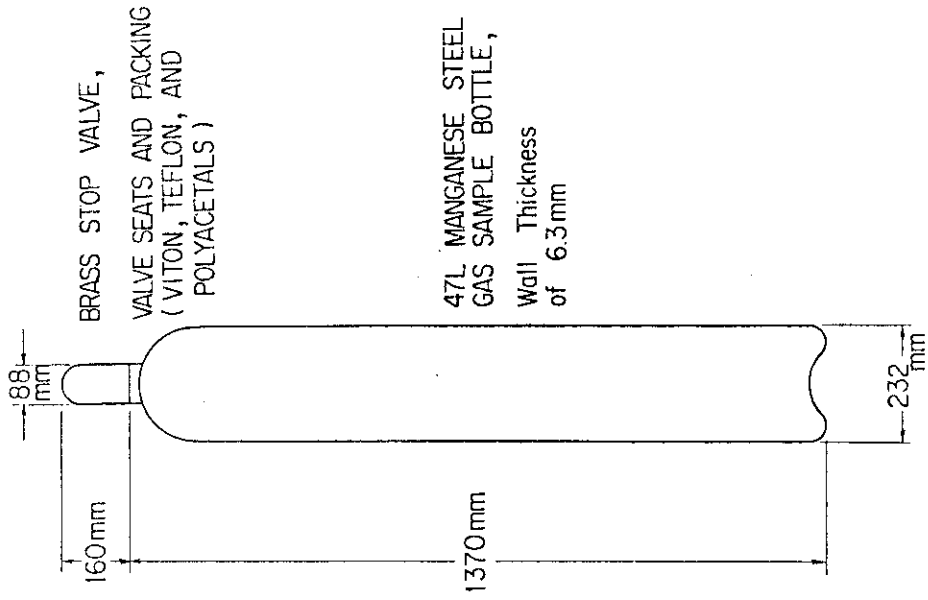


Fig. 3 Manganese steel gas sample bottle.

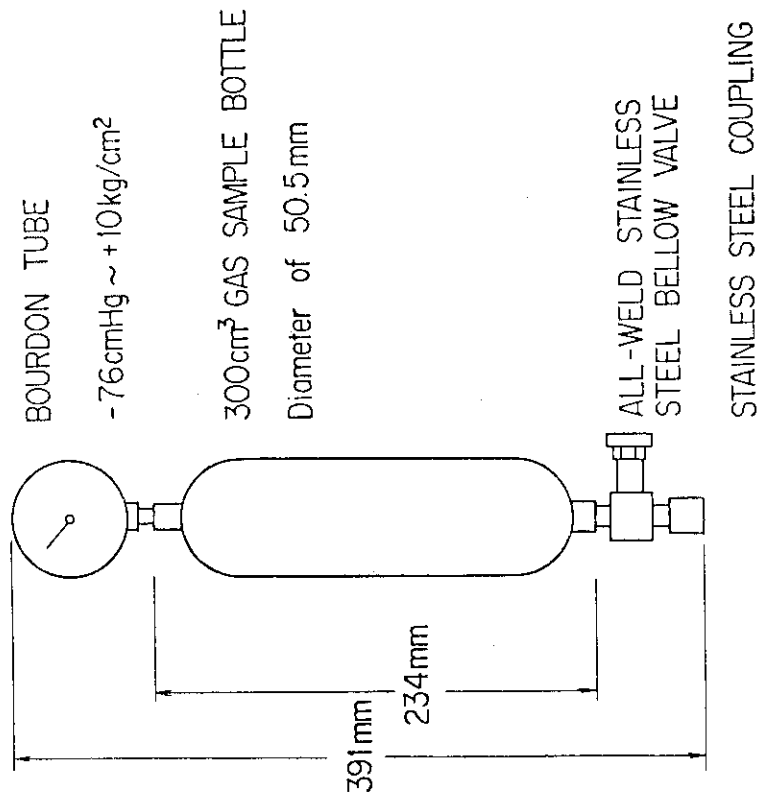


Fig. 2 Stainless steel gas sample bottle.



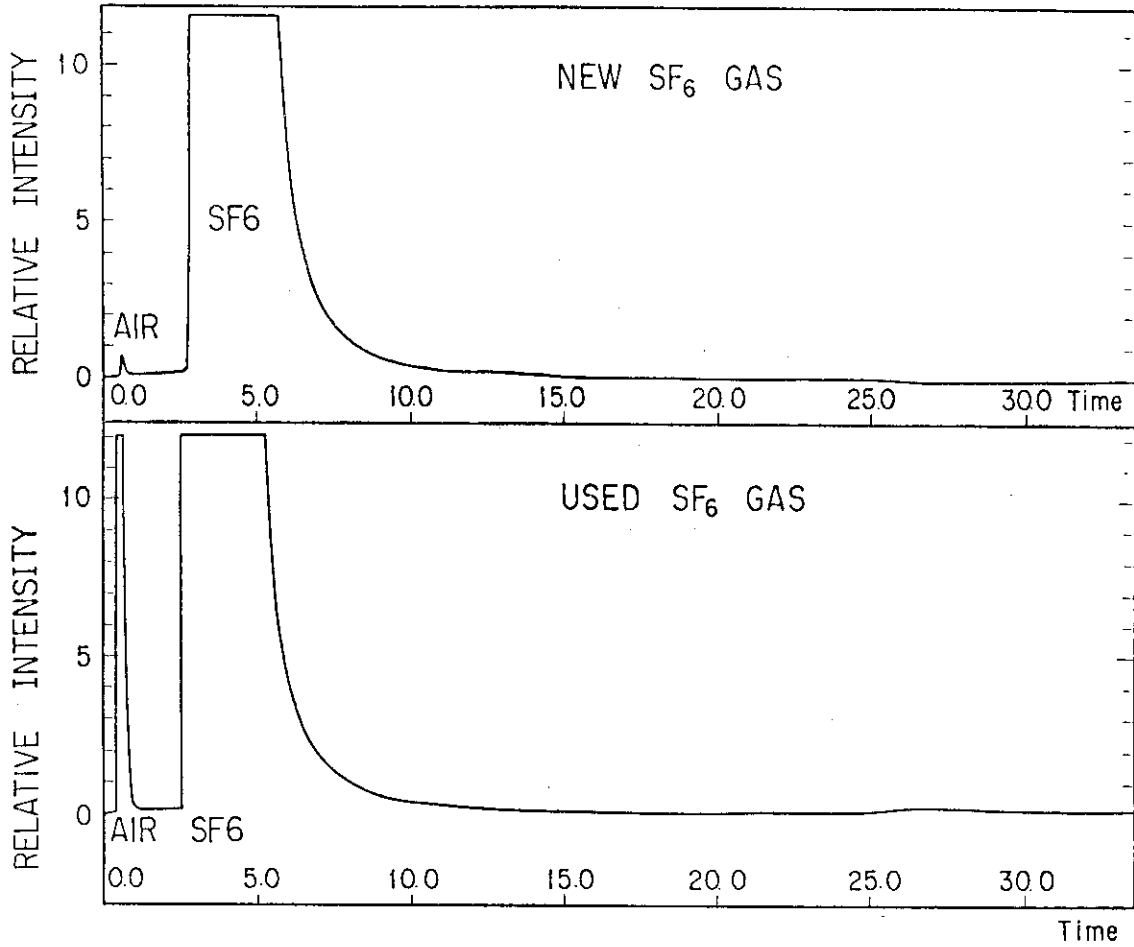


Fig. 4 Gas chromatograms of the used and new SF<sub>6</sub> gases.

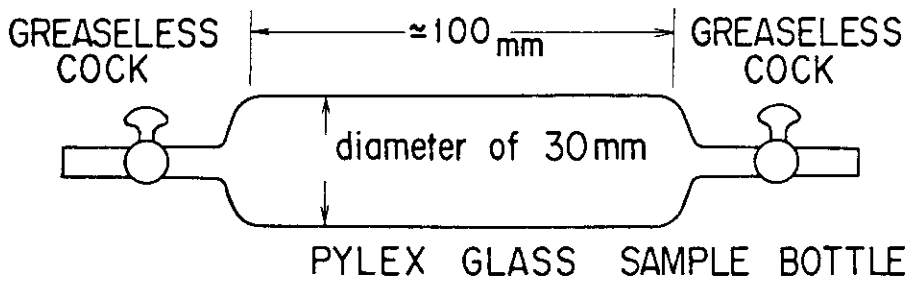


Fig. 5 Pylex glass sample bottle.

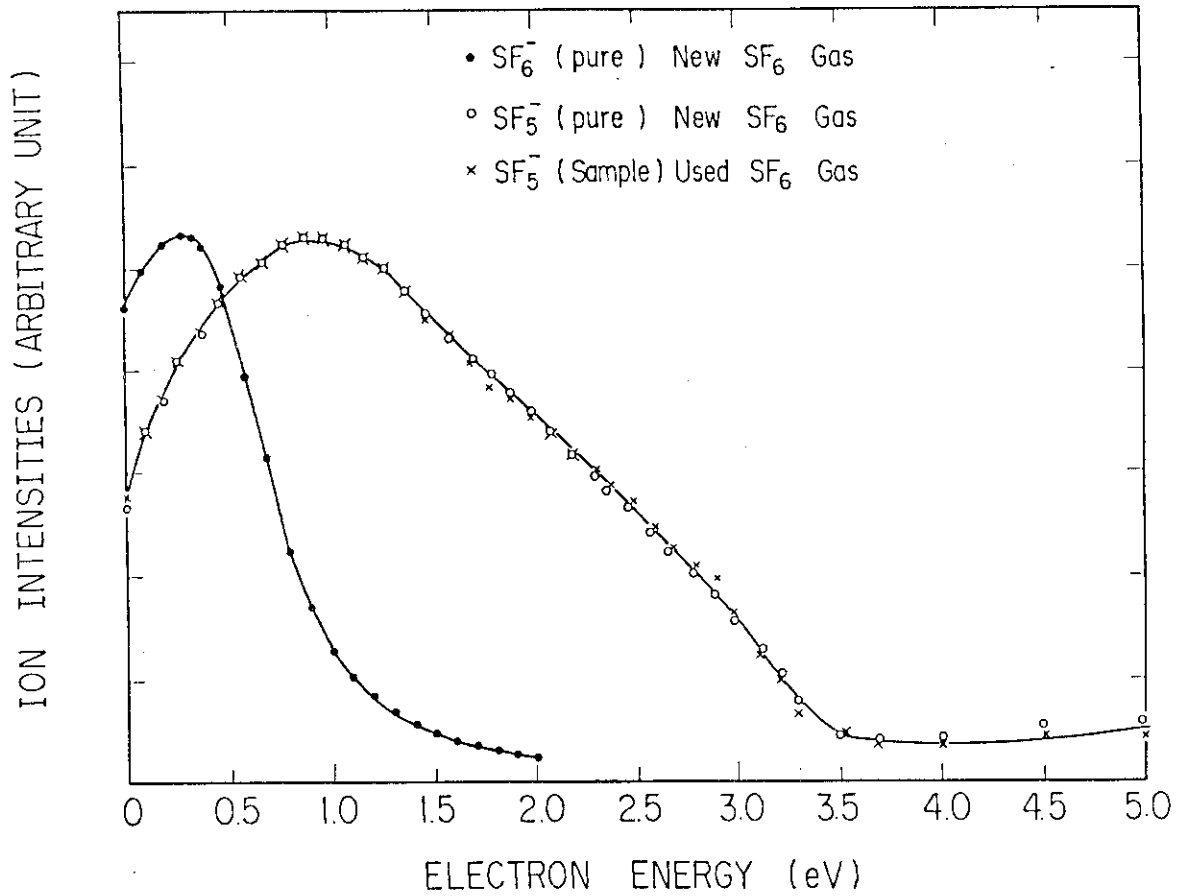


Fig. 6 Ionization efficiency curves from the used and new  $SF_6$  gases. Electron energy of the abscissa is not corrected here.

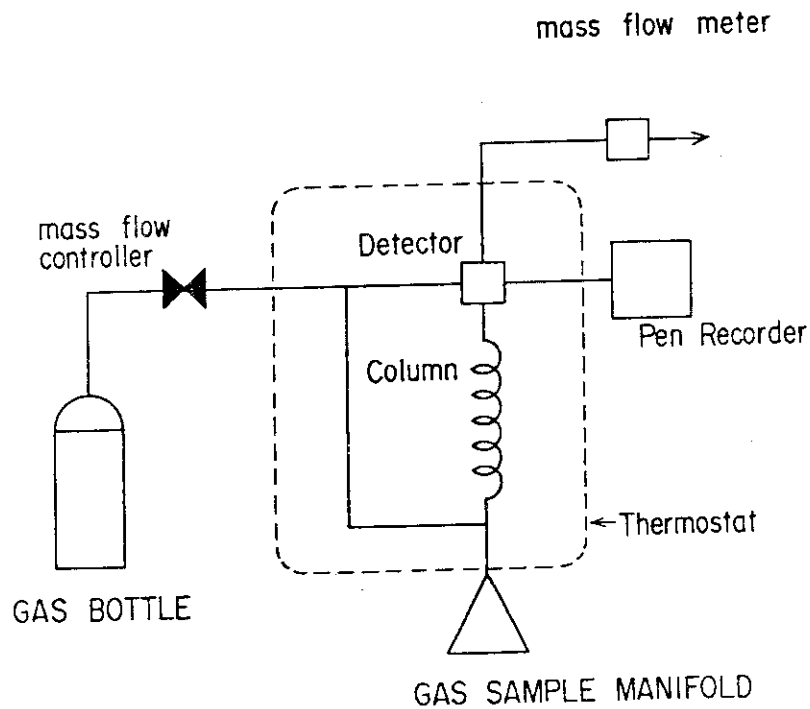


Fig. 7 Gas chromatograph.

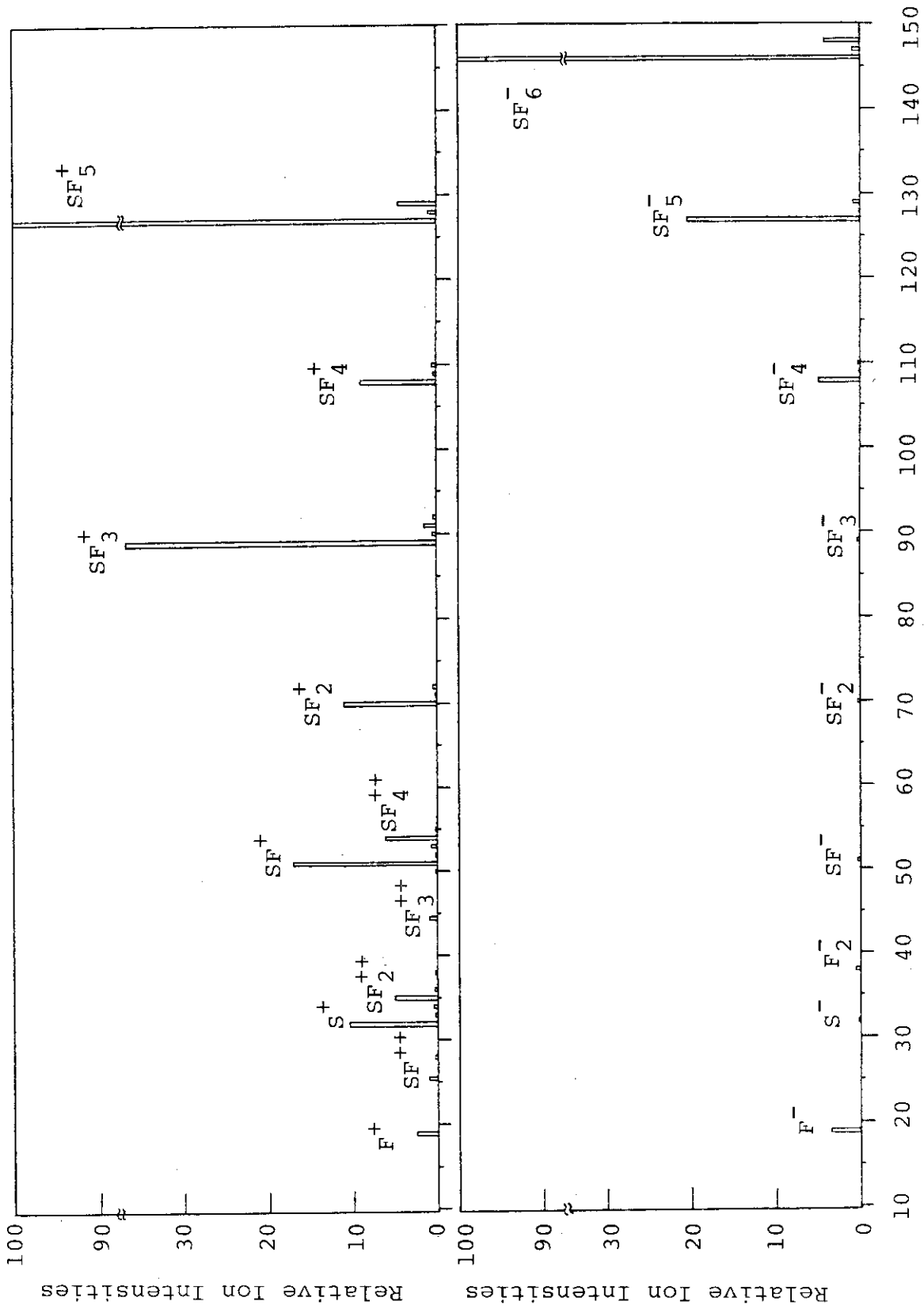


Fig. 8 Positive and negative ion mass spectra.