

TN841-74-48

<技術レポート>

本資料は 年 月 日付けで登録区分、

変更する。 2001.6.-6

[技術情報室]

ホットスチール中のヘリウムガスの質量分析

Mass Spectrometric Analysis of Helium in Hot Steel

1974年7月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



T N841-74-48

1974年7月

ホットスチール中のヘリウムガスの質量分析

実施責任者 堤 健一 (技・分析課)
報告者 和田 幸男 (")
秋山 繁夫 (")
去来川 汎 人 (Pu燃・品質管理課)
朝倉 祥郎 (再・分析課)

期間 1972年10月1日～1974年3月31日

目的 真空融解-質量分析法によりホットスチール中のヘリウムガスの定量分析を目的とする。

要旨 高速中性子による重照射下では燃料被覆材のヘリウム損傷が大きな問題となってくる。特に今日高速炉の被覆材に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼では主成分元素の (n, α), (n, p) 反応が相当おこり, 不純物のチッ素, ホウ素からもヘリウムを発生する。これらのヘリウム原子は金属原子の格子間に単原子あるいは原子群として小さな気泡の形で存在する。この気泡はある温度範囲で粒界に集まり, 延性をいちじるしく低下させる。このため照射されたステンレススチール中のヘリウムガス量を測定することは原子炉の開発研究に重要な問題となる。本法は高周波加熱炉により高温下でステンレススチール中のガス成分を抽出し, いったんガスダマに補集した後, カドラポール型質量分析計により抽出ガス中のヘリウムガスを定量分析する。定量限界はヘリウムガス量で $1 \times 10^{-5} \text{ ml (STP)}$ であり, ヘリウムガス量が約 $1 \times 10^{-4} \text{ ml (STP)}$ のとき CV (変動係数) で 3% 以下の精度で分析可能である。

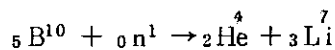
目 次

1. 緒 言	1
2. 分 析 装 置	5
2 2-1 質量分析装置	5
2 2-2 試料融解部	9
2 2-3 ガス抽出捕集部	9
2 2-4 標準ガス導入部	9
3. 分 析 操 作	14
4. 検 討 実 験	15
4-1 ROD電圧, Resolution set とスペクトル強度との関係	15
4-2 ヘリウムガス抽出温度と抽出時間	15
4-3 オリフイスバルブからのリーク速度	18
4-4 微量ヘリウムガススペクトル解析法の検討	20
4-5 カラ焼ガス成分および脱ガス	20
4-6 検 量 線	25
4-7 サイクロトロンによる 粒子照射試験とその分析値	27
5. 考 察	29
6. 謝 辞	29
7. 参 考 文 献	30
8. 標準作業手順	31

1 緒 言

高速中性子あるいは熱中性子炉で照射されたステンレススチールは格子欠陥の生成による損傷 500~700℃ の高温下において析出する炭火物、窒化物が機械的におよぼす影響、およびスチール中の不純物、主成分の核反応、核変換などによっていちぢるしく脆化することがいわれている。このうち核変換に伴う脆化現象は高速炉設計において重要な問題の一つである。核反応、核変換などに伴って生ずるヘリウム¹⁾の生成量が増大するとともに、ステンレススチールはいちぢるしく硬化する。ヘリウム原子は拡散移動し、気泡を形成する。この気泡は次第に大きくなり、また粒界に析出すると粒界破壊の原因となり、延性がいちぢるしく低下する。^{2, 3)} 650℃以上の照射温度ではその後の引張試験により粒界破壊となる。クリープ試験ではヘリウム生成量の増加に伴い、照射前後のクリープ破断寿命比が減少することが知られている。⁴⁾ 以上のようにステンレススチールの照射脆化についてのべたがまだ究明されるべき点も多く、ステンレス中のヘリウム生成量を定量することは今後高速炉材料開発のために重要である。

ステンレススチール中に含まれる微量不純物成分であるボロン(B)はその約19%が B^{10} でありこれは熱中性子によって次の (n, α) 反応をおこしヘリウム原子を生ずる。



また速中性子ではステンレススチール中に存在する不純物元素および鉄、ニッケル、クロムなどの主成分元素が (n, α) 反応をおこす会これは熱中性子炉に比べ、照射時間の増大とともに無視できなくなる。熱中性子炉のATR、高速炉のFFTFとて照射した場合のヘリウム原子生成量の例を図1、図2^{5, 6)}に示した。図2から1,000日間照射した場合生成するヘリウム量は約150 ppm(atomic)である。これはステンレススチール1g採取したときのヘリウム体積に換算すると次のようになる。

ステンレススチールの分子量：56とすると

ステンレススチール1g：0.0179モル

1g中の原子数： $0.0179 \times 6.03 \times 10^{23} = 0.108 \times 10^{23}$ 個

ステンレススチール1g中に生成したヘリウム原子数： $150 \times 10^{-6} \times 0.108 \times 10^{23}$
 $= 1.62 \times 10^{18}$

標準状態におけるステンレススチール1g中に生成したヘリウムガス体積： 1.62×10^{18}
 $\times 2.24 \times 10^4 / 6.03 \times 10^{23} = 6.03 \times 10^{-2} \text{ ml}$

すなわち高速炉(FFTF)で1,000日間照射した場合、ステンレススチール1g中に生成するヘリウムガス体積は標準状態で $6.03 \times 10^{-2} \text{ ml}$ (STP)であることを示す。

ヘリウム生成量について以下に示すような計算式⁷⁾の提案例がある。

$$A = N \left[1 - \exp \left(- \sum_n \phi_n \sigma_n t \right) \right]$$

A : 生成したヘリウム原子数

N : 構成元素原子数

ϕ_n : エネルギーグループ n の中性子束

σ_n : エネルギーグループ n の核分裂スペクトル平均断面積

t : 照射時間

この式を適用するに当り、 B^{10} 、 N^{14} 、 Fe^{54} 以外の元素については核分裂スペクトル断面積をすることはむずかしく、近似と仮定を必要とするが、この計算式により主要元素について (n, α) 反応によるヘリウム原子の生成量を計算した例がある。⁸⁾ 以上のことから熱中性子炉ではボロン高速炉では窒素がヘリウム生成に大きな影響を与えることがわかる。

金属中のヘリウム分析の例としては、Farrarら⁹⁾ が真空融解-質量分析法により 1~10 μg の金属中に含まれる 0.01 atm. ppm のヘリウム分析を 3% 以下の精度で行っている。

J. WEITMANら¹⁰⁾ は新しいボロンの分析方法として、照射したサンプル中の ^{10}B (n, α) 反応によるヘリウムを分析することによりボロンを定量する真空融解-質量分析法を用いている。

DUDEY, A. A. BAUERら¹¹⁾ は 3He を用いた同位体希釈法により真空融解-質量分析法でヘリウムを分析し、特に DUDEYらは 10 μg 程度の金属中に含まれる 0.0001 atm. ppm のヘリウム分析ができると報告している。

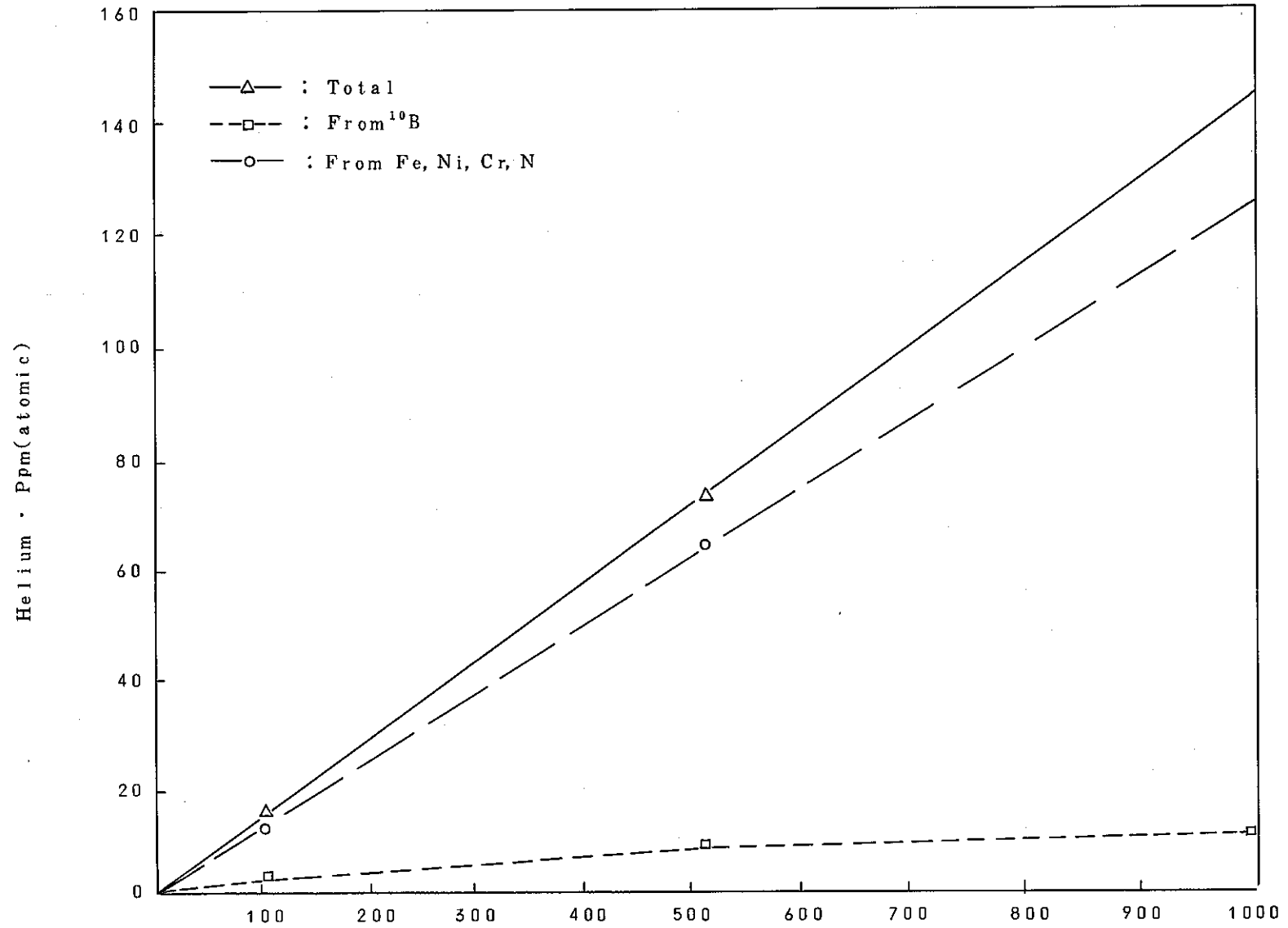


図 1. 高速炉 (F F T F) で照射した場合のヘリウム原子生成量

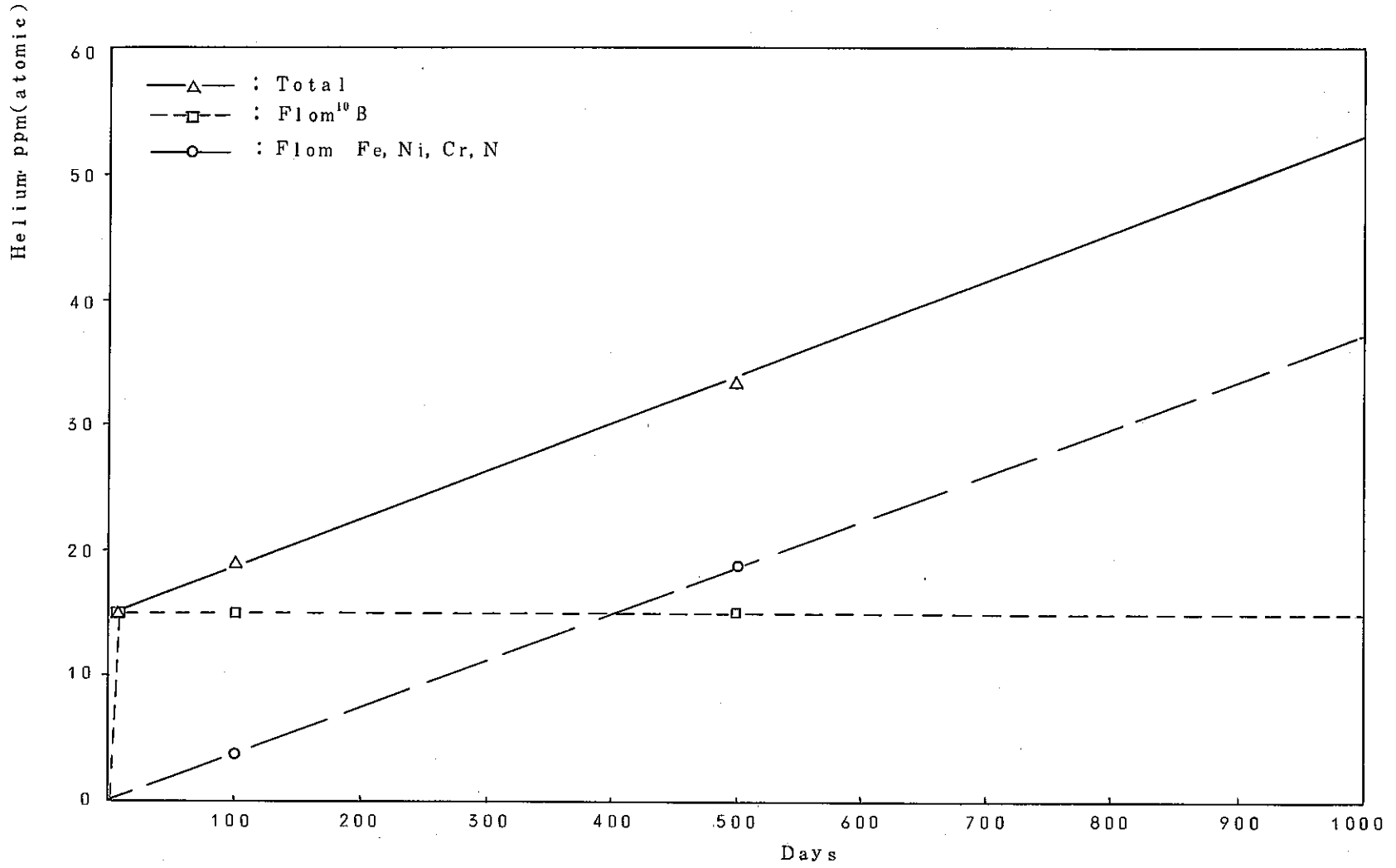


図2. 熱中性子炉 (ATR) で照射した場合のヘリウム原子生成量

2 分析装置

2-1 質量分析計

本装置は四重極型質量分析計（マスフィルタ）で、島津製作所MASPEQ-070型である。分析管、EMSSION SOURCE, OSC RF UNIT, OSC SCAN UNIT, OSC POWER UNIT から構成されている。

四重極ロッド：直径7mm, 長さ10cmの円柱

ロッド間隔：分析管のロッドで構成する空間の半径が3.45mm

高周波周波数：2.5MHz

測定可能質量数：1~150

分解能：150

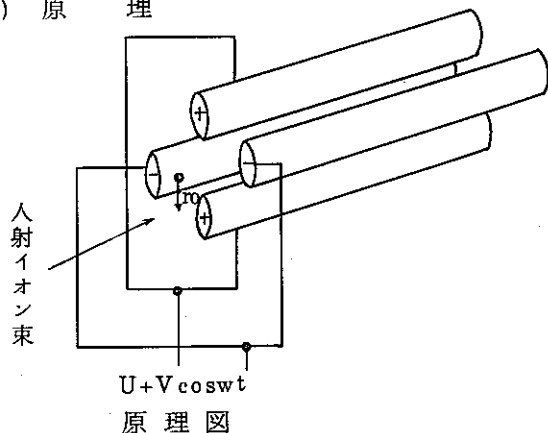
走査速度： $1.5 \times 10^{-3} \sim 20$ (sec/AMU)

二次電子増倍管：Cu-Be製16段のもので印加電圧1.5KV, 2KVでの利得はそれぞれ 1.3×10^3 , 2×10^3 である。

(1) 概要

分析管中に導入されたガス試料はイオン源の中に入り込み、フィラメントから放射された熱電子によって衝撃され、イオン化される。このようにしてできたイオンは3枚の電極スリットによって加速され、収束されたイオンビームとなって、カドラポール分析ロッドの空間に飛び込み、ここで質量に関するフィルタ作用を受ける。即ちある特定の高周波電圧を四重極分析ロッドに加えた場合に、特定の質量-電荷比(m/e)のイオンのみがこの分析管空間を安定に通過し、イオンコレクタに到達する。他のイオンは発散してしまう。四重極分析ロッドに加える高周波電圧を変えることにより、この空間を安定に通過するイオンの種類が変わり、ロッドの高周波電圧と通過イオンのm/eとは比例関係にあるから、連続的に高周波電圧を上げるにつれて、次々に大きなm/eのイオンが検出されることになり、いわゆる質量スペクトルが得られる。質量スペクトルはX-Yレコーダに表示される。

(2) 原理



左図のような4本の電極を中心から r_0 の距離に置いてX軸上の2本の電極には $-(U + V \cos \omega t)$, $U + V \cos \omega t$ なる電位を与えるとこの4本の電極に囲まれた空間での電位Fは

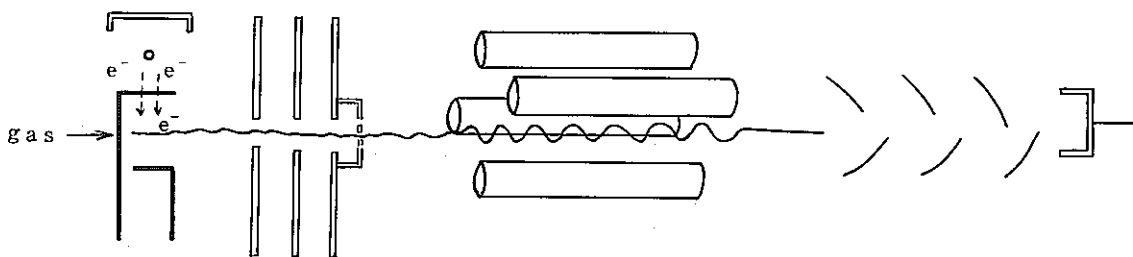
$$F = (U + V \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \dots \dots \dots (1)$$

であり，ロッド空間に入射したイオンは(2)，(3)式にしたがって運動する。

$$\ddot{x} = \frac{2q}{m r_0^2} (U + V \cos \omega t) x \dots\dots\dots(2)$$

$$\ddot{y} = -\frac{2q}{m r_0^2} (U + V \cos \omega t) y \dots\dots\dots(3)$$

これらの微分方程式をもとにして得られる解は安定解と不安定解が得られる。不安定解とは時間と共に無限大に発散するもの，安定解とはその他の周期運動しつつ，しかも無限大に発散しないものをいう。この領域を現わすと図3のようになる。図3から横軸，縦軸の単位に m/e が入っていることから異った m/e に対して図3のような安定領域が対応することがわかる。図4から直線の傾き U を大きくするにつれ（直流電圧と高周波電圧の比を大きくすること）安定軌道を描くイオンの質量範囲はだんだん小さくなり，ついに安定領域の頂点部に対応する質量のイオンのみが安定となる。これ以上傾きを大きくすると全ての質量のイオンは発散してしまふ。このように図4から $U = 0.1678$ の直線にそって，このロッドにかかっている電圧に対応した質量イオンのみが，安定軌道を描いてイオンコレクタに到達し，検出され，他のイオンは発散してしまふ。すなわちロッドにかける電圧を大きくしていくにつれて，それに対応した大きさの質量のイオンのみが順次検出されることになる。下に分析管全体の概略図を示した。



電子 加速 スリ ット (A1) 150V	電子 ター ゲッ ト (A2) 135 ~150V	第 一 フ ォ カ ス リ ット (Ex)(L1) 110 ~130V	第 二 フ ォ カ ス リ ット (L2) 100 ~130V	加 速 ス リ ット 100 ~130V	ロ ッド	二 次 電 子 増 倍 管	イ オン コ レ ク タ
--------------------------------------	---	---	---	--	---------	---------------------------------	-----------------------------

分析管概略図

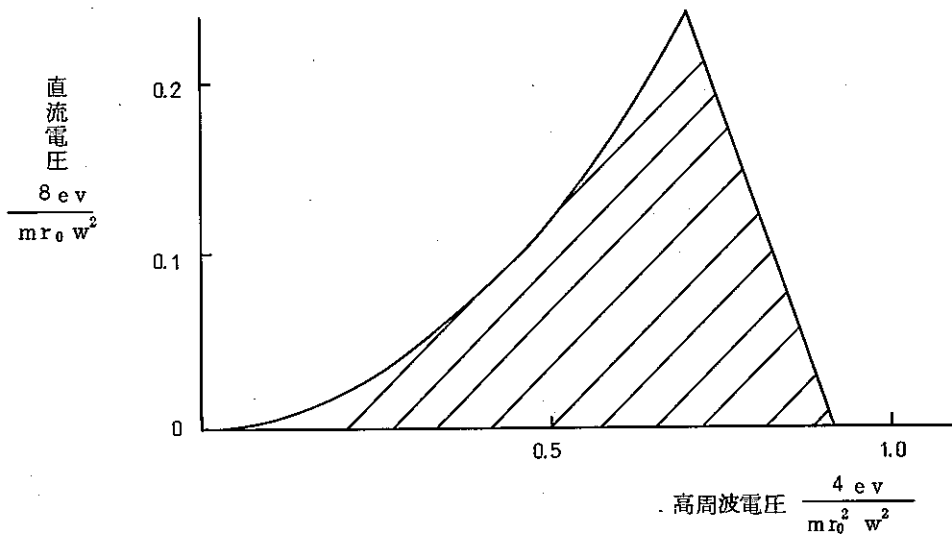


図 3. 安定ダイヤグラム

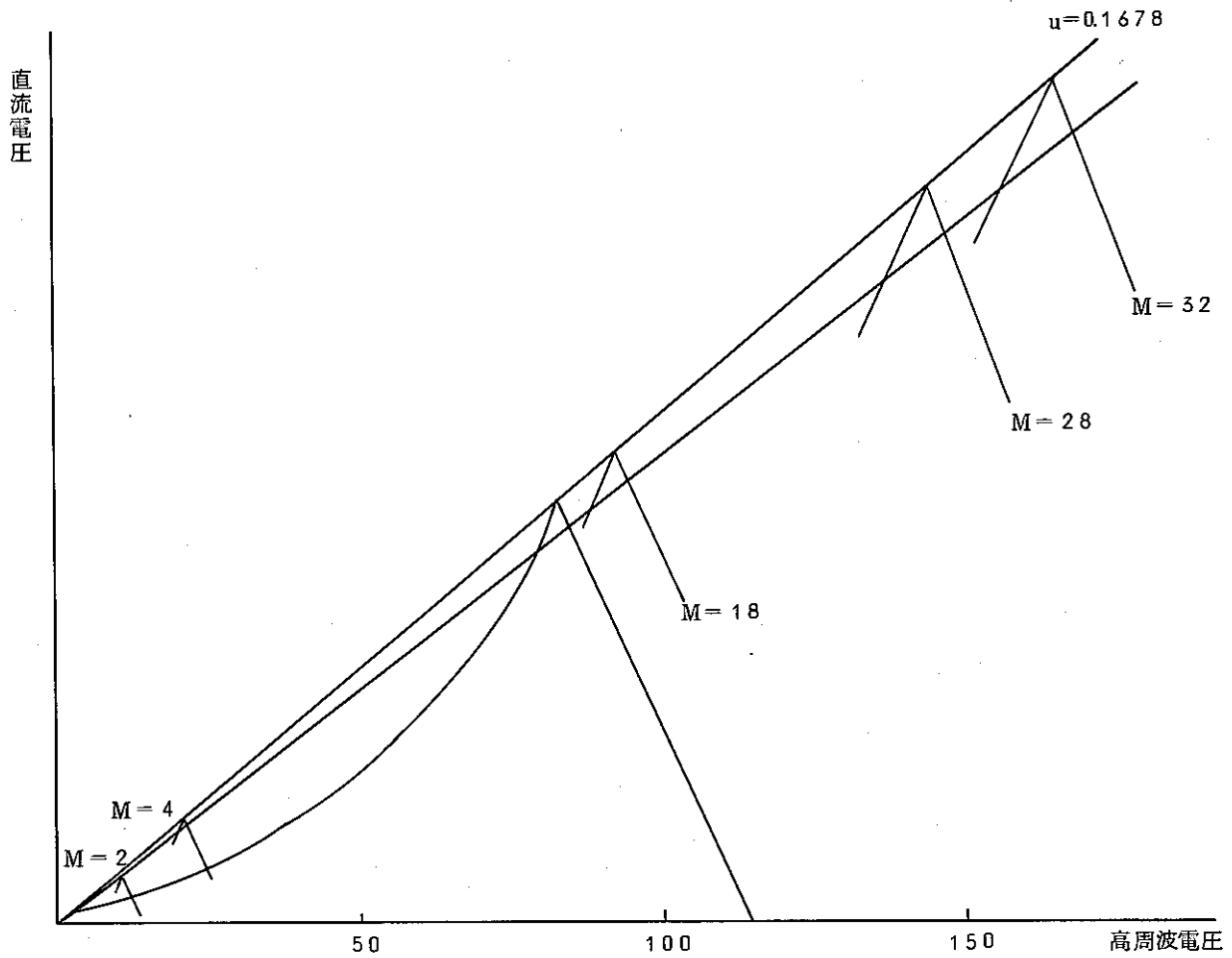


図 4. 各質量のイオンの安定領域

2-2 試料融解部

真空融解装置，グラファイトルツボ，高周波加熱炉，高周波発生装置，温度測定用パイロメータからなっている。

真空融解装置…… 離合社製，パイレックス製

高周波発生装置…… 富士電波工業 KK 製 FR-5 H で発振周波数 380 KC，定格陽極出力 5 kW

パイロメータ…… 北振電機製作所製

試料融解部，ガス抽出捕集部の概略を図 5 示した。グラファイトルツボ組立図を図 6，真空融解炉を図 7 に示した。高周波加熱炉で約 1,600~2,000℃ に加熱されたグラファイトルツボに金属試料が投入され，約 5 分間抽出拡散ポンプによりガスが抽出される。

2-3 ガス抽出捕集部

ガス抽出捕集部はガス抽出用水銀拡散ポンプ，ガスダメ，排気用水銀拡散ポンプ，油回転ポンプ，試料ガス希釈配管，電離真空計，回転式マクラウド真空計，オリフィスバルブから構成され，配管はすべて硬質ガラスで作製した。C₂ コックを閉じ，5 分間ガスを抽出した後 C₁ コックを閉じ，⑩の回転式マクラウド真空でガス圧を測定する。ガス圧が 1 Torr 以上のときは C₃ C₈，C₉ コックを開き，試料ガスを希釈（ガス圧を下げる）した後，⑪のオリフィスバルブを開き，質量分析計でガス中のヘリウムを測定する。ガスが捕集される全体の体積は約 3 ℓ である。

ガス抽出用水銀拡散ポンプ：離合社製

排気用水銀エゼクターポンプ：離合社製

油回転ポンプ：日立製作所製，4 VP-C 5 型，排気速度 100 ml/min，到達真空度 /
0⁻⁴ Torr

電離真空計：島津製作所製 C-60

回転マクラウド真空計：岡野製作所製，新 S 型

2-4 標準ガス導入部

定量する目的の標準ガスの一定量を正確に導入する系であり，排気用油回転ポンプ，油拡散ポンプを用い，ガス圧測定に水銀マンオメータを用いた。希釈用として希釈配管を設けた。全体の概略図を図 8 に示した。図 8 から点線で囲まれた①は希釈用配管であり，②は水銀マンオメータ，③~⑥は標準ガスアンプル，⑦はガス状試料導入口である。希釈配管の C₁~C₂ 間は 3.35 ml，C₁，C₃，C₄ 間は 24.6 ml，C₄ を閉じ C₅ を開いた系は 1,116 ml である。そこで次の様にして各々目的の希釈率で一定量導入することができる。

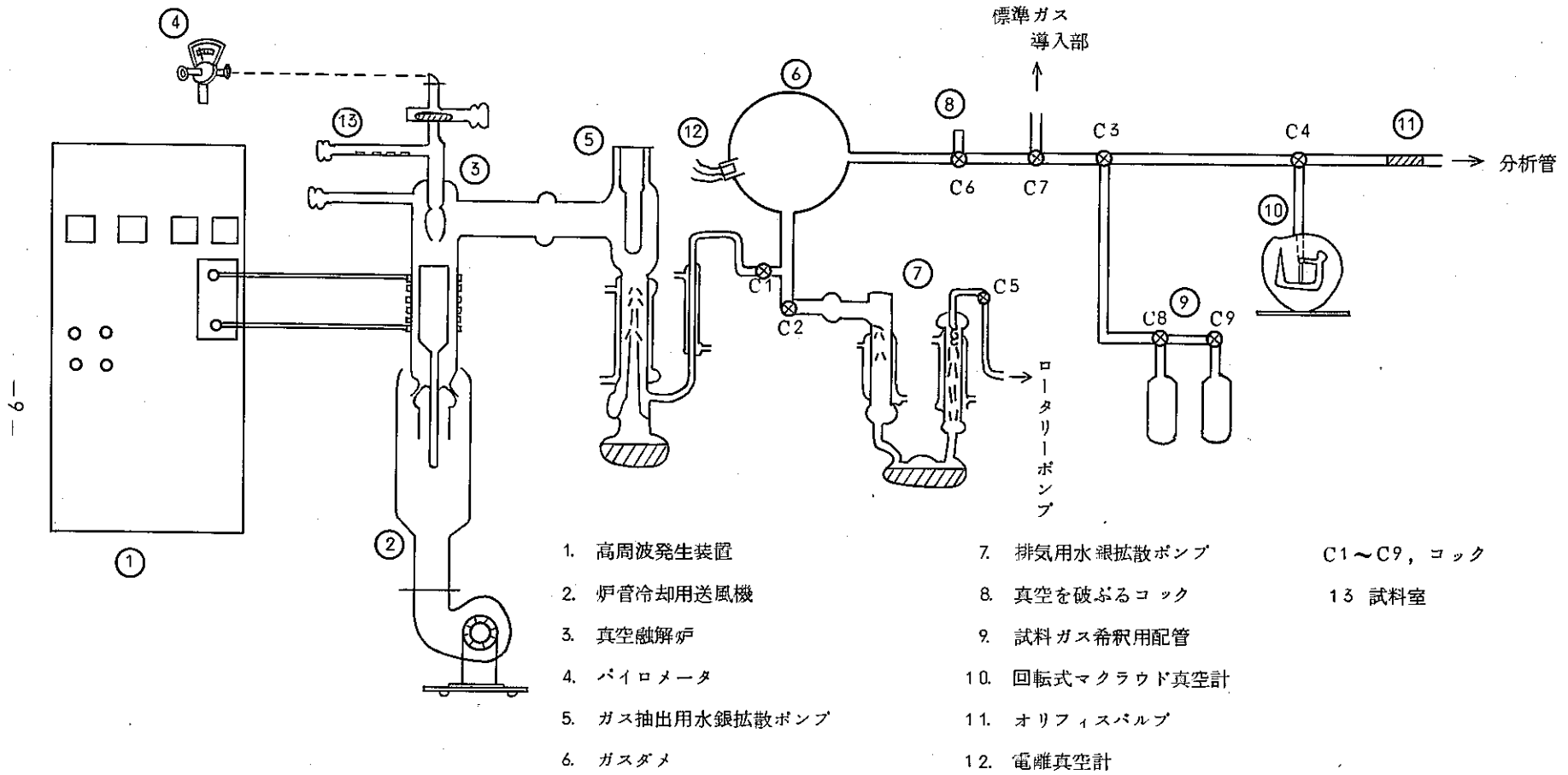
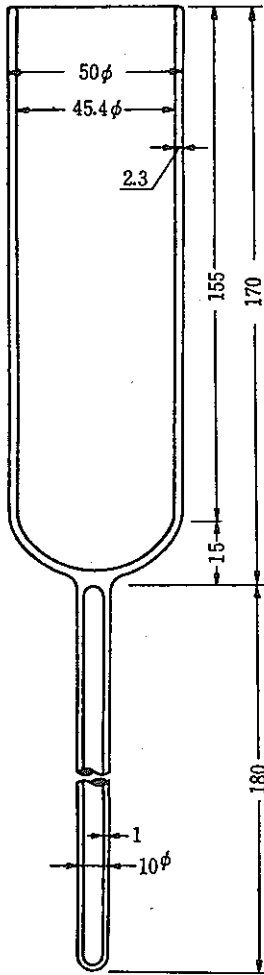


図 5. 試料融解・ガス抽出捕集部概略図

石英管

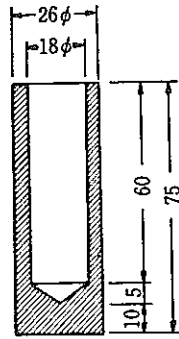
単位 mm



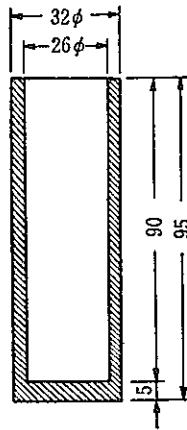
黒鉛ルツボ

単位 mm

(A) 内側ルツボ

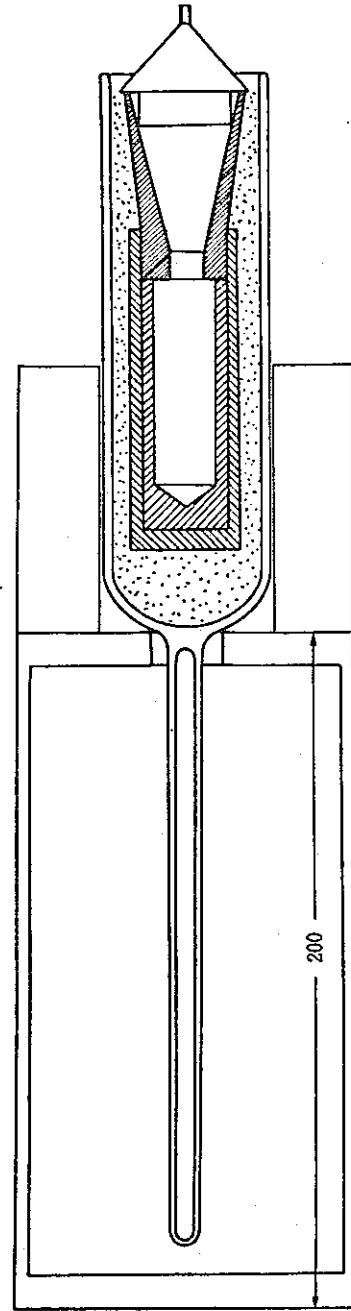


(B) 外側ルツボ



ルツボ類組立方法説明図

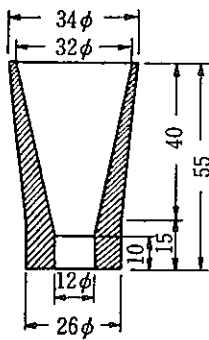
単位 mm



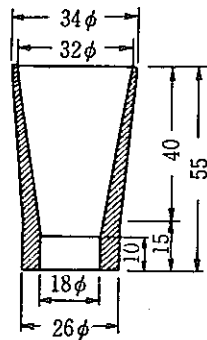
黒鉛漏斗

単位 mm

(A)

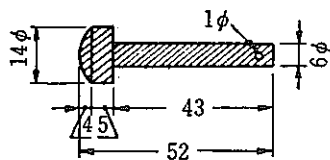


(B)



黒鉛セン

単位 mm



円錐形のフタ

単位 mm

(A) 漏斗用 (B) 外側ルツボ用

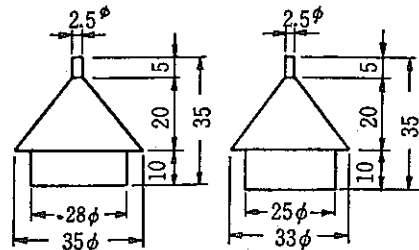
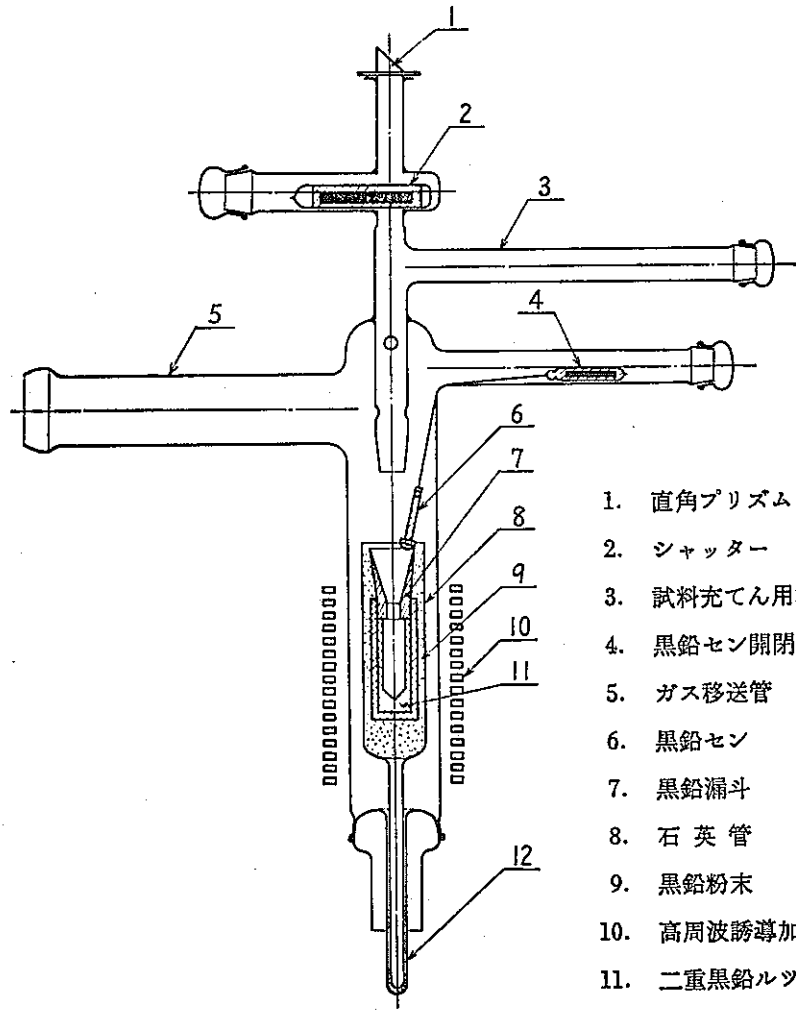
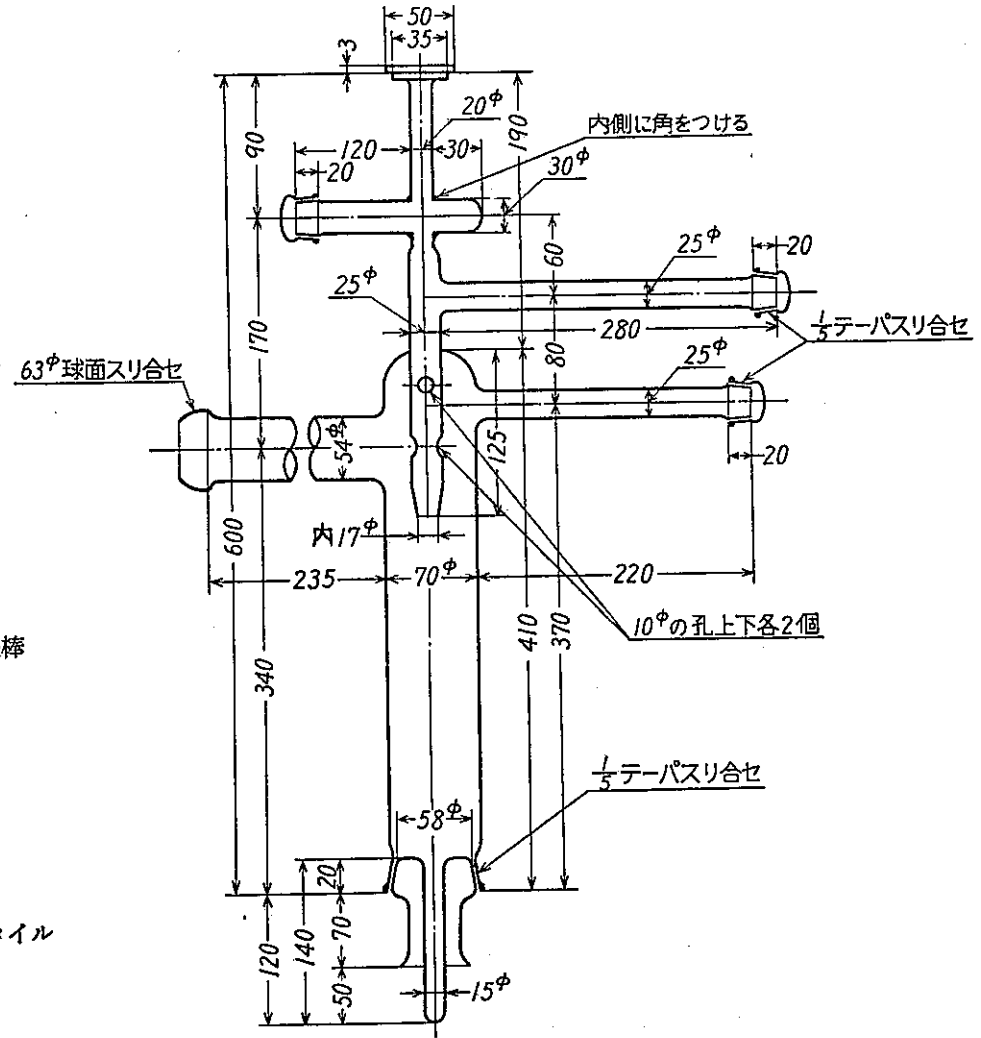


図6 黒鉛ルツボの概略図



1. 直角プリズム
2. シャッター
3. 試料充てん用枝管
4. 黒鉛セン開閉用鉄棒
5. ガス移送管
6. 黒鉛セン
7. 黒鉛漏斗
8. 石英管
9. 黒鉛粉末
10. 高周波誘導加熱コイル
11. 二重黒鉛ルツボ
12. 炉管底部炉セン



備考 1. ガラス管の直径は、特に“内”と記入したもの以外はすべて外径を示す。
 2. 枝管先端開口部の内径は、枝管の内径と等しくする。

図7 真空融解炉の概略図

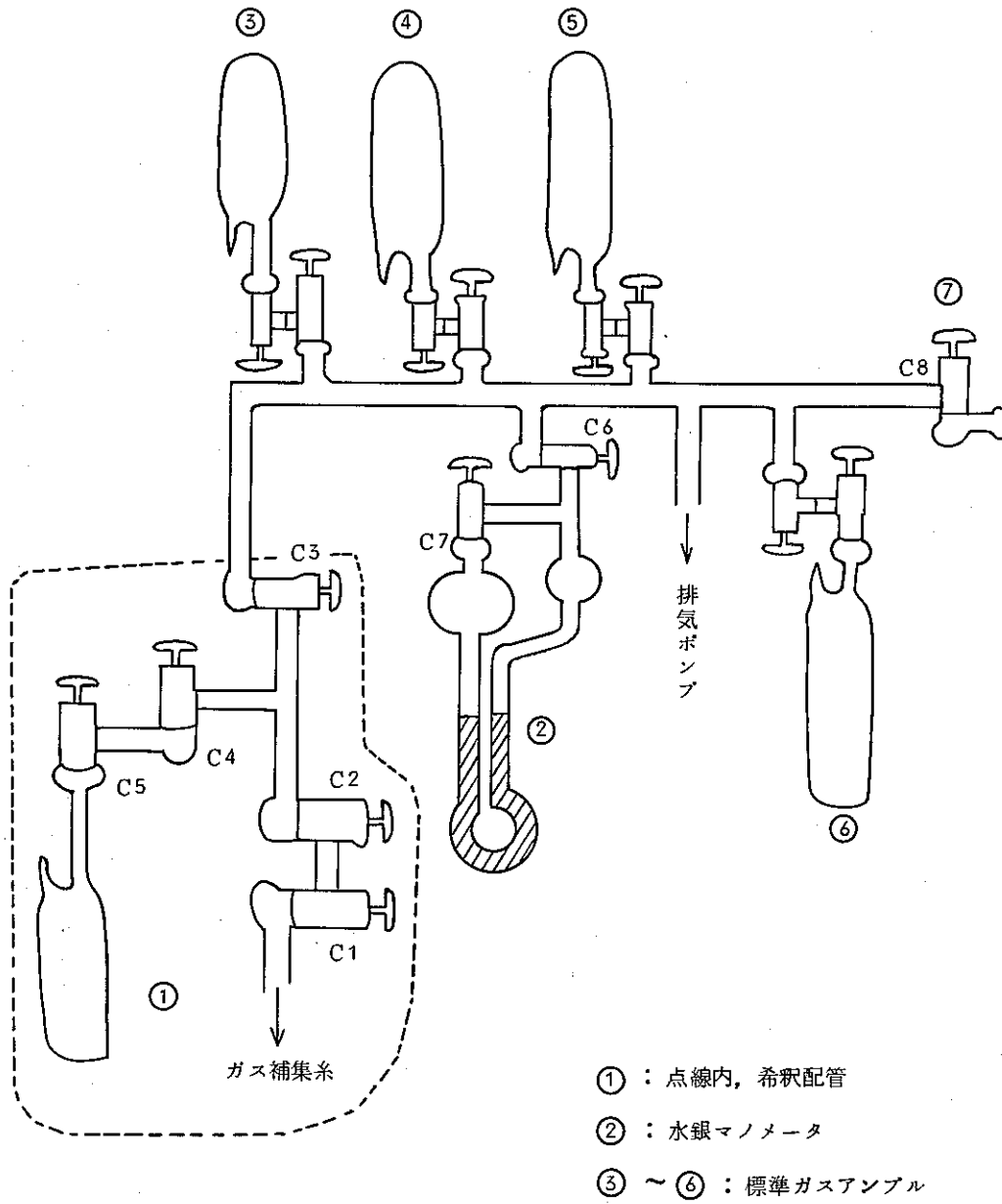


図 8. 標準ガス導入系

- ① C_1, C_4, C_3 間に入ったガスは C_4, C_5 を開くことによって $24.6/24.6+1.116=0.0216$ 倍に希釈される。
- ② C_1, C_2 間に入ったガスは C_3 を閉じ C_2, C_4, C_5 を開くことによって $3.35/24.6+1.116=0.00294$ 倍に希釈される。
- ③ C_1, C_2 間に入ったガスは C_4, C_3 を閉じ C_2 を開くことによって $3.35/24.6=0.1362$ 倍に希釈される。

次に希釈操作方法の例を示す。

(例)

- ① 希釈管全体を真空にする (約 10^{-5} Torr)
- ② C_1, C_4 を閉じ標準ガスを導入し、そのときの水銀マノメータの目盛を読む (この場合 3 mm Hg, Room Temp, 25°C とする。)
- ③ C_2 を閉じた後 C_3 を閉じ、 C_2, C_4 を開けば C_1, C_2 間に入ったガスは 0.00294 倍に希釈される。
- ⑤ C_2 を閉じ C_1 を開けば C_1, C_2 間の希釈されたガスが導入され、このときの標準ガス導入量は次のようになる。

$$\frac{3 \times 0.00294}{760} \cdot 3.35 \cdot \frac{273}{273+25} = 3.56 \times 10^{-5} \text{ ml (STP)}$$

すなわち標準状態で $3.56 \times 10^{-5} \text{ ml (STP)}$ の標準ガスを導入したことになる。

3 分 析 操 作

- ① グラファイトルツボを融解炉管に取り付ける。
- ② 炉管冷却用送風を取り付ける。
- ③ 図5の⑬の試料室に測定試料を入れ、全体の系を密閉する。
- ④ 油回転ポンプを回し、系内を徐々に排気した後、水銀拡散ポンプを作動させる。
- ⑤ ガス捕集系内の真空度が約 10^{-4} Torr 以下に下がった後高周波加熱炉の温度を徐々に上げグラファイトルツボからの脱離ガスを排気する。
- ⑥ 炉温度が約 $2100 \sim 2300$ ℃の状態では約3～4時間脱ガスをを行い、脱離ガスが 10^{-4} Torr/5 min 以下になったら炉温度を $1600 \sim 1700$ ℃にする。
- ⑦ 炉温度が $1600 \sim 1700$ ℃になったら C_2 コックを閉じて、試料を炉内に落とす。
- ⑧ 5分間ガスを抽出した後 C_1 を閉じる。
- ⑨ ⑪のオリフイルバルブを開き、直ちにあらかじめ最適な条件に設定された質量分析計でヘリウムガスを測定する。
- ⑩ 5回繰返し測定が終わった後、 C_1 、 C_2 コックを開き、捕集したガスを排気する。
- ⑪ 炉温を下げた後、 C_7 コックを開いてあらかじめ一定量取った標準ガスをガス捕集計に導入する。
- ⑫ オリフイルバルブを開き同じ条件にセットされた質量分析計で標準ガスを測定する。
- ⑬ 以下同様に異なった量の標準ガスの測定を3～4回行ない、縦軸に測定したヘリウムのスペクトル強度、横軸に標準ガス導入量 [ml (STP)] をとり、検量線を描く。
- ⑭ 未知試料について得られたヘリウムスペクトル強度と検量線から未知試料のガス量 [ml (STP)] が求められる。

以上の操作で求められたヘリウムガス量が、採取した試料中に含まれていた標準状態におけるヘリウムガス量である。

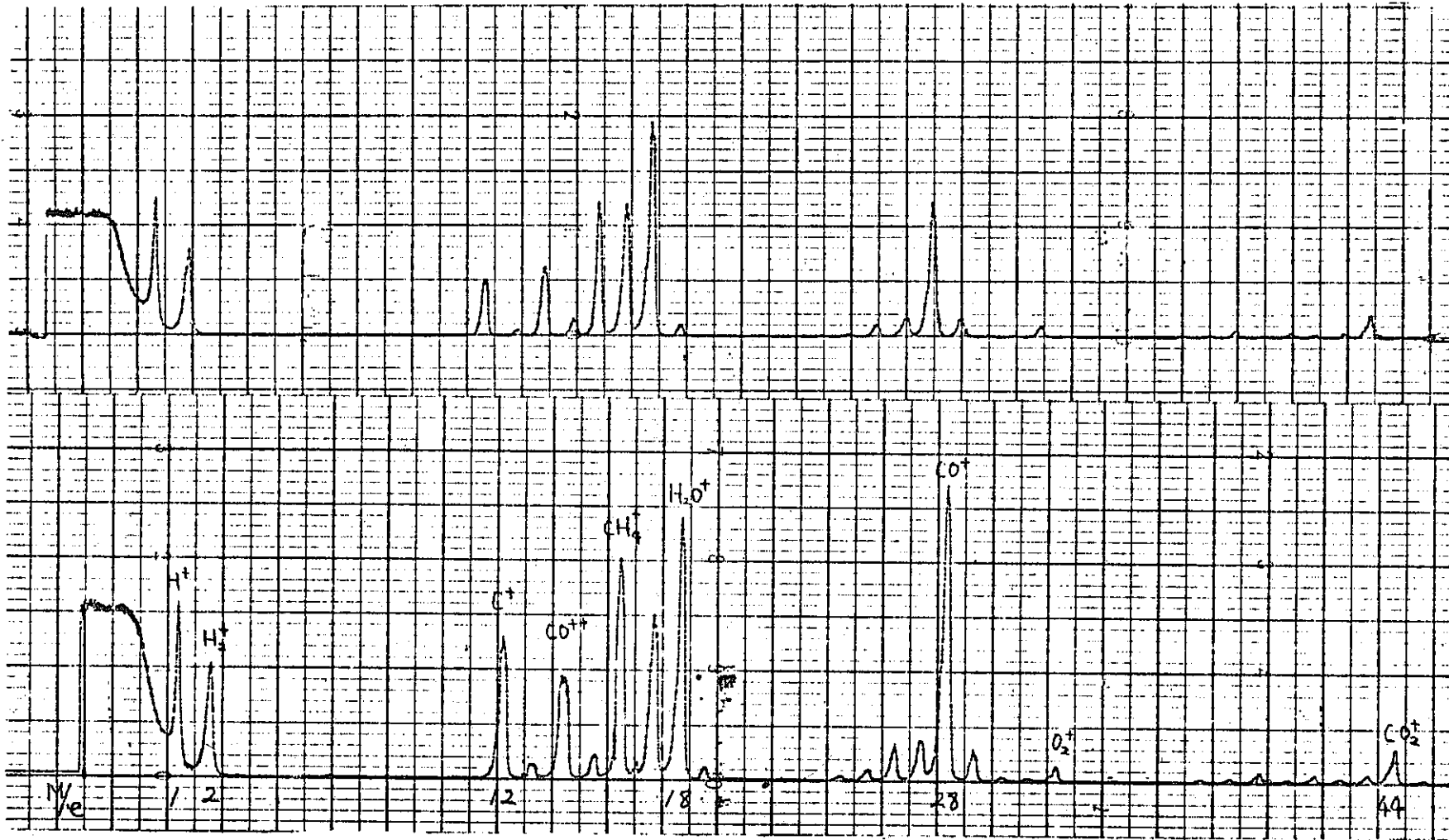
4 検 討 実 験

4-1 カラ焼ガス成分および脱ガス

真空融解炉中のグラファイトルツボから発生するガス成分は主に水素、水蒸気、一酸化炭素である。そのスペクトルを図9に示した。これらのスペクトルからヘリウムガスはカラ焼ガス中には含まれていないことがわかった。しかしこれらのカラ焼ガス成分は試料測定の際はバックグラウンドガス成分となるので十分脱ガスを行なっておかなければならない。通常試料を融解炉中に入れ発生するガス圧は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Torr オーダであるので、許容カラ焼ガス量としては 10^{-4} Torr以下/5min であることが望ましい。このためにはカラ焼温度 2,100~2,300℃において通常3~4時間必要であった。

4-2 オリフィスバルブからのリーク速度

動測定においてオリフィスバルブからガス捕集部内に抽出されたガスは一定量づつ分析管へリークしてゆく。リーク速度が大きすぎると分析時間に十分な時間がとれず、また時間的変動が大きく、測定誤差の原因ともなる。リーク速度はガス捕集部の容積にも関係しているため、これらが適当であるかどうかを確かめるために、一定量水素ガスをガス捕集部に導入し、水素スペクトル強度の時間変化量を調べた。その結果を図10に示した。この結果2~3分間で約1%の強度が減少した。これは繰返し測定時間には充分であり、ガス捕集容積(約3ℓ)およびオリフィスバルブからのリーク速度が適当であることがわかった。



Coarse gain : 4
 Fine gain : 7
 Full Scale : $1 \times 10^{-9} A$

図9 上が分析管中のバックグラウンド，下が3時間カラ焼後
 5分間捕集したカラ焼ガスマススペクトル

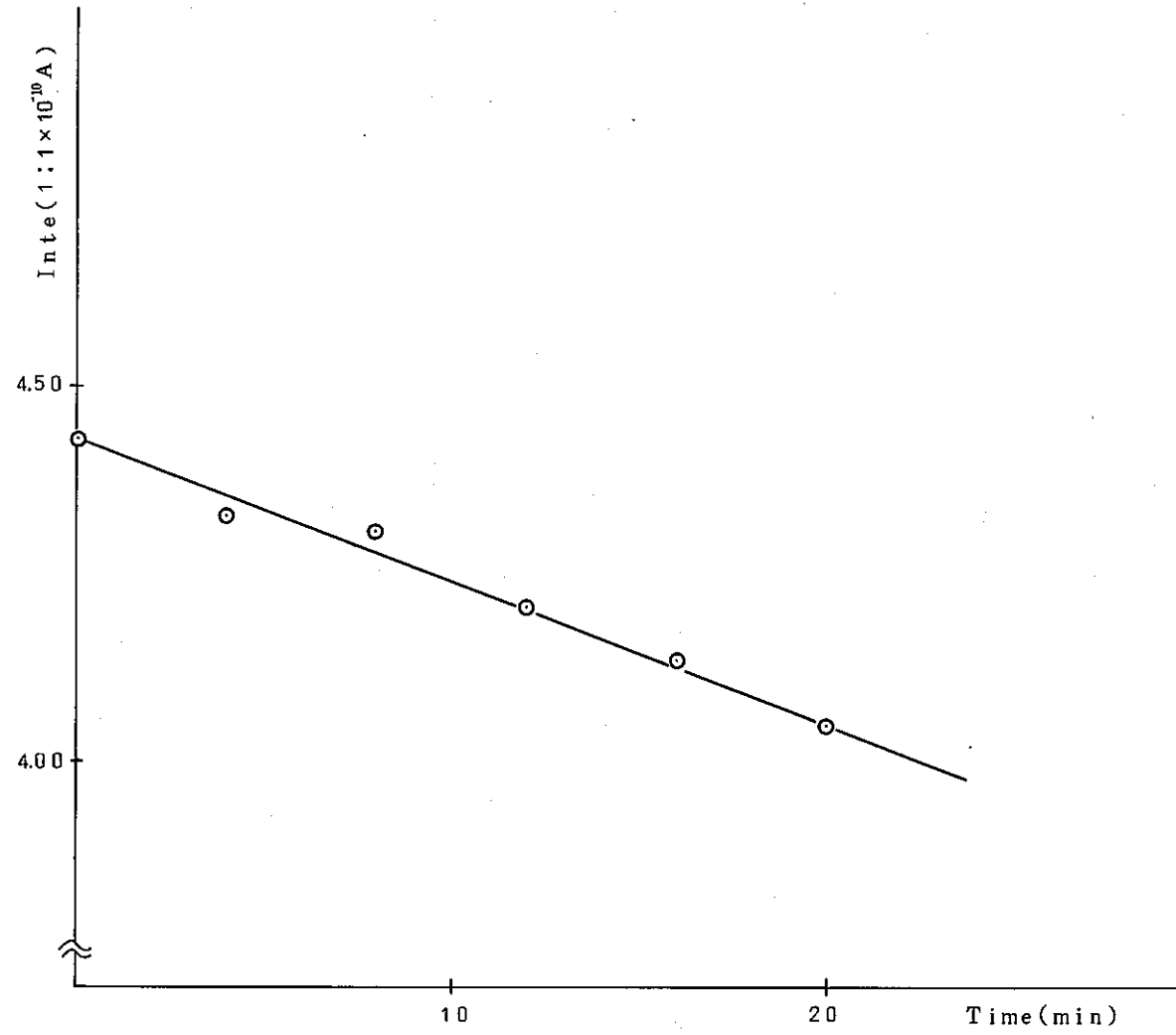


図 10. 動測定におけるヘリウムスペクトル強度変化と経過時間との関係

4-3 ROD電圧, Resolution set とスペクトル強度との関係

Maspeq-070型, 四極質量分析計はROD電圧, Resolution set により, 分解能を変えたり感度を調節したりする。ROD電圧を変化させることにより, イオン化室よりイオン化されたイオンをイオンコレクタに到達する速度を変化させる。Resolution set の調整により直流電圧Uと高周波電圧Vとの比を変化させ, 分解能又は感度を調節する。分解能M/4MはU/Vの関係であり, 質量数によらないため, どの質量数においてもU/Vが一定ならば分解能は一定である。そこで直流電圧Vを時間に対し直

$$M/e = \frac{1}{7.219} \cdot \frac{V (V_0 \text{ l t})}{f^2 (\text{MHz}) r_0 (\text{cm})}$$

$$M/4M \div \frac{0.126}{0.16784 - U/V}$$

線的に変化させれば質量ピークはレコーダ上に等間隔に記録される。そこでROD電圧, Resolution set および分解能(この場合m/e=1と2のピーク間距離対m/e=2のスペクトルベース幅の比をいう)の関係を調べた。まず表1はResolution set は一定にし, ROD電圧を120から130Vまで変化させたときの値を示した。表2および表3はROD電圧を一定にしCoarse gainあるいはFine gain

表1 ROD電圧の変化に対するスペクトル強度(m/e=2)と分解能との関係

ROD電圧	1	2	3	\bar{X}	分解能
120	4.39	4.43	4.35	4.39	0.75
123	3.95	3.81	3.81	3.86	1
126	3.28	3.29	3.15	3.24	1.2
129	2.32	2.23	2.40	2.32	1.5

Coarse gain x Fine gain : 3 x 5

表2 Coarse gainの変化に対スペクトル強度(m/e=2)と分解能との関係

Resolution set	1	2	3	\bar{X}	分解能
2 x 5	4.55	4.55	4.53	4.54	1
3 x 5	2.20	2.25	2.22	2.23	1.2
4 x 5	1.19	1.21	1.21	1.20	1.5
5 x 5	0.64	0.61	0.64	0.63	2.0

ROD電圧 : 127

表3 Fine gain の変化に対するスペクトル強度 ($m/e=2$) と分解能との関係

Resolution set	1	2	3	av	分解能
3×0	3.10	3.00	2.99	3.03	1.2
3×2	2.77	2.74	2.73	2.75	1.3
3×4	2.40	2.35	2.40	2.38	1.5
3×6	2.06	2.04	2.04	2.05	1.7
3×8	1.77	1.82	1.84	1.81	1.8
3×10	1.60	1.51	1.65	1.59	2.0

ROD電圧 : 127V

を変化させたときの値を示した。表4はROD電圧を127Vに一定に保ち、Resolution set 2×5 (Coarse gain×Fine gain), 3×5, 4×5にしたときの $m/e=2$ のスペクトル強度と10回繰返し測定したときの精度を表わした。これらの結果、ピーク間距離/スペクトルベース幅の比が1以上でスペクトル強度が大きいところはROD電圧125V~130V, Resolution set 3×0~3×5が最適であった。これらの値はイオンソースの状態の変化により多少変化するので、時々試料を測定する前に最適条件をチェックする必要がある。

表4 Resolution set の変化によるスペクトル強度 ($m/e=2$) とそのバラツキ

	Resolution set 2×5	Resolution set 3×5	Resolution set 4×5
1	4.90	2.44	1.23
2	4.90	2.46	1.18
3	4.88	2.44	1.19
4	4.77	2.45	1.19
5	4.96	2.45	1.13
6	4.95	2.44	1.20
7	4.93	2.39	1.16
8	4.91	2.39	1.16
9	4.93	2.40	1.20
10	5.07	2.51	1.13
\bar{x}	4.92	2.44	1.18
	$\sigma : 0.075$	$\sigma : 0.036$	$\sigma : 0.032$
	cv : 1.52%	cv : 1.48%	cv : 2.71%

表4からResolution set 2×5および3×5における繰返し測定精度は4×5のときより良く、変動係数は各々約1.5%であった。これらの結果、分解能が1以上でスペクトル強度が大きい範囲は、ROD電圧が125V~130V、Resolution setが3×0~3×5が最適であった。しかしこれらはイオンソースの状態により多少変化する。表4からResolution setが2×5または3×5の方が4×5のときより強度が大きくバックが少ないことがわかり、繰返し精度1.5%(cv)で測定できた。

4-4 ヘリウムガス抽出温度と抽出時間との関係

真空融解して抽出したヘリウムガスが完全に抽出され時間と、加熱温度を測定することは定量分析を行う上で重要である。そこでサイクロトロンによって α 粒子を照射した試料片を各々の温度で真空加熱し、一定時間後のヘリウムスペクトル強度を測定した。その結果を図11に示した。この結果1500°C以上で3分間以上加熱すれば完全にヘリウムガスが抽出されることがわかった。

4-5 微量ヘリウムガススペクトル解析法の検討

約 10^{-5} ml(STP)オーダのヘリウムガススペクトルを図12, 13に示した。図12はヘリウム標準ガスのみを導入したときのスペクトルであり、分析管内に存在するバックグラウンド水素スペクトルによる $m/e=4$ の位置への影響はほとんどなかった。図13はサイクロトロンにより α 粒子が照射された試料の分析スペクトルである。ステンレス中の水素およびグラファイトルツボから発生した水素ガススペクトルのテイリングで $m/e=4$ の位置に影響を与えている。そこでまず水素スペクトルのテイリングの影響を定量的に測定した。その解析方法を以下に示す。

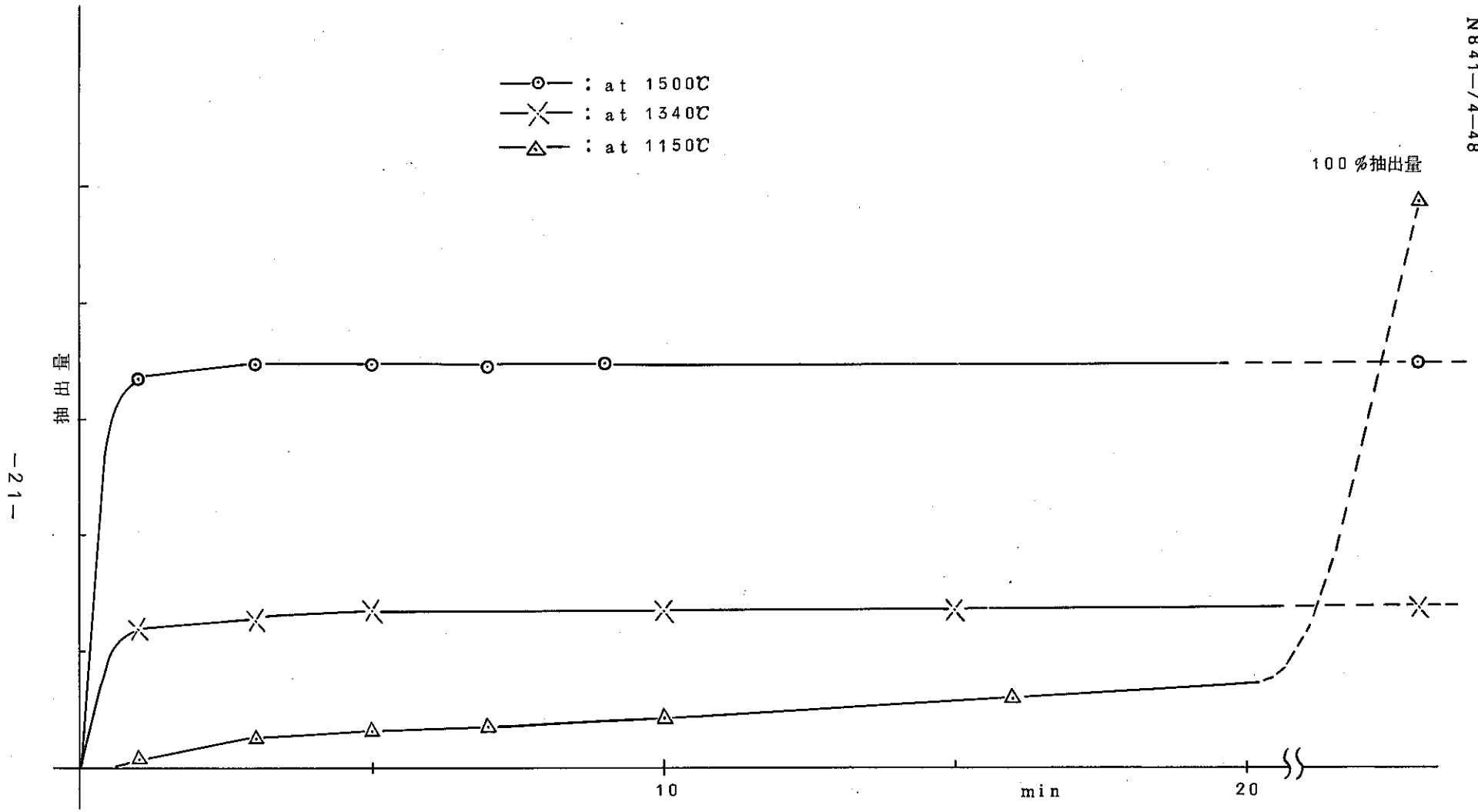
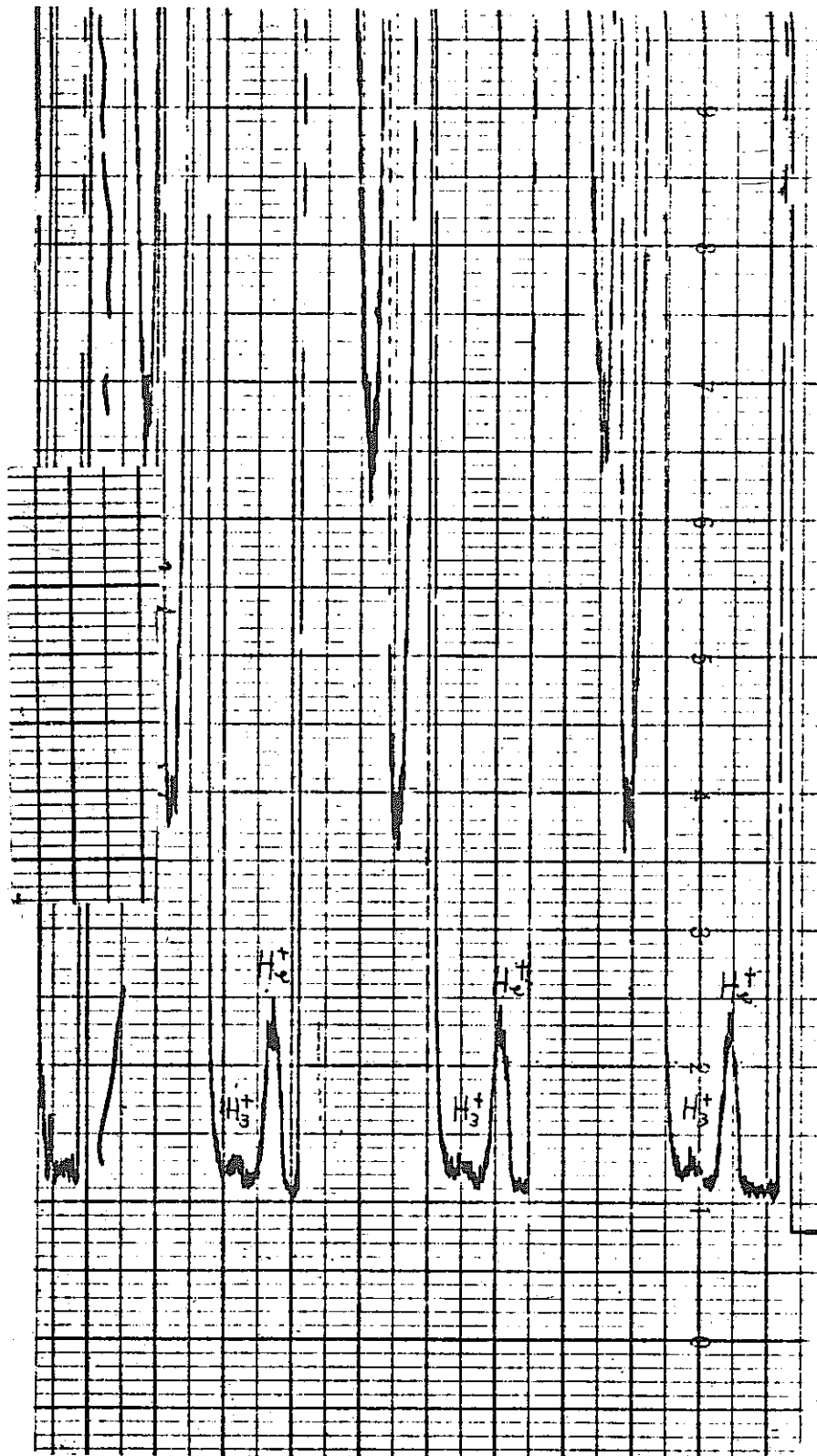
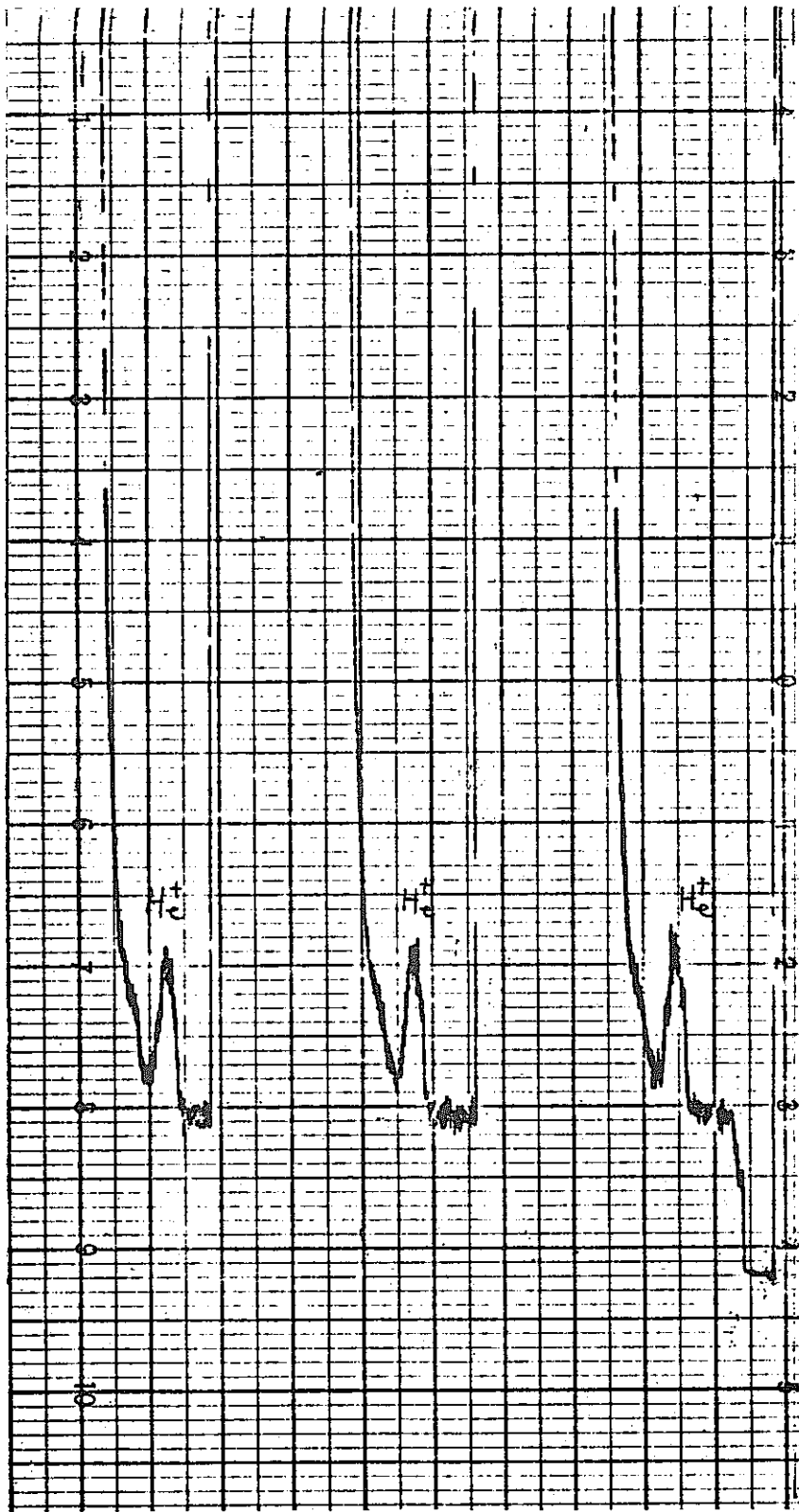


図11. サイクロトロンによりの粒子照射されたSUS316中の
ヘリウムガス抽出温度と抽出時間



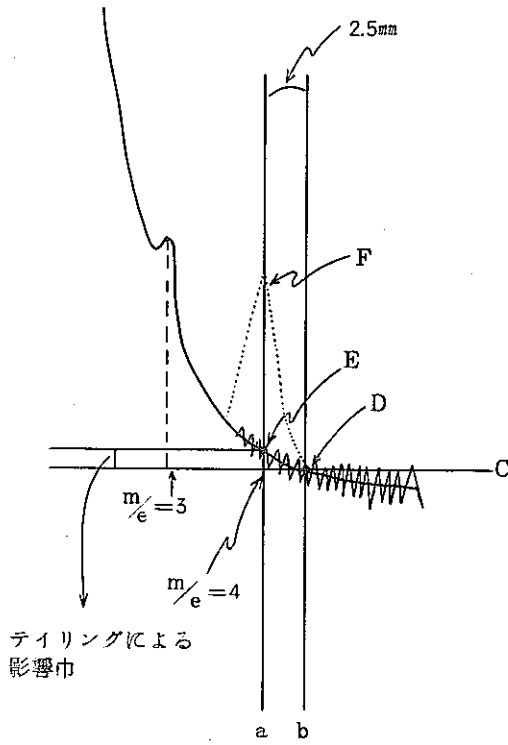
ヘリウムガス量：約 $2 \times 10^{-5} ml$

図12 標準ヘリウムガスのマススペクトル



多量の水素ガス中のヘリウムガス(約 2×10^{-6} ml)

図13 ホットスチール中のヘリウムガスのマスペクトル



- ① 左図のように $m/e=4$ の位置を正確に求め垂線 a を引く。
- ② 垂線 a から左に 2.5 mm の位置 (ベース巾の $1/2$) に垂線 b を引く。
- ③ 垂線 b とテイリングのブレの中心との交点 D を通る平行線 c を引く。
- ④ $m/e=4$ の位置におけるテイリングのブレの中心 E から平行線 c までの距離が求めるテイリングの影響巾となる。

正味の微量ヘリウムスペクトルのピークハイトの測定値はヘリウムスペクトルピーク F から平行線 C までの距離からテイリングによる影響巾を引いた値が求める値となる。以上の解析方法により求めた影響巾を二種類の水素量に対して測定を行った。その結果を表 5 に示した。表 5 の (1) の水素量は

通常ホットスチールを分析したときの水素抽出量であり、(2) は (1) の約 2 倍の水素量を導入した。その結果二つとも同じ結果がえられた。このことからこの解析方法によりあらかじめ求めた影響率より任意の水素量に対する $m/e=4$ の位置へのテイリングによる影響巾を求めることができた。しかし影響巾は水素ガススペクトル強度の $1/1 \times 10^{-4}$ 倍であるためヘリウムガス量が約 10^{-4} ml 以上であればほとんど無視できる量であった。次に一定量のヘリウムガスに任意の量の水素ガスを加えた混合ガスを測定し、この解析方法による精度の確認を行った。その結果を表 6 に示した。この結果この解析方法により約 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ ml (STP) He gas の分析を変動係数 1~2% で測定できることがわかった。

表 5

	$1 = 1 \times 10^{-11}$ アンペア	1	2	3	a v	影響率
(1)	$m/e=2$ の強度	5.05×10^2	5.03×10^2	4.92×10^2	5.00×10^2	1.0×10^{-4}
	影響巾	0.05	0.05	0.04	0.05	
(2)	$m/e=2$ の強度	7.83×10^2	7.95×10^2	7.80×10^2	7.86×10^2	1.0×10^{-4}
	影響巾	0.08	0.08	0.08	0.08	

影響率 (影響巾 / $m/e=2$ の強度)

表 6

Sample No	m/e	1	2	3	av	Net peak height of He
1	2	6.5×10	6.5×10	6.5×10	6.5×10	6.0×10^{-1}
	4	5.9×10^{-1}	6.3×10^{-1}	6.1×10^{-1}	6.1×10^{-1}	
2	2	7.6×10^2	7.6×10^2	7.4×10^2	7.6×10^2	6.0×10^{-1}
	4	6.8×10^{-1}	7.0×10^{-1}	6.7×10^{-1}	6.8×10^{-1}	
3	2	9.6×10^2	9.4×10^2	9.6×10^2	9.5×10^2	6.0×10^{-1}
	4	6.9×10^{-1}	7.0×10^{-1}	7.1×10^{-1}	7.0×10^{-1}	
4	2	2.4×10^3	2.4×10^3	2.3×10^3	2.4×10^3	6.2×10^{-1}
	4	8.3×10^{-1}	9.0×10^{-1}	8.5×10^{-1}	8.6×10^{-1}	

av : 6.05×0.07

cv : 1.2 %

導入ガス量

Sample No

1. 8.40×10^{-5} ml (STP), He gas
2. " " $+5.07 \times 10^{-2}$ ml (STP), H₂ gas
3. " " $+7.61 \times 10^{-2}$ ml (STP), H₂ gas
4. " " $+1.52 \times 10^{-1}$ ml (STP), H₂ gas

4-6 検量線

微量ヘリウムガスの検量線を作成した。その結果を図14と図15に示した。図14は $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ ml (STP) の範囲における検量線である。図15には測定条件を同じにし測定日を変え測定した検量線であり、最小二乗法により、各々の回帰直線を求めた。この結果検量線の傾きは変化するがy切片はほとんど変化はなかった。これらは分析管内のバックグラウンドのヘリウムであると考えられた。しかし量が少ないため感度の変化が現われないものと考えられる。傾きの変化量は大きいいため試料測定ごとに標準ガスの検量線を描くべきである。

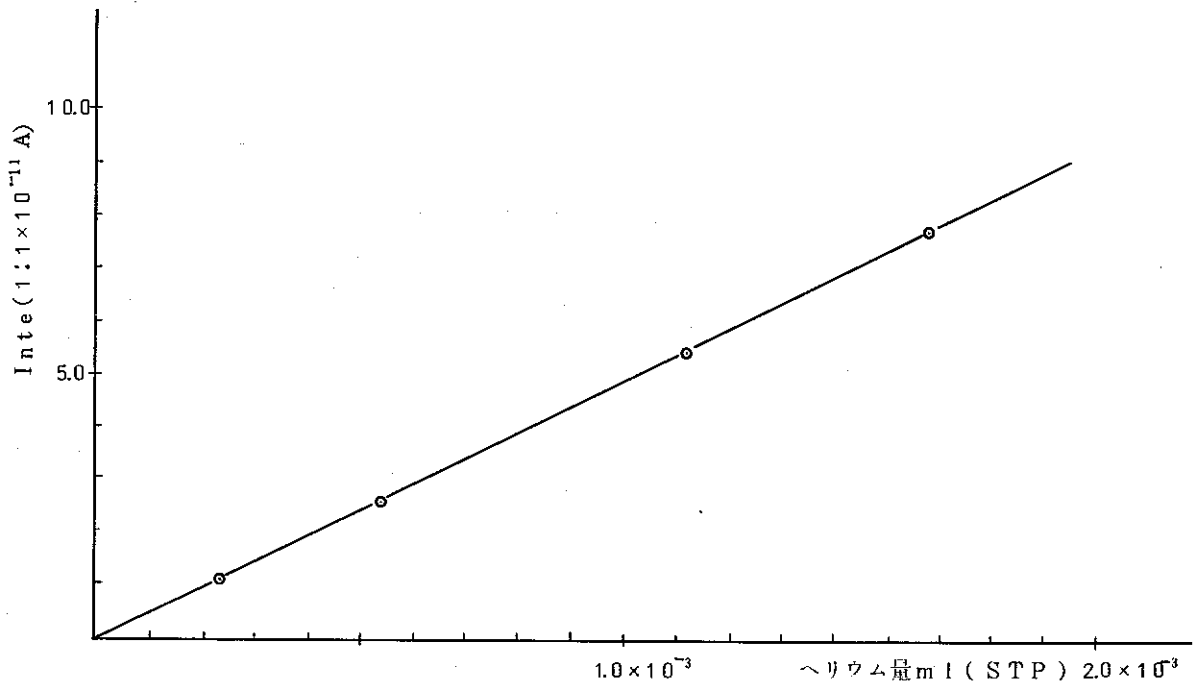


図14. ヘリウムガス検量線

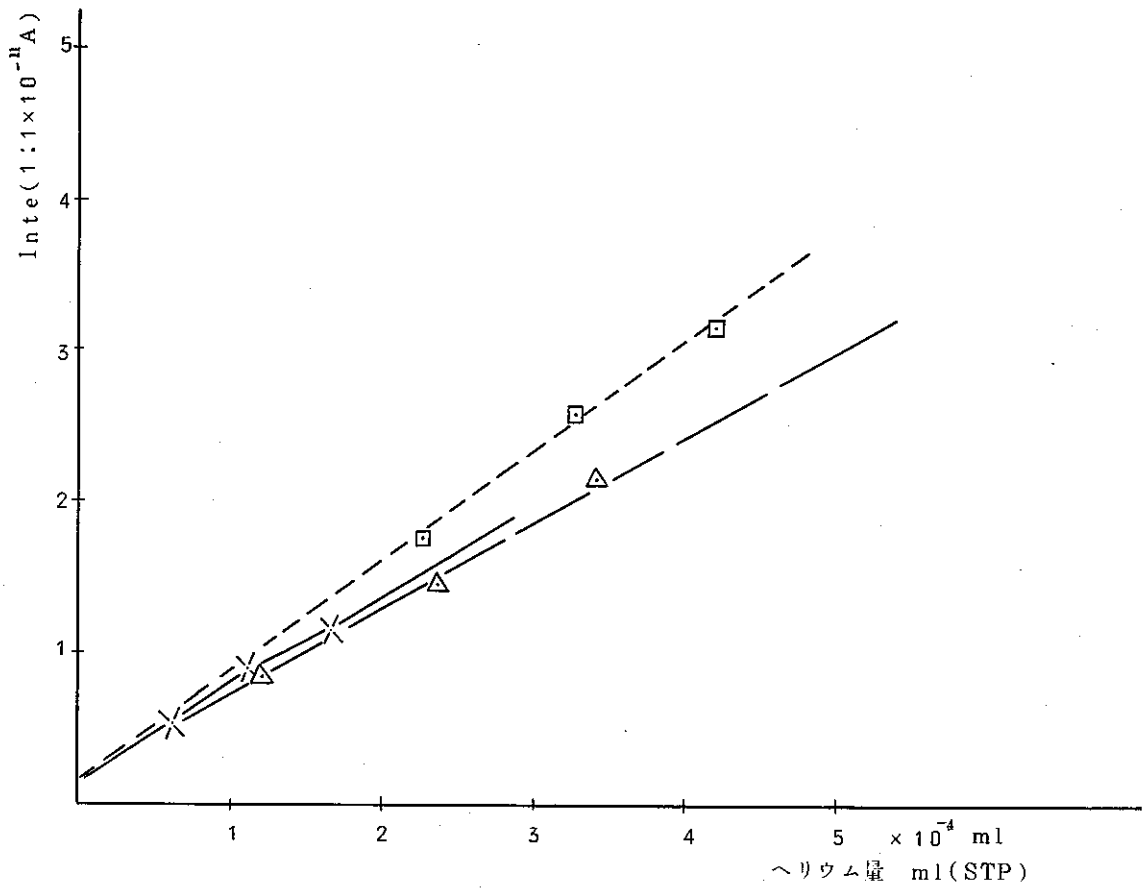


図15. 同一条件で測定日の変わったときの検量線

4-7 サイクロトロンによる α 粒子照射試験とその分析値

実際のホットスチールは放射能が高く、現在分析装置が非管理区域に設置され、またしゃへいの問題があり、ホットスチールを分析することは困難であった。そこでこれに代る試料を得る方法として、サイクロトロンにより α 粒子をステンレス鋼に照射する方法を採用した。この方法によって、高速炉または熱中性子炉で数ヶ月の照射によってできるヘリウム量を数時間で注入することができる。本実験では理化学研究所のサイクロトロンを利用し、照射試料のアタッチメントは原子力研究所のものを使用した。このアタッチメントは試料片を7ヶ取り付けることができ、回転することにより順次照射することができる。

4-7-1 照射条件

α 粒子エネルギー	:	34 MeV
電流密度	:	2~3 μ A
照射面積	:	10 \times 10 mm
照射試料	:	{ 材質 SUS316 厚さ 0.3 mm 大きさ 20 \times 20 mm

4-7-2 照射ヘリウム原子量

試料片に照射されたヘリウム原子量の測定は、照射された α 粒子の電気量をアタッチメントから測定することにより計算される。計算例を次に示す。

計算例 α 粒子1ヶの電荷を 3.2×10^{-19} クーロンとすると、電流密度3 μ A, 照射時間

50分における照射量は

$$3 \times 60 \times 50 = 9 \times 10^3 \mu\text{C} \text{ (総照射量)}$$

$$9 \times 10^3 / 3.2 \times 10^{-19} = \text{(総 He 原子数)}$$

$$2.81 \times 10^{16} / 6.03 \times 10^{23} = 4.66 \times 10^{-8} \text{ (He 原子のモル数)}$$

$$4.66 \times 10^{-8} \times 2.24 \times 10^4 = 1.04 \times 10^{-3} \text{ ml (標準状態における He gas の体積)}$$

照射された α 粒子は粒子エネルギーが34 MeVのときのSUS316における飛程は約0.18 mmである。そのため厚さ0.3 mmの試料片に照射された α 粒子は完全に注入されると考えられる。

4-7-3 α 粒子照射試料測定結果

サイクロトロンを用いて α 粒子照射された試料を本装置で分析した。照射試料片の照射された部分は黒く変色し、照射により温度が上昇したことを示していた。各試料は真空融解ルツボに入る大きさに切られ、分析時には一度にルツボ内へ落された。各照射量は各々9000, 4500, 4500, 4500, 900 μ Cであり、標準状態において各々 $1.04 \sim 10^{-4}$, 5.20×10^{-4} , 5.20×10^{-4} , 1.04×10^{-4} mlに相当する。各々の分析結果を表7に示し、照射量と分析値との比を回収率として示した。以上の結果 $\%4.5$ の試料はほとんど完全に回収さ

れていることを示している。No. 1, 2, 3 の回収率が悪かった原因として、 α 粒子ビームが完全に試料片上に照射されず、ずれたためと考えられる。これは試料片がはがされた試料受板（銅製）を β , γ サーベイメータで測定し、放射能があったことから結論された。

表7 サイクロトロン照射試料分析結果

Sample No	He スペクトル強度 $I = 1 \times 10^{-11}$ A			抽出量 ml (STP)	回収率 %
	1	2	av		
1	4.60	4.66	4.63	7.32×10^{-4}	77
2	2.74	2.83	2.79	4.41×10^{-4}	85
3	2.60	2.60	2.60	4.11×10^{-4}	82
4	3.90	3.84	3.82	5.10×10^{-4}	98
5	0.80	0.80	0.80	1.03×10^{-4}	99

Sample No	照射量 (μ c)	He gas 量 ml (STP)
1	9000	1.04×10^{-3}
2	4500	5.20×10^{-4}
3	4500	5.20×10^{-4}
4	4500	5.20×10^{-4}
5	900	1.04×10^{-4}

5 考 察

本法により、ホットスチール中のヘリウムガスを精度良く分析できることがわかった。しかし実際の原子炉内で照射された燃料ピンの被覆管を分析するには、ホットスチールからの高放射能のしゃへいおよびプルトニウム、ウランなどの汚染を考慮しなければならない。そのためにはホットセル又は良くしゃへいされたグローブボックス内で行なわれなければならない。本法はヘリウムガスと同じ質量数 ($m/e=4$) である重水素ガス (D_2) については考慮していない。もし重水素ガスがヘリウムガスと同時に抽出されるならば、ヘリウムガスと重水素ガスを分離した後測定されなければならない。このための方法として、400℃~500℃に加熱されたCuOのカラムの中にガスを通し、水素、重水素を水に酸化した後五三化リンに水分を吸収させ、ヘリウムガスを測定することが考えられる。以上の方法は今後の問題として検討し、確認していきたい。

6 謝 辞

本分析法の検討にあたり、サイクロトロンによる α 粒子照射において日本原子力研究所、材料物性研究室の川崎、古田両氏および理化学研究所、サイクロトロン研究室の河野氏に多大の御指導をいただいた。厚く感謝の意を表します

7 参 考 文 献

- 1) 20:25623. Harries. P.R., J. Brit. Nucl. Energy Soc., 5:74-87
June (1966)
- 2) 19:34743, GEAP-4754
- 3) 21:28800, HW-84618
- 4) 21:9138, GEMP-61, P.133-42
- 5) 21:6848, Aqua, E.N.; Smalley W.R; Owens C.M., Trans, Amer. Nucl.
Soc. 9:386-7 Oct-Nov. (1966)
- 6) 21:43648, De Pino Andra Jr., Nucl. Appl., 3:620-5 Oct. (1967)
- 7) 19:44746, NAA-SR-Memo-10626
- 8) 19張26901, H. Alter and C.E. Weber, J. Nucl. Mater. 16:68-73
May (1965)
- 9) Harry. Farrar. W clifford Knox: Trans ANS 11. 503(1968)
- 10) J. Weitmann, N. Däverhög, and S. Farvolden Nucl Appli & Tech Vol. 9
Sep. (1970) P.408~415
- 11) N.D. Dudy and S.D. Harkness: Nucl Apli & Tech Vol 9 Nove (1970)
P.700~710
- 12) A. A. Bauer and M. Kangilaski: Journal of Nuclear Materials 42(1972)
91~95

8 標準作業手順

1) 目的

真空融解-質量分析法によるホットスチール中のヘリウムガスを定量する。

2) 適用範囲

ステンレススチール中のヘリウムガスの定量

3) 定量限界

ヘリウムガス量 10^{-5} ml (STP) 以上

4) 分析精度

ヘリウムガス 10^{-4} ml (STP) で変動係数が $\pm 3 \sim 5 \%$

5) 試薬および装置

- i) エーテル
- ii) アルコール
- iii) リグロイン
- iv) デゴチン
- v) 高真空用グリース
- vi) 真空融解-ガス抽出装置
- vii) 標準ガス導入装置
- viii) 質量分析計

作業手順	備考
(1) 質量分析計の分析管部を約 5×10^{-7} Torr 以下にする。	(1) 通常 2×10^{-7} Torr 以下で測定する。
(2) 標準試料導入系を排気する。	(2) 2×10^{-5} Torr 以下にする。
(3) 分析管部真空度が 10^{-5} Torr 以下であることを確認した後ソース部のフィラメントに電流を流す。	(3) Ie: If: 10^{-5} 以上だとフィラメントの劣化がはやく、切れるおそれがある。フィラメント通電後1時間で安定。
(4) カーボンルツボを組立て真空融解炉管にセットする。	(4) 石英管の中心にカーボンルツボが位置するようにする。

作 業 手 順	備 考
(5) 約数拾%~数百%に切った試料片を良く有機溶媒で洗淨した後乾燥し秤量する。	(5) 黒鉛漏斗の径12mmφ以下の大きさにするように採取する。
(6) 試料を炉管の試料用技管にセットし、ブッシャを入れた後密封する。	
(7) 炉管を徐々に排気し、真空融解部、ガス抽出部が 10^{-4} Torr 以下排気した後高周波誘導加熱装置で徐々に加熱する。	(7) 急に排気するとルツボ内の黒鉛粉末がふき出てしまうのでC ₁ コックを徐々に開ける。高周波誘導加熱装置の電圧を急に上げると放電を起す。
(8) ルツボ温度も光高温計で測定しながら2,100~2,300℃まで上げた後、3~4時間この温度で脱ガスを行う。	(8) 外側黒鉛ルツボが石英管の中心にないと石英管が温度2,100~2,300℃で赤く熱せられる。
(9) 3~4時間脱ガスした後C ₂ コックを閉じ5分間脱ガスを捕集する。ガス圧を⑩の回転式マクラウド真空計で測定し、 10^{-4} Torr 以下になるまで脱ガスを行う。	(9) 脱ガス温度2,100~2,300℃で3~4時間脱ガスすれば 10^{-4} Torr 以下になる。
(10) 十分に脱ガスが行なわれた後C ₂ コックをしめ排気を止める。	
(11) 直ちに⑬の試料室から磁石とブッシャを用いてルツボ内に試料を落下させる。	(11) ルツボ外に試料が落ちることがあるので静かに試料を落す。
(12) 5分間ガスを抽出した後C ₁ コックを閉じる。	(12) C ₁ を閉じないとルツボあるいは試料からヘリウム以外のガスが増加する(H ₂ , CO ガスなど)。
(13) ガスダメ内圧が1 Torr 以下であることを⑩の回転式マクラウド真空計で確める。	(13) 1 Torr 以上だとフィラメントの劣化が激しくなる。
(14) ガスダメ内圧が1 Torr 以上であるときは希釈系コックC ₃ を開きガス圧を下げる。	
(15) オリフィスバルブ⑪を開き分析管部に試料ガスを導入する。	
(16) 質量分析計でヘリウムスペクトルを測定し、ピーク	(16) 3~5回繰返し測定を行い、そ

作 業 手 順	備 考
<p>高を求める。</p> <p>(17) 測定終了後⑪のオリフィスバルブを閉じる。</p> <p>(18) C₂ コックを開き、ガスダメ内の試料ガスを排気する。</p> <p>(19) 標準ガス導入系水銀マノメータで約数mm Hg ～数10mm Hg の標準ヘリウムガスを採取し、希釈管で目的に応じた希釈率に希釈した後、ガスダメ内に導入する。</p> <p>(20) (18)～(19)の操作を繰返し行い、標準ヘリウムガスの検量線を描く。</p> <p>(21) 求めた検量線から試料中のヘリウムガス量を計算する。</p>	<p>の平均値を求める。</p> <p>(19) 通常の導入量は $10^{-3} \sim 10^{-5}$ ml (STP) である。</p> <p>(20) 試料分析スペクトル強度と同程度のヘリウムガス量を導入し、3～5 測定点の検量線を描く。</p>

標準ヘリウムガス導入量の計算

$$V = \frac{273 \times P \times F \times 3.35}{(273 + T) \times 760} \text{ ml (STP)}$$

V : 標準状態における標準ヘリウムガス導入量, ml (STP)

P : 水銀マノメータで測定したヘリウムガス圧, mm Hg

F : 希釈率

T : 室温, $^{\circ}C$

試料中のヘリウム含有量, ppm (wt %)

$$A = V_{\text{sample}} \times \frac{1}{22,400} \times 4 \times \frac{1}{W}$$

A : 試料中のヘリウム含有量, ppm (wt %)

V_{sample} : 検量線から求めた試料中のヘリウムガス体積, ml (STP)

W : 試料サンプリング量, g

6) 解 説

1. 本法はホットスチール中のヘリウム分析に適用するが、実際のホットスチールはかなりの放射能(β , γ 線)があるので十分なしゃへいが必要である。
2. α 放射性核種による表面汚染が考えられるので炉管部はオープンボードボックス内に入れることが望ましい。
3. 本装置を用いて金属中の他のガスも分析可能である。