

は 年 月 日付けで登録区分、
る。 2001. 6. 6
[技術情報室]

高温加熱真空抽出ーガスクロマトグラフ法による 混合酸化物燃料ペレット中のガス成分の定量分析

1990年9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



高温加熱真空抽出—ガスクロマトグラフ法による 混合酸化物燃料ペレット中のガス成分の定量分析

菅谷 伸一* 檜山 敏明* 藤田 伸一**
長井修一朗* 三島 毅***

要 旨

未照射の混合酸化物燃料（以下「MOX 燃料」という。）ペレット中に含有する蒸発性不純物の成分分析法を確立することを目的とし、独自に設計製作したガスサンプリング装置を、高温加熱真空抽出装置に付加し、抽出捕集した蒸発性不純物をガスクロマトグラフへ導入する成分分析法について試験を行った。

本試験を行って得られた結果を以下に示す。

- ① ガスサンプリング装置の考案により、高温加熱真空抽出装置 — ガスクロマトグラフ間の圧力変動を起こさずにサンプリングすることができた。また、蒸発性不純物をガスクロマトグラフへ導入することができ、解析しやすいクロマトグラムを得ることができた。
- ② 光イオン化検出器（Photoionization Detector 以下「PID」という。）の採用により、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO の同時分析を可能にした。

* 核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室
** 検査開発株式会社
*** 核物質管理部 管理課

目 次

1. はじめに	1
2. 装置及び試薬類	2
3. 測定方法及びPIDの原理	8
3.1 測定方法	8
3.2 PIDの原理	8
4. ガスサンプリング装置の製作	10
5. 分析条件の検討	12
5.1 ガスクロマトグラフの分析条件の検討	12
5.1.1 キャリヤーガス流量の設定	12
5.1.2 カラム温度の設定	14
5.1.3 保持時間の確認	16
5.2 標準ガスによる検量線の作成	17
5.2.1 検量線の作成	17
5.2.2 分析精度	24
5.3 ガスクロマトグラフ — ガスサンプリング装置結合による測定方法	25
6. 高速炉用 MOX 燃料ペレット中のガス成分分析	29
6.1 放出ガスの分析	29
6.2 温度変化によるガス成分の放出割合	33
7. 結果のまとめ	38
8. 参考文献	39

1. はじめに

照射中の燃料ペレットから放出される蒸発性不純物（以下「ガス」という。）は、燃料棒の内圧を上昇させるばかりでなく、ガスの熱伝導率がヘリウムガスに比べて小さいため、ペレット・被覆管ギャップ熱伝達率の低下（ペレット温度の上昇）を招く等の一因となっている。それらの影響の詳細な評価を行うためには、F.P. ガス以外の、製造中に燃料ペレット中に包蔵されるガス成分分析のデータが必要である。また、燃料製造における脱ガス工程の簡略化等、製造工程解析及び品質管理を行うためにも、ガス成分分析は重要である。

一般に、未照射の酸化物燃料ペレット（二酸化ウランペレットを含む。）中のガスの総量は、高温加熱真空抽出法により定容される。そのガスの成分分析を行うには、抽出系が真空であることから、抽出したガスを一旦コールドトラップしたのち加熱または常温にもどし、キャリアーガスによって分析装置内へ導入するといった煩雑な操作を必要とする。

本報では、高温加熱真空抽出装置とガスクロマトグラフとの間に、独自に考案したガスサンプリング装置を接続することにより、容易に混合酸化物燃料（以下「MOX 燃料」という。）ペレット中のガス成分の定量分析が行えるシステムを開発したので、その試験結果を報告する。

2. 装置及び試薬類

ガス成分分析装置は、高温加熱真空抽出装置（ガス抽出部、捕集及び定容測圧部）、ガスサンプリング装置及びガスクロマトグラフから構成されている。

ガス抽出部は、石英ガラス炉管にモリブデン製ルツボを装填し、高周波誘導コイルにより加熱する部分と、磁石を用いてペレットを炉管に投入する部分及び抽出用水銀拡散ポンプ等で構成されており、到達真空度は約 10^{-2} Pa である。

捕集及び定容測圧部は、捕集用水銀拡散ポンプ、テプラーポンプ及び校正されたマクラウドゲージ等で構成されており、全抽出ガスの容積測定が可能である。

ガスサンプリング装置は、高温加熱真空抽出装置で抽出捕集したガスを、ガスクロマトグラフへ導入するもので、真空をくずさずにサンプリングができる。（4. ガスサンプリング装置の製作参照。）

ガスクロマトグラフは、日立製 263-30 型に同社製の光イオン化検出器（Photoionization Detector 以下「PID」という。）を取り付け使用した。分離カラムは、ステンレス製カラムにモレキュラーシーブ 5 A を充填し使用した。

キャリアーガスは、純度 99.995 % 以上のヘリウムガスを使用した。また、標準ガスは、 H_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO の混合標準ガス及びガスクロ工業社製プッシュ缶タイプの H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 標準ガスを使用した。

以下に、使用機器及び試薬類の仕様を示す。

1) ガス成分分析装置（図-1、図-2 及び図-3 参照）

(1) 高温加熱真空抽出装置（真空加熱定容測圧法）

① 高周波誘導加熱装置

日本高周波株式会社製，YK-15 型

AC 200 V，出力 10 KW，周波数 0.4 MHz，最高加熱温度 約 1800 °C

② 真空装置

油回転ポンプ 到達真空度 10^{-1} Pa

油拡散ポンプ “ 10^{-3} Pa

水銀拡散ポンプ（抽出及び捕集用）

③ 冷却機構（密封循環式）

水圧 1.0 kg/cm^2 ，流量 12 l/min

④ 定容測圧部

マクラウドゲージ

(2) ガスサンプリング装置（図-4 参照）

ガラス製，変形4方コック及び変形3方コックの組み合わせ

(3) ガスクロマトグラフ

日立製作所製，263-30型

カラム：3mm^φ × 2m (ステンレス製)

モレキュラーシーブ5A (80~100メッシュ)充填

検出器：PID (光イオン化検出器)

(4) データ処理・記録計

島津製作所製，クロマトパックC-R3A型

2) 試薬類

(1) キャリヤーガス

高純度ヘリウム 99.995%以上

(2) 標準ガス

混合標準ガス	⎧	H ₂	22.7%
		N ₂	27.7%
		CH ₄	24.8%
		CO	24.8%

プッシュ缶タイプ標準ガス

H₂, O₂, N₂, CH₄, CO 各々純度 99.9%以上

3) その他

(1) マイクロシリンジ (ガスタイトシリンジ)

イトー社製：250 μl, 500 μl

ハミルトン社製：10 μl, 50 μl

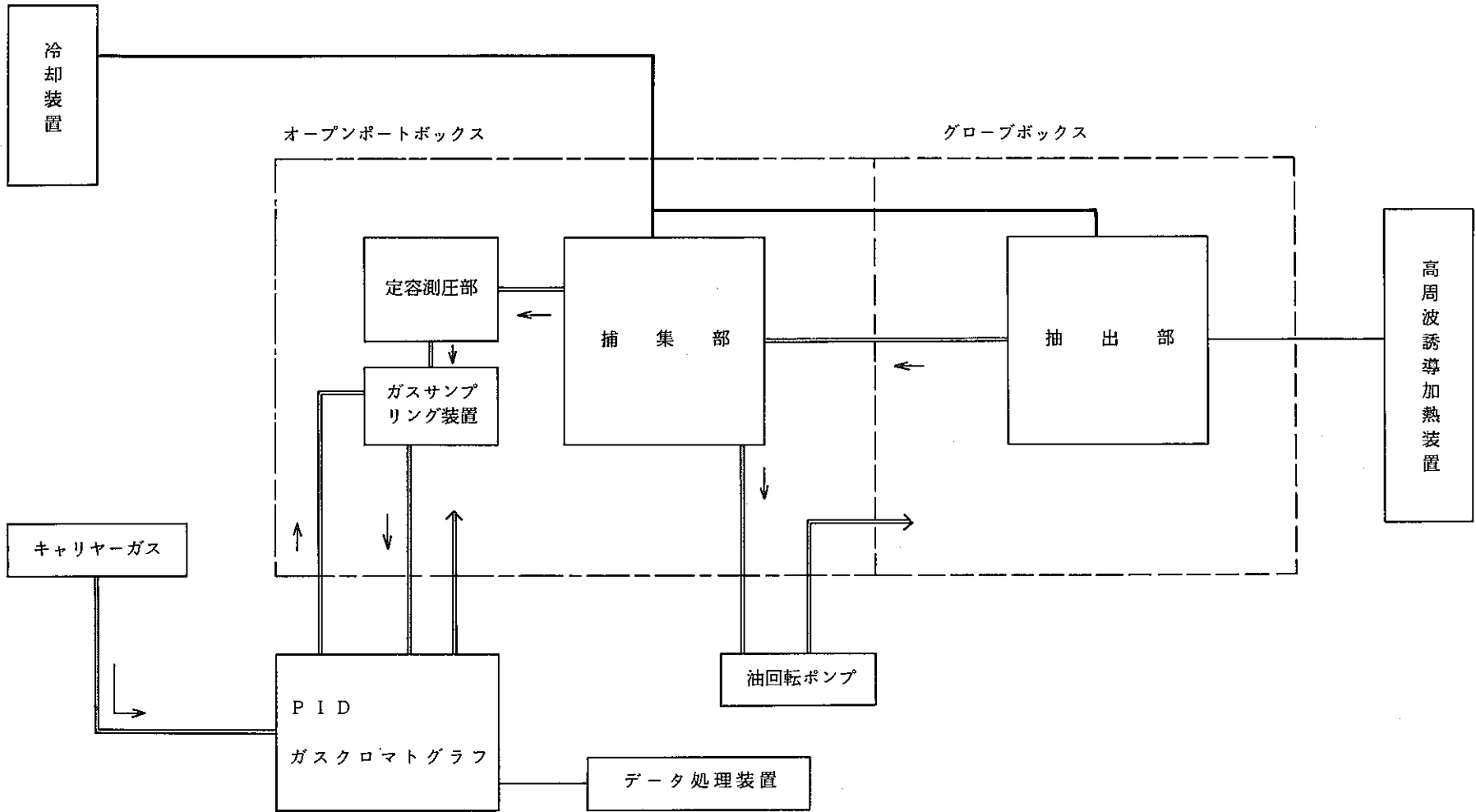


図-1 ガス成分分析装置概略図

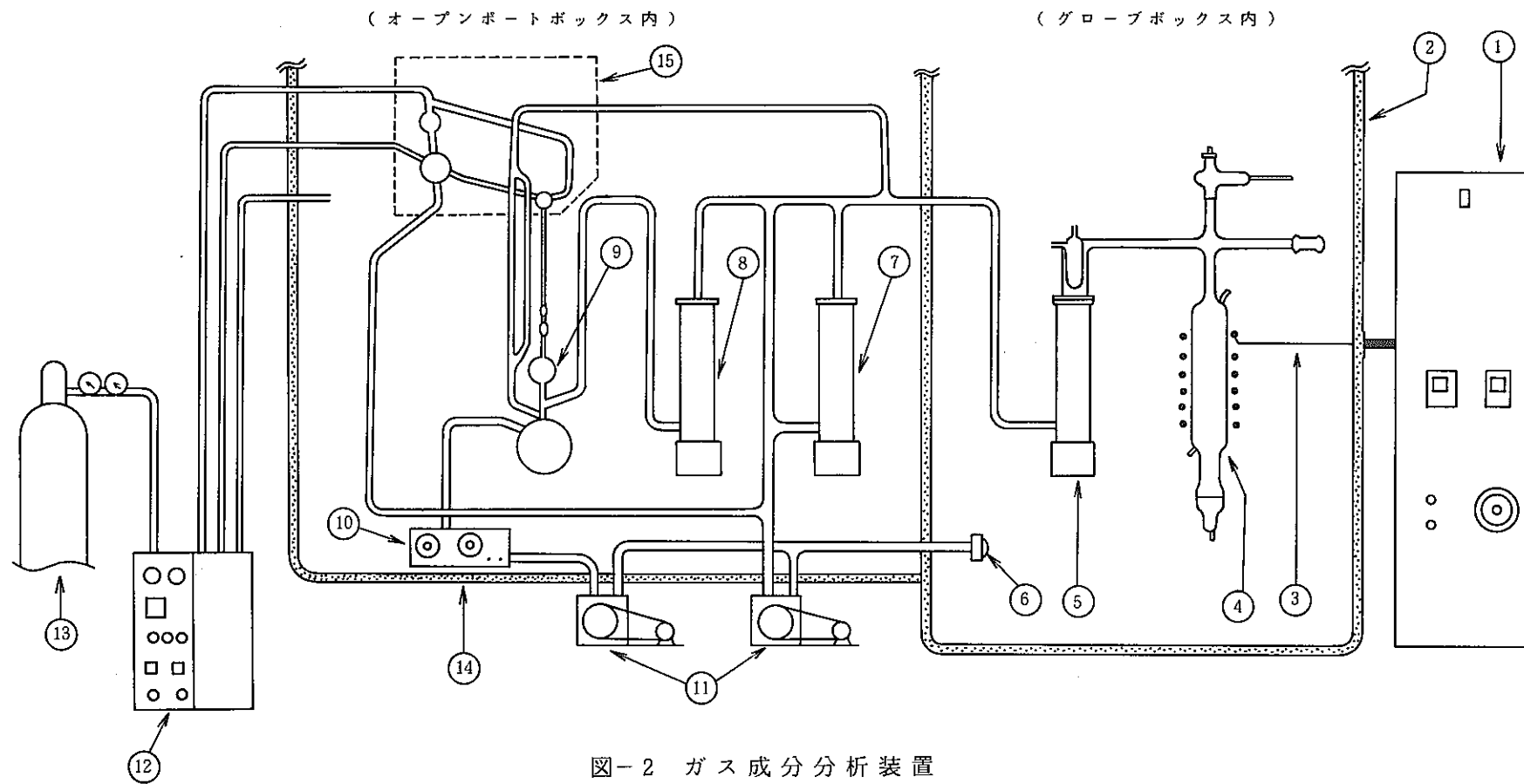
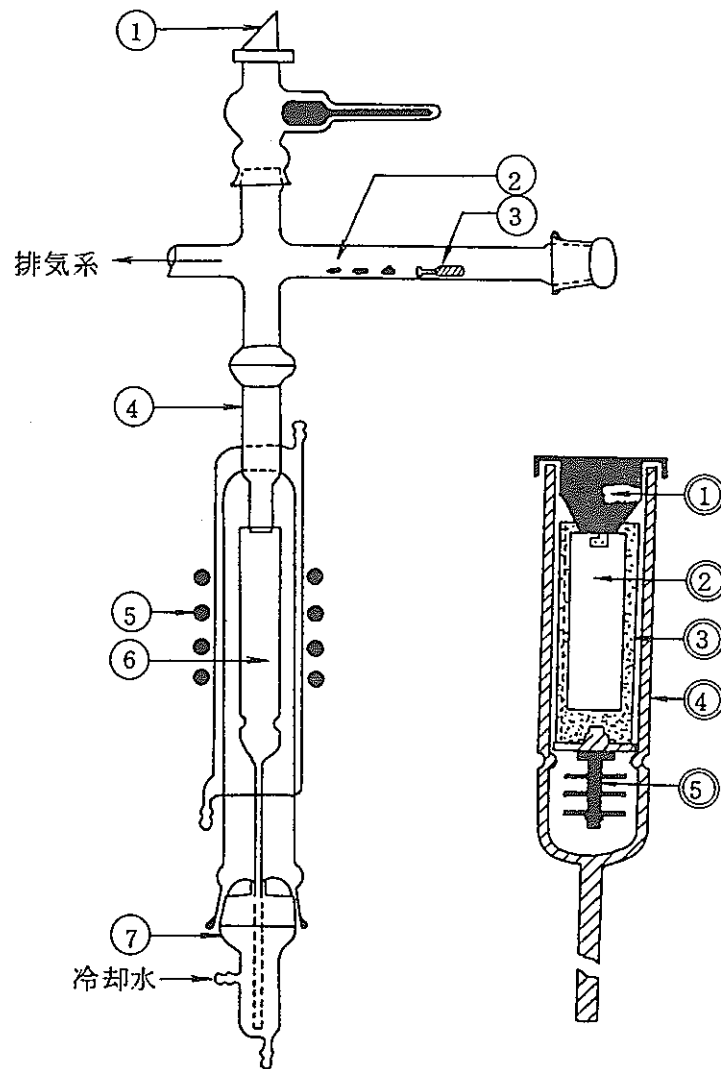


図-2 ガス成分分析装置

- ①高周波誘導加熱装置 ②グローブボックス壁 ③高周波誘導配線 ④炉管
- ⑤抽出用水銀拡散ポンプ ⑥フィルター ⑦油拡散ポンプ ⑧捕集用水銀拡散ポンプ
- ⑨マクラウドゲージ ⑩テプラーポンプ用調節器 ⑪油回転真空ポンプ
- ⑬ガスクロマトグラフ ⑭キャリアーガス ⑮オープンポートボックス壁
- ⑯ガスサンプリング装置



〔 炉管組立図 〕

〔 炉芯管部分図 〕

図-3 炉管部分図

- ① 温度測定用プリズム ② 試料投入管 ③ 試料プッシャー
- ④ 炉管 ⑤ 加熱コイル ⑥ 炉芯管 ⑦ 炉管栓
- ① モリブデンロート ② モリブデンルッポ
- ③ モリブデン製熱遮へい円管 ④ 石英炉芯管
- ⑤ 炉芯管用断熱板（モリブデン製，斜線部分は石英製）

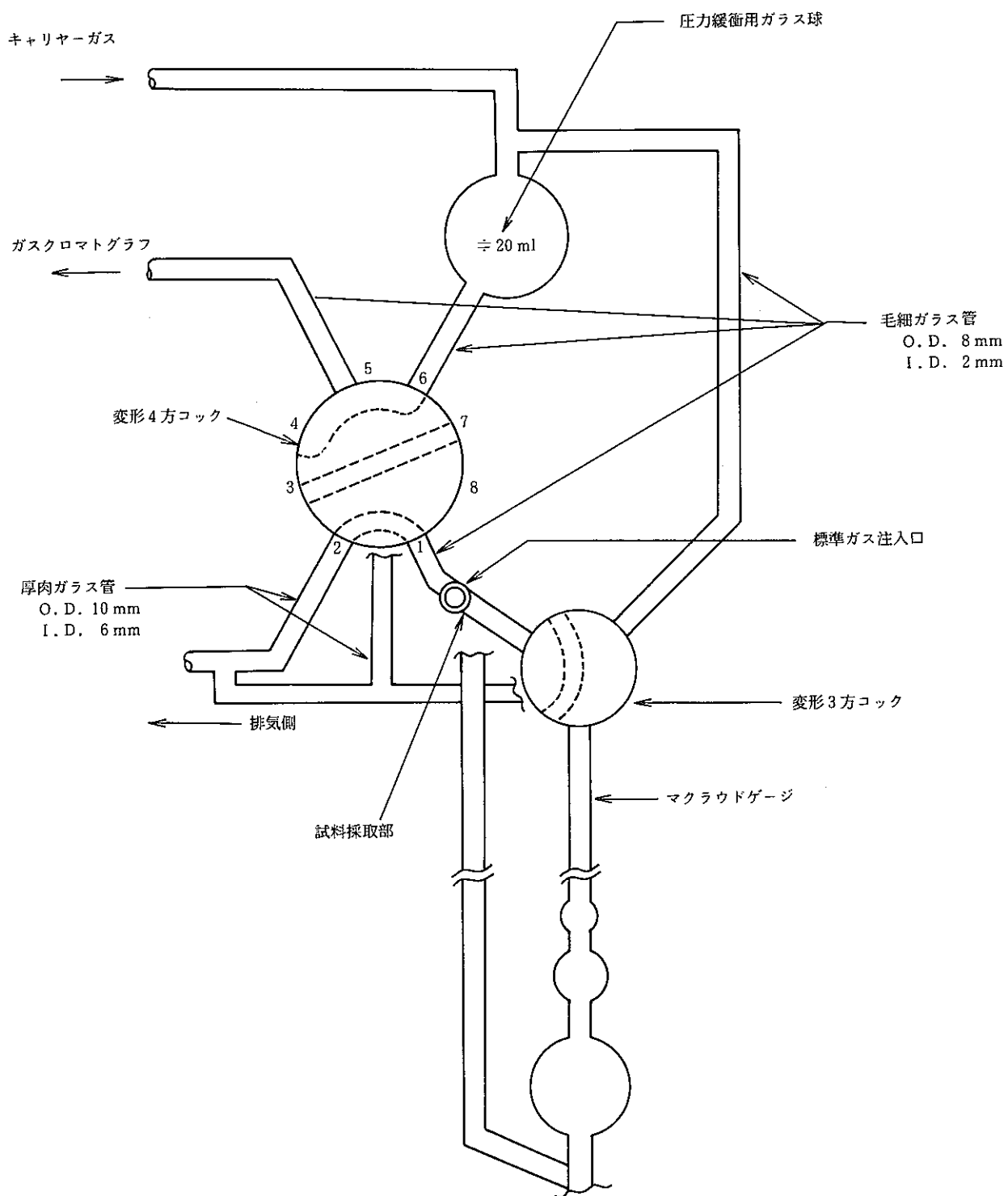


図-4 ガスサンプリング装置

3. 測定方法及びPIDの原理

3.1 測定方法

試料を真空中で急激に加熱し試料中に含有するガスを発生させ、水銀拡散ポンプ及びテプラーポンプにより、マクラウドゲージに捕集する。

捕集したガスの圧力を測定し、標準状態におけるガス量を測定した後、後述するガスサンプリング装置へ導入し、ヘリウムキャリアーガスと同圧にした後、ガスクロマトグラフへ導入する。

ガスクロマトグラフの分離カラムで分離されたガスの成分を、PIDで検出し、あらかじめ作成した検量線式に代入し各成分の重量を求め、試料重量で割ることにより試料中のガス成分の定量を行う。

3.2 PIDの原理¹⁾

PIDは、ヘリウムガス中で放電電極に700～800Vの直流電圧を印加し、放電対極との間でグロー放電を生じさせる。この時発生した遠紫外線(60nm, 21eVの共鳴線)を試料成分に照射し、イオン化させてコレクタ側に導き、イオン電流を電流増幅器で増幅し測定する。PIDの原理図を図-5に、また、各種物質のイオン化ポテンシャルを表-1に示す。

一般的に、無機ガスの分析には熱伝導度検出器(Thermal Conductivity Detector 以下「TCD」という。)が用いられるが、TCDの検出感度は、キャリアーガスと目的成分の熱伝導度差に依存するため、 H_2 、 O_2 、 N_2 等の同時分析は困難である。この点でヘリウム放電型のPIDは、ほとんどの無機ガスをイオン化し、高感度で検出することができる。

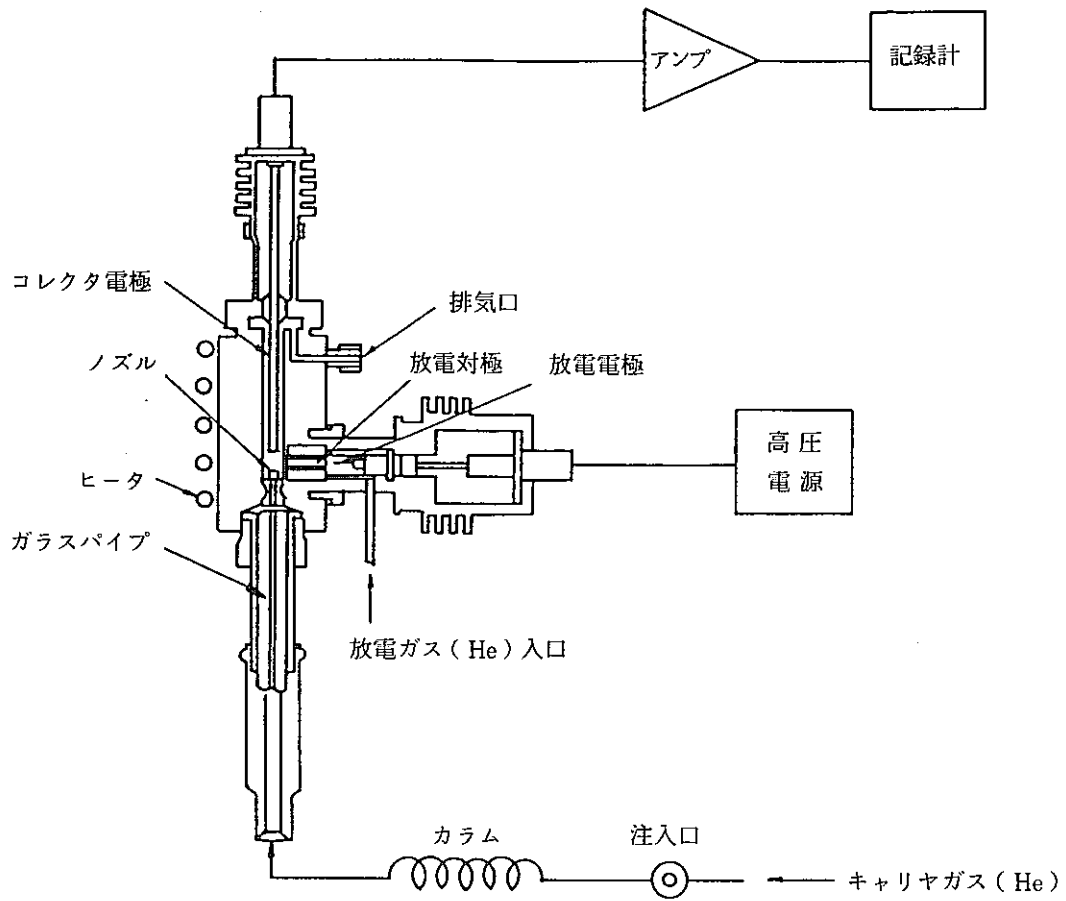


図-5 PIDの原理図

表-1 各種物質のイオン化ポテンシャル²⁾

物質	イオン化ポテンシャル (eV)
H ₂	15.45
O ₂	12.07
N ₂	15.59
CH ₄	12.75
CO	14.01

4. ガスサンプリング装置の製作

気体試料のサンプリング装置は、一般的に試料計量管（通常 $0.5 \sim 5 \text{ ml}$ ）、気体試料流路用ストップ弁及びキャリアーガス流路の切換弁から成り³⁾、通常は6方バルブタイプが用いられている。これは、試料計量管にサンプルガスを一定量採取し（図-6(a)参照）、バルブを切り換えてキャリアーガスによって試料計量管内のサンプルガスをカラムへ導入（図-6(b)参照）する方式である。

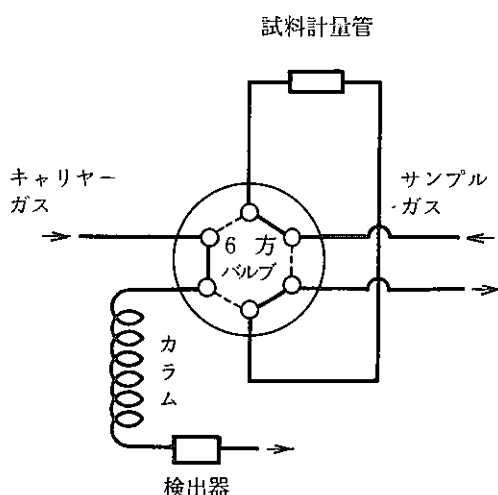


図-6(a) サンプルガス採取

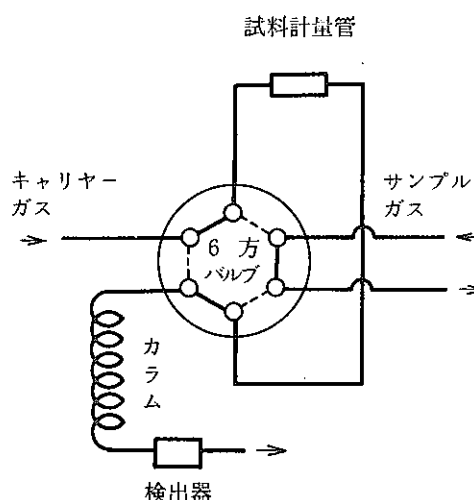


図-6(b) カラムへ導入

しかし、高温加熱真空抽出装置により抽出捕集されたサンプルガスを、この方式で分離カラムに導入することは、圧力差が大きく困難である。また、高温加熱真空抽出装置内は、 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空度であるのに対し、ガスクロマトグラフのキャリアーガスは、圧力が $2 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ と加圧状態であるため、抽出捕集したサンプルガスを分離カラムへ導入する際の圧力変動により、インジェクションノイズが発生する。このノイズにより、ベースラインが大きく乱れ、再度ベースラインが安定するまでに数分を要するため、保持時間の短い H_2 や O_2 は影響を受け定量分析が不可能になってしまう。

これらの問題を解決するため、抽出捕集したサンプルガスをキャリアーガスでガスクロマトグラフと同圧 ($2 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$) にして、分離カラムへ導入できるガスサンプリング装置（図-4参照）を考案し設計製作した。

この装置は、ガラス製の変形4方コック及び3方コックから成り、これらを内径 2 mm の毛細ガラス管で接続し、キャリアーガス入口側に圧力緩衝用のガラス球（約 20 ml ）を設け、圧力変動を極力おさえる構造とした。また、標準ガスを注入できるようシリコンゴム製の標準ガス注入口を設けた。

ガスサンプリング装置は、マクラウドゲージに直接接続することにより、マクラウドゲージで測

圧したサンプルガスの全量を、予め真空引きしたガスサンプリング装置内へ水銀柱で押し上げて捕集することができ、分離カラムに導入できるため、ガス成分の絶対量測定を可能にした。

更に、ガスサンプリング装置は、抽出捕集したサンプルガスを質量分析計で分析する方法⁴⁾のように、コールドトラップや移送容器等の捕集装置を必要としないため操作が簡単で、しかも真空をくずさず、短時間に連続分析が行える。

5. 分析条件の検討

5.1 ガスクロマトグラフの分析条件の検討

以下に示す分析条件において、(1)キャリアーガスの流量 (2)カラム温度の最適分析条件確認のための検討を行った。

<分析条件>

キャリアーガス : ヘリウム
カラム : 3 mm ϕ × 2 m, ステンレス製
カラム充填剤 : Molecular Sieves 5 A, 80~100メッシュ
PID 放電電圧^{*1} : 750 V
放電ガス流量 : 80 ml/min
標準ガス注入量^{*2} : H₂, O₂, N₂, CH₄, CO 各 20 μ l

* 1 メーカー指定条件

* 2 ガスクロマトグラフの試料注入口にマイクロシリンジで直接注入した。

5.1.1 キャリヤーガス流量の設定

カラム温度を一定とし、キャリアーガス流量を 40, 60, 80 ml/min と変化させ、各成分の保持時間及びピークの相対強度に対する影響について検討を行った。保持時間に対するキャリアーガス流量の影響について図-7に、また相対強度に対するキャリアーガス流量の影響について表-2に示す。

図-7及び表-2から、40 ml/minでは感度は良いがCOの保持時間が9.5分と長くなることが解った。また、わずかのキャリアーガス流量の変動により保持時間が変化するとともに、検出量が多くなるに従い、テーリングが大きくなる傾向を示した。

80 ml/minでは、保持時間は短くなるが40 ml/minの感度に比べ20%程度の感度低下が認められた。

以上の結果から、キャリアーガス流量の条件を60 ml/minとした。

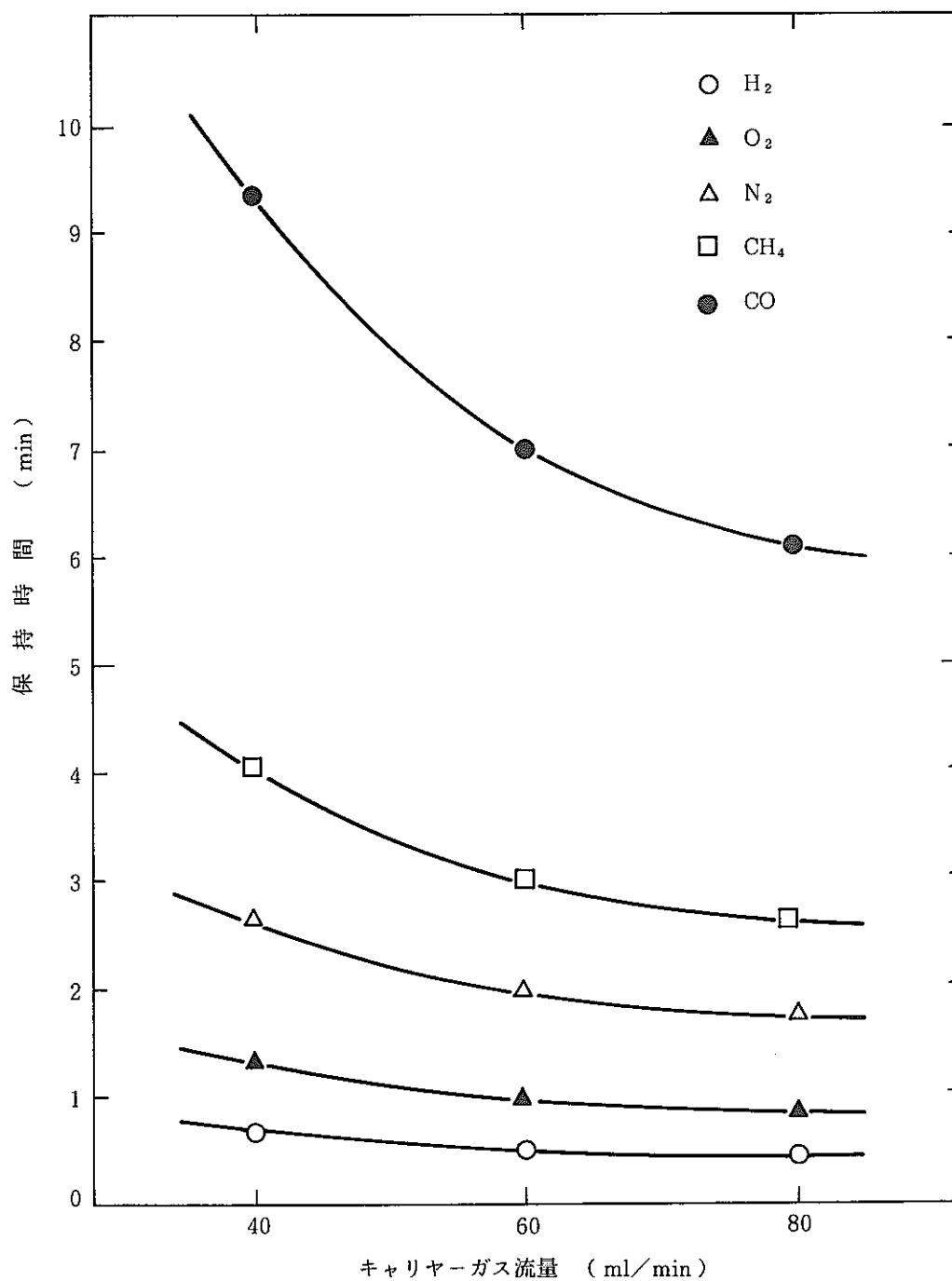


図-7 保持時間に対するキャリアーガス流量の影響

<分析条件>

カラム：SUS 3 mmI. D. × 2 m
 カラム充填剤：モレキュラーシーブ 5 A 80~100メッシュ
 カラム温度：60℃, PID 放電電圧：750 V
 PID 放電ガス流量：80 ml/min

表-2 相対強度に対するキャリアーガス流量の影響

キャリアーガス流量 (ml / min)	相 対 強 度				
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
60	0.98	0.91	0.90	0.86	0.91
80	0.86	0.80	0.80	0.77	0.80

※ キャリヤーガス流量 40 ml / min におけるピーク面積を 1.00 とした。

5.1.2 カラム温度の設定

キャリアーガス流量を一定とし、カラム温度を 40、60、80℃と変化させ、各成分の保持時間及びピークの相対強度に対する影響について検討を行った。

保持時間に対するカラム温度の影響について図-8に、相対強度に対するカラム温度の影響について表-3に示す。

図-8から、カラム温度が低くなるほど各成分とも保持時間が長くなり、特に40℃のときCOの保持時間は約13分であり、60℃のときよりも2倍近く長くなることが解った。また、表-3から、CH₄を除き60℃の場合が最も感度の良いことが解った。

以上の結果から、カラム温度の条件を60℃とした。

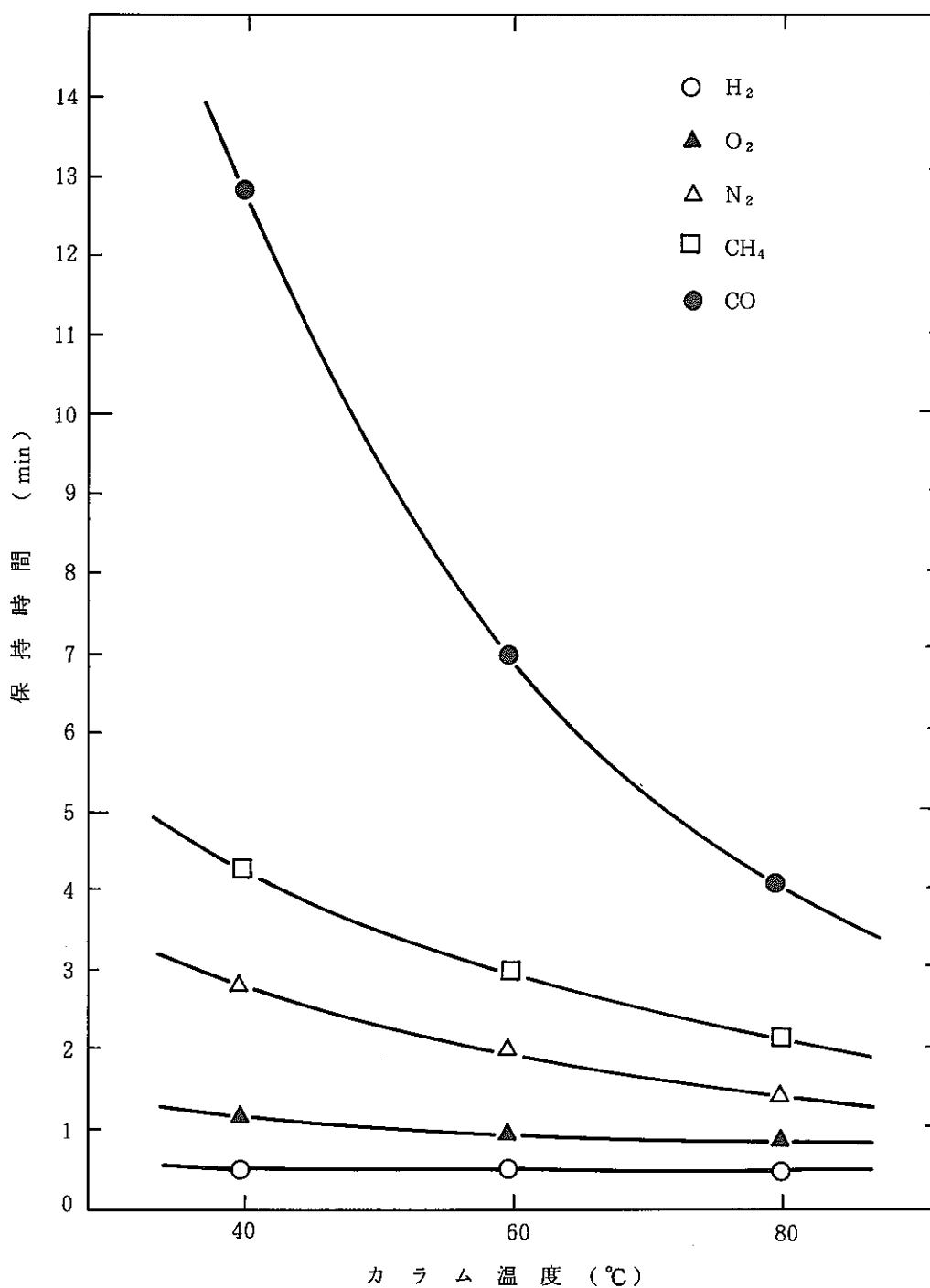


図-8 保持時間に対するカラム温度の影響

<分析条件>

カラム：SUS 3 mmI. D. × 2 m
 カラム充填剤：モレキュラーシーブ 5 A 80～100メッシュ
 キャリヤーガス流量：60 ml/min, PID放電電圧：750 V
 PID放電ガス流量：80 ml/min

表-3 相対強度に対するカラム温度の影響

カラム温度(°C)	相 対 強 度				
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
60	1.15	1.07	1.03	0.98	1.06
80	1.11	0.99	0.93	0.88	0.90

※ カラム温度 40 °Cにおけるピーク面積を 1.00 とした。

5.1.3 保持時間の確認

以上 5.1.1 ~ 5.1.2 で設定した条件で、ガスサンプリング装置から標準ガスを導入し、各成分の保持時間の確認を実施した。

結果を、表-4 に示す。

表-4 標準ガスの保持時間 (min)

H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
0.9	1.4	2.4	3.6	6.6

<分析条件>

カラム：SUS 3 mmI.D. × 2 m

カラム充填剤：モレキュラーシーブ 5 A 80~100 メッシュ

キャリアーガス流量：60 ml/min, カラム温度：60 °C

PID 放電電圧：750 V, PID 放電ガス流量：80 ml/min

5.2 標準ガスによる検量線の作成

5.2.1 検量線の作成

O. Vega ら⁴⁾及びF. Eeckhout ら⁵⁾は、未照射の核燃料中に含まれるガス成分は、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 であると報告している。そこで、本検討実験に用いたガスクロマトグラフの充填剤であるモレキュラーシーブ5Aでは分離ができない CO_2 を除く、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO の5成分について検量線を作成することとした。

核燃料中に含有するガス成分の含有率想定が難しいため、広範囲の濃度領域で検量線を作成する必要がある。そのため、表-5に示すように各々の標準ガス量を1~10 μl (H_2 : 0.07~7 μg , O_2 : 1.3~13 μg , N_2 : 1.3~13 μg , CH_4 : 0.7~6 μg , CO : 1.1~11 μg)及び10~100 μl (H_2 : 0.7~7 μg , O_2 : 13~130 μg , N_2 : 13~130 μg , CH_4 : 6~65 μg , CO : 11~110 μg)の2領域に分け、それぞれ二次回帰直線による検量線を作成した。結果を、図-9(a)(b)~図-13(a)(b)に示す。

川副ら¹⁾は、PIDの感度と濃度の関係について検討を行い、PIDの感度の特性として、 H_2 及び CO は、 1×10^{-8} mol / 0.2 ml (gas) (H_2 : 0.02 μg / 0.2 ml, CO : 0.28 μg / 0.2 ml)まで、また CH_4 は、 5×10^{-9} mol / 0.2 ml (gas) (0.08 μg / 0.2 ml)まで直線性を示すと報告している。本検討で作成した検量線は、各成分とも1~10 μl (H_2 : 0.07~0.7 μg , O_2 : 1.3~13 μg , N_2 : 1.3~13 μg , CH_4 : 0.7~6 μg , CO : 1.1~11 μg)の範囲において、ほぼ直線性を示した。従って、川副らの検討した濃度範囲を越えても十分に使用できることが解った。

しかし、10~100 μl (H_2 : 0.7~7 μg , O_2 : 13~130 μg , N_2 : 13~130 μg , CH_4 : 6~65 μg , CO : 11~110 μg)の範囲では、高濃度領域においてゆるやかな曲線となってしまうため、特に O_2 、 N_2 及び CH_4 は、80 μl (O_2 : 100 μg , N_2 : 90 μg , CH_4 : 50 μg)以下で用いる必要がある。

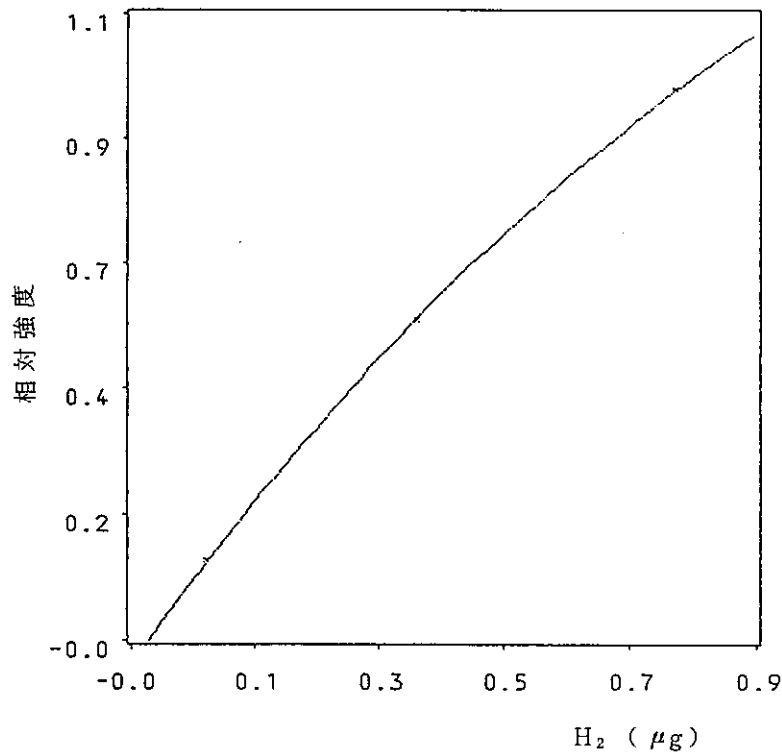
表-5 検量線

成分 標準ガス 注入量(μl)	H ₂		O ₂		N ₂		CH ₄		CO	
	μl μg	相对強度	μl μg	相对強度	μl μg	相对強度	μl μg	相对強度	μl μg	相对強度
(a)	0.91 0.07	0.12	1.00 1.31	0.16	1.11 1.27	0.17	0.99 0.65	0.15	0.99 1.13	0.13
1 ~ 10	4.54 0.37	0.57	5.00 6.54	0.60	5.54 6.34	0.61	4.96 3.25	0.60	4.96 5.68	0.56
	9.08 * 0.74	1.00	10.00 * 13.09	1.00	11.08 * 12.69	1.00	9.92 * 6.49	1.00	9.92 * 11.36	1.00
(b)	9.08 * 0.74	1.00	10.00 * 13.09	1.00	11.08 * 12.69	1.00	9.92 * 6.49	1.00	9.92 * 11.36	1.00
10 ~ 100	45.40 3.71	3.00	50.00 65.44	2.73	55.40 63.44	2.61	49.60 32.46	2.44	49.60 56.80	3.32
	90.80 7.43	4.27	100.00 130.87	3.64	110.80 126.88	3.56	99.20 64.91	3.19	99.20 113.60	5.27

* のピークの相对強度を1.00とする。

$$W(\mu\text{g}) = V(\mu\text{l}) \times \frac{\text{分子量}}{22.4} \times \frac{273}{273 + 25}$$

(1) H₂ 検量線



測定条件
キャリアーガス : He
キャリアーガス流量 : 60 ml/min
カラム : モレキュラシーブ 5 A
 3 mmφ × 2 m
カラム温度 : 60 °C
PID放電電圧 : 750 V
放電ガス流量 : 80 ml/min

図-9(a) H₂ 検量線

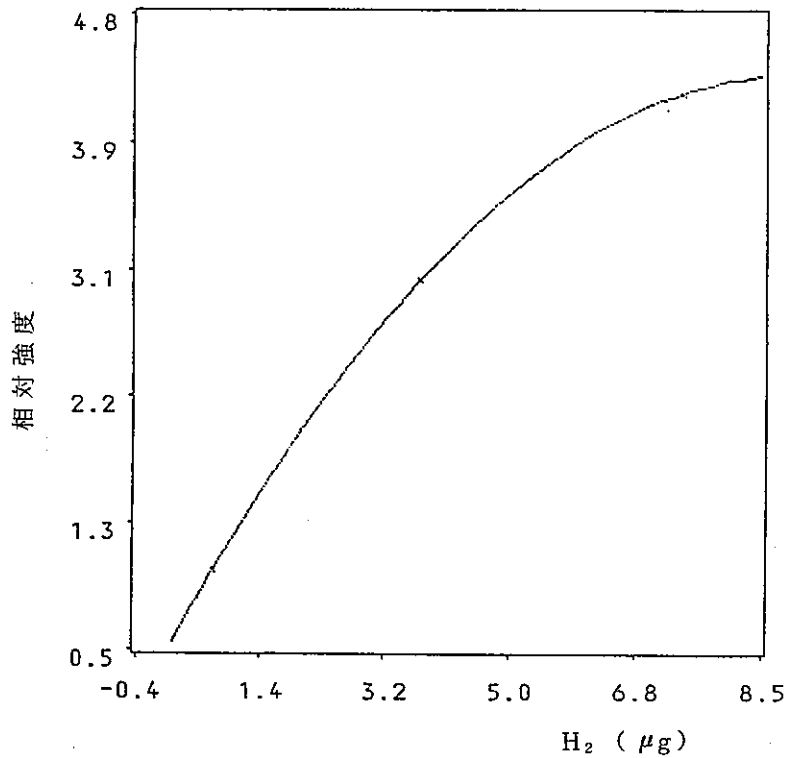
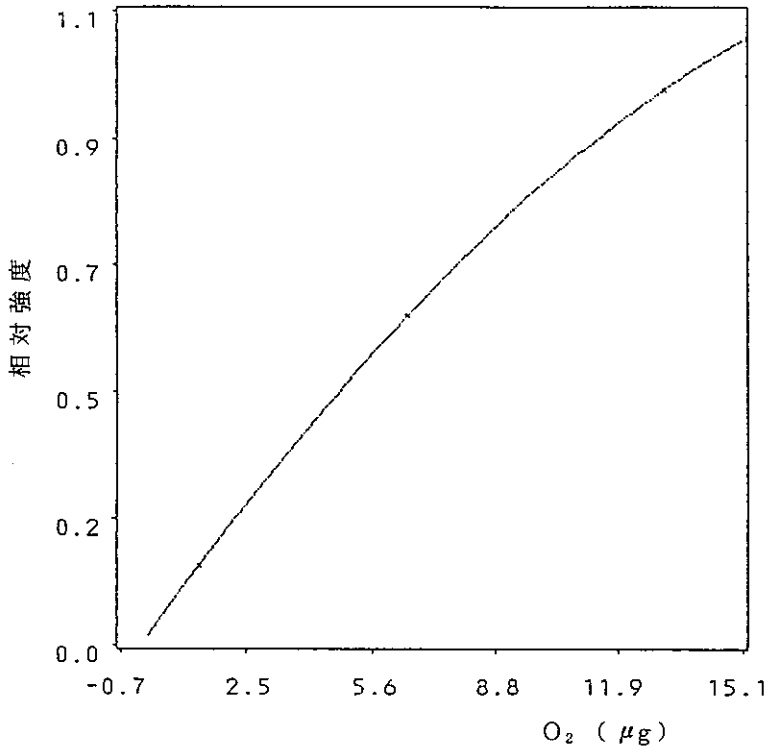


図-9(b) H₂ 検量線

(2) O₂ 検量線



測定条件

キャリアーガス : He
キャリアーガス流量 : 60 ml/min
カラム : モレキュラシーブ 5 A
 3 mmφ × 2 m
カラム温度 : 60 °C
PID放電電圧 : 750 V
放電ガス流量 : 80 ml/min

図-10(a) O₂ 検量線

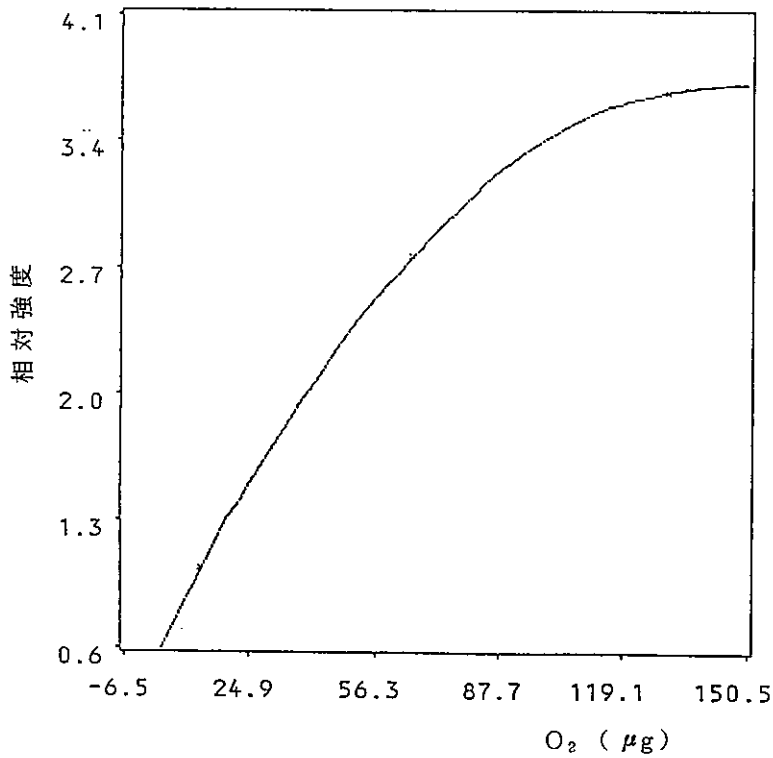


図-10(b) O₂ 検量線

(3) N₂ 検量線

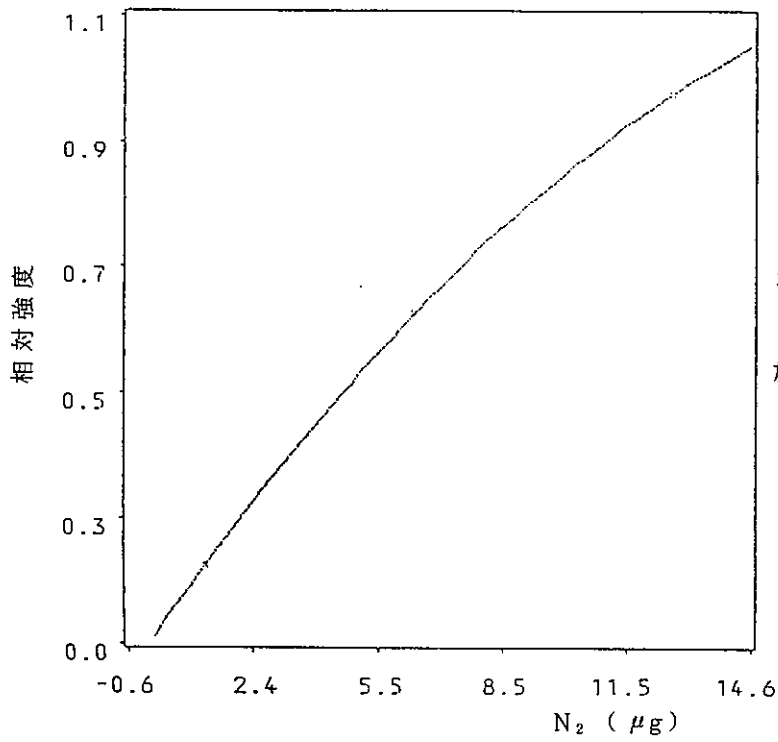


図-11(a) N₂ 検量線

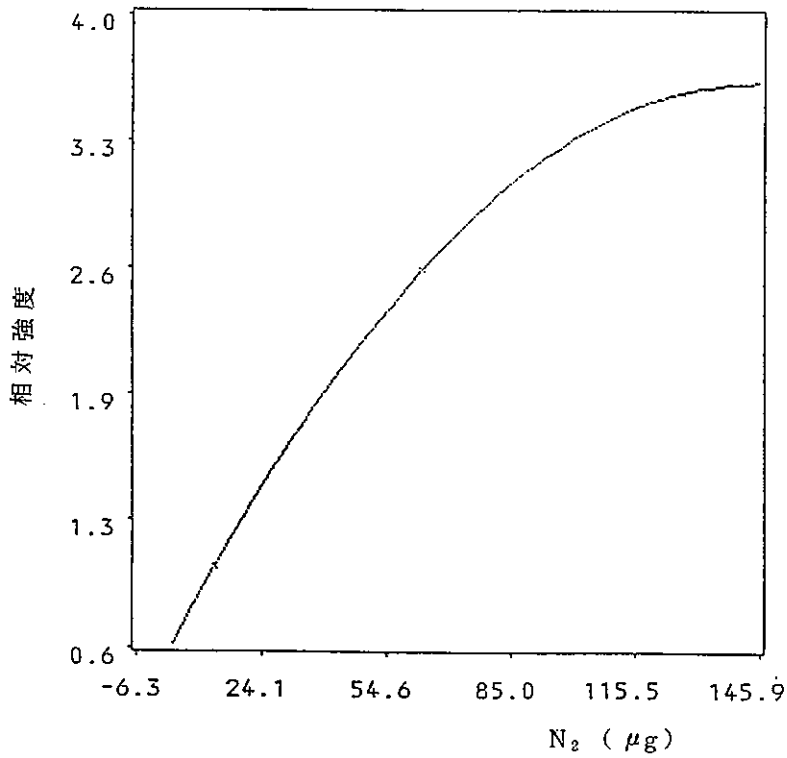
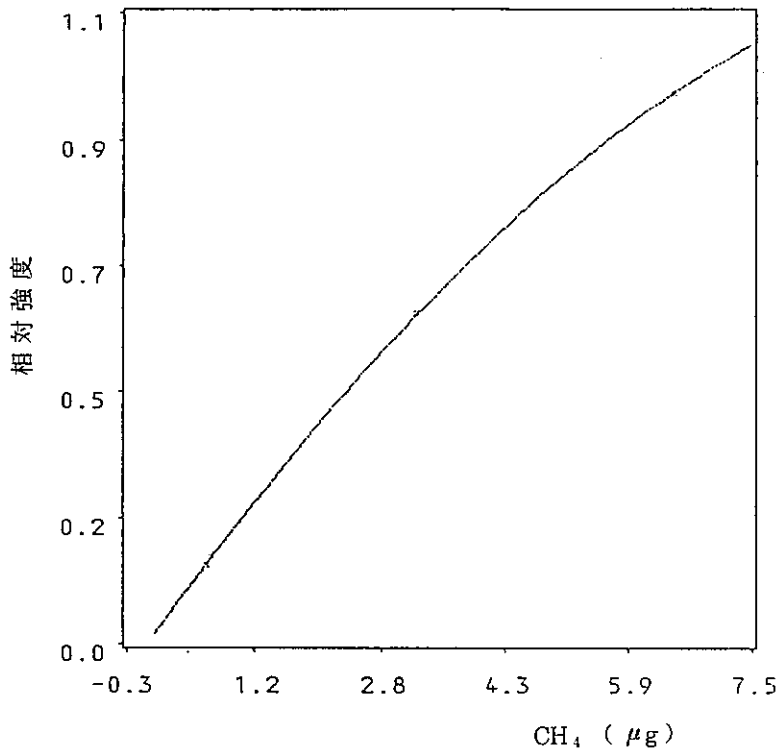


図-11(b) N₂ 検量線

(4) CH₄ 検量線



測定条件

キャリアーガス : He
キャリアーガス流量 : 60 ml/min
カラム : モレキュラシーブ5A
3mmφ×2m
カラム温度 : 60℃
PID放電電圧 : 750V
放電ガス流量 : 80 ml/min

図-12(a) CH₄ 検量線

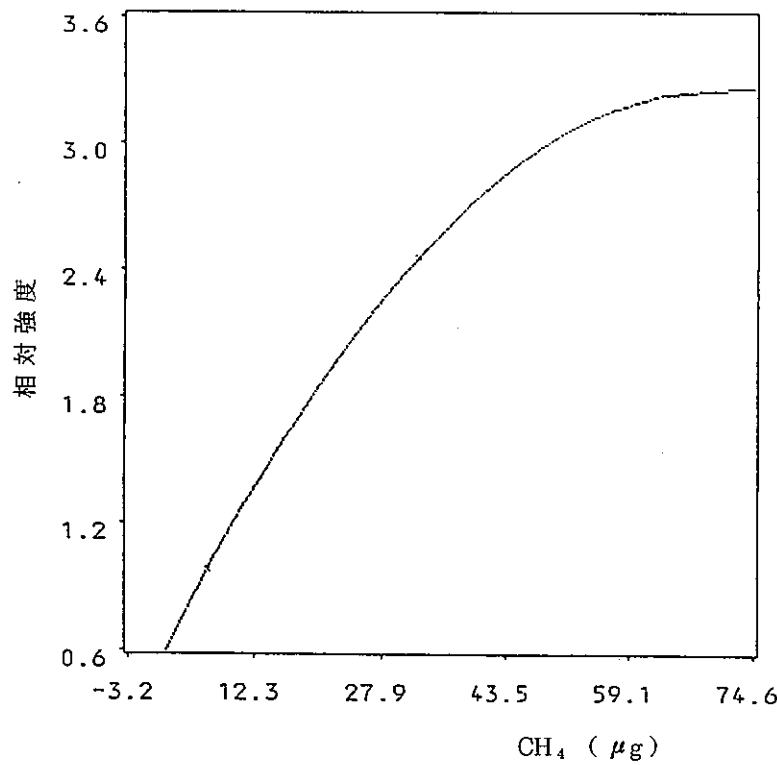


図-12(b) CH₄ 検量線

(5) CO 検量線

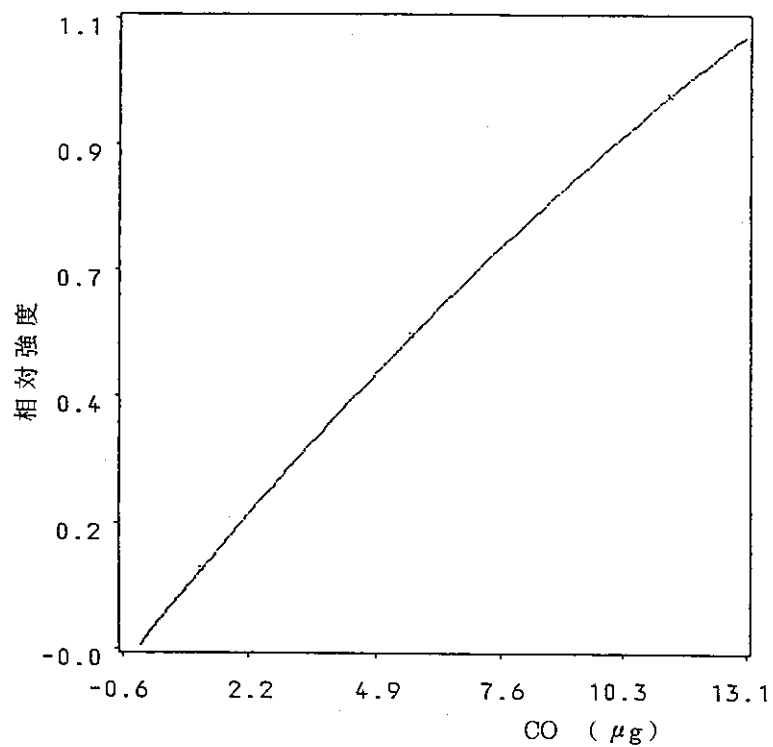


図-13(a) CO 検量線

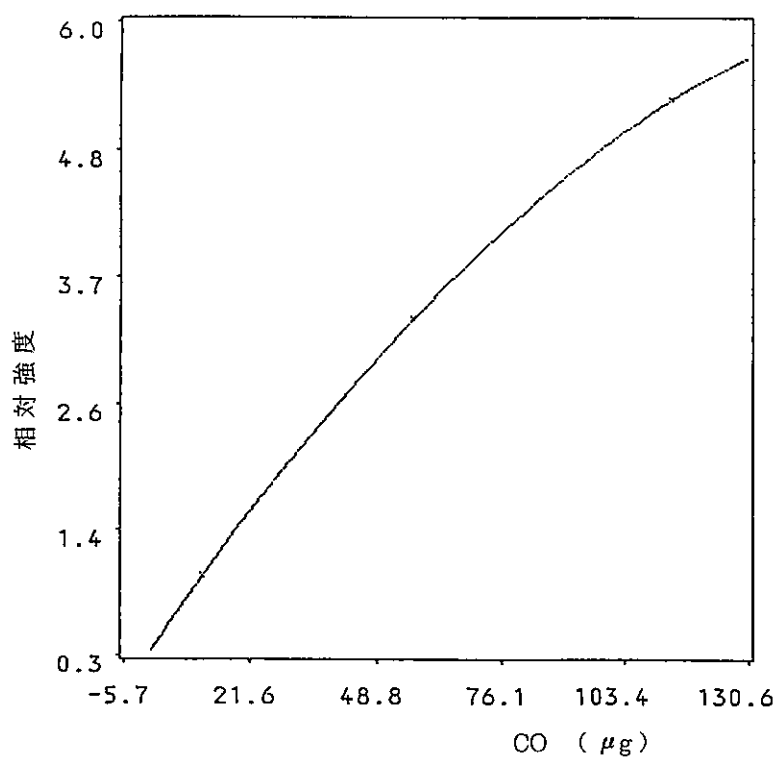


図-13(b) CO 検量線

5.2.2 分析精度

それぞれの成分について繰り返し ($n = 10$) 分析を行い、平均値、標準偏差及び変動係数 (相対標準偏差) を求めた。結果を表-6 に示す。

この結果、変動係数は全ての成分において2%前後の値を示した。

また、本法の検出限界 (3σ) は、 H_2 : $0.03 \mu g$, O_2 : $0.36 \mu g$, N_2 : $0.45 \mu g$, CH_4 : $0.21 \mu g$, CO : $0.27 \mu g$ であり、定量下限 (10σ) は、 H_2 : $0.1 \mu g$, O_2 : $1.2 \mu g$, N_2 : $1.5 \mu g$, CH_4 : $0.7 \mu g$, CO : $0.9 \mu g$ であった。

表-6 繰り返し分析結果

標準ガス	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO
採取量 (μl)	4.54	5.00	5.54	4.96	4.96
(μg)	0.37	6.54	6.34	3.25	5.68
n	10	10	10	10	10
\bar{X} (μg)	0.387	6.436	6.602	3.334	5.907
σ_{n-1} (μg)	0.00823	0.119	0.149	0.0722	0.0939
C. V. (%)	2.1	1.9	2.3	2.2	1.6
採取量 (μl)	45.4	50.0	55.4	49.6	49.6
(μg)	3.71	65.4	63.4	32.4	56.8
n	10	10	10	10	10
\bar{X} (μg)	3.713	64.69	63.81	32.40	56.56
σ_{n-1} (μg)	0.122	0.813	1.48	0.622	1.03
C. V. (%)	3.3	1.3	2.3	1.9	1.8

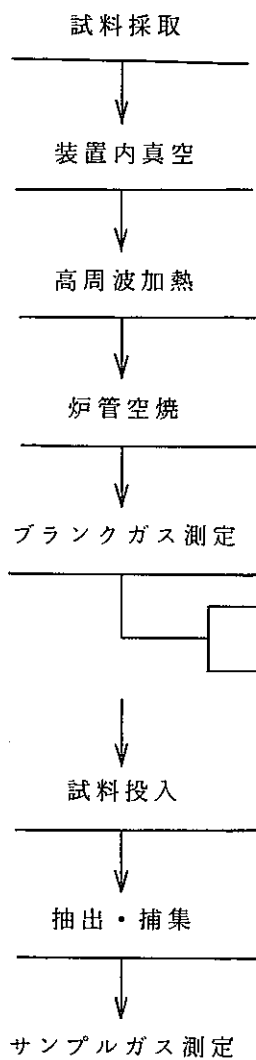
5.3 ガスクロマトグラフーガスサンプリング装置結合による測定方法

(1) 分析操作の手順を以下に示す。

- ① 高温加熱真空抽出装置に、ペレット又は塊状の分析試料を1～1.5g採取し、試料投入管に装填し装置を気密にする。
 - ② 油回転ポンプを始動させて装置内を排気し、油拡散ポンプ及び水銀拡散ポンプを用いて、真空度を $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Paとする。
 - ③ 高周波誘導加熱装置の出力を徐々に上昇させ、モリブデンルツボを約1800℃まで昇温し、6～10時間脱ガスを行う。
 - ④ 脱ガスを行ったのち、ルツボ温度を分析設定温度（通常FBR燃料は1700℃）に調整する。
 - ⑤ ガスクロマトグラフへヘリウムガスを流し、キャリアーガス及びPID放電ガスの流量を各々60 ml/min, 80 ml/minとする。その後、分離カラム温度を60℃まで昇温する。
 - ⑥ 分離カラム温度が60℃に達した後、PID放電電圧を750 Vに設定し、検出器を作動させる。
 - ⑦ 記録計により、ベースラインの安定性を確認した後、ベースラインのゼロ点調整を行う。
 - ⑧ 高温加熱真空抽出装置の空試験を行い、ブランクガスをマクラウドゲージに捕集し測定する。
 - ⑨ 測定したブランクガスを、さらにガスサンプリング装置内に導びき、キャリアーガス圧とした後、分離カラムに導入しガス成分分析を開始する。
 - ⑩ ガス成分分析開始と同時に記録計を始動させ、約10分間クロマトグラムを記録する。
 - ⑪ ガス成分分析終了後、ガスサンプリング装置内に残留したヘリウムガスを排気する。
 - ⑫ 試料を、試料投入管からプッシャーを用いてモリブデンルツボに投入する。
 - ⑬ 試料からの放出ガスを、マクラウドゲージに捕集し全ガス量を測定する。
 - ⑭ 測定したサンプルガスを、ガスサンプリング装置内に導びき、キャリアーガス圧とした後、分離カラムへ導入しガス成分分析を開始する。
- 以降⑩からの操作を繰り返す。

分析方法のフローシートを図-14に、ガスサンプリング装置の操作手順を図-15(a)～(d)及び図-16(e)～(a)に示す。

<高温加熱真空抽出装置>



<ガスクロマトグラフ>

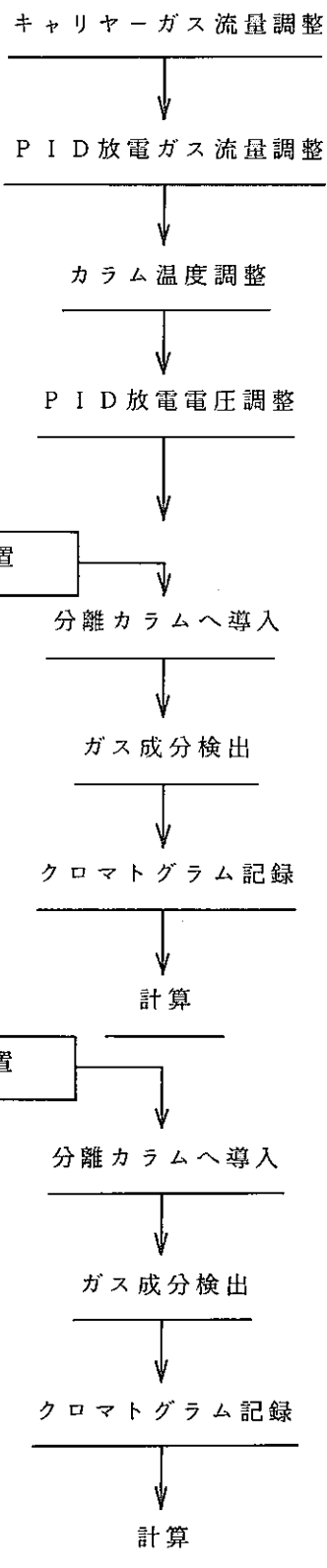
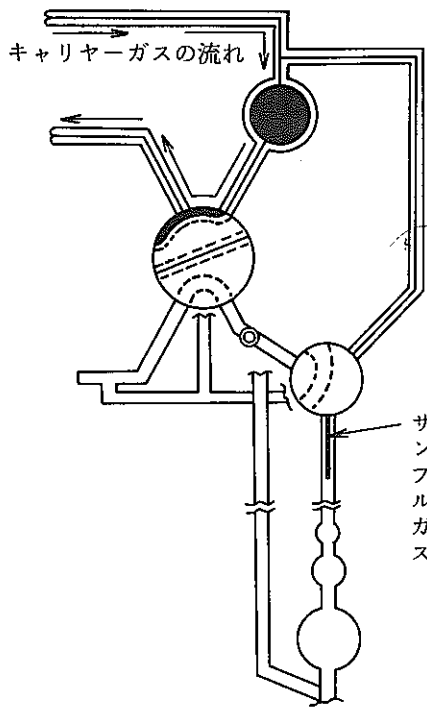
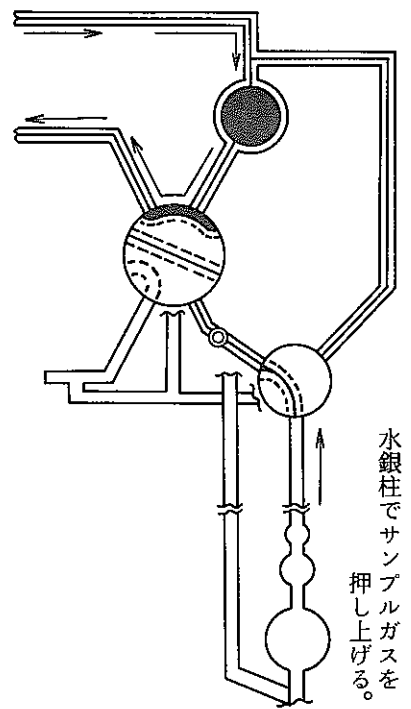


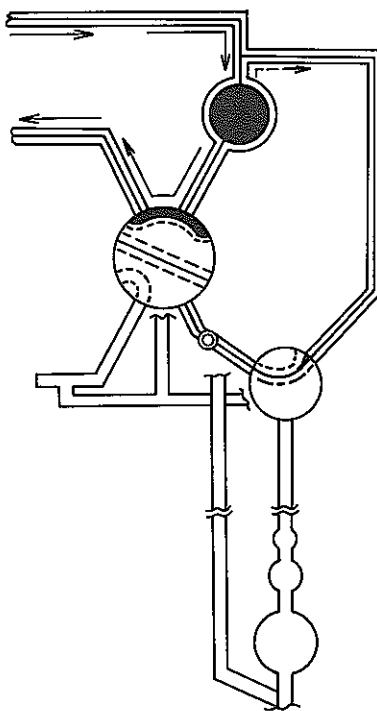
図-14 分析方法フローシート



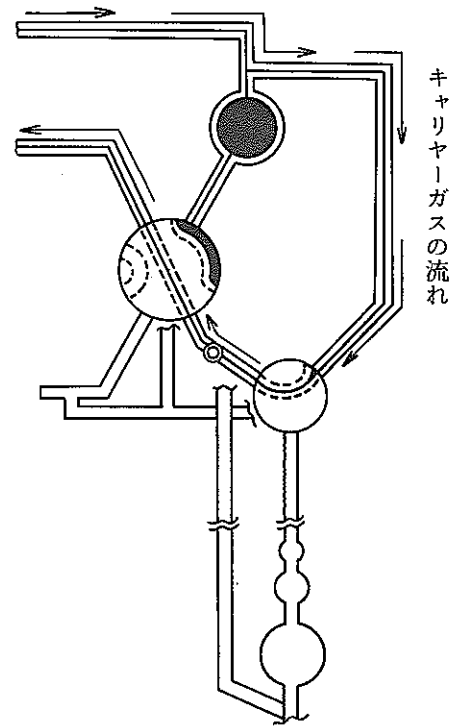
(a) ガス容積測定



(b) サンプリング装置内充填

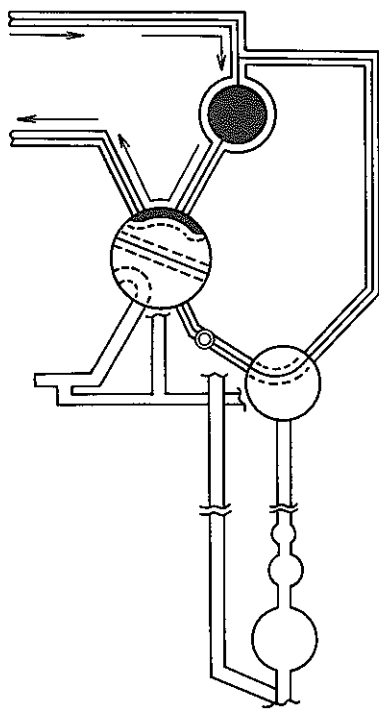


(c) 圧力調整

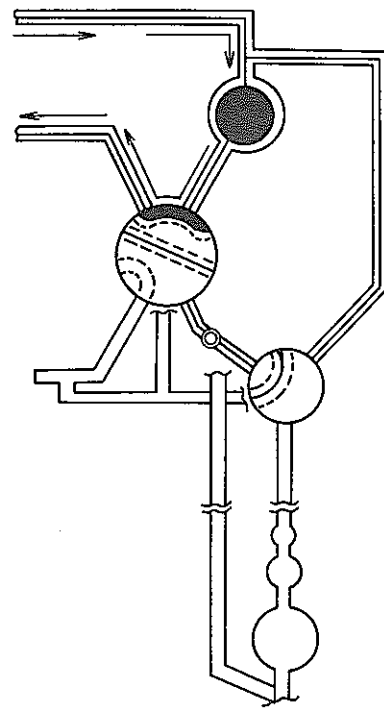


(d) 試料導入・分析開始

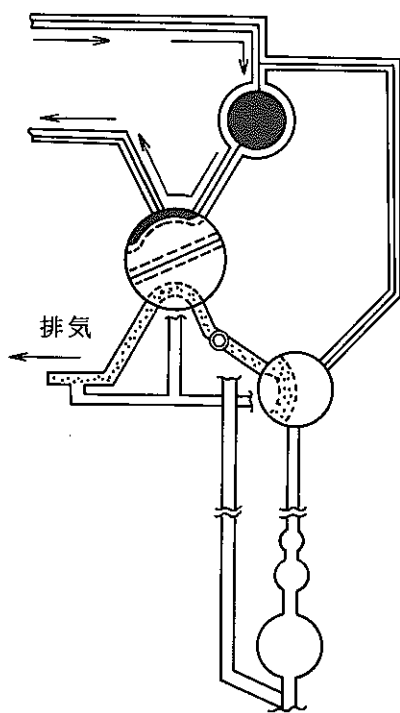
図-15 ガスサンプリング装置操作手順 I



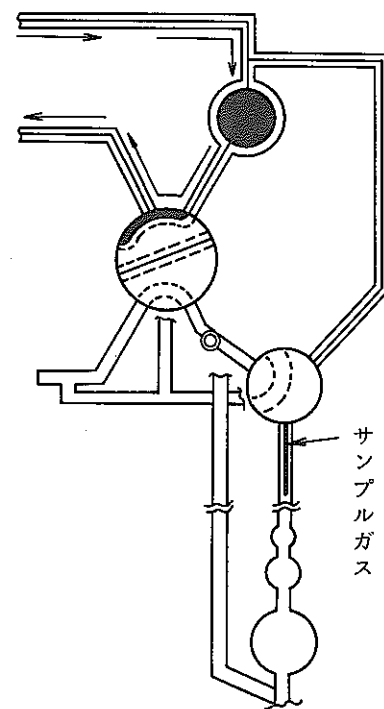
(e) 分析終了



(f) 排気準備



(g) 真空排気



(a) ガス容積測定

図-16 ガスサンプリング装置操作手順Ⅱ

6. 高速炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析

6.1 放出ガスの分析

製造ロット及び焼結雰囲気異なる5種類(Lot 1～Lot 5)の高速炉用MOX燃料ペレットを用い、抽出したガスの成分分析を行った。

(1) 分析方法及び分析条件

① 分析方法

図-14に示した分析方法フローシートに従い、試料を1700℃に加熱したモリブデンルツボ内に投入し、30分間サンプルガスを抽出し捕集した後、それぞれの放出ガス成分を測定した。また、同一条件でブランクガスの測定を行い、試料中の各ガス成分の含有率を求めた。

② 分析条件

5.分析条件の検討で検討した分析条件でガス成分分析を行う。各々の分析条件を以下に示す。

④ 蒸発性不純物抽出条件

抽出温度 : 1700℃

抽出時間 : 30 min

⑤ ガス成分分析条件

キャリアーガス流量 : 60 ml/min

カラム温度 : 60℃

PID放電電圧 : 750V

PID放電ガス流量 : 80 ml/min

(2) 分析結果

測定して得られたクロマトグラム例を、図-17及び図-18に示す。各クロマトグラムのピークの保持時間とあらかじめ同一条件で測定した標準ガスの保持時間(表-4参照)とを比較して同定したところ、Lot 1～3は、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO、Lot 4、5は、H₂、O₂、N₂、COの存在を認めた。

また、あらかじめ作成した検量線から検出量を求め、ブランク値を差し引いて各成分の含有率を計算した。その結果を表-7に示す。

表-7から、N₂-H₂焼結雰囲気で焼結したペレットでは、H₂、N₂及びCOが主成分であり、Ar-H₂焼結雰囲気で焼結したペレットでは、H₂及びCOが主成分であることが解った。

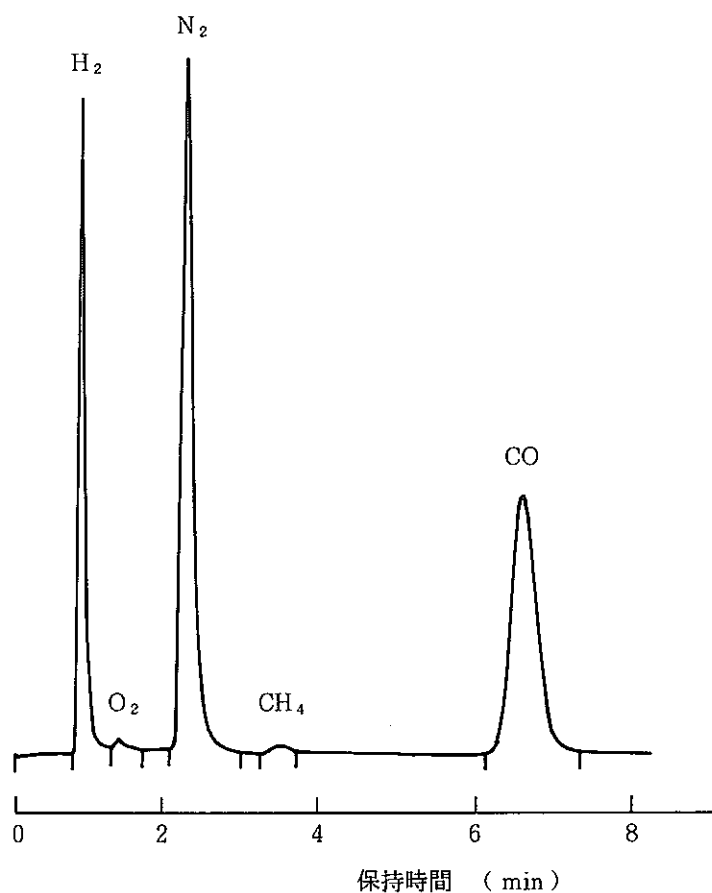


図-17 ガスクロマトグラム例 (N₂-H₂焼結ペレット)

<分析条件>

カラム：SUS 3 mmI. D. × 2 m
カラム充填剤：モレキュラーシーブ 5 A 80~100メッシュ
キャリアーガス流量：60 ml/min, カラム温度：60 °C
PID 放電電圧：750 V, PID 放電ガス流量：80 ml/min

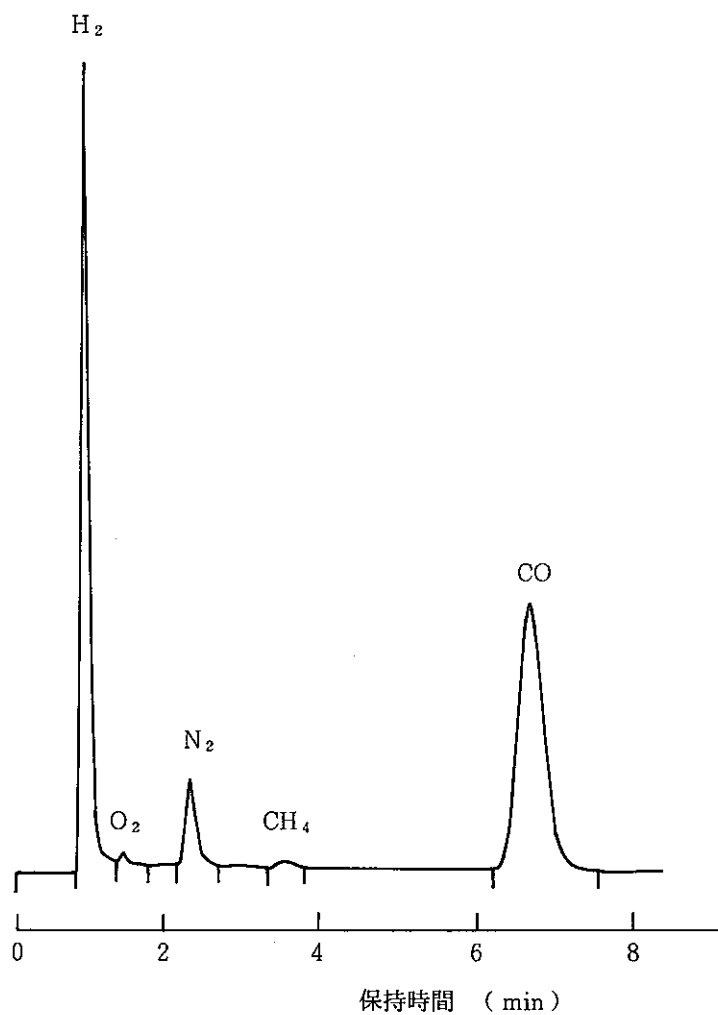


図-18 ガスクロマトグラム例 (Ar-H₂ 焼結ペレット)

<分析条件>

カラム：SUS 3 mmI. D. × 2 m
カラム充填剤：モレキュラーシーブ 5A 80~100メッシュ
キャリアーガス流量：60 ml/min, カラム温度：60℃
PID放電電圧：750 V, PID放電ガス流量：80 ml/min

表 - 7 MOX ペレット中のガス成分分析結果

Lot No.	焼結雰囲気	全ガス量 $\mu\text{l/g}$ (μl)	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	Other gas
			ppm (μl)	ppm (μl)	ppm (μl)	ppm (μl)	ppm (μl)	(μl)
1	N ₂ - H ₂	81 (130)	3.8 (74)	— —	23 (32)	— —	11 (15)	(9)
2	Ar - H ₂	18 (10)	1.1 (7.9)	— —	— —	— —	2.2 (1.1)	(1)
3	Ar - H ₂	28 (28)	1.2 (14)	— —	— —	— —	14 (12)	(2)
4	N ₂ - H ₂	150 (240)	7.7 (150)	0.63 (0.78)	43 (61)	— —	17 (24)	(4)
5	N ₂ - H ₂	86 (130)	1.7 (32)	1.7 (2.0)	34 (46)	— —	12 (17)	(33)

—：検出限界以下。

MOX ペレットの焼結温度は、全て 1650 °C 一定。

6.2 温度変化によるガス成分の放出割合

N_2-H_2 焼結雰囲気中で焼結した、製造ロット及びガス量が異なる2種類 (Sample 1, 2) の高速炉用 MOX 燃料ペレットを用い、温度変化によるガス成分の放出割合について昇温試験を実施した。

(1) 分析方法

試料の加熱温度を、750, 900, 1100, 1300, 1500, 1700 °C の6段階に徐々に上げ、各温度で15分間保持してガスを抽出し、それぞれの温度における放出ガスの成分分析を行った。

(2) 分析結果

Sample 1, 2 の分析結果を、表-8及び図-19並びに表-9及び図-20に示す。図-19及び図-20から、ガス成分のうち H_2 及び N_2 は、各々1700 °C (全ガス容量測定の手法で規定されている温度) で放出される量の約90%以上が750 °C~1300 °Cで放出することが確認された。また、CO はほぼ一定した放出割合を示していることが解った。

表 - 8 温度変化によるガス成分の放出割合 (Sample 1)

抽出温度 ℃	全ガス量 $\mu\text{l/g}$	成 分 量 $\mu\text{l/g}$				
		H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
750	53	38 (3.1)	ND	6.0 (6.8)	—	3.3 (3.8)
900	11	2.0 (0.16)	—	6.7 (7.6)	ND	1.3 (1.5)
1100	6.4	1.0 (0.08)	ND	4.0 (4.6)	ND	0.9 (1.0)
1300	4.1	0.7 (0.06)	ND	1.8 (2.1)	ND	0.8 (0.9)
1500	4.5	1.2 (0.10)	ND	0.8 (1.0)	ND	0.8 (0.9)
1700	9.6	3.4 (0.28)	—	0.7 (0.8)	—	2.4 (2.7)

() : 含有率 (ppm), — : 検出限界以下, ND : 未検出

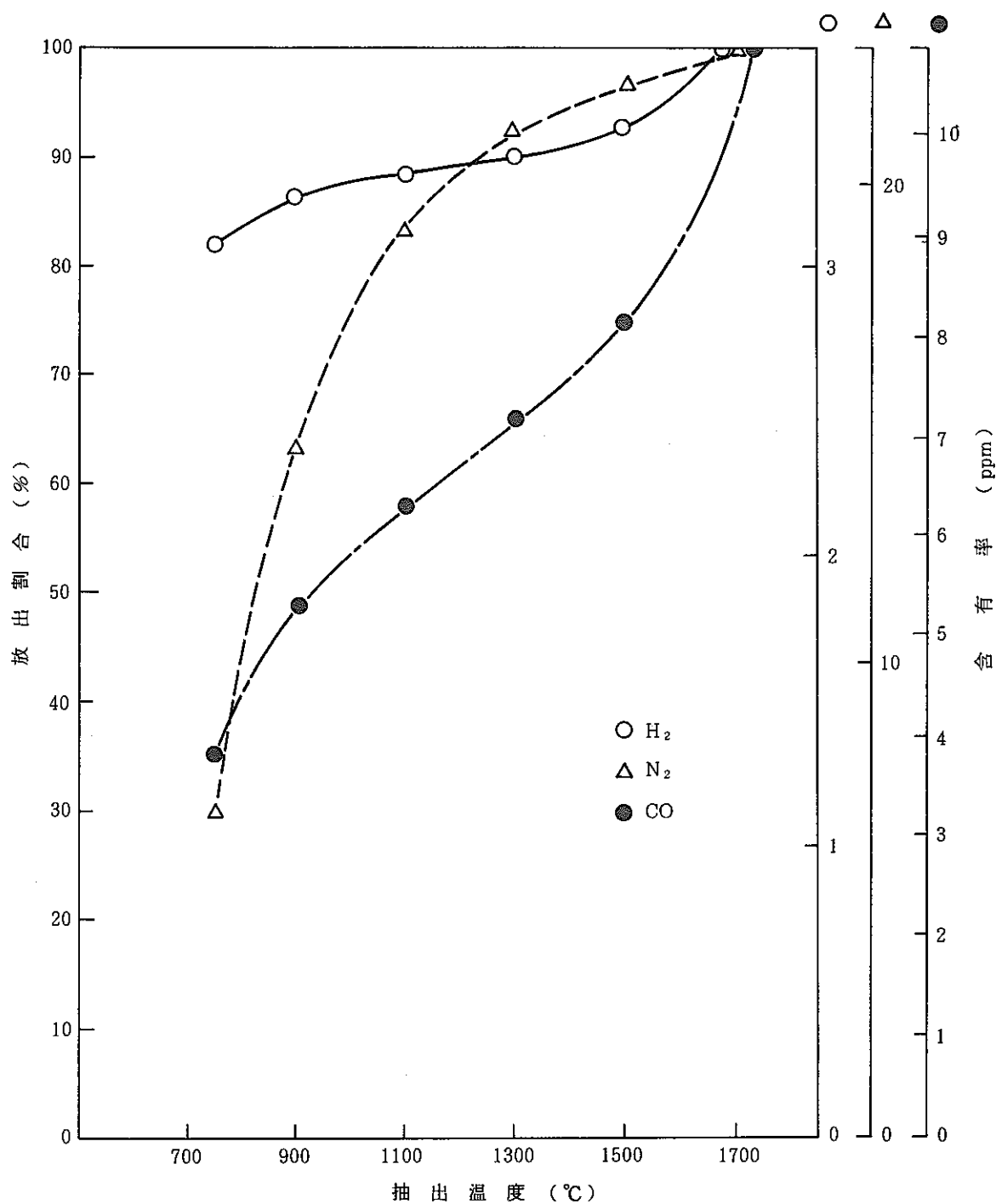


図-19 温度変化によるガス成分の放出割合 (Sample 1)

<分析条件>

カラム: SUS 3 mmI. D. × 2 m
 カラム充填剤: モレキュラーシーブ 5 A 80~100メッシュ
 キャリヤーガス流量: 60 ml/min, カラム温度: 60 °C
 PID放電電圧: 750 V, PID放電ガス流量: 80 ml/min

表 - 9 温度変化によるガス成分の放出割合 (Sample 2)

抽出温度 ℃	全ガス量 $\mu\text{l/g}$	成 分 量 $\mu\text{l/g}$				
		H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
750	170	130 (11)	ND	ND	0.6 (0.4)	3.4 (3.9)
900	31	4.4 (0.36)	ND	14 (16)	ND	6.1 (7.0)
1100	93	0.9 (0.07)	ND	85 (97)	ND	4.5 (5.2)
1300	28	0.6 (0.05)	ND	20 (22)	ND	3.1 (3.6)
1500	8.0	0.9 (0.07)	ND	1.4 (1.7)	ND	4.9 (5.6)
1700	9.2	2.3 (0.26)	ND	—	ND	4.9 (5.6)

() : 含有率 (ppm), — : 検出限界以下, ND : 未検出

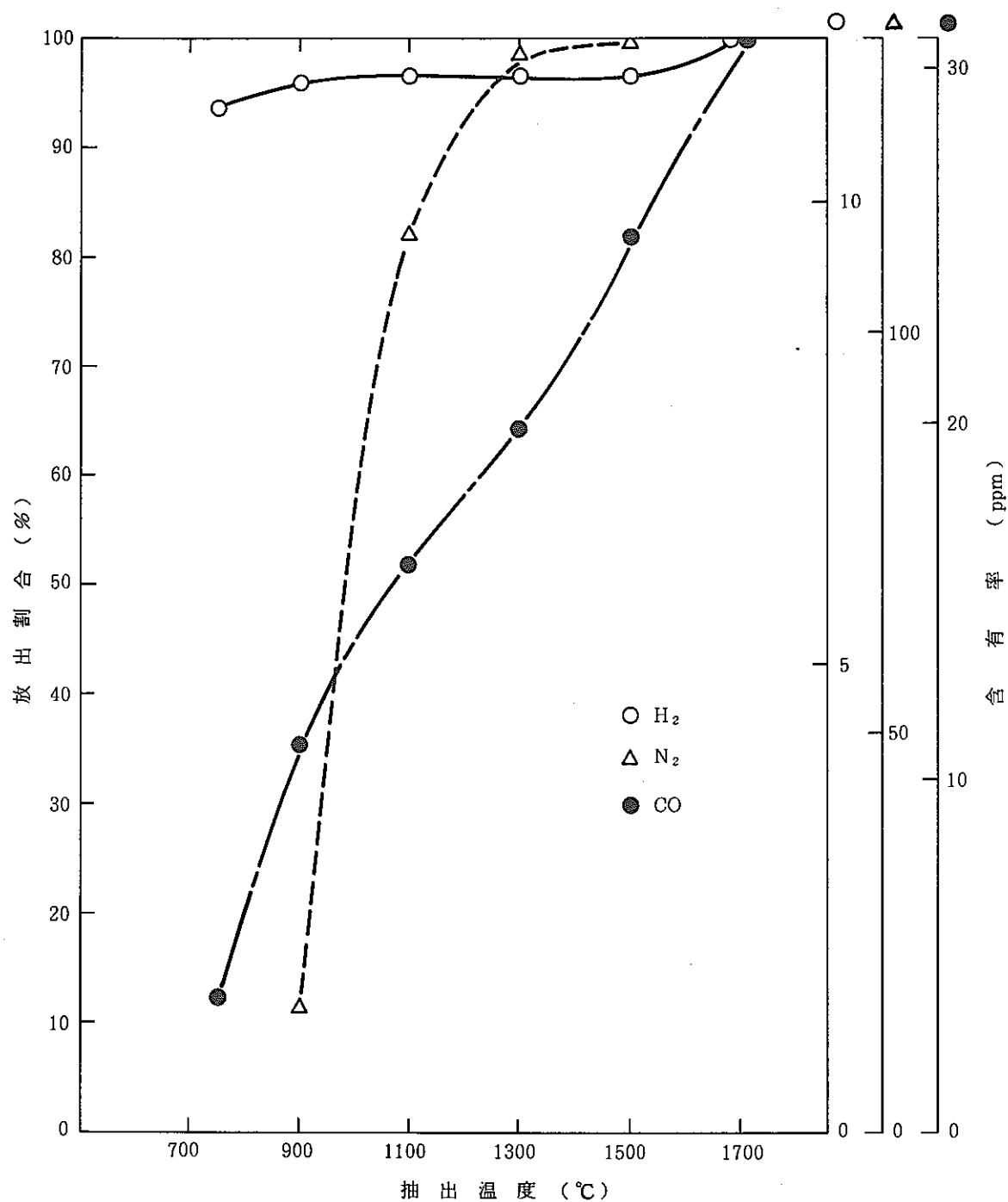


図-20 温度変化によるガス成分の放出割合 (Sample 2)

<分析条件>

カラム: SUS3 mmI, D. × 2 m
 カラム充填剤: モレキュラーシーブ 5 A 80~100メッシュ
 キャリヤーガス流量: 60 ml/min, カラム温度: 60°C
 PID放電電圧: 750 V, PID放電ガス流量: 80 ml/min

7. 結果のまとめ

本試験を行い、得られた結果を以下に示す。

- (1) キャリヤースガスと同圧に調整するガスサンプリング装置の考案により、ベースラインの安定したクロマトグラフを得ることができ、しかもマクラウドゲージに直接接続することによって、抽出捕集したガスをガスクロマトグラフに全量導入することが可能となった。また、装置に使用している真空グリスによるゴーストピークやベースラインの乱れ等の妨害も認められなかった。
- (2) PIDの採用により、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO の同時分析が可能となった。これにより、燃料製造においてこれまで測定できなかった成分の含有率を把握することができ、ガスの規格から外れた製品等の要因解析や、脱ガス処理の工程管理等に反映できるようになった。
- (3) O. Vega ら⁴⁾は、PWRタイプの未照射の UO_2 燃料を用いた試験結果において、 H_2 が放出ガスの主成分であり、その放出は、 $1500^\circ C$ 以上の高温で生ずると報告している。しかし、高速炉用MOX燃料を用いた本試験では、 H_2 の大部分が $750^\circ C$ 以下で放出すること及び H_2 、 N_2 、 CO が主成分であるとの違いがあった。また、燃料ペレットを、 N_2-H_2 雰囲気で焼結した場合は、 H_2 及び N_2 の含有率が高く、 $Ar-H_2$ 雰囲気で焼結したペレットでは、ガスの包蔵量が相対的に少なかった。
- (4) $1700^\circ C$ で抽出捕集し、ガスクロマトグラフでガス成分分析をして合計した全ガス容量は、マクラウドゲージにより測定した全ガス容量と比べて低値を示した。原因として、ガスクロマトグラフに使用した充填剤であるモレキュラーシーブは、 CO_2 や H_2O 等の成分を吸着してしまうため検出されなかったものと考えられる。

今後、ポーラスポリマー系(例えばポラパックQ)充填剤等 CO_2 や H_2O の分離が可能な充填剤の選定を行うとともに、これらすべての成分を同時に分析できるガスクロマトグラフ法について検討を実施する。

8. 参 考 文 献

- 1) 川副重義, 加茂友一, 高田芳矩, 色摩信義: 分析化学, Vol 34, 309 (1985).
- 2) 化学便覧, 基礎編Ⅱ - 578, 改訂3版 日本化学会編.
- 3) JIS K0114, ガスクロマトグラフ分析のための通則 (1982).
- 4) O.Vega ; H.G.Riella and C. Rodrigues : Journal of Nuclear Materials, Vol 106, 121 (1982).
- 5) F. Eeckhout - C. Massa - G. Vanhellefont : Journal of Nuclear Materials, Vol 106, 127 (1982).