

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]

真空加熱抽出-コンピュータ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分析法の開発

1993年9月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複
写
管
理
い。

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

真空加熱抽出ーコンピュータ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分析法の開発



実施責任者 上村 勝一郎*
報告者 菅谷 伸一* 藤田 伸一**
 楢山 敏明* 山本 純太*

要 旨

前報¹⁾において未照射のプルトニウムーウラン混合酸化物燃料（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し、その成分は水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素であることを報告した。また、O.Vegaら²⁾は、未照射のPWRタイプの二酸化ウラン燃料中のガス成分分析を行い、水素、一酸化炭素、窒素及び二酸化炭素が含有していることを報告している。しかし、前報の報告で使用した分離カラムの充填剤は、モレキュラーシーブ5Aであるため、二酸化炭素等の極性を有する分子の定量は困難であった。

そこで前述した非極性分子と極性分子を同時に定量分析が行える分析法を確立することを目的として、数種類の分離カラムとコンピュータ制御による流路切り替えバルブを組合わせたコンピュータガスクロマトグラフを導入し、MOX燃料ペレット中のガス成分の分析法について検討を行った。

また、これまでに我々が開発したガスサンプリング装置³⁾についても、試料採取容量を大きくするという改良を加えたので、あわせて検討を行った。

本試験を行い得られた結果を以下に示す。

- ① コンピュータガスクロマトグラフの導入により、非極性分子である水素、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素、エタン及び極性分子である二酸化炭素の同時分析が可能となった。
- ② 水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素及びエタンの相対標準偏差は、それぞれ1.0、3.4、0.6、1.0、1.4、0.8及び0.9%であった。一試料の分析に要する時間は、一時間以内と短時間である。
- ③ ガスサンプリング装置の試料採取容量を大きくしたことにより、R&Dなどで製造した、ガスを多量に含有する燃料ペレット中のガス全量を一度に分析することができるようになった。

* 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

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 装置及び試薬類	2
2.2 コンピュータガスクロマトグラフの原理	9
2.3 ガスサンプリング装置の改良	12
2.4 測定方法	14
3. 結果及び考察	19
3.1 ガスクロマトグラフの分析条件の検討	19
3.1.1 キャリヤーガス流量の設定	20
3.1.2 カラム温度の設定	20
3.1.3 流路切り替えバルブの切り替え時間の設定	21
3.2 標準ガスによる検量線の作成	28
3.2.1 検量線の作成	28
3.2.2 分析精度	28
3.3 MOX燃料ペレット中の放出ガス成分分析	32
3.3.1 新型転換炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析	32
3.3.2 高速炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析	32
3.4 温度変化によるガス成分の放出割合	37
3.4.1 新型転換炉用MOX燃料ペレットの分析	37
3.4.2 高速炉用MOX燃料ペレットの分析	37
3.5 真空加熱一定容測圧法と ガスクロマトグラフ法による全ガス量の比較分析	40
4. まとめ	42
5. 参考文献	43

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、核分裂反応によって生成したガス以外に、製造中に燃料ペレット中に包蔵されるガスの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、ガス分析は重要である。

既に我々は、未照射の混合酸化物燃料（以下「MOX燃料」という。）ペレット中のガス成分は水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素であり、主成分は水素、窒素及び一酸化炭素であることを報告した¹⁾。また、O.Vegaら²⁾は、未照射のPWRタイプの二酸化ウラン燃料中のガス成分分析を行い、水素、一酸化炭素、窒素及び二酸化炭素が含有していることを報告している。しかし、その際に使用した分離カラム充填剤はモレキュラーシーブ5Aであり、極性分子である二酸化炭素等は充填剤に吸着してしまうため定量分析は困難であった。

本報では、ガスクロマトグラフの分離カラムに数種類の充填剤を用い、分析対象ガスを粗分離した後、流路切り替えバルブにより、それぞれのガス成分が分離可能な分離カラムへ導入するという方法を考案し、極性及び非極性分子を同時に定量分析が行えるシステムを開発したので、その成果を報告する。

2. 実験方法

2.1 装置及び試薬類

ガス成分分析装置は、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、全抽出ガスの容量測定が可能である。

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、真空度を下げずにサンプリングができる。

ガスクロマトグラフは、日立製作所製G-300形に同社製の光イオン化検出器(Photoionization Detector, PID)を取付け使用した。分離カラムはステンレス製カラムにそれぞれポラパックQ、モレキュラーシーブ5A、クロモソルブWを充填し使用した。

キャリアーガスは、市販の純度99.995%以上のヘリウムガスを使用した。また、標準ガスは水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素及びエタンの混合標準ガス及びジーエルサイエンス社製プッシュ缶タイプの水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素及びエタン標準ガスを使用した。

本検討に使用した、装置及び試薬類の仕様を以下に示す。

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

① 高周波誘導加熱装置

日本高周波株式会社製、YK-15型

AC200V、出力10KW、周波数 0.4MHz、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 1.0kg/cm²、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、G-3000形ガスクロマトグラフ

カラム及び充填剤

内径3mm×長さ4m（ステンレス製）・Porapak Q（50～80メッシュ）

内径3mm×長さ2m（ステンレス製）・Molecular Sieve 5A（60～80メッシュ）

内径3mm×長さ2m（ステンレス製）・chromosorb W（60～80メッシュ）

内径3mm×長さ2m（ステンレス製）・Porapak Q（50～80メッシュ）

内径3mm×長さ6m（ステンレス製）・空カラム

オートバルブユニット

検出器：PID（光イオン化検出器）

(4) データ処理装置

日立製作所製、D-2500形クロマトデータ処理装置

2) 試薬

(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	水素	: 23.9 %
	酸素	: 1.03%
	窒素	: 26.11%
	メタン	: 3.85%
	二酸化炭素	: 15.4 %
	一酸化炭素	: 25.7 %
	エタン	: 4.01%

ジーエルサイエンス社製プッシュ缶タイプ標準ガス

水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素及びエタン

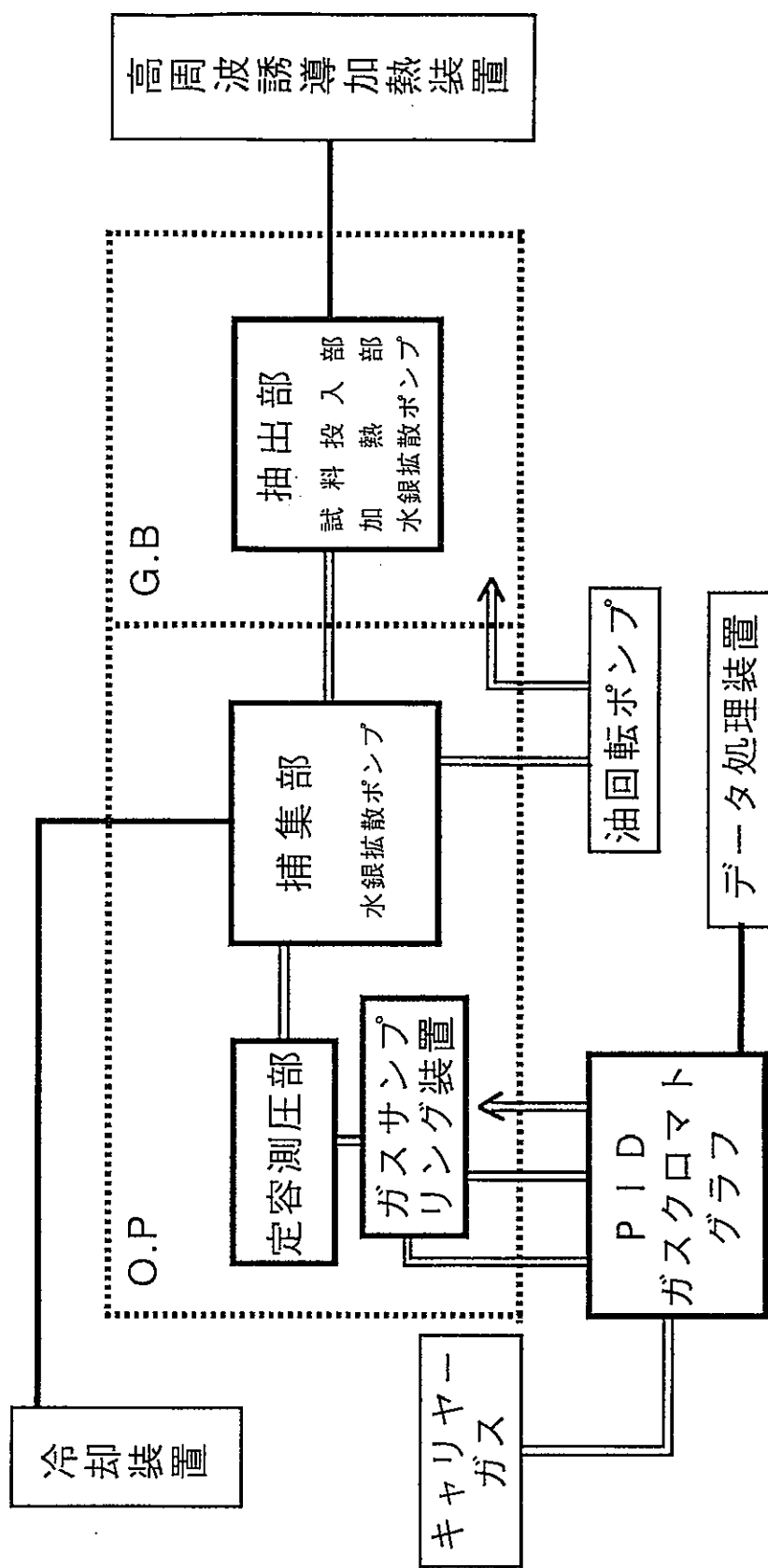
各々純度 99.9%以上

3) その他

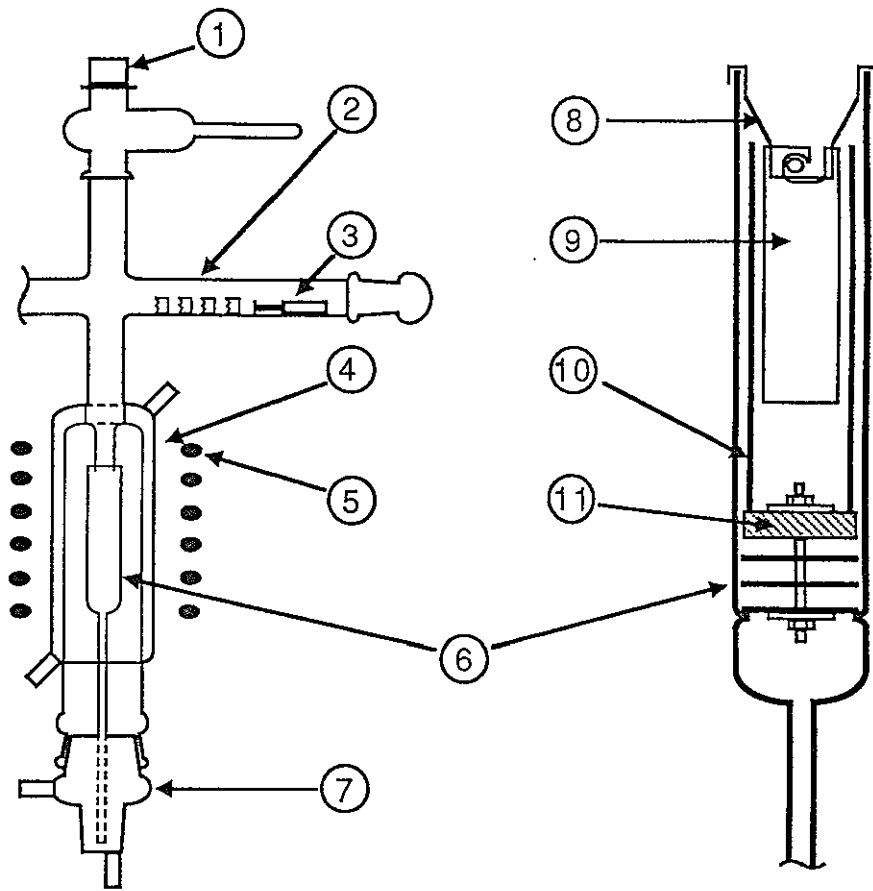
(1) マイクロシリンジ (ガスタイトシリンジ)

ハミルトン社製 : 10 μ l, 50 μ l

イトー社製 : 100 μ l, 250 μ l, 500 μ l



図一 1 ガス成分分析装置概略



< 炉管組立図 >

< 炉心管部分図 >

図一3 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 石英炉心管 ⑦ 炉管栓
- ⑧ モリブデンロート ⑨ モリブデンるつぼ
- ⑩ モリブデン製熱遮へい円管
- ⑪ 炉心管用断熱板（モリブデン製・斜線部分は石英製）

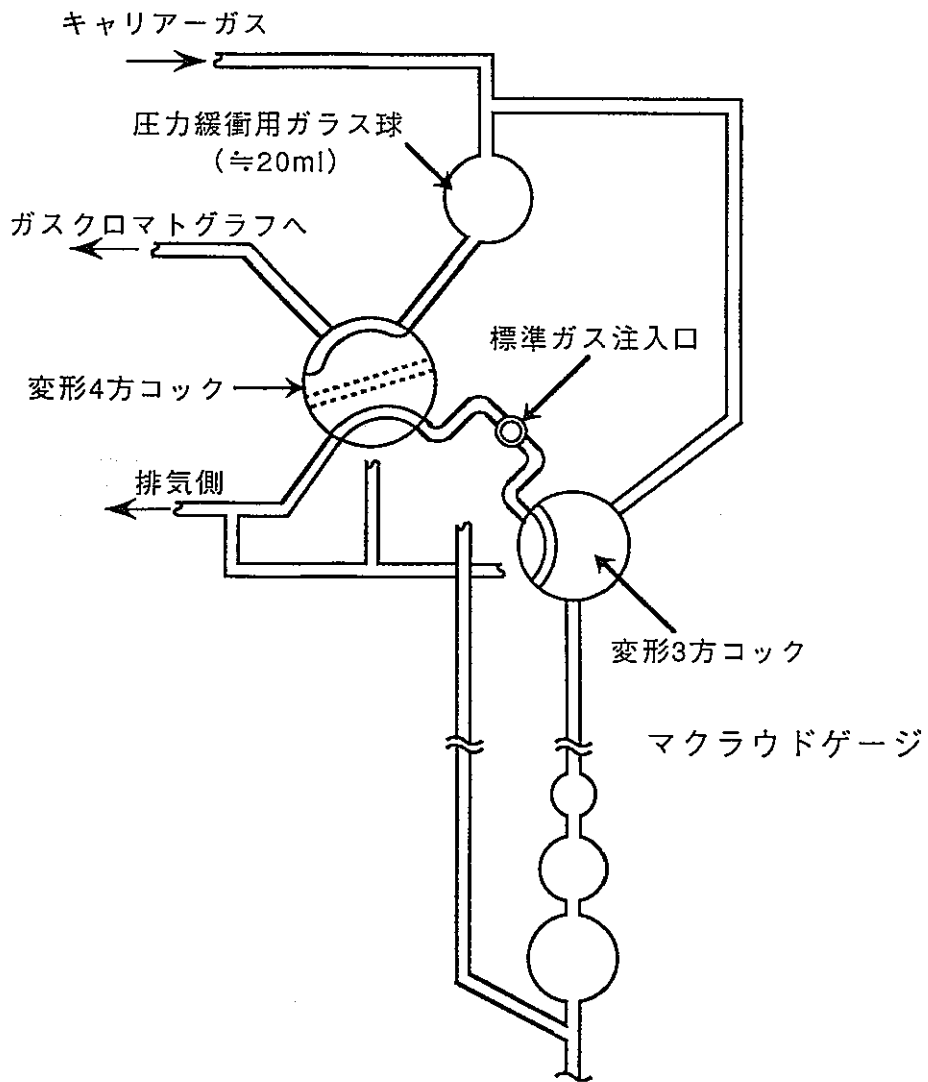


図-4 ガスサンプリング装置

2.2 コンピュータガスクロマトグラフの原理

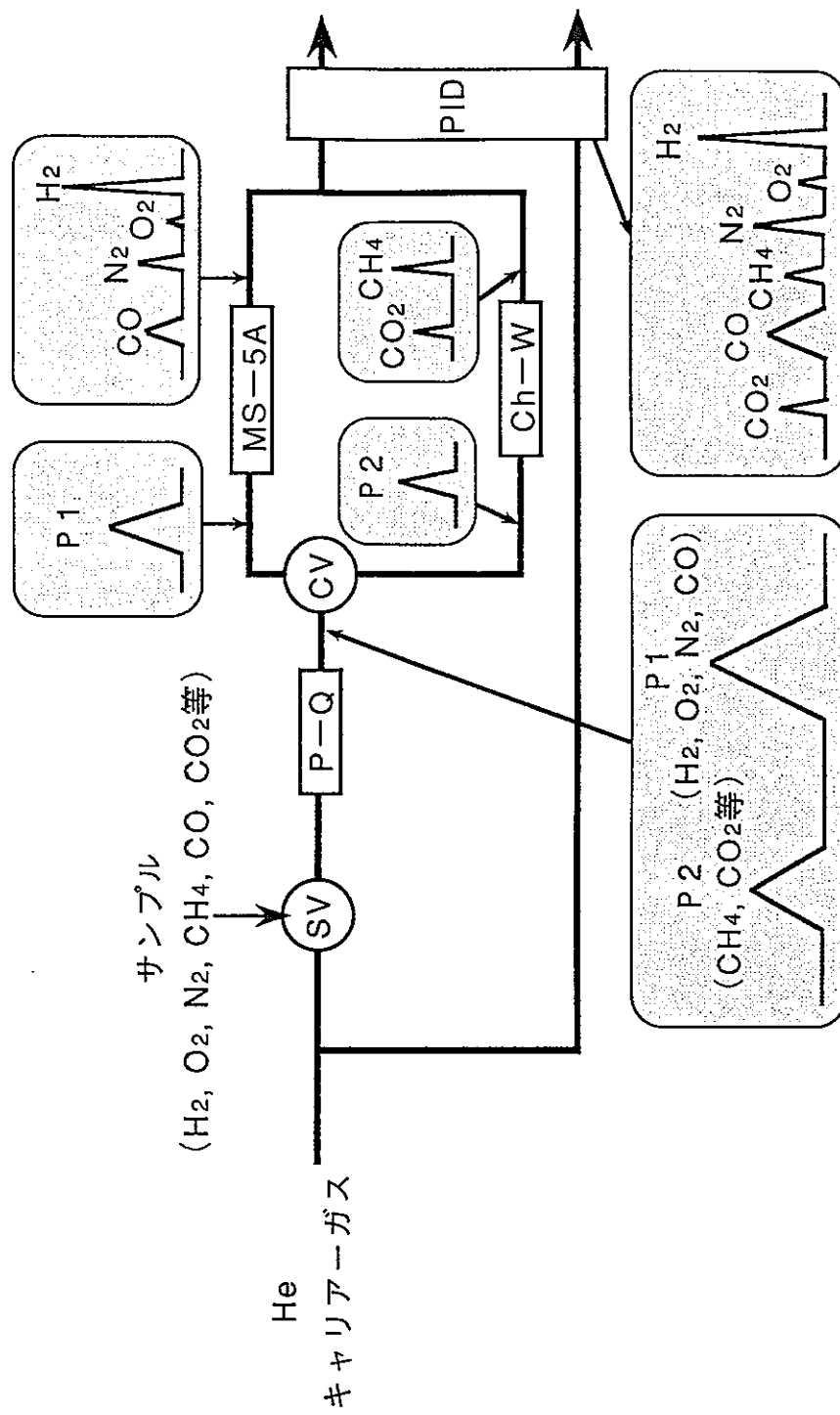
前報¹⁾で述べたとおり、既に我々が開発した高温加熱真空抽出ーガスクロマトグラフ法では、分離カラムの充填剤として、モレキュラシーブ5Aを使用しており、二酸化炭素等極性を有する分子は充填剤に吸着してしまうため、検出することができなかった。

そこで、従来のMOX燃料ペレット中に含有する水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素等の非極性分子に加え、二酸化炭素等の極性分子を同時に定量分析が可能な高温加熱真空抽出ーガスクロマトグラフ法について検討を試みた。

本法の原理を以下に示す。

本装置は、ガスクロマトグラフにそれぞれポラパックQ、モレキュラシーブ5A、クロモソルブW等を充填した複数の分離カラムを用い、これらをコンピュータ制御による自動流路切り替えバルブでカラム流路を切り替え、分析成分に適した分離カラムへ導入し目的成分を分離することにより、同時定量分析を可能としたのもである。

本法は、ガスサンプリング装置によって導入されたサンプルガスを、ポラパックQを充填した分離カラムで二つのガス成分のグループ（水素、酸素、窒素及び一酸化炭素、並びにメタン、二酸化炭素及びエタン）に粗分離したのち、流路切り替えバルブによって、保持時間の短いガス成分のグループ（水素、酸素、窒素及び一酸化炭素）をモレキュラシーブ5Aを充填した分離カラムへ、また、保持時間の長いガス成分のグループ（メタン、二酸化炭素及びエタン等）をクロモソルブWを充填した分離カラムへと導入し、各ガス成分に分離する。これら二系列で分離されたガス成分を検出器の手前で合流させたのち、PIDによって検出することにより、一つのクロマトグラムを得ることができるものである。コンピュータガスクロマトグラフ法によるガス成分の測定原理図を図-5に、また、コンピュータガスクロマトグラフの系統図を図-6に示す。



S V : サンプルリングバルブ MS-5A : 分離カラム, Molecular Sieve 5A
 C V : 流路切替バルブ Ch-W : 分離カラム, Chromosorb W
 P-Q : 分離カラム, Porapak Q P I D : 光イオン化検出器

図-5 コンピュータガスクロマトグラフ法によるガス成分の測定原理図

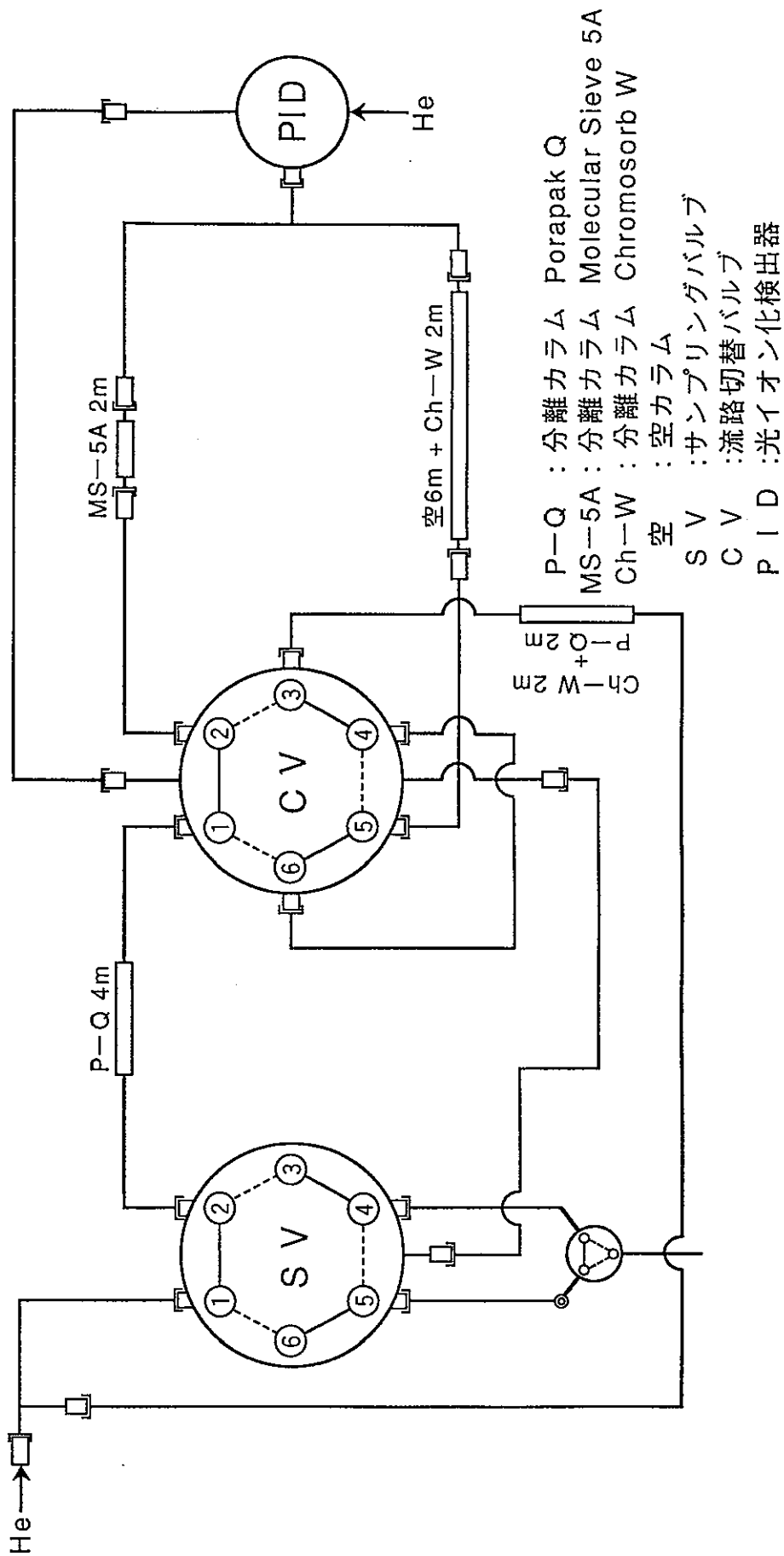


図-6 コンピュータガスクロマトグラフの系統図

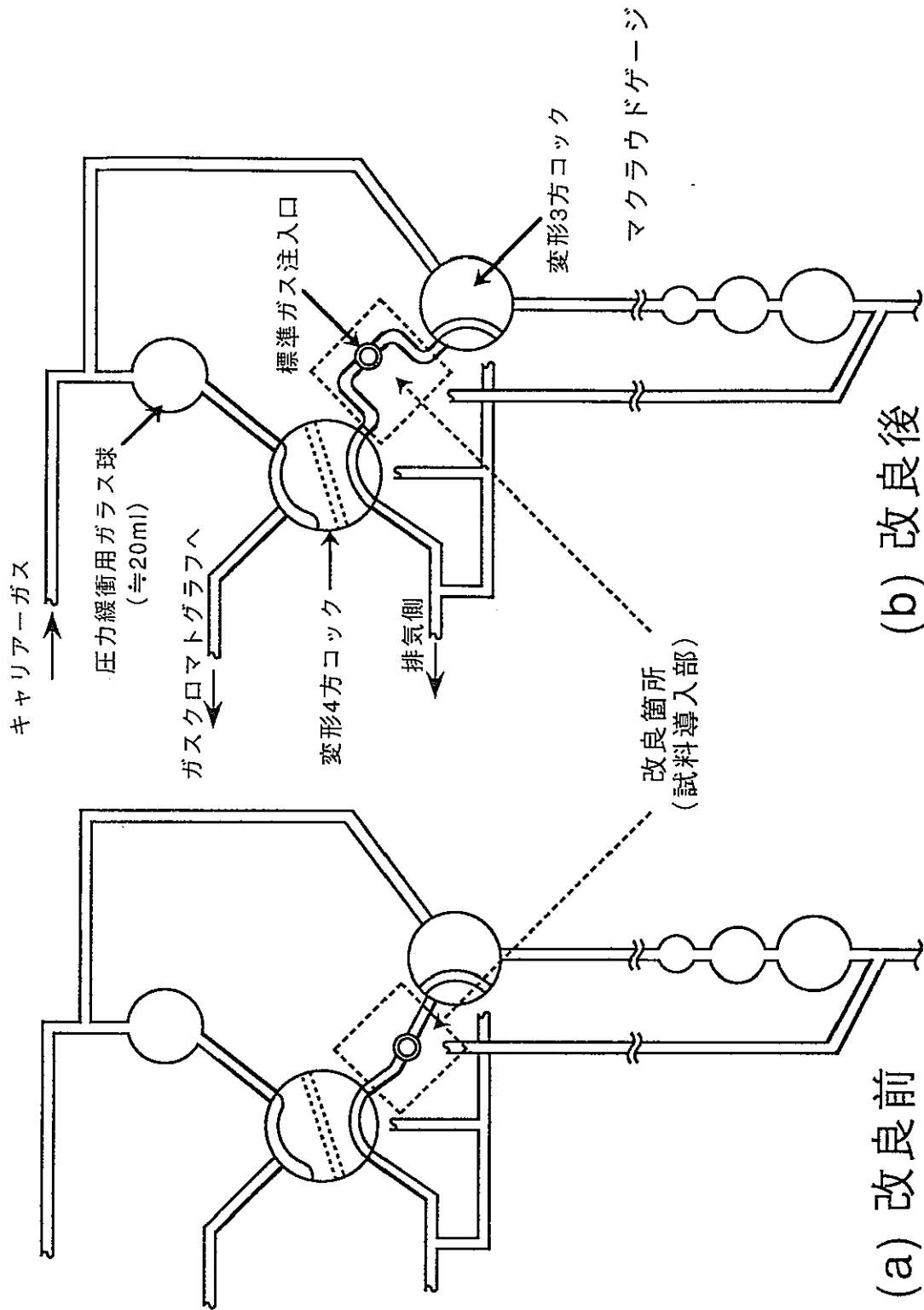
2.3 ガスサンプリング装置の改良

既に我々が開発したガスサンプリング装置³⁾は、真空状態 ($10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa) で抽出捕集したサンプルガスを加圧状態 ($2 \sim 5$ kg/cm²) であるガスクロマトグラフのキャリアーガスへ直接導入した場合に起こる、キャリアーガスの逆流及び、圧力変動によるインジェクションノイズ (クロマトグラムベースラインがみだれる現象) の発生を防ぐため、サンプルガスをキャリアーガスと同圧に調整したのち、ガスクロマトグラフへ導入することができる構造となっている。また、マクラウドゲージに直接接続してあるため、測圧したサンプルガス全量をガスクロマトグラフへ導入し、ガス成分の絶対量測定を可能にしたものである。

しかし、従来のガスサンプリング装置は、サンプルガス導入部の容量が、 $400 \mu\text{l}$ 程度であったため、MOX燃料ペレット製造条件の検討等R&Dの目的で製造された、蒸発性不純物ガスが $400 \mu\text{l}$ を超える試料については、全量を一度に導入することができなかった。

これらの問題を解決するために、サンプルガス導入部のガラス管を改良し、容量を大きくすることによって、最大 $600 \mu\text{l}$ 程度の蒸発性不純物ガスを含有する試料の分析が可能となった。

改良前後のガスサンプリング装置概略図を図-7(a)、(b)に示す。



図一七 ガスサンプリング装置概略図

2.4 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、さらに標準状態におけるガス容量を測定したのち、後述するガスサンプリング装置へ導入し、ヘリウムキャリアガスと同圧にしたのち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。

以下に分析操作手順を示す。

- (1) 高温加熱真空抽出装置に、ペレットまたは塊状の分析試料を1～1.5g採取し試料投入管に装填して装置内を気密にする。
- (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} ～ 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) 脱ガスを行った後、モリブデンルツボの温度を分析設定温度（通常新型転換炉燃料は1100℃、高速炉燃料は1700℃）に調節する。
- (5) コンピュータガスクロマトグラフへヘリウムガスを流し、キャリアガス及びPID放電ガス流量を設定する。また、自動流路切り替えバルブの切り替え時間及び分析時間を設定する。その後、分離カラムの温度を設定し昇温する。
- (6) 分離カラムの温度が設定温度に達した後、PID放電電圧を700Vに設定し、検出器を始動させる。
- (7) データ処理装置の記録計より、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) 高周波誘導加熱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。

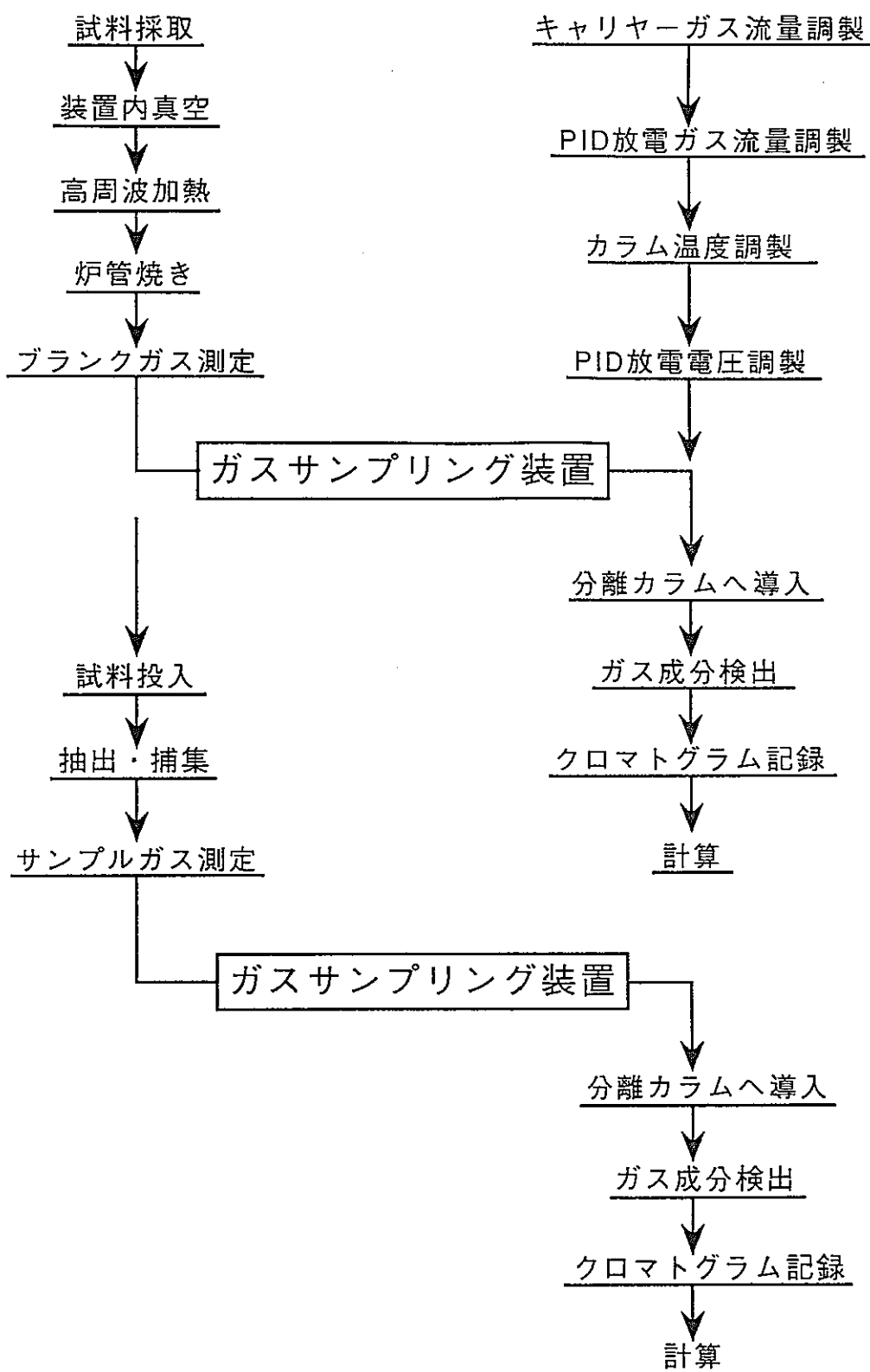
- (9) 測定したブランクガスを、ガスサンプリング装置内に導きキャリアーガス圧とした後、分離カラムに導入する。この時同時にコンピュータガスクロマトグラフ（データ処理装置）を始動させ、ガス成分分析を開始するとともに、クロマトグラムの記録を開始する。
- (10) ガス成分分析終了後、ガスサンプリング装置内に残留したヘリウムガスを排気する。
- (11) 試料を試料投入管からプシャーを用いてモリブデンルツボへ投入する。
- (12) 試料からの放出ガスをマクラウドゲージに捕集し全ガス量を測定する。
- (13) 測定したサンプルガスを、ガスサンプリング装置内に導きキャリアーガス圧とした後、分離カラムに導入する。この時同時にコンピュータガスクロマトグラフ（データ処理装置）を始動させ、ガス成分分析を開始するとともに、クロマトグラムの記録を開始する。

以降（10）からの操作を繰り返す。

ガス成分分析の操作手順を図－8に、ガスサンプリング装置の操作手順を図－9.1及び図－9.2に示す。

〔高温加熱真空抽出装置〕

〔ガスクロマトグラフ〕



図一 8 ガス成分分析操作手順

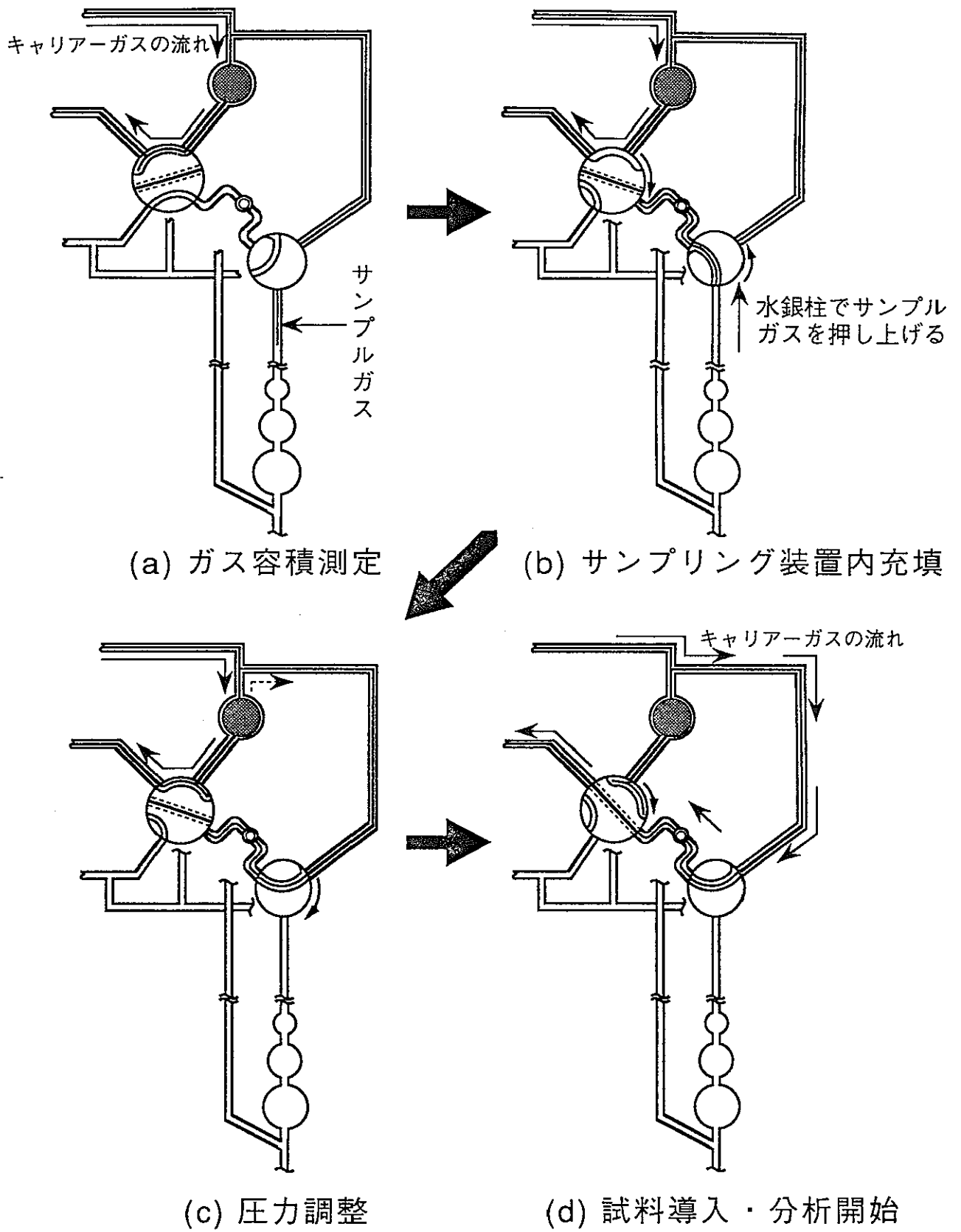


図-9.1 ガスサンプリング装置操作手順

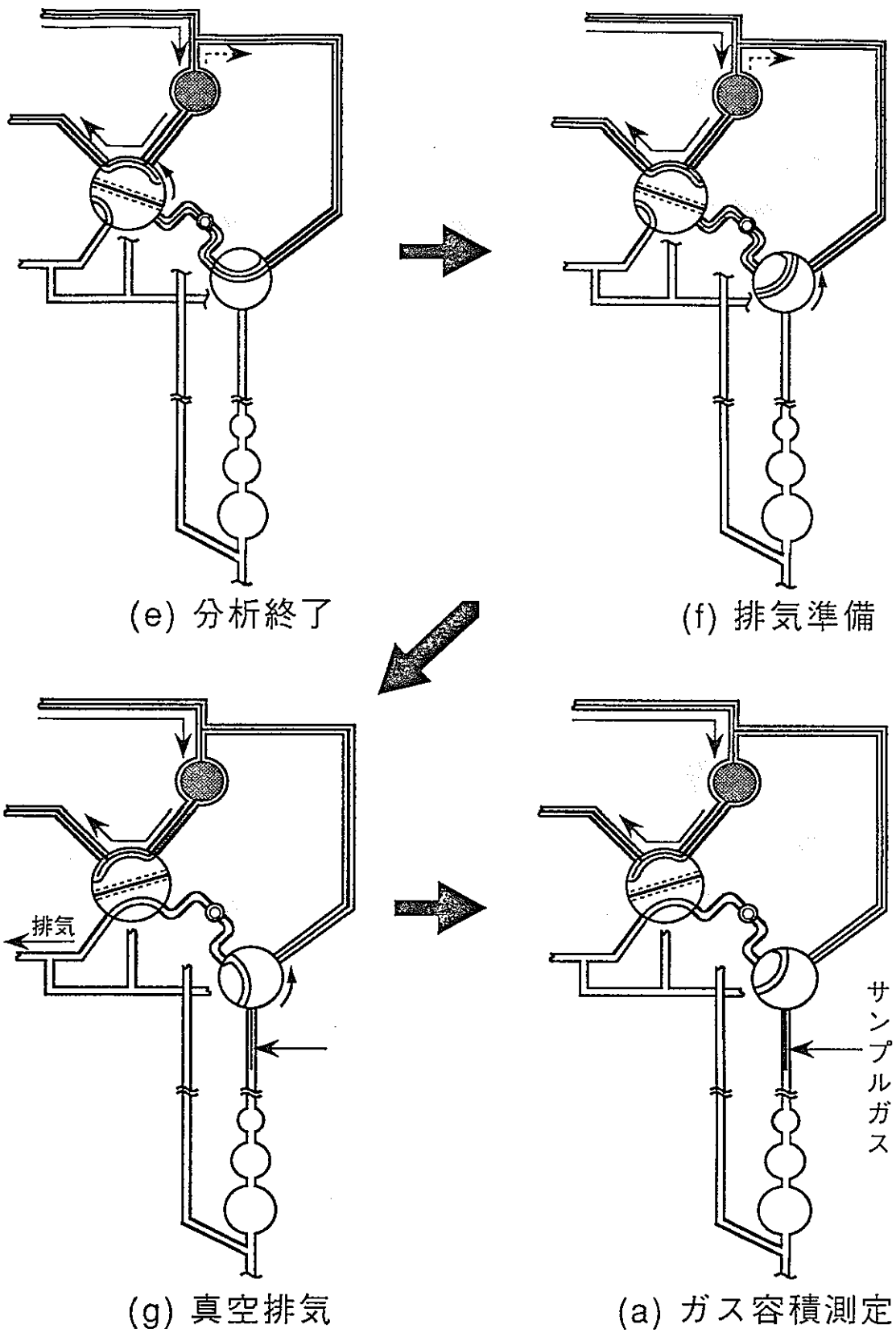


図-9.2 ガスサンプリング装置操作手順

3. 結果及び考察

3.1 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) キャリヤーガス流量 (2) カラム温度 (3) 流路切り替えバルブの切り替え時間の最適分析条件把握のための検討を行った。なお、分析条件については、以下に示す条件で検討を実施した。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム及び充填剤

内径3mm×長さ4m (ステンレス製) ・Porapak Q (50～80メッシュ)

内径3mm×長さ2m (ステンレス製) ・Molecular Sieve 5A (60～80メッシュ)

内径3mm×長さ2m (ステンレス製) ・chromosorb W (60～80メッシュ)

内径3mm×長さ2m (ステンレス製) ・Porapak Q (50～80メッシュ)

内径3mm×長さ6m (ステンレス製) ・空カラム

PID放電電圧：700V

PID放電ガス流量：120ml/min

検討に使用した混合標準ガスは、ガス採取ビンに採取し、大気圧とした後、必要量をマイクロシリンジで採取し、ガスサンプリング装置の標準ガス注入口より直接注入した。また、プッシュ缶タイプの標準ガスは、ガス採取用アダプターを取付け、必要量をマイクロシリンジで採取し、混合標準ガスと同様ガスサンプリング装置の標準ガス注入口より直接注入した。

3.1.1 キャリヤーガス流量の設定

カラム温度を一定とし、キャリヤーガス流量を80、100、120ml/minと変化させ、各成分の保持時間及び相対強度に対する影響について検討を行った。保持時間にするキャリヤーガス流量の影響について図-10に、また、相対強度に対するキャリヤーガス流量の影響について表-1に示す。

図-10及び表-1から、80ml/minにおいては感度は良いが、エタンの保持時間が12.5minと長くなり、また、メタンと二酸化炭素の保持時間が接近し、ピークの一部が重なってしまうことが分かった。また120ml/minでは各成分の保持時間は短くなるが、80ml/minに比べ10%程度の感度低下が認められた。

以上の結果から、キャリヤーガス流量の最適条件は100ml/minであることを確認し、以降の実験におけるキャリヤーガス流量を100ml/minとした。

3.1.2 カラム温度の設定

キャリヤ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-11に、また、相対強度に対するカラム温度の影響について表-2に示す。

図-11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℃のときのエタンの保持時間は約16minであり、80℃のときの2倍以上となることが分かった。また40℃においては、一酸化炭素とエタン及びメタンと二酸化炭素の保持時間が接近し、ピークの一部が重なってしまうことが分かった。さらに60℃では一酸化炭素とエタンが、80℃では水素、酸素及び窒素がそれぞれ保持時間が接近し、ピークの一部が重なってしまうことが分かった。また、表-2からエタンを除けば60℃のときが最も感度が良いことが分かったが、各成分とも感度の変動は、約10%以下であった。

以上の結果から、カラム温度の最適条件は、各成分のピークが重ならない70℃であることを確認し、以降の実験におけるカラム温度を70℃とした。

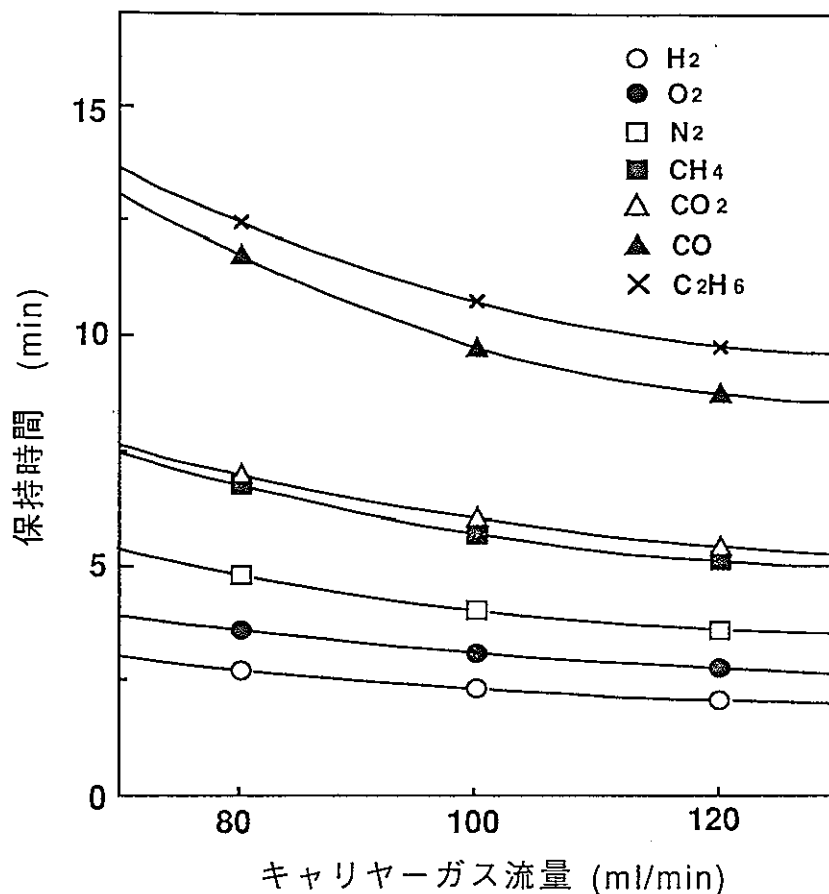


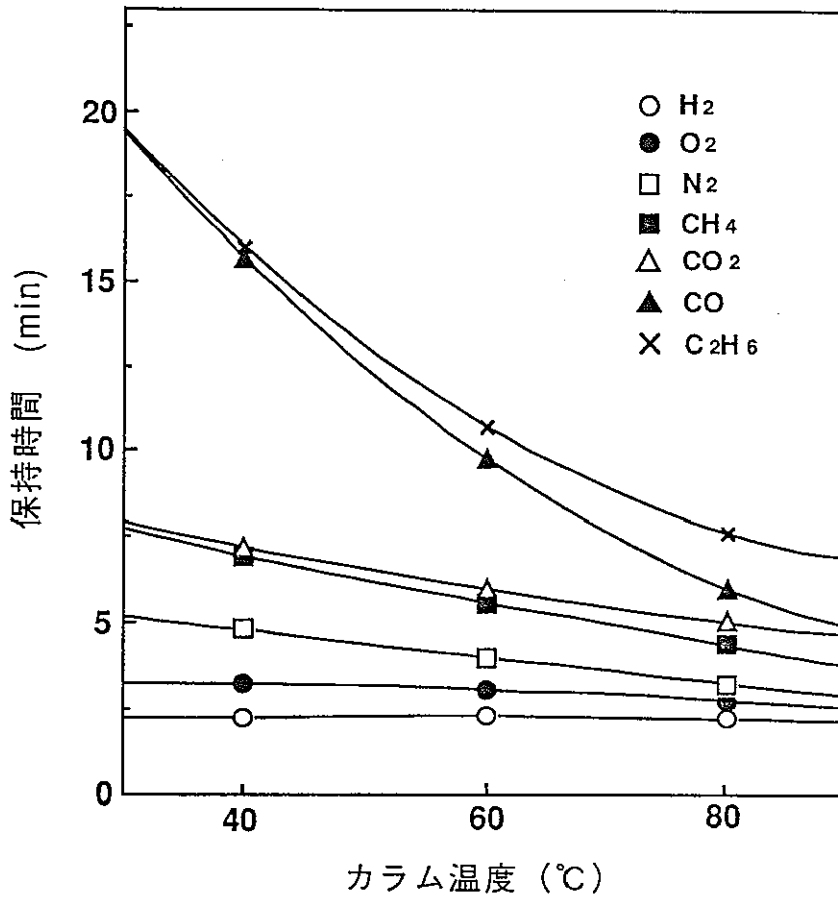
図-10 保持時間に対するキャリアーガス流量の影響

分析条件：カラム温度，60℃；PID放電電圧，700V
 PID放電ガス流量，120ml / min

表-1 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 ₂	CO	C ₂ H ₆
80	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
100	0.92	0.99	0.92	0.93	0.93	0.96	0.99
120	0.87	0.90	0.87	0.88	0.87	0.90	0.90

* キャリヤーガス流量 80 ml / minにおけるピーク面積を1.00とした。



図一11 保持時間に対するカラム温度の影響

分析条件：キャリアーガス流量，100ml/min；PID放電電圧，700V
 PID放電ガス流量，120ml/min.

表-2 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 ₂	CO	C ₂ H ₆
40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
60	1.10	1.00	1.01	1.03	1.01	0.99	0.95
80	1.05	1.01	0.97	0.99	0.97	1.00	0.91

* カラム温度40°Cにおけるピーク面積を1.00とした。

3.1.3 流路切り替えバルブの切り替え時間の設定

本試験に用いたガスクロマトグラフは、ポラパックQを充填した分離カラムで粗分離した二つのガス成分グループを、それぞれ、モレキュラシーブ5A及びクロモソルブWを充填した分離カラムへ導入するため、流路切り替えバルブを用いている。そこで、流路切り替えバルブの切り替え時間の変化が、各成分の保持時間及びピークの相対強度に与える影響を把握するため、キャリアーガス流量及びカラム温度を一定とし、流路切り替えバルブの切り替え時間を2.4、2.6、2.8、3.0、3.2及び3.4minと6段階に変化させて検討を行った。保持時間に対するバルブ切り替え時間の影響について図-12に、また、相対強度に対するバルブ切り替え時間の影響について表-3に示す。

図-12から、エタン及び二酸化炭素については、バルブ切り替え時間を短くするに従い保持時間がわずかに長くなる傾向を示すことが分かった。また、表-3から感度は、バルブ切り替え時間によりあまり影響を受けないことが分かった。

以上の結果から、バルブ切り替え時間の最適条件は最短時間の2.4minであることを確認し、以降の実験におけるバルブ切り替え時間を2.4minとした。

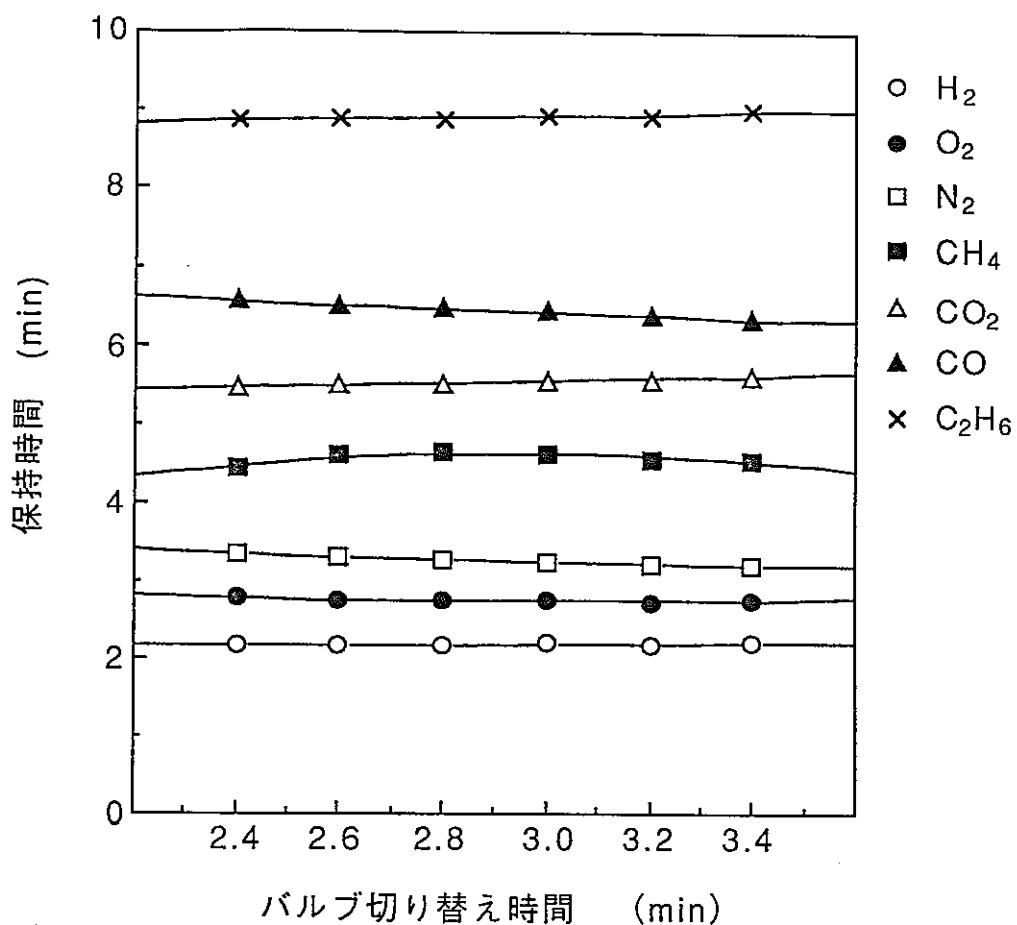


図-12 保持時間に対するバルブ切り替え時間の影響

分析条件：カラム温度，70℃；キャリアーガス流量，100ml / min
 PID放電電圧，700V；PID放電ガス流量，120ml / min.

表一 3 相対強度に対するバルブ切り替え時間の影響

バルブ切り替え 時間 (min)	相 対 強 度						
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆
2. 4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
2. 6	1.05	0.93	1.01	1.03	1.06	1.06	1.06
2. 8	1.02	0.88	0.99	0.94	1.02	1.03	1.02
3. 0	0.97	1.07	1.02	1.08	1.04	1.08	0.98
3. 2	1.03	1.04	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00
3. 4	0.98	1.08	1.01	1.01	1.01	0.98	0.96

* バルブ切り替え時間2.4minにおけるピーク面積を1.00とした。

3.2 標準ガスによる検量線の作成

3.2.1 検量線の作成

O.Vegaら²⁾及びF.Eeckhoutら⁴⁾は、未照射の核燃料中に含有するガス成分は水素、酸素、窒素、一酸化炭素及び二酸化炭素であると報告している。既に我々が開発した分析法¹⁾においても、MOX燃料ペレット中のガス成分は水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素であることを確認している。そこで、本試験においては水素、酸素、窒素、メタン及び一酸化炭素と、コンピュータガスクロマトグラフの導入によって同時分析が可能となった二酸化炭素及びエタンの合計七成分について検量線を作成した。

表-4に示すように各々の標準ガス量を水素 1.20~95.6 μl (0.10~7.82 μg)、酸素 0.07~5.39 μl (0.05~4.12 μg)、窒素 1.31~104 μl (1.50~120 μg)、メタン 0.91~15.4 μl (0.13~10.1 μg)、二酸化炭素 0.77~61.6 μl (1.39~111 μg)、一酸化炭素 1.29~103 μl (1.47~118 μg)、エタン 0.20~16.0 μl (0.25~19.7 μg) の範囲でそれぞれ二次回帰による検量線を作成した。結果を図-13に示す。

3.2.2 分析精度

それぞれの成分について、分析操作時におけるブランクガス及びサンプルガスを想定し、低濃度領域及び高濃度領域について、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-5に示す。

その結果、実試料測定の場合 (高濃度領域) における変動係数は、水素 1.0%、酸素 3.4%、窒素 0.6%、メタン 1.0%、二酸化炭素 1.4%、一酸化炭素 0.8%、エタン 0.9%であった。また本法の検出限界 (3σ) は、水素 0.04 μg 、酸素 0.09 μg 、窒素 0.24 μg 、メタン 0.08 μg 、二酸化炭素 0.44 μg 、一酸化炭素 0.76 μg 、エタン 0.19 μg であり、定量下限 (10σ) は、水素 0.13 μg 、酸素 0.29 μg 、窒素 0.79 μg 、メタン 0.25 μg 、二酸化炭素 1.46 μg 、一酸化炭素 2.53 μg 、エタン 0.63 μg であった。

表一4 検量線標準ガス量

成分 Level	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆
1	(μ l)	0.05	1.31	0.91	0.77	1.29	0.20
	(μ g)	0.10	1.50	0.13	1.39	1.47	0.25
2	(μ l)	0.52	13.06	1.93	7.70	12.85	2.01
	(μ g)	0.98	14.95	1.26	13.86	14.72	2.46
3	(μ l)	1.03	26.11	3.85	15.40	25.70	4.01
	(μ g)	1.96	29.90	2.53	27.71	29.43	4.92
4	(μ l)	2.06	52.22	7.70	30.80	51.40	8.02
	(μ g)	3.91	59.80	5.05	55.43	58.86	9.84
5	(μ l)	4.12	104.44	15.40	61.60	102.80	16.04
	(μ g)	7.82	119.60	10.10	110.85	117.72	19.68

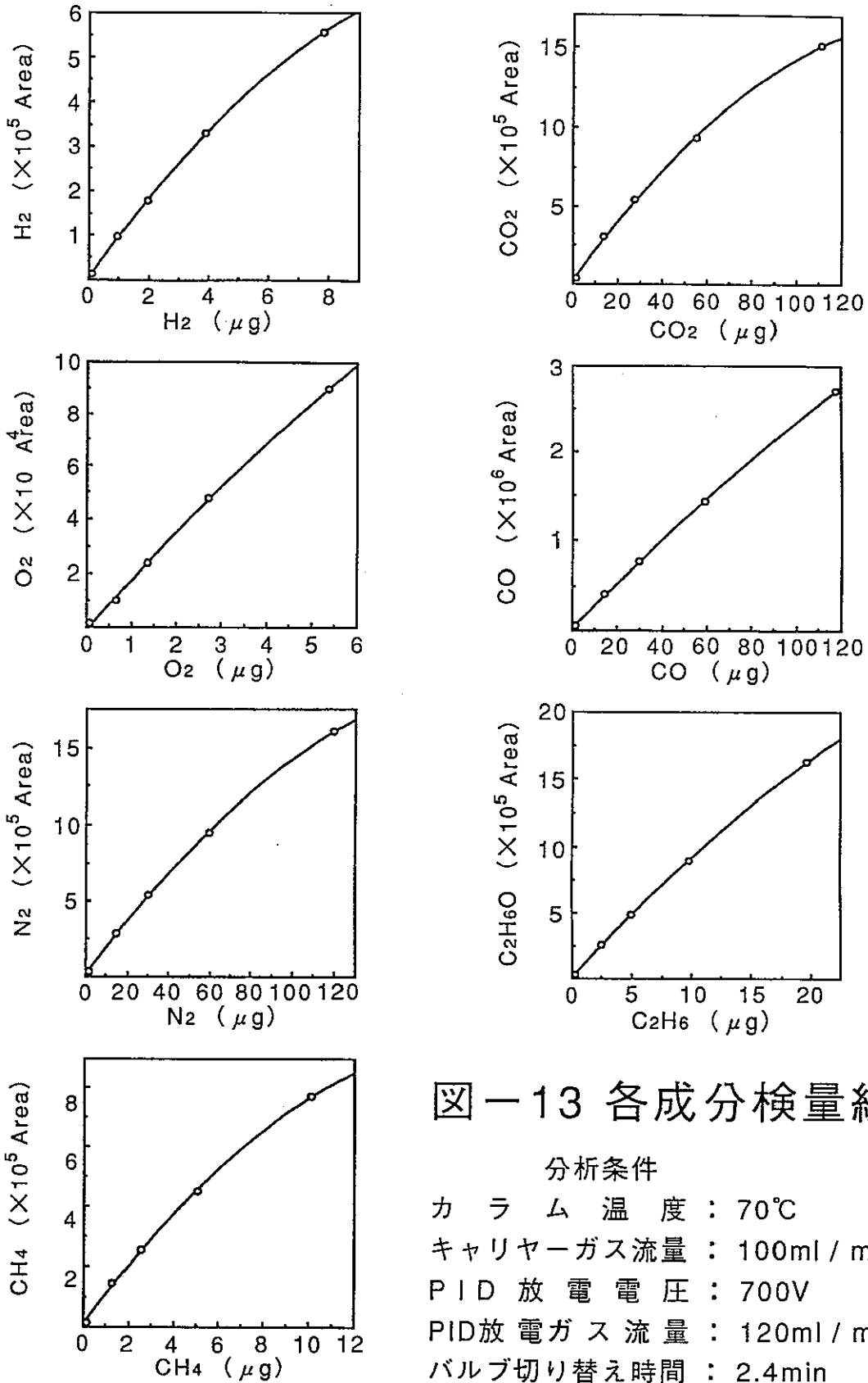


図-13 各成分検量線

分析条件

- カラム温度：70℃
- キャリアガス流量：100ml/min
- PID放電電圧：700V
- PID放電ガス流量：120ml/min
- バルブ切り替え時間：2.4min

表一5 繰り返し分析結果

(n=10)

標準ガス	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆
採取量 (μg)	3.91	2.70	59.80	5.05	55.43	58.86	9.84
\bar{X} (μg)	3.870	2.516	59.860	4.980	54.610	58.041	9.691
σ_{n-1} (μg)	0.0392	0.0850	0.372	0.0500	0.760	0.461	0.0851
C. V. (%)	1.0	3.4	0.6	1.0	1.4	0.8	0.9

分析条件：カラム温度，70℃；キャリアーガス流量，100ml / min
 PID放電電圧，700V；PID放電ガス流量，120ml / min

3.3 MOX燃料ペレット中の放出ガス成分分析

3.3.1 新型転換炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析

窒素－水素雰囲気中で焼結した、製造ロットの異なる5種類の新型転換炉用MOX燃料ペレットを用い、抽出温度1100℃、抽出時間30分（規格値）で抽出したガスの成分分析を行った。測定して得られたクロマトグラム例を図-14に示す。

得られたクロマトグラムの各ピークの保持時間と、ガスサンプリング装置に設けた標準ガス注入口から注入し測定した標準ガスの保持時間とを比較し同定したところ、各々のピークは、水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素及び一酸化炭素であることが分かった。また、あらかじめ作成した検量線から検出量を求め、空試験値を差し引いて各成分の含有率を算出した。その結果を表-6に示す。

表-6から新型転換炉用MOX燃料ペレット中のガス成分は、水素、窒素及び一酸化炭素が主成分であることが分かった。また、定量下限値以下ではあるが、酸素、メタン及び二酸化炭素の存在が確認された。

3.3.2 高速炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析

MOX燃料ペレット製造試験のためにアルゴン－水素雰囲気中で焼結し製作した、製造ロットの異なる5種類の高速炉用MOX燃料ペレットを用い、抽出温度1700℃、抽出時間30分（規格値）で抽出したガスの成分分析を行った。測定して得られたクロマトグラム例を図-15に示す。

得られたクロマトグラムの各ピークの保持時間と、ガスサンプリング装置に設けた標準ガス注入口から注入し測定した標準ガスの保持時間とを比較し同定したところ、各々のピークは、水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素及び一酸化炭素であることが分かった。また、あらかじめ作成した検量線から検出量を求め、空試験値を差し引いて各成分の含有率を算出した。その結果を表-7に示す。

表-7から高速炉用MOX燃料ペレット中のガス成分は、水素、窒素及び一酸化炭素が主成分であることが分かった。また、定量下限値以下ではあるが、酸素、メタン及び二酸化炭素の存在が確認された。

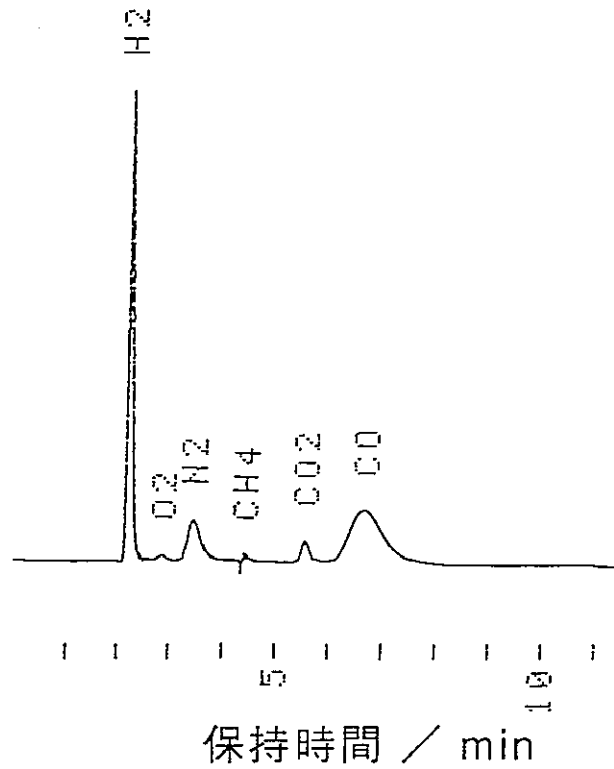


図-14 ガスクロマトグラムの例

試料：N₂-H₂焼結新型転換炉用MOX燃料ペレット

分析条件：カラム温度，70℃；キャリアーガス流量，100ml / min
PID放電電圧，700V；PID放電ガス流量，120ml / min.

表-6 新型転換炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析結果

Lot No.	検出量注) (μl/g)						
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆
1	30	—	0.89	—	—	2.9	ND
2	12	—	0.99	—	—	2.5	ND
3	8.9	—	1.0	—	—	3.5	ND
4	9.9	—	0.68	—	—	4.7	ND
5	7.1	—	0.93	—	—	4.5	ND

— : 検出限界以下 ND : 未検出

注) 25°C, 1気圧に換算した量

ガス抽出条件: 抽出温度, 1100°C; 抽出時間, 30min

分析条件: カラム温度, 70°C; キャリヤーガス流量, 100ml/min
 PID放電電圧, 700V; PID放電ガス流量, 120ml/min

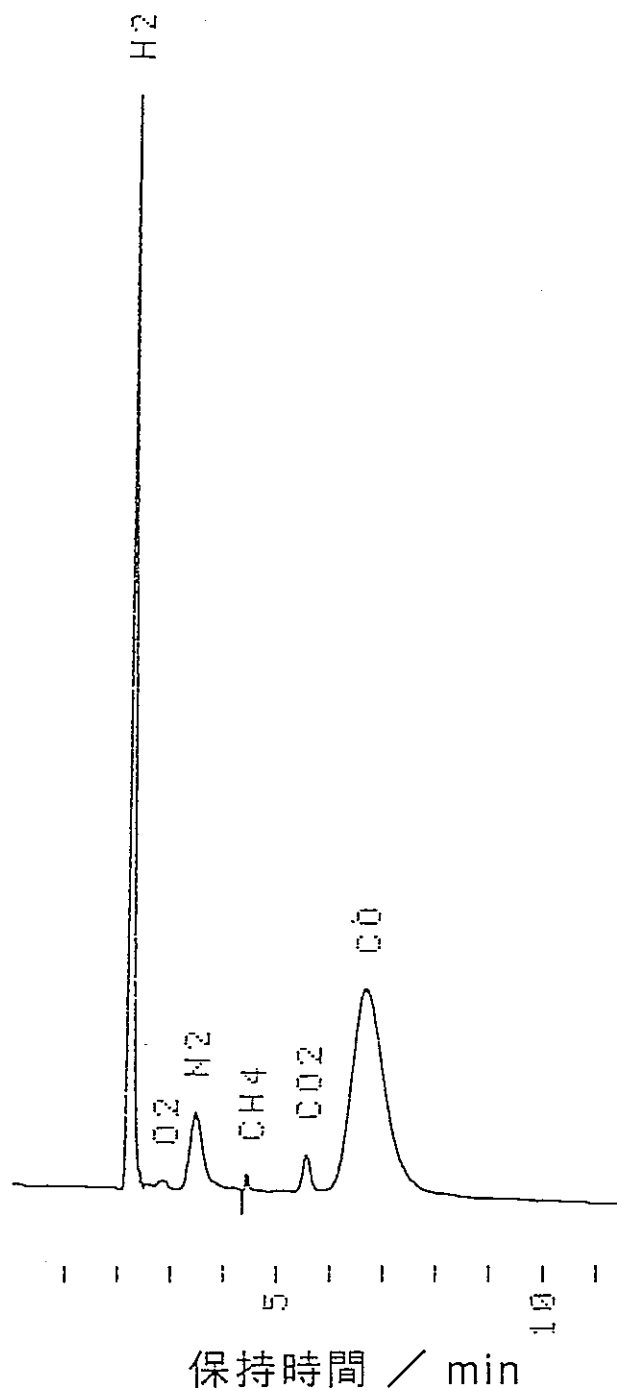


図-15 ガスクロマトグラムの例

試料：Ar-H₂焼結高速炉用MOX燃料ペレット

分析条件：カラム温度、70℃；キャリアーガス流量、100ml / min
PID放電電圧、700V；PID放電ガス流量、120ml / min.

表一 7 高速炉用MOX燃料ペレット中のガス成分分析結果

Lot No.	検出量注) (μl/g)						
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₆
1	200	—	3.2	—	—	22	ND
2	430	—	2.1	—	—	62	ND
3	340	—	4.8	—	—	24	ND
4	340	—	6.1	—	—	29	ND
5	390	—	4.4	—	—	39	ND

— : 検出限界以下 ND : 未検出 注) 25℃, 1気圧に換算した量

ガス抽出条件 : 抽出温度, 1700℃ ; 抽出時間, 30min

分析条件 : カラム温度, 70℃ ; キャリヤーガス流量, 100ml / min
 PID放電電圧, 700V ; PID放電ガス流量, 120ml / min

3.4 温度変化によるガス成分の放出割合

放出ガスの分析と同様に新型転換炉用MOX燃料及び高速炉用MOX燃料ペレットを用いて、抽出温度をパラメータとした昇温試験を実施した。

3.4.1 新型転換炉用MOX燃料ペレットの分析

窒素-水素雰囲気中で焼結した新型転換炉用MOX燃料ペレットを用い、試料の加熱温度を750、900、1100、1300、1500及び1700℃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。結果を図-16に示す。

図-16から、水素については1700℃で放出される量の約70%以上が750℃までで放出されることが分かった。また、窒素及び一酸化炭素は、750℃で各々20%及び10%が放出され、温度の上昇に伴いほぼ一定割合で放出されることが分かった。

3.4.2 高速炉用MOX燃料ペレットの分析

MOX燃料ペレット製造試験のためにアルゴン-水素雰囲気中で焼結し製作した、高速炉用MOX燃料ペレットを用い、試料の加熱温度を750、900、1100、1300、1500及び1700℃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。結果を図-17に示す。

図-17から、水素及び窒素については1700℃で放出される量の約90%以上が750～1300℃までで放出され、一酸化炭素は、温度の上昇にともないほぼ一定割合で放出されることが分かった。

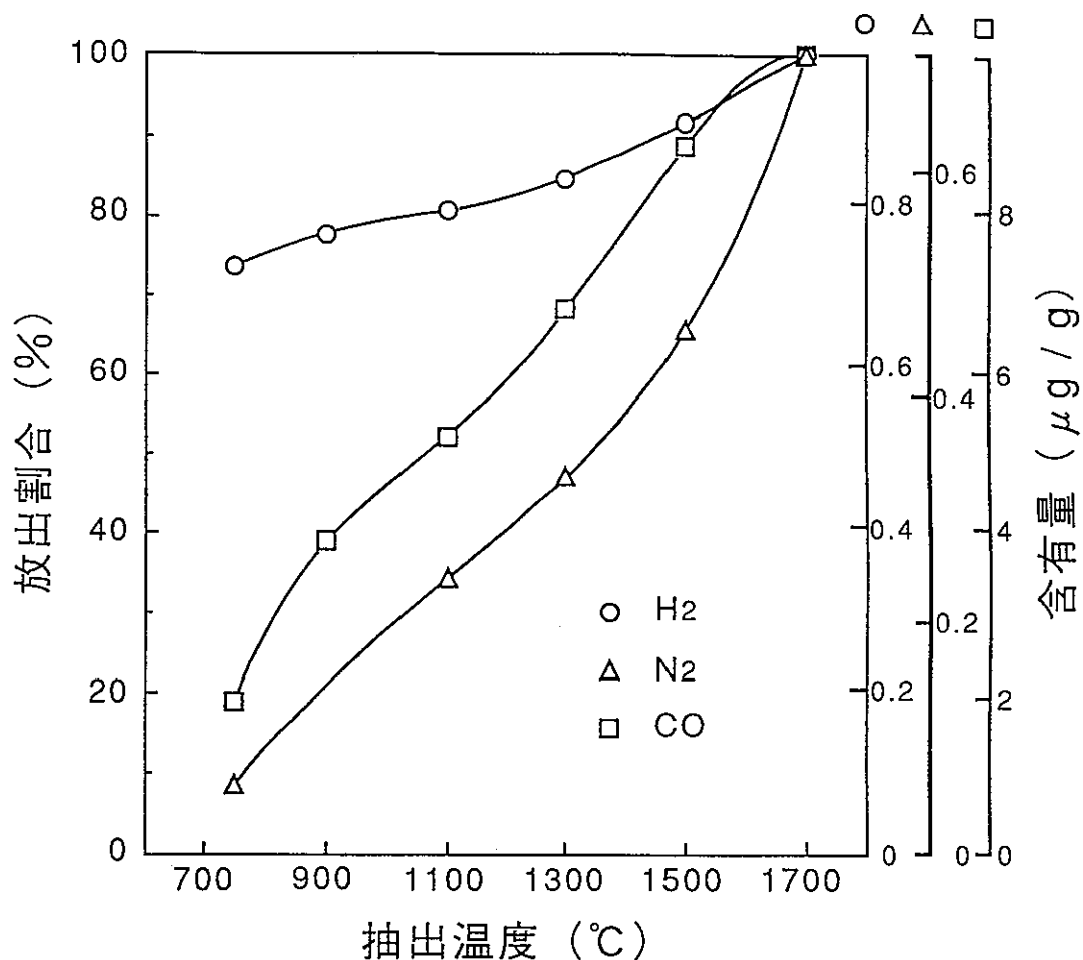
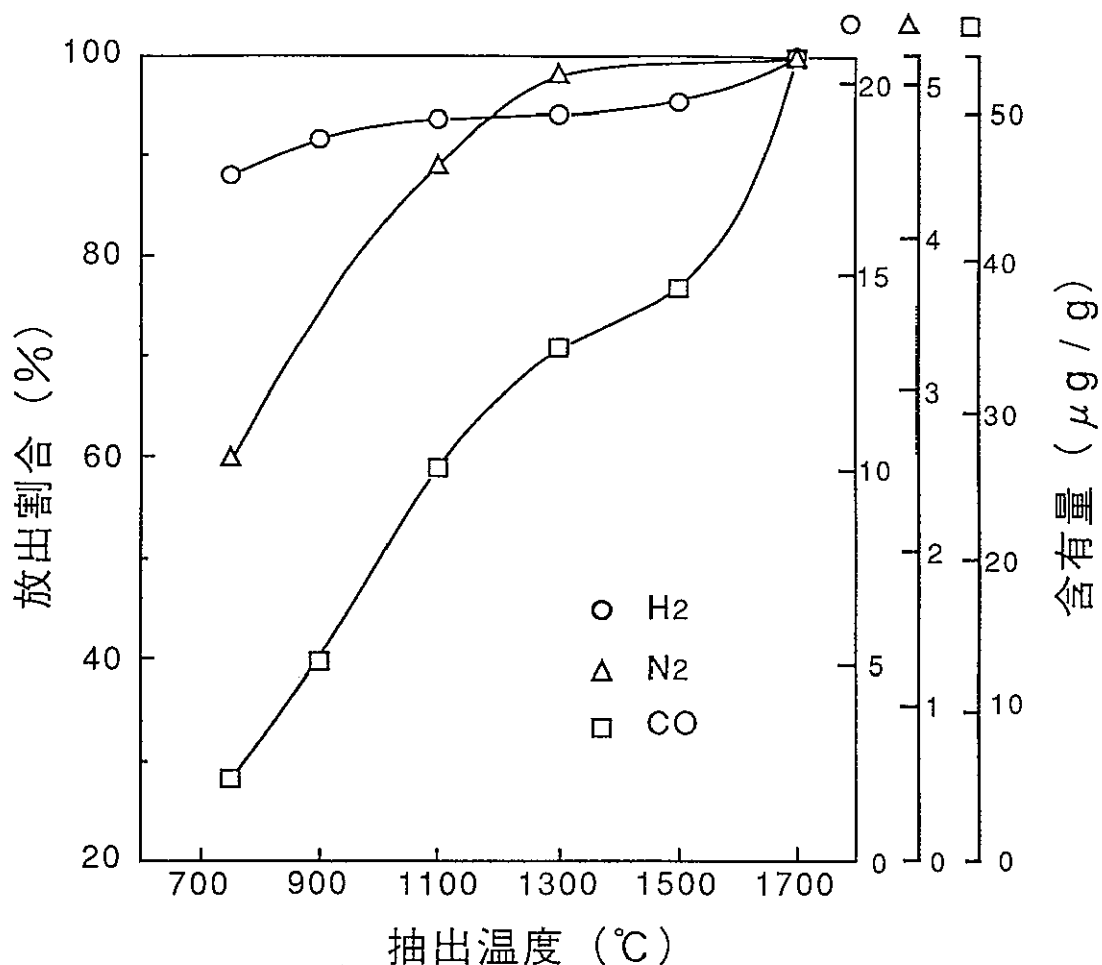


図-16 温度変化によるガス成分の放出割合
(新型転換炉用MOX燃料ペレット)

ガス抽出条件：抽出温度；750, 900, 1100, 1300, 1500, 1700°C
抽出時間；各15min

分析条件：カラム温度, 70°C；キャリアーガス流量, 100ml / min
PID放電電圧, 700V；PID放電ガス流量, 120ml / min



図一17 温度変化によるガス成分の放出割合
(高速炉用MOX燃料ペレット)

ガス抽出条件：抽出温度；750, 900, 1100, 1300, 1500, 1700°C
抽出時間；各15min

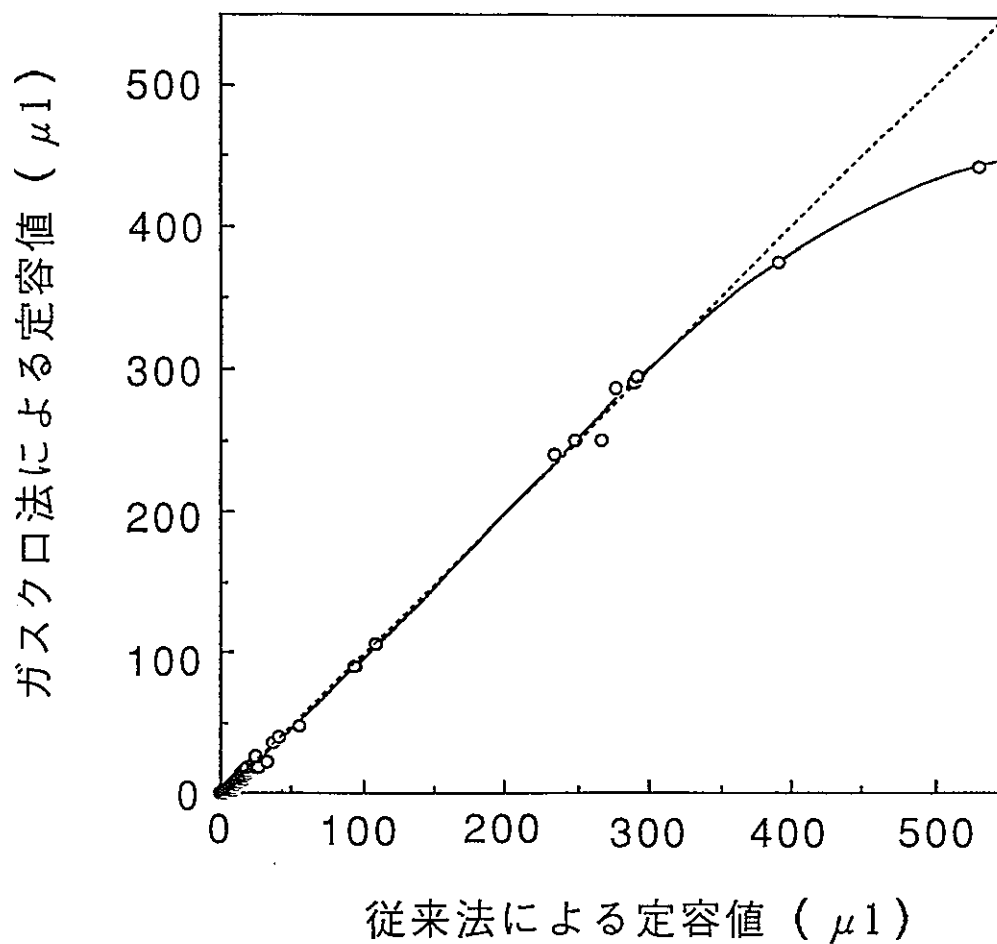
分析条件：カラム温度, 70°C；キャリアーガス流量, 100ml / min
PID放電電圧, 700V；PID放電ガス流量, 120ml / min

3.5 真空加熱一定容測圧法とガスクロマトグラフ法による全ガス量の比較分析

真空加熱一定容測圧法とガスクロマトグラフ法による全ガス量の比較を行うために、ガス含有率の異なる製品及び製造試験で製造された焼結ペレットを用いた比較分析を行った。結果を図-18に示す。

図-18において100 μ l以下の値を示した試料は製品ペレットであり、100 μ l以上のガスを含む試料は焼結条件の異なるMOX燃料製造試験の試料である。

これらの実験結果から、真空加熱一定容測圧法とガスクロマトグラフ法の測定値は、約300 μ l以下までにおいては1：1に対応することが分かった。また、測定値が約300 μ l以上においてはガスクロマトグラフ法の測定値の方が低値を示すことが分かった。したがって、製品ペレット規格値の範囲内においては、ガスクロマトグラフ法によるガスの成分分析を行うことにより、マクラウドゲージによる定容測定を行うことなくMOX燃料ペレット中の全ガス量の評価が可能である。



図—18 真空加熱一定容測圧法と
ガスクロマトグラフ法の分析値の比較

4. ま と め

本実験を行い、得られた結果を以下に示す。

- (1) ガスサンプリング装置の改良を行い、試料導入部の容量を大きくしたことにより、燃料製造試験等の目的で製作したガスを多量に含有する試料についても、約600 μ lまでは一度にガスクロマトグラフへ導入し、分析することができるようになった。
- (2) コンピュータ制御によるガスクロマトグラフ-PIDを採用し、分析方法を確立したことより、水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素及びエタンの同時分析が可能となった。また、これにより燃料製造工程へのデータのフィードバックが可能となり、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) 水素、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素及びエタンについて繰り返し分析 (n=10) を行い変動係数を求めたところ、それぞれ1.0、3.4、0.6、1.0、1.4、0.8 及び0.9%であった。
- (4) O.Vegaら²⁾はPWRタイプの未照射の二酸化ウラン燃料を用いた試験結果において、水素が放出ガスの主成分あり、その放出は1500 $^{\circ}$ C以下の高温で生じると報告している。しかし、本試験における、新型転換炉及び高速炉用MOX燃料ペレットを用いた実験の結果、放出ガスの主成分は水素、窒素及び一酸化炭素であり、また、昇温試験の結果、水素のほとんどが750 $^{\circ}$ C以下で放出されるとの違いがあった。
- (5) 従来、ガスの定容法として採用している、真空加熱一定容測圧法（マクラウドゲージにより測定した全ガス容量）とガスクロマトグラフ法（各成分を合計した全ガス容量）による全ガス容量を比較した結果、約300 μ lまでの測定においては1：1に対応することが分かった。したがって、規格値の範囲内においては、ガスクロマトグラフ法によるガス成分分析を行うことにより、焼結ペレット中の全ガス容量の評価が可能である。

5. 参 考 文 献

- 1) 菅谷伸一、桧山敏明、藤田伸一、長井修一朗、三島毅：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
PNC TN8410 90-084 (1990)
- 2) O.Vega,H.G.Riella et al. : Quantitative Analysis of Occluded Gases in UO₂ Pellets by
Quadrupole Mass Spectrometer and Its Application in Quality Control of Nuclear Fuel,
J.Nucl.Mater.Vol.106, p121-126 (1982)
- 3) 桧山敏明、菅谷伸一：真空抽出装置からのガスサンプリング装置
特願平2-254506号 (1990)
- 4) F.Eeckhout,C.Massa et al.: Gas Chromatography in Nuclear Fuel Rod Fabrication,
J.Nucl.Mater.Vol.106, p127-140 (1982)