

不活性ガス融解－非分散赤外吸収法による  
MOX燃料のO/M分析法の開発

1995年5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

## 不活性ガス融解—非分散赤外吸収法によるMOX燃料のO/M分析法の開発

実施責任者 上村勝一朗\*

報告者 檜山敏明\* 和田勉\*\* 篠原修二\*\*\*

高橋俊夫\*\*\*\* 山本純太\*

## 要 旨

MOX燃料の開発におけるO/Mの測定は、炉心燃料設計、燃料製造及び品質管理の観点から極めて重要である。しかし、プルトニウム燃料製造施設において従来から採用されている酸化重量法（約4hr/件）及び酸化還元重量法（約2日/件）は、測定に長時間を要しているため、製造工程に迅速なデータのフィードバックが出来ず工程管理に十分対応が出来ないのが現状である。そこで短時間でかつ高い分析精度を有する不活性ガス融解—非分散赤外吸収法による酸素対金属原子数比（以下「O/M」という。）分析装置を開発し、混合酸化物燃料（以下「MOX」という。）のO/M測定値を工程へ迅速にフィードバックするための分析方法を確立した。

本方法の測定原理は、黒鉛るつぼに試料及び金属助燃剤を採取し、ヘリウムガス雰囲気中で試料を加熱融解した際に発生する酸素と黒鉛が反応し、生成する一酸化炭素を非分散赤外吸収検出器で定量することにより酸素含有率を求め、O/Mを算出する方法である。

従来法との比較分析の結果、酸化重量法（MOX燃料中のPu含有率が5%以下）では、平均値 ( $\bar{x}$ ) =2.0038、標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ ) =0.00339、相対標準偏差 (RSD) =0.170%に対し、本方法では、 $\bar{x}$ =2.0041、 $\sigma_{n-1}$ =0.00375、RSD=0.1878%でありよく一致した値が得られた。また、Puを約30%含有するMOX燃料の繰り返し分析 (n=8)の結果、 $\bar{x}$ =1.9796、 $\sigma_{n-1}$ =0.00354、RSD=0.178%であり再現性良いデータが得られた。分析時間は、約10分/件である。

---

\*核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

\*\*プルトニウム燃料工場検査課

\*\*\*検査開発株式会社

\*\*\*\*プルトニウム燃料工場建設室

## 目 次

はじめに	1
第一章 O/M測定装置の開発	
1. O/M測定装置開発の経緯	3
1.1 開発目的	3
1.2 開発条件	3
2. 測定原理	4
2.1 反応機構及びCOガスの抽出機構	5
2.2 非分散赤外吸収検出器の原理	6
3. O/M測定装置の概要	7
3.1 抽出部	7
3.2 分析部	8
3.3 操作部	9
3.4 冷却部	9
4. O/M測定装置の特徴的機能	10
4.1 抽出炉昇温機能	10
4.2 抽出ガス濃度調整回路及び抽出ガス精製回路	10
4.3 二段投入機構	11
4.4 安全機構	11
第二章 コールド試験	
1. 目的	12
2. 試薬類及び試験試料	12
3. 分析操作手順	13
4. 結果及び考察	14
4.1 測定条件設定試験	14
4.1.1 昇温による酸素抽出曲線	14
4.1.2 抽出温度の影響	15
4.1.3 加熱時間の影響	15
4.1.4 助燃剤添加量の影響	16

4.2	検量線の作成	17
4.3	酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムの分析	17
4.3.1	分析結果の解析評価	17
4.3.2	理論値との比較	17
5.	まとめ	18

### 第三章 ホット試験

1.	目的	19
2.	試薬類及び試験試料	19
3.	分析操作手順	20
4.	結果及び考察	20
4.1	酸化イットリウム及び酸化ジルコニウムに含有する水分の影響	20
4.2	最適分析条件の検討	21
4.2.1	昇温による酸素抽出曲線	21
4.2.2	抽出温度の影響	22
4.2.3	助燃剤添加量の影響	23
4.2.4	試料重量の影響	23
4.3	検量線の作成	24
4.4	MOX燃料の従来法との比較分析	24
4.4.1	酸化重量法との差の検定	24
4.4.2	酸化重量法と本方法による分析精度の比較	24
4.4.3	Puを約30%含有するMOX燃料の繰り返し分析	25
5.	結論	26
6.	参考文献	27
	おわりに	28

## はじめに

MOX燃料のO/Mは、熱伝導度、融点、核分裂生成物の拡散等に影響を及ぼす重要な物性であり、MOX燃料開発においてO/Mの測定は、炉心燃料設計、燃料製造及び品質管理の観点からきわめて重要である。

現在、プルトニウム燃料製造施設におけるMOX燃料のO/M測定法は、酸化重量法<sup>1)</sup>及び酸化還元重量法<sup>2)</sup>を採用しているが、測定に長時間を要しているため、工程への迅速なフィードバックが可能な分析法が望まれている。

MOX燃料のO/Mを測定する方法としては、MOX燃料中のプルトニウム及びウランの含有率を測定するかあるいは酸素含有率を測定する方法が考えられ、その測定法は物理的あるいは化学的測定が研究の中心となっている。K.Teskeら<sup>3)</sup>は、超化学量論(O/M>2.00)のMOX燃料をAr-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O混合ガス気流中で還元する際にH<sub>2</sub>が反応によって失われることを応用し、固体電解質セルを用いて連続的にH<sub>2</sub>濃度の変化を測定することによってO/Mを測定した。イギリス特許ではFe/FeO, ThO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO), ZrO<sub>2</sub>(CaO)及び測定試料からなる固体電解質を作成し、起電力をもとめることによりO/Mを測定する方法を考案し、相対精度±0.008を得ている<sup>4)</sup>。しかし、これらの方法は、試料調整が煩雑であり、また測定に高度の技術が要求される。エックス線回折法により格子定数からO/Mを計算する方法も報告されているが、Begardの法則が成立することを前提としている。しかし、30%までのプルトニウムの亜化学量論酸化物(O/M<2.00)にはBegardの法則が一致しないことが報告されている<sup>5)</sup>。その他、二段フロークーロメトリー法<sup>6)</sup>、微分パルスポーラログラフ法<sup>7)</sup>など化学的に金属元素濃度を測定し、ウラン燃料のO/Uを測定する方法も報告されてはいるが、MOX燃料には適用されていない。

以上述べたようにこれらの方法は、それぞれ長所、短所を有しているため、測定原理等を考慮し、短所を改善し実用化できるかどうかについて検討を行なった。その結果、不活性ガス融解-非分散赤外吸収法は、融解した試料から抽出したガスを検出器へ導入する前に希釈する事により、分析精度が改善される可能性があることから、本装置の開発に着手した。

本報告は、動燃事業団が開発した不活性ガス融解-非分散赤外吸収法によるO/M測定装置の測定原理、装置の概要、特徴的機能等、コールド試験として、酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムを用いた測定条件設定のための検討試験、さらには、実試料

(MOX燃料)を用いた従来法との比較等ホット試験を実施し、本法を確立したので、その結果について報告する。

## 第一章 O/M測定装置の開発

### 1. O/M測定装置開発の経緯

#### 1.1 開発目的

O/Mの測定法としては、従来、酸化重量法及び酸化還元重量法が採用されている。しかし、これらの方法は、それぞれ試料を $M_3O_8$ 、 $MO_2$ に調整することを測定原理としているため、測定に長時間を要し、迅速なデータのフィードバックが要求される工場規模の品質管理に向けた方法とは言い難い。そこで、迅速かつ高精度なO/M分析の開発を目的として、不活性ガス融解-非分散赤外吸収法を選定し開発に着手した。しかし、この装置は、金属中の微量酸素分析用に製作されたものであり、セラミックス用に改造されたものも市販されてはいるが、分析精度が約3%と悪く、そのまま購入してもMOX燃料のO/M測定に使用することはできない。従って、従来の装置に抽出ガス濃度調整回路（容量の異なる二種類の希釈タンクを設置）を設け、低濃度から高濃度までの幅広い濃度範囲において抽出ガス中のCOの分析が可能ないように改造を施し、希釈分割した抽出ガスを、非分散赤外吸収検出器へ導入することにより、測定精度の向上（変動係数<0.3%）をはかることとした。また、グローブボックスへ設置でき、保守作業が容易なように改造することも併せて検討した。

#### 1.2 開発条件

本装置は、MOX燃料のO/M測定を短時間でかつ分析精度の高い測定を安全に行なうために、下記の具体的な開発条件を定めて設計及び製作を行なった。

##### (1) 装置の設置に関する前提条件

①グローブボックス（以下「G.B」という。）内へのパーツの設置は極力最少にするという前提に立ち、MOX燃料と直接接触する抽出部、分析部及び電子天秤は、G.B内に設置し、MOX燃料と全く接触しない冷却部、操作部及び定電圧電源装置はG.B外へ設置する。

②MOX燃料がG.Bから漏洩しないように、G.B内外の電源ケーブル、信号線等の接続は気密型コネクタを使用する。

##### (2) 装置の保守、修理に関する前提条件

下記に示す箇所は、G.B作業で簡単で安全に交換できるようにする。

##### ①抽出部の上部電極及び下部電極



- ②抽出炉の冷却配管
- ③抽出ガスダストフィルター
- ④分析部内の抽出ガス酸化・精製試薬

(3) 測定に関する前提条件

①取扱試料について

- a.測定試料形状は、窒素分析、炭素分析と同様に粉末又は塊状とする。
- b.測定試料重量は、被ばく低減のため、100mg程度とする。

②酸素の抽出について

a.非分散赤外吸収検出器は、Lambert-Beerの法則に従うため、高濃度領域において検量線の傾きが小さくなり、直線性が得られなくなることから、希釈タンク等を設け抽出ガスを希釈し直線領域で検出できるよう設計すること。

b.MOX燃料の融点は、2800℃付近であるため、抽出炉の加熱温度は少なくとも3000℃まで上昇させることができること。

c.酸素の抽出曲線を得ることができるよう、昇温機能を設けること。

③測定精度について

a.測定精度の目標値は、酸素分析値で変動係数で0.3%以下とする。これらの精度はOMで2.00の場合、 $2.00 \pm 0.006$ に相当する。

b.酸素含有率の最少読み取り値は、0.0001wt% (1ppm) とする。

④測定時間について

a.分析時間は、酸素抽出から結果の表示まで10分程度で終了すること。

## 2. 測定原理

黒鉛るつば及び金属助燃剤 (Fe,Sn,Ni等) を採取し、ヘリウム雰囲気中で黒鉛るつばを2500~3000℃に加熱し、試料を融解・還元する。このとき、下式のように、還元反応により酸素が生成するが、るつばとの反応により一酸化炭素 (以下「CO」という。) を生成する。生成したCOガスを非分散赤外吸収検出器により定量し、(2)式により酸素含有率を求め、(3)式によりOMを求める方法である。

装置概略図を図I.1に示す。この方法は、既にフランス特許<sup>8)</sup>を取得し、日本の特許公報<sup>9)</sup>にも掲載された。

$$MO_{2\pm x} + Flux(Ni, Sn, Fe等) + (2\pm X)C = M \cdot Flux + (2\pm X)CO \quad \dots\dots (1)$$

$$Co(wt\%) = Mo / (Mc + Mo) \times CO \text{検出量} (wt\%) \quad \dots\dots (2)$$

(Co;酸素含有量、Mo;酸素の原子量、Mc;炭素の原子量)

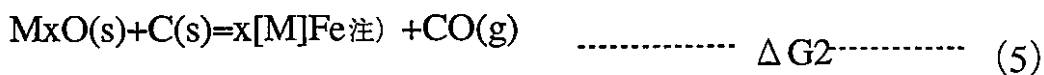
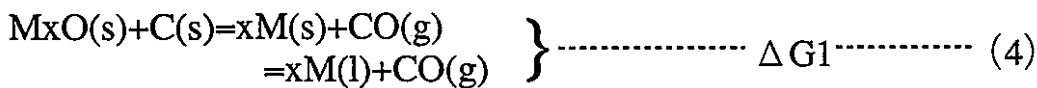
$$Co = Mo \cdot X / (M + Mo \cdot X) \times 100 \quad X = Co \cdot M / (100 - Co) \times 1 / Mo \quad \dots\dots (3)$$

(X;O/M、M;金属原子の平均原子量)

## 2.1 反応機構及びCO ガスの抽出機構

### (1) 反応機構

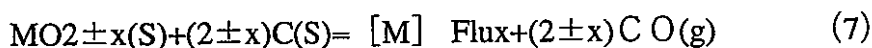
Slovan<sup>10)</sup> らは、MOとCからのCOの生成過程がどのような反応機構であるかを説明するために、次の3つの反応機構を考えた。



注) Fe助燃剤中に金属Mが溶解していることを表わす。

即ち、(4)式のように酸化物MxOは、直接に炭素で還元されるものではなく、また、(6)式のように酸化物MxOは炭化物MxCyをつくるためにCOを生成するものでもなく、ただ、酸化物MxOの金属が溶媒金属に溶けて合金になるために、解離した酸素が炭素と結合してCOを生成するものであることを明らかにした。

このことから、MOX燃料からのCOの生成機構は次式で示した反応によるものと考えられる。

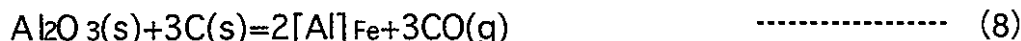


即ち、MOX燃料MO<sub>2±x</sub>の金属Mが助燃剤(Flux)に溶けて合金となるために、解離したOがCと結合してCOを生成するという反応である。

### (2) 一酸化炭素の抽出機構

Birks<sup>11)</sup> は、酸化アルミニウムを用いた(8)式の反応に対するCOの抽出機構に関し、

反応速度論的な解析から次の5つの過程により、COが抽出されると報告している。



(8) 式の反応によるCOの発生機構を以下に示す。

- ①黒鉛ルツボの黒鉛が鉄浴中に $[\text{C}]_{\text{Fe}}$ となって溶解する反応
- ② $\text{Al}_2\text{O}_3$ が鉄浴中で $[\text{Al}]_{\text{Fe}}$ と $[\text{O}]_{\text{Fe}}$ に解離する反応
- ③溶解した $[\text{O}]_{\text{Fe}}$ と $[\text{C}]_{\text{Fe}}$ の溶解位置（浴中）から反応位置（浴表面）への拡散
- ④鉄浴表面において吸着したOとCが結合してCOとなる反応
- ⑤鉄浴表面から吸着したCOが脱着し、COガスとして蒸発する反応

MOX燃料の融解還元による炭素飽和鉄浴中からのCOの発生機構は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からのCOガス発生機構と同様に5つの過程によるものと推定される。

炭素飽和金属浴中におけるMOX燃料粉末からのCOの発生機構を図 I.2に示す。

## 2.2 非分散赤外吸収検出器の原理<sup>12)</sup>

本装置の検出器には、非分散赤外吸収検出器を採用している。この検出器の参照セル及び試料セルは、双方のセルにヘリウムガスを流した状態で赤外線光源からの赤外線強度を光量バランスにより同一強度に調整し、更に、光チョッパーで2つの光路エネルギー（透過光強度）及び位相バランスをとる。

次に、参照セル側にヘリウムガスのみを、試料セル側にヘリウムガス及び試料ガスを流すことにより、参照セル側では吸収の無いエネルギーが到達し、試料セル側では試料ガスの量に対応したエネルギーが吸収されるため、検出器への到達エネルギーに差を生じる。この到達エネルギー差に相当する量が、圧力差となって可動膜に変位を与え、電気出力に変換される。

非分散赤外吸収検出器の場合、赤外線光源からの赤外線を波長（波数）選択フィルターを通すことにより波数を選択（固定）し、双方のセルに入射させる方式である。

COの赤外吸収波数は、 $2128\text{cm}^{-1}$ である。

非分散赤外吸収検出器の概略を図 I.3に示す。

### 3. O/M測定装置の概要

本装置は、ヘリウムガス雰囲気中で試料を高温に加熱し、融解還元反応により生成したCOガスを抽出するための抽出部、高温に加熱された抽出炉を冷却するための冷却部、抽出炉に安定した大電流を供給するための定電圧電源装置、抽出したガス中のCOガスを検出するための分析部、試料を秤量するための電子天秤及び装置の運転操作を行なうための操作部から構成されている。

この装置は、MOX燃料のO/Mの測定を行なう目的で製作したため、核物質と直接接触する抽出部、分析部、電子天秤等はG.B内に、核物質と接触しない操作部、冷却部、定電圧電源装置等はG.B外に設置した。

O/M測定装置の構成を以下に示す。

(1) G.B (グローブボックス)

(2) O/M測定装置 (堀場製作所製 EMGA-550s改良型)

①抽出部

②分析部

③操作部

④冷却部

⑤定電圧電源装置

(3) 電子天秤

メトラー社製 AE 240型 (最大秤量 40g 、感量 0.00001g)

(4) 小型コンプレッサー

日立製作所製 SC-6/2型

(5) 記録計

エプソン社製 RP-80II型

島津製作所製 CR-5A (ガスクロマトグラフィー用積分計)

#### 3.1 抽出部

抽出部は、抽出炉、抽出炉通電回路、冷却回路、抽出炉開閉回路、抽出ガス精製回路、ヘリウムガス供給回路等で構成されている。

抽出炉は、上部電極、下部電極、保護カバー等で構成されており、電極が劣化した場

合、G.B作業で簡単に交換できるよう考慮した。

抽出炉通電回路は、抽出トランス、電流トランス等で構成されており、抽出炉（黒鉛るつば）に対し安定した大電流の供給が可能である。

冷却回路は、グローブの破損、火災発生等の危険を考慮し、高温になる抽出炉を冷却して表面温度を常時30℃以下に保持するために、冷却装置をG.Bの架台下部に設置し、配管を通して冷却水を循環する構造とした。

抽出炉開閉回路は、圧縮空気下部電極を上下に作動させ開閉するため、小型コンプレッサをG.Bの架台下部に設置し、配管を通して圧縮空気を供給する。

抽出ガス精製回路は、抽出ガスに随伴する黒鉛粉等を除去するため、石英ウールを充填したダストフィルタを通し精製する。

ヘリウムガス供給回路は、試料を融解・還元する際の、抽出炉内ヘリウムガス雰囲気置換及び抽出ガスのキャリアーガスとして使用する。このため、ヘリウムポンペをG.B外へ設置し、配管を通してガスを供給する。

抽出炉の主な仕様を以下に示す。

(1) 電源

単相AC200V±10%、12KVA

(2) 加熱方法

黒鉛抵抗加熱方式

(3) 最高加熱温度

脱ガス温度；最高3500℃

分析温度 ；最高3000℃（ただし、室温～3000℃の昇温可能）

### 3.2 分析部

分析部は、抽出ガス濃度調整回路及び非分散赤外吸収検出器より構成されている。また、窒素の同時分析が可能ないように抽出ガス酸化回路及び熱伝導度検出器を設けた。

抽出ガス濃度調整回路は、低濃度から高濃度までの幅広い濃度範囲において抽出ガス中のCO及びN<sub>2</sub>の分析が可能ないように、容量の異なる二種類の希釈タンクが設けられている。この希釈タンクにより希釈分割された抽出ガスは、一方が非分散赤外吸収検出器へ、もう一方が熱伝導度検出器へ導入され、それぞれの検出器によってCO及びN<sub>2</sub>が分

析される。

抽出ガス精製回路は、抽出ガス濃度調整回路で希釈分割された抽出ガス中のCO及びH<sub>2</sub>を酸化銅によりCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oに酸化したのち、それぞれ精製器内のアスカライト、過塩素酸マグネシウムによって除去し、熱伝導度検出器にN<sub>2</sub>ガスのみを送り込む回路である。

分析部の仕様を以下に示した。

(1) 検出器

①酸素分析系；非分散赤外吸収検出器

②窒素分析系；熱伝導度検出器

(2) 抽出ガス酸化精製試薬

①酸化剤；酸化銅

②脱水剤；過塩素酸マグネシウム

③二酸化炭素除去剤；アスカライト

### 3.3 操作部

操作部は、表示部、操作キーボード、データ処理回路及び記録計から構成されている。

表示部は、酸素含有率及び窒素含有率、測定中の抽出炉内温度、冷却水温度、測定時間等が表示される。また、抽出炉通電時の過電圧及び過電流等の異常、キャリアーガスの圧力低下、圧縮空気の圧力低下、冷却水の圧力低下等のアラーム情報が表示される。

操作キーボードは、測定条件の入力、装置を運転するための操作等に使用する。

データ処理回路では、分析部で検出されたデータの積算処理、含有率計算、検量線の作成等が行なわれる。

### 3.4 冷却部

冷却部は、冷却水用タンク、送水ポンプ、ラジエター、冷却ファン等で構成されており、冷却水用タンクの水をラジエターに入れ冷却ファンで冷却し、送水ポンプで抽出炉及び冷却部を循環させる構造である。

冷却部の仕様を以下に示した。

(1) 冷却方法

空冷型熱交換器、密封循環方式

- (2) 冷却水流量 15 l/min
- (3) 冷却水圧力 2.0Kg/cm<sup>2</sup>G

#### 4. O/M測定装置の特徴的機能

##### 4.1 抽出炉昇温機能

融解-非分散赤外吸収法による低濃度の金属またはセラミックス中の酸素分析装置はあるものの、本方式による核燃料酸化物のO/M測定は諸外国を含めて全く経験、実績がない。そのため、どの程度の温度領域から酸素の抽出が開始されるかと言ったデータを取得する必要があるため、抽出炉に昇温機能を設けた。この機能により、室温から最高3000℃までの昇温が可能であり、助燃剤の種類及び添加量をパラメータとした昇温抽出試験が可能である。これにより、助燃剤の選択、試料重量/助燃剤添加比、抽出温度の設定等が容易となった。

##### 4.2 抽出ガス濃度調整回路及び抽出ガス精製回路

抽出ガス濃度調整回路及び抽出ガス精製回路を設けることにより、高精度のCO及びN<sub>2</sub>の同時分析を可能としている。

抽出ガス濃度調整回路は、低濃度から高濃度までの幅広い濃度範囲において抽出ガス中のCO及びN<sub>2</sub>の分析が可能ないように、容量の異なる二種類の希釈タンクが設けられている。この希釈タンクにより希釈分割された抽出ガスは、一方が非分散赤外吸収検出器へ、もう一方が熱伝導度検出器へ導入され、それぞれの検出器によってCO及びN<sub>2</sub>が分析される。

抽出ガス精製回路は、抽出ガス中のN<sub>2</sub>を分析するために設けたものであり、抽出ガス濃度調整回路で希釈分割された抽出ガス中のCO及びH<sub>2</sub>を酸化銅によりCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oに酸化したのち、それぞれ精製器内のアスカライト、過塩素酸マグネシウムによって除去し、熱伝導度検出器にN<sub>2</sub>ガスのみを送り込む回路である。

抽出ガス濃度調整回路及び抽出ガス精製回路の概略を図 I.4に示した。

#### 4.3 二段投入機構

本分析法において、黒鉛るつぼの脱ガス操作後、抽出炉から黒鉛るつぼを取り出す際に大気と接触するため、酸素、水分等が黒鉛るつぼに吸着し分析誤差の要因となることが考えられる。そのため、これらの誤差要因を防止するため、二段投入機構を設けた。まず、ホッパー (1) に試料を入れ、ホッパー (2) に助燃剤を入れる。次に、キーボードから測定条件を入力し、O/M測定装置を作動させることにより黒鉛るつぼの脱ガス、助燃剤の投入及び脱ガス、試料の投入及び分析の順で自動的に測定を行なうことが可能である。

二段投入機構及び抽出炉の概略を図 I.5 に示した。

#### 4.4 安全機構

MOX燃料の分析を目的としてG.Bに設置できるよう製作したため、安全性を考慮し、以下に示す安全機能を設けた。

- (1) 抽出炉の通電時に黒鉛るつぼの破損、過電圧又は過電流等の異常が発生した場合、直ちに抽出炉の通電が停止する。
- (2) キャリアーガスの圧力が $2.0\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 以下に低下した場合、抽出炉の通電が停止する。
- (3) 圧縮空気の圧力が $4.0\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 以下に低下した場合、抽出炉の通電が停止する。
- (4) 冷却水圧力が低下した場合、冷却水の循環が停止した場合及び冷却水温度が $65^\circ\text{C}$ 以上に上昇した場合には、抽出炉の通電が停止する。
- (5) その他、分析作業中に抽出部、分析部等で異常が発生した場合のために、緊急停止ボタンを設置した。



## 第二章 コールド試験

## 1. 目的

MOX燃料のO/Mの測定を実施する前に、分析精度等の装置性能が開発目標に達しているかどうかを確認するために、模擬試料を用いたコールド試験を実施した。

コールド試験では、分析条件の最適化を図るため、模擬試料として高純度の酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムを用いて、抽出温度の影響、助燃剤添加量の影響、検量線の作成、模擬試料の測定値と理論値の比較等について検討を行なった。

## 2. 試薬類及び試験試料

## (1) 黒鉛るつぼ (図 II.1参照)

- ①外側用黒鉛るつぼ
- ②内側用黒鉛るつぼ

## (2) 試薬

- ①ヘリウムガス ; 純度99.995%以上
- ②過塩素酸マグネシウム ; 24~48メッシュ
- ③アスカライト ; 20~30メッシュ
- ④酸化銅 ; 20~30メッシュ
- ⑤還元銅 ; 粒径 0.6~1.5mm

## (3) 助燃剤

- ①鉄粉末 ; 20~60メッシュ
- ②ニッケル板 ; 厚さ 0.2mm
- ③ニッケルカプセル ; 直径 5×高さ 10mm (約300mg)

## (4) 試験試料

## 標準試料

- ①酸化イットリウム ; 純度99.999% (レアメタリック社製)

## 分析試料

- ①酸化イットリウム ; 純度99.99% (半井化学社製)
- ②酸化ガドリニウム ; 純度99.9% (三津和化学社製)

本試験に使用した模擬試料は、水分吸着の影響を考慮し、恒温槽により110℃で4時間乾燥し、デシケータ中に保存して使用した。

(5) 試験試料中の酸素含有率の理論値計算

試料中の酸素含有率の理論値は、以下に示す式を用いて算出した。

$$\text{酸素含有率 (wt\%)} = \frac{yO}{MxOy} \times 100$$

M; 金属の原子量 O; 酸素の原子量 x; 金属原子数 y; 酸素原子数

なお、標準試料及び分析試料の不純物は極微量であり、また試料は予め恒温槽により110℃で4時間乾燥しデシケータ中に保存して使用したため、不純物及び水分の影響は考慮しないこととした。

3. 分析操作手順

コールド試験で実施した模擬試料の分析操作手順は、以下の通りである。

また、分析操作手順を図 II.2に示した。

- (1) 外側用黒鉛るつぼと内側用黒鉛るつぼを二重に組み合わせ、助燃剤を採取する。
- (2) この黒鉛るつぼを抽出炉下部電極にのせ、高温に加熱し脱ガスを行なう。
- (3) 脱ガスした黒鉛るつぼに試料を採取し、操作部のキーボードから秤量値を入力する。
- (4) (2) と同様の操作により、試料中の酸素含有率の分析を行なう。
- (5) 酸素含有率をもとに、第一章 2.の (3) 式からO/Mを算出する。

## 4. 結果及び考察

### 4.1 測定条件設定試験

酸化物試料中の酸素をCOとして完全に抽出するためには、適切な助燃剤の選択及び添加量の効果、抽出温度等の最適測定条件の設定が大変重要である。ここでは模擬試料として酸化イットリウムを用い、以下に示す測定条件設定のための試験を実施した。

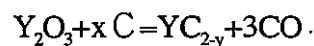
#### 4.1.1 昇温による酸素抽出曲線

酸化イットリウムに助燃剤を添加した場合の、最適抽出温度を求めるため、試料30mgに対し、助燃剤として鉄及びニッケルをそれぞれ300mgを使用し、500～3000℃における昇温抽出試験を実施した。なお、この昇温抽出試験においては、抽出炉の長時間（約800秒）の加熱による黒鉛るつぼの破損を避けるため、黒鉛るつぼの脱ガスを省略した。

酸化イットリウムを用いた酸素の昇温抽出曲線を図 II.3に示した。

助燃剤を添加しない場合は、約1800℃付近から2600℃付近の間にCOの放出が確認された。

酸化イットリウムの融点は2410℃<sup>13)</sup>であるにもかかわらず、1800℃からCOの放出が認められたのは、酸化イットリウムに黒鉛るつぼの炭素が拡散し、炭素熱還元反応により、次式に従って反応し、1800℃付近からCOの放出が開始されたものと推定される。



なお、YC及びYC<sub>2</sub>の融点<sup>13)</sup>はそれぞれ1950℃及び2300℃である。

助燃剤としてニッケルを使用した場合は、約1500℃付近から2400℃付近の間にCOの放出が確認された。

ニッケルの融点は1450℃<sup>13)</sup>であり、この値はニッケルの融点とほぼ一致することから、ニッケルの融解に伴い炭素がニッケル浴内に拡散し、更に酸化イットリウムと反応し、COの放出が開始されたものと推定される。

助燃剤として鉄を使用した場合は、最初に1200℃付近にピークが確認された。このピークは鉄の一部が酸化鉄になっており、これがヘリウム雰囲気中で還元されたために炭素と反応しCOが放出されたものと推定される。また、メインのピークは約1600℃付近から2400℃付近の間に確認された。鉄の融点は1540℃<sup>13)</sup>であり、この値は鉄の融点とほぼ一

致することから、鉄の融解に伴い炭素が鉄浴内に拡散し、更に酸化イットリウムと反応し、COの放出が開始されたものと推定される。

各々の助燃剤を使用した場合のCOの放出開始温度と融点との温度差は約50℃であり、この差は、金属浴内で試料が解離するための温度が約50℃高いため、或いは抽出されたCOが検出器へ到達するまでの時間差によるものと考えられる。

#### 4.1.2 抽出温度の影響

酸化イットリウムの酸素の抽出効率を確認するため、抽出温度を変化させ分析を行ない酸素含有率を求めた。

測定条件は、試料30mgに対し助燃剤を添加しない場合、ニッケル300mg又は鉄300mgを添加した場合について、抽出温度を2000~2900℃と変化させ、それぞれの抽出温度において加熱時間を30秒として検討を行なった。

抽出温度と酸素抽出効率の関係を図 II.4に示した。

助燃剤を添加しない場合は、抽出温度上昇と共に徐々に抽出効率は良くなるが、抽出効率を100%とするためには、抽出温度を本装置の加熱温度上限である3000℃にする必要があり、また良い再現性は得られなかった。

助燃剤としてニッケルを使用した場合は、2500℃以上において理論値と良く一致した値が得られた。

助燃剤として鉄を使用した場合は、2200℃以上において、バラツキが見られたものの理論値とほぼ一致した。

助燃剤の種類の違いにより抽出温度と抽出効率が異なる原因としては、COの生成は黒鉛るつばから金属浴への炭素の溶解過程が律速であり、ニッケルに比べて鉄浴への炭素の溶解が早いためと考えられる。

いずれの助燃剤を使用した場合においても、2500℃以上において理論値と一致した値が得られたことから、以降の実験においては、抽出温度を2500℃に設定することとした。

#### 4.1.3 加熱時間の影響

抽出効率に与える加熱時間の影響を確認するため、抽出温度を一定として加熱時間を変え酸化イットリウム中の酸素分析を行なった。

測定条件は、試料30mgに対し助燃剤を添加しない場合、ニッケル300mg又は鉄300mgを添加した場合について、抽出温度を2500℃とし、加熱時間を10～100秒として検討を行なった。

加熱時間と酸素抽出効率の関係を図 II.5に示した。

助燃剤を添加しない場合は、加熱時間を長くするにしたがって徐々に抽出効率は良くなるが、抽出効率は約90%でほぼ一定となってしまう100%には至らなかった。

この原因としては、4.1.2でも明らかなように、2500℃では抽出温度が低いこと、つまり酸化イットリウム中の酸素と炭素との置換反応が2500℃では不完全なためと考えられる。

助燃剤としてニッケルを使用した場合は、加熱時間を30秒以上に設定することにより理論値と良く一致した値を得たが測定値にバラツキが見られた。このバラツキの原因は、酸化イットリウムよりも融点の低い助燃剤の沸騰、飛散によるものと考えられ、十分に助燃剤としての効果が発揮されていないため、これ以前の低い温度において抽出を開始する必要があると思われる。

助燃剤として鉄を使用した場合は、加熱時間を30秒以上に設定することにより理論値とほぼ一致した値が得られたが、測定値にバラツキが見られた。

以上の結果をふまえ、抽出条件の差による相対強度への影響について検討を行なった。結果を図 II.6に示した。この図において、2000℃で30秒および2500℃で30秒で抽出を行なった時の測定値を1.00として表した。図 II.6から2000℃で30秒および2500℃で30秒で抽出を行なった場合が、最も再現性が良かった事から、以降の検討を抽出温度2000℃で加熱時間30秒および抽出温度2500℃で加熱時間30秒で行なう事とした。

#### 4.1.4 助燃剤添加量の影響

試料重量に対する助燃剤添加量の影響を確認するため、抽出条件を一定として酸化イットリウム中の酸素分析を行なった。

測定条件は、抽出温度を2000℃、加熱時間30秒+2500℃、加熱時間30秒とし、試料30mgに対し助燃剤の添加量を1～10倍と変化させて検討を行なった。

助燃剤添加量に対する酸素抽出効率の関係を図 II.7に示した。

これらの検討の結果、試料重量に対する助燃剤の添加量は、ニッケルの場合4倍以上、

鉄の場合3倍以上であれば十分であることが分かった。

以上4.1.1～4.1.4の検討結果をもとに、最適分析条件を決定した。結果を表 II.1 に示した。

#### 4.2 検量線の作成

標準試料としてレアメタリック社製の酸化イットリウムを用いて、4.1の検討結果から定めた最適分析条件により検量線を作成した。作成した検量線を図 II.8 に示した。

#### 4.3 酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムの分析

分析精度確認のため、分析試料として半井化学社製の酸化イットリウム及び三津和化学社製の酸化ガドリニウムを用い、繰り返し分析を行なった。

##### 4.3.1 分析結果の解析評価

酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムの分析結果を表 II.2 に示した。

表 II.2 に示したように、 $n=30$  の繰り返し分析の結果、酸化イットリウムの再現性は、 $\sigma_{n-1}=0.00519$ 、 $RSD=0.346\%$  であった。また、酸化ガドリニウムの再現性は、 $\sigma_{n-1}=0.00539$ 、 $RSD=0.358\%$  であった。

##### 4.3.2. 理論値との比較

理論値に対する誤差として、以下に示す式を用いて計算を行なった。

$$(\text{分析値} - \text{理論値}) / \text{理論値} \times 100 = \text{誤差} (\%)$$

表 II.3 に O/M 値の誤差を示した。

これらの表から分かるように、酸化イットリウムの分析誤差は、 $+0.067\%$  であり理論値とほぼ一致した値が得られたが、酸化ガドリニウムの分析誤差は、 $+0.333\%$  とかなり正の誤差を生じた。これは使用した酸化ガドリニウムの水分吸着除去操作後しばらく時間が経過していたため、水分が再吸着したためと考えられる。

## 5. まとめ

分析条件の最適化をはかるため、模擬試料として高純度の酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムを用いたコールド試験の結果、分析精度等ほぼ満足する測定装置であることを確認した。

以下にコールド試験で得られた結果を示す。

- (1) 助燃剤としてはニッケル及び鉄が有効と考えられ、いずれの助燃剤を使用した場合でも、2500℃以上において理論値と一致した値が得られた。
- (2) 助燃剤としてニッケルを使用した場合は、加熱時間を30秒以上に設定することにより理論値と良く一致した値が得られた。しかし、助燃剤として鉄を使用した場合は、測定値にバラツキが見られた。
- (3) 試料重量に対する助燃剤の添加量は、ニッケルの場合4倍以上、鉄の場合3倍以上であれば十分であることが分かった。
- (4) O/Mについて $n=30$ の繰り返し分析を行なった結果、酸化イットリウムの再現性は、 $s=0.00519$ 、 $CV=0.346\%$ であった。また、酸化ガドリニウムの再現性は、 $s=0.00539$ 、 $CV=0.358\%$ であった。
- (5) 酸化イットリウムの分析誤差は、酸素含有率で $+0.019\%$ 、O/Mで $+0.067\%$ であり理論値とほぼ一致した値が得られた。

以上の結果から、MOX燃料のO/M測定に適用可能であるとの見通しが得られた。

## 第三章 ホット試験

## 1. 目的

コールド試験では、分析条件の最適化を図ると共に分析精度を確認するため、模擬試料として高純度の酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムを用いて、抽出温度の影響、助燃剤添加量の影響、検量線の作成、模擬試料の測定値と理論値の比較等について検討を行なった。

ホット試験では、MOX燃料の分析条件の最適化を図ると共に分析精度を確認するため、ふげん燃料及びもんじゅ燃料を用いて、抽出温度の影響、助燃剤添加量の影響、検量線の作成、従来法との比較分析等について検討を行なう。

## 2. 試薬類及び試験試料

## (1) 黒鉛るつぼ (図 II.1参照)

①外側用黒鉛るつぼ

②内側用黒鉛るつぼ

## (2) 試薬

①ヘリウムガス ; 純度99.995%以上

②過塩素酸マグネシウム ; 24~48メッシュ

③アスカライト ; 20~30メッシュ

④酸化銅 ; 20~30メッシュ

⑤還元銅 ; 粒径 0.6~1.5mm

## (3) 助燃剤

①鉄粉末 ; 20~60メッシュ

②ニッケル板 ; 厚さ 0.2mm

③ニッケルカプセル ; 直径 5×高さ 10mm (約300mg)

## (4) 試験試料

## 標準試料

①酸化イットリウム ; 純度99.999% (レアメタリック社製)

②ふげん燃料ペレット (O/M=2.00に調整したもの)



分析試料

- ①ふげん燃料ペレット；Pu-約5%
- ②もんじゅ燃料ペレット；Pu-約30%

(5) MOX燃料のO/Mの計算

MOX燃料のO/Mの計算は、以下に示す式を用いて算出した。

$$Co(\text{wt}\%) = Mo / (Mc + Mo) \times CO \text{検出量} (\text{wt}\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

(Co;酸素含有量、Mo;酸素の原子量、Mc;炭素の原子量)

$$Co = Mo \cdot X / (M + Mo \cdot X) \times 100 \quad X = Co \cdot M / (100 - Co) \times 1 / Mo \quad \dots\dots (2)$$

(X;O/M、M;金属原子の平均原子量)

3. 分析操作手順

コールド試験で実施した模擬試料の分析操作手順と同様の操作により実施した。

4. 結果及び考察

4.1 酸化イットリウム及び酸化ジルコニウムに含有する水分の影響

酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムを用いたコールド試験の結果、分析値と理論値は良く一致し、精度良い値が得られたことから、酸化イットリウムによる検量線を作成しMOX燃料への適用を試みた。しかし、酸化イットリウムによる検量線を使用したMOX燃料のO/Mの値は常に低い値を示した。また試料採取重量による影響も大きいことが分かった。

そこでこれらの原因を究明した結果、酸化イットリウムには0.13%の水分が含有していることが分かり、1000℃、2時間の乾燥を行なったがやはり0.07%の水分が含有していた。理論値に対する水分含有率の影響は、次式により計算できる。

$$\text{水分を含む試料中の酸素含有率}(\%) = [(X \cdot 0.2126(1 - Y/100) + Y/100 \cdot O/H_2O) / X] \times 100$$

上式において、Xは試料採取量、Yは水分含有率、0.2126は酸化イットリウムの酸素含有率の理論値である。従って、酸化イットリウムに水分が0.13%含有している場合

$$[0.2126(1 - 0.13/100) + 0.13/100 \cdot 16/18] \times 100 = 21.3479 (\%)$$

つまり、21.26%に対し、0.0879%高い値を示す。従って、水分を含む酸化イットリウムを標準試料として使用すると検量線の傾きが大きくなり、結果としてMOX燃料等の酸化物を分析した場合低い値を示すこととなる。(図 III.1参照)

以上のことから、酸化イットリウムは標準試料として不適切であることが分かった。(水分の補正が必要となり、また水分分析計の誤差がOMの分析誤差として含まれることになる。)

酸化ジルコニウム等他の酸化物試料についても水分含有率を求めた(表 III.1参照)が、やはり数百~数千ppm含有しており、適切な標準試料を見いだすことはできなかった。

そこで、これまでのOM定常分析結果から、OM=2.00付近で比較的安定しており、水分も殆ど含まれていないことが分かっている「ふげん燃料ペレット」を標準試料として検討を試みた。

## 4.2 最適分析条件の検討

コールド試験では、酸化イットリウムを用いた最適測定条件の検討を実施したが、MOX燃料は、酸化イットリウムよりも融点が高いため( $Y_2O_3$ 、 $UO_2$ 、及び $PuO_2$ の融点はそれぞれ $2410^\circ C^{13)}$ 、 $2840 \pm 20^\circ C^{13)}$ 、 $2390 \pm 20^\circ C^{13)}$ )抽出温度、助燃剤の添加条件等が異なると考えられることから、以下に示す、最適分析条件の検討を実施した。なお、試料としては、 $PuO_2$ 含有率の低いふげん燃料の方が、融点が高いために、抽出時の設定温度が高く酸素の抽出条件が厳しいと考え、ふげん燃料を使用することとした。

### 4.2.1 昇温による酸素抽出曲線

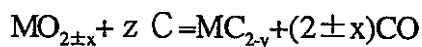
ふげん燃料ペレットの、昇温による酸素抽出曲線を求めるため、試料30mgに対し、助燃剤として鉄及びニッケルをそれぞれ300mgを使用し、 $500 \sim 3000^\circ C$ における昇温抽出試験を実施した。

なお、この昇温抽出試験においては、抽出炉の長時間(約800秒)の加熱による黒鉛るつぼの破損を避けるため、黒鉛るつぼの脱ガスを省略した。

ふげん燃料ペレットの酸素の昇温抽出曲線を図 III.2に示した。

助燃剤を添加しない場合は、約 $1800^\circ C$ 付近から $2600^\circ C$ 付近までの間にCOの放出が確認された。これは、MOX燃料と黒鉛るつぼが次式により反応し、 $1800^\circ C$ 付近からCOの放

出が開始されたものと推定される。



助燃剤としてニッケルを使用した場合は、約1500℃付近から2400℃付近の間にCOの放出が確認された。

ニッケルの融点は1450℃<sup>13)</sup>であり、この値はニッケルの融点とほぼ一致することから、ニッケルの融解に伴い炭素がニッケル浴内に拡散し、更にMOX燃料と反応し、COの放出が開始されたものと推定される。

助燃剤として鉄を使用した場合は、最初に1200℃付近にピークが確認された。このピークは鉄の一部が酸化鉄になっており、これがヘリウム雰囲気中で還元されたために炭素と反応しCOが放出されたものと推定される。また、メインのピークは約1600℃付近から2400℃付近の間に確認された。

鉄の融点は1540℃<sup>13)</sup>であり、この値は鉄の融点とほぼ一致することから、鉄の融解に伴い炭素が鉄浴内に拡散し、更にふげん燃料ペレットと反応し、COの放出が開始されたものと推定される。

各々の助燃剤を使用した場合のCOの放出開始温度と融点との温度差は約50℃であり、この差は、金属浴内で試料が解離するための温度が約50℃高いため、或いは抽出されたCOが検出器へ到達するまでの時間差によるものと考えられる。

#### 4.2.2 抽出温度の影響

4.2.1では昇温による酸素抽出曲線を求めた。これは何度で酸素の抽出が行なわれるかを定性的に求め抽出温度の設定を行なおうとするものである。

ふげん燃料ペレットを試験試料として、抽出温度を2000℃、抽出時間を30秒に設定し分析を行なったが、良い再現性は得られなかった。

そこで抽出温度2000℃、抽出時間30秒では抽出は不完全であり金属浴中に酸素が残留しているのではと考え、抽出条件の差による相対強度への影響について検討を行なった。結果を図Ⅲ.3に示した。この図において、2000℃で30秒および2500℃で30秒で抽出を行なった時の測定値を1.00として表した。図Ⅲ.3から2000℃で30秒および2500℃で30秒で

抽出を行なった場合が、最も再現性が良かった事から、以降の検討を抽出温度2000℃で加熱時間30秒および抽出温度2500℃で加熱時間30秒で行なう事とした。

#### 4.2.3 助燃剤添加量の影響

試料重量に対する助燃剤添加量の影響を確認するため、抽出温度2000℃、加熱時間30秒及び抽出温度2500℃、加熱時間30秒とし、試料を30mgとし、助燃剤としてニッケル及び鉄の添加量を変化させ、ふげん燃料を試料として酸素分析を行なった。

助燃剤添加量に対する相対強度の関係を図 III.4に示した。この図において、相対強度は、ニッケル300mgの時の測定値を1.00として表わした。

これらの検討の結果、試料重量に対する助燃剤の添加量は、ニッケルを300～600 mgの範囲で添加した場合、安定したデータが得られるが、ニッケルを900 mg添加した場合バラツキが見られた。これは、試料重量に対し金属浴が多くなるため、生成したCOが金属浴表面に拡散しにくくなるためと考えられる。また鉄粉末を助燃剤として使用した場合は、添加量が少なくとも抽出は可能であるが、広範囲においてバラツキが見られた。結果を図 III.5に示した。

以上の結果から、試料重量30mgに対し、ニッケル300mg～600mgの範囲で添加すれば、良いことが分かった。したがって以降の検討では、ニッケルカプセル300mgを使用することとした。

#### 4.2.4 試料重量の影響

試料重量の影響を確認するため、抽出温度2000℃、加熱時間30秒及び抽出温度2500℃、加熱時間30秒、助燃剤としてニッケル300mgを使用し、試料重量を10～60mgと変えて、検討を実施した。

試料重量に対する相対強度の関係を図 III.6に示した。この図において、相対強度は、試料重量30mgの時の測定値を1.00として表わした。

検討の結果、10mgにおいてバラツキが見られたが、20～60mgの範囲においてはバラツキが小さく影響は見られなかった。以上の結果から、試料重量は30mgで十分であることが分かった。

### 4.3 検量線の作成

4.1では、酸化イットリウムおよび酸化ジルコニウムに多量の水分が含有しているため、本検討では標準試料として使用できないことを明かにした。そこで、これまでのO/M定常分析結果から、O/M=2.00付近で比較的安定しており、水分も殆ど含まれていないことが分かっている「ふげん燃料ペレット」を標準試料として使用することとした。ただし、標準試料として使用する際には、酸化重量法によりO/Mを測定し、この値を用いることとした。なお、「ふげん燃料ペレット」を粉砕し、酸素ポテンシャルを制御しO/M=2.00に調整して用いようと試みたが、O/M=2.00で安定しているためこの操作は必要なく、酸化重量法でO/Mを測定しておけば十分であることを確認した上で使用した。

O/M=2.00の「ふげん燃料ペレット」を用いて作成した検量線を図 III.7に示した。

### 4.4 MOX燃料の従来法との比較分析

#### 4.4.1 酸化重量法との差の検定

ふげん燃料のロットの異なる試料を用いて、酸化重量法と本方法との比較分析を行なった。結果を表 III.2に示した。また、これらのデータをもとに、平均値の差の検定を行なった。差の検定手順を以下に示す。

$$d = -3.5/10 = -0.35 \quad Sd = 8.65 - (-3.5)^2/10 = 7.425$$

従ってdの平均平方は、

$$Vd = Sd/n - 1 = 7.425/9 = 0.825$$

一方、自由度  $\phi = n - 1 = 9$  の t 分布の5%点（両側検定）の値は

$$t = (9, 0.05) = 2.262 \quad t_0 = \frac{\bar{d}}{\sqrt{Vd/n}} = \frac{-0.35}{\sqrt{0.825/10}} = -1.219$$

であるから、 $|t_0| < t(9, 0.05)$

従って、本方法と酸化重量法の測定値には差があるとは言えない。

#### 4.4.2 酸化重量法と本方法による分析精度の比較

分析精度を確認するため、分析試料として「ふげん燃料ペレット」を用い、酸化重量法及び本方法による繰り返し分析を行ない、平均値 ( $\bar{x}$ )、標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ ) 及び相対標準偏差 (RSD) を計算した。結果を表 III.3に示した。

表Ⅲ.3に示したように、 $n=8$ の繰り返し分析の結果、酸化重量法では、 $\bar{x}=2.0038$ 、 $\sigma_{n-1}=0.00339$ 、 $RSD=0.170\%$ に対し、本方法では、 $\bar{x}=2.0041$ 、 $\sigma_{n-1}=0.00375$ 、 $RSD=0.187\%$ であり、よく一致した値が得られた。

以上、4.4.1及び4.4.2の結果から、酸化重量法と本方法の測定値には差があるとは言えず、また同等の精度を有していることから、本方法は、ATR燃料の工程分析法として酸化重量法に代わり得る方法である。

#### 4.4.3 Puを約30%含有するMOX燃料の繰り返し分析

分析精度を確認するため、分析試料として「もんじゅ燃料ペレット」を用い、本方法による繰り返し分析を行ない、平均値 ( $\bar{x}$ )、標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ ) 及び相対標準偏差 (RSD) を計算した。結果を表Ⅲ.4に示した。

表Ⅲ.4に示したように、 $n=8$ の繰り返し分析の結果、 $\bar{x}=1.9796$ 、 $\sigma_{n-1}=0.00354$ 、 $RSD=0.178\%$ であり、再現性良いデータが得られた。

## 5. 結論

MOX燃料を用いた分析条件の最適化をはかると共に、ふげん燃料を標準試料として検量線を作成した。また、従来法である酸化重量法と本方法との分析精度の比較分析及びもんじゅ燃料を用いた繰り返し分析を行なった。

以下にホット試験で得られた結果を示す。

- (1) MOX燃料の酸素抽出温度は、2000℃(30秒)+2500℃(30秒)で十分抽出が可能である。
- (2) 助燃剤としてはニッケルが有効と考えられ、300mg添加することにより、再現性の良いデータを得ることができた。
- (3) 試料重量は、30～60mgの範囲でバラツキが小さく、30mgを用いれば十分であることがわかった。
- (4) 酸化重量法と本方法による分析精度の比較を行なった結果、酸化重量法（MOX燃料中のPu含有率が3%）平均値( $\bar{x}$ )=2.0038標準偏差( $\sigma_{n-1}$ )=0.00339、相対標準偏差(RSD)=0.170%に対し、本法では $\bar{x}$ =2.0041、 $\sigma_{n-1}$ =0.00375、RSD=0.187%であり良く一致した値が得られた。
- (5) Puを約30%含有するMOX燃料の繰り返し分析（n=8）の結果、 $\bar{x}$ =1.9796、 $\sigma_{n-1}$ =0.00354、RSD=0.178%であり再現性良いデータが得られた。
- (6) 分析時間は、約10分/件である。

6. 参考文献

- 1) 日本原子力研究所 核燃料・炉材料等検討委員会: JAERI 4053, "二酸化ウランの分析" (1970)
- 2) Annual Book of ASTM Standards, Vol.12.1 C698 (1990)
- 3) K.Teske and C.Nebelung: Determination of the oxygen coefficient for hyperstoichiometric uranium-plutonium mixed oxide by solid-electrolyte-based coulometric technique, J.Nucl.Mater. Vol.168, p97-100(1992)
- 4) Method and apparatus for measuring the oxygen to metal ratio in oxidised nuclearfuels, イギリス特許公報1504387号 (1978)
- 5) Michel Beauvy: Nonideality of the solid solution in (U,Pu)O<sub>2</sub> nuclearfuels, J.Nucl.Mater. Vol.188, p232-238(1992)
- 6) S.Kihara, Z.Yoshida, H.Muto, H.Aoyagi, Y.Baba and H.Hashitani ; Determination of oxydation state of uranium in uranium dioxide pellets by two-step flow-coulometry, Anal.Chem, Vol 52 , p1601-1606(1980)
- 7) V.Rammohan, R.B.Yadav, C.K.Ramamurty and S.Syamsundar ; Determination of the oxygen-to-metal ratio in uranium dioxide by differentialpulse polarography, Anal.Chim. Acta, vol 264 p149-152(1992)
- 8) T.Hiyama: procede pour determiner le rapport oxygene/metal dans un oxyde utilise comme combustible nucleaire, フランス特許 86 16996(1992)
- 9) 檜山敏明 ; 核燃料酸化物の酸素対金属原子数比の測定方法, 特公平 6-8813 (1994)
- 10) H.A.Sloman ; J.Inst.Metals, Vol 71,p391(1945)
- 11) N.Birks, and D.Booth ; J.Iron Steel Inst, 340(1966)
- 12) A.D.Cross, R.A.Jones 著 名取信策, 千原呉郎, 羽室淳爾 訳; 赤外線吸収スペクトル入門 (東京化学同人) (1971)
- 13) 日本化学会編 ; 化学便覧改訂3版基礎編I、丸善 (1984)



## おわりに

不活性ガス融解-非分散赤外線吸収法によるO/M分析装置を開発し、コールド試験において分析精度等の装置性能が開発目標に達していることを高純度の酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムを用いて確認した。ホット試験では、MOX燃料を用いた分析条件の最適化を図るとともに分析精度を確認し、O/M測定法を確立した。

最適抽出条件は、抽出温度2,000℃および2,500℃でそれぞれ30秒、助燃剤は、ニッケルカプセルが最適である。また、試料重量は、20~60mgの範囲で安定したデータが得られ、30mgを採取すれば十分である。従来法との比較分析の結果、分析精度は従来法と同等であり、また、良く一致した値が得られた。本方法は、新型転換炉燃料の工程分析法ならびに試験試料の迅速O/M分析法として十分適用可能である。分析時間は約10分/件であり、従来法（酸化重量法、酸化還元重量法では約1~2日/件）と比べて短時間に測定が可能である。

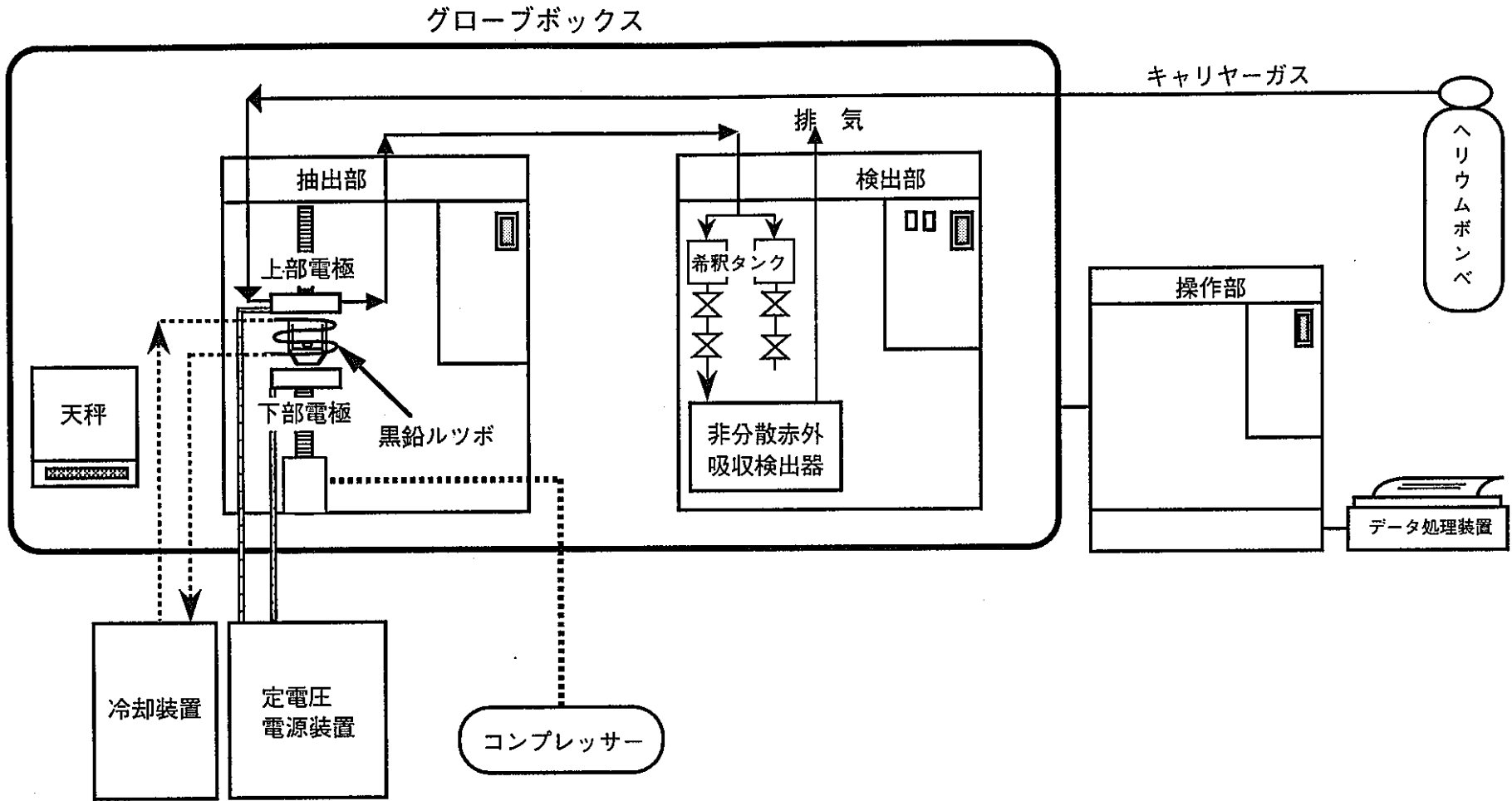


図 I.1 O/M分析装置概略図

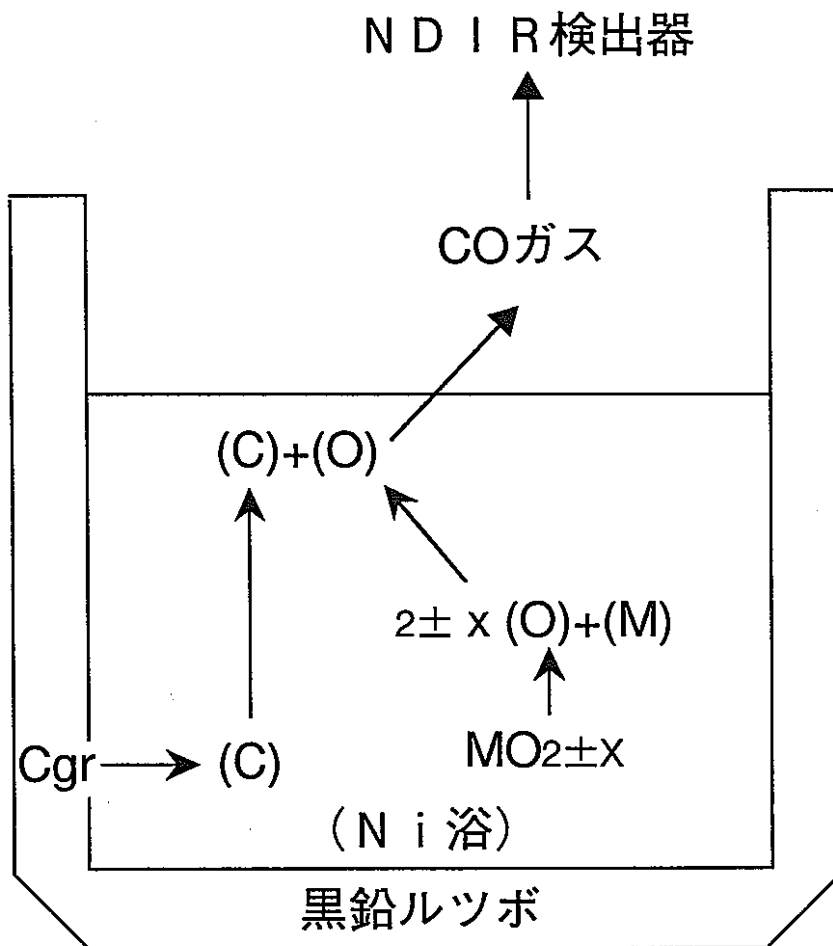


図 I.2 Ni 浴中における  $MO_x$  還元機構

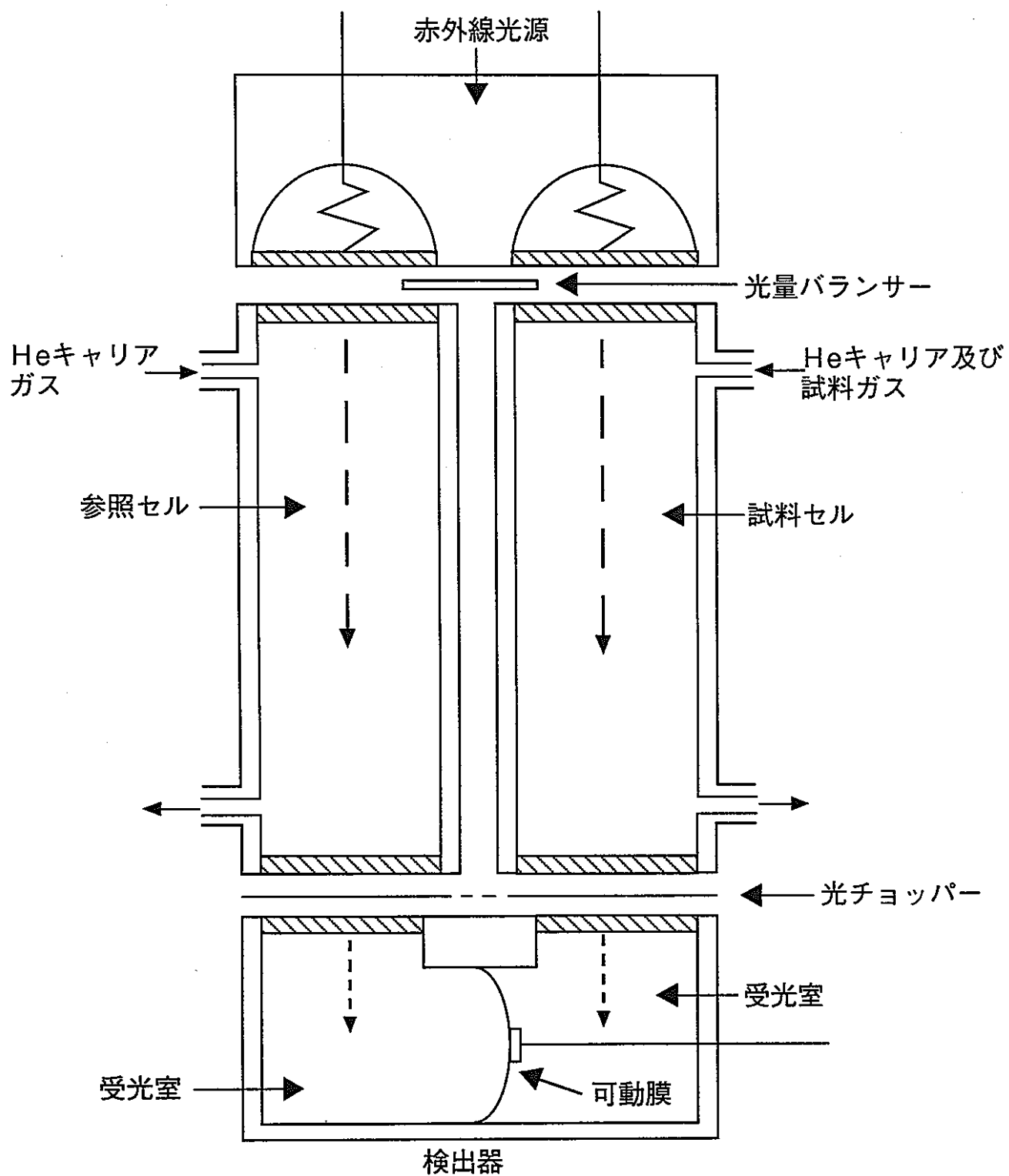


図 I.3 非分散赤外線吸収検出器概略図

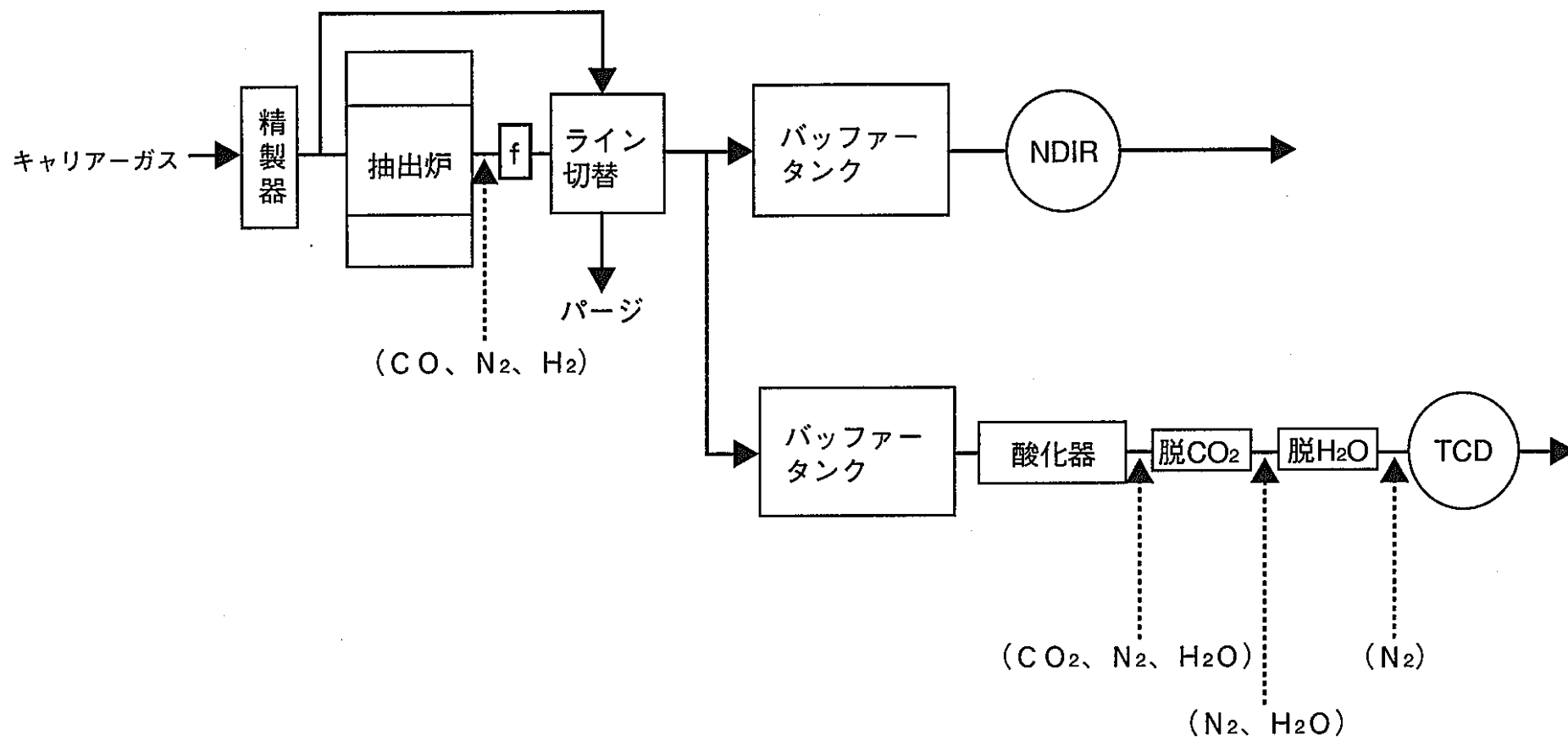


図 I.4 バッファータンク、精製回路概略図

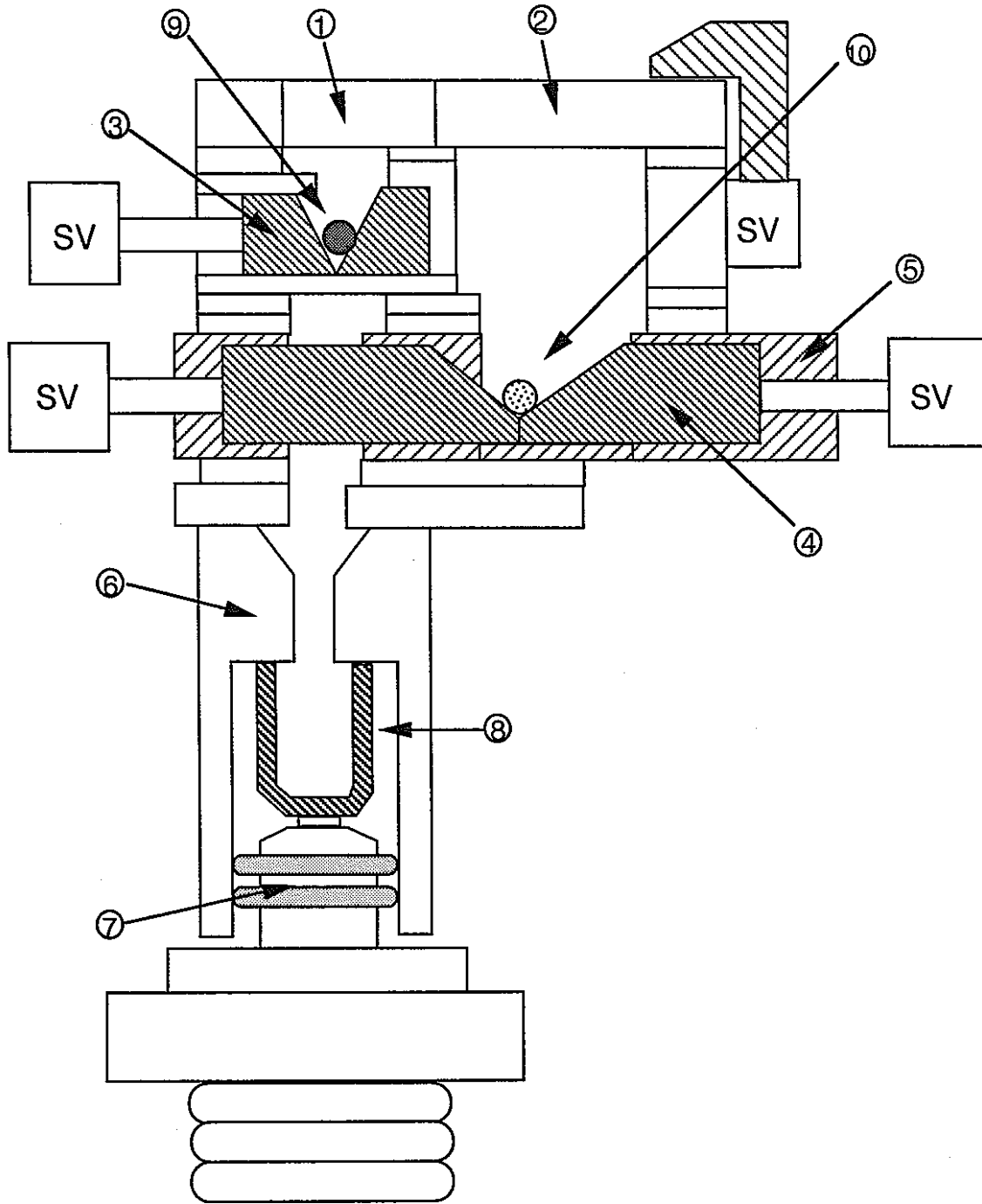
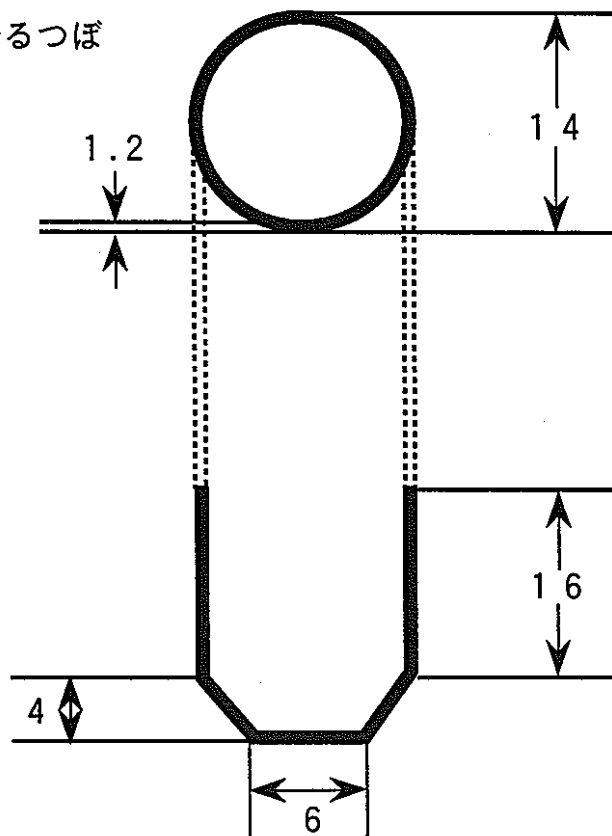


図 I.5 二段投入機構及び抽出炉概略図

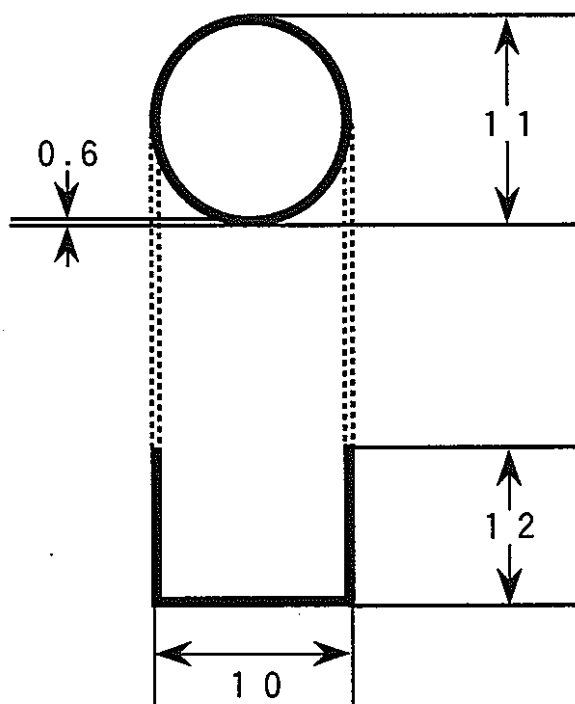
- ① 窓    ② シャッター    ③ ホッパー (1)    ④ ホッパー (2)
- ⑤ プランジャー    ⑥ 上部電極    ⑦ 下部電極    ⑧ 黒鉛ルツボ
- ⑨ 試料    ⑩ 助燃剤

外側用黒鉛るつぼ



(単位：mm)

内側用黒鉛るつぼ



(単位：mm)

図 II.1 黒鉛るつぼの形状

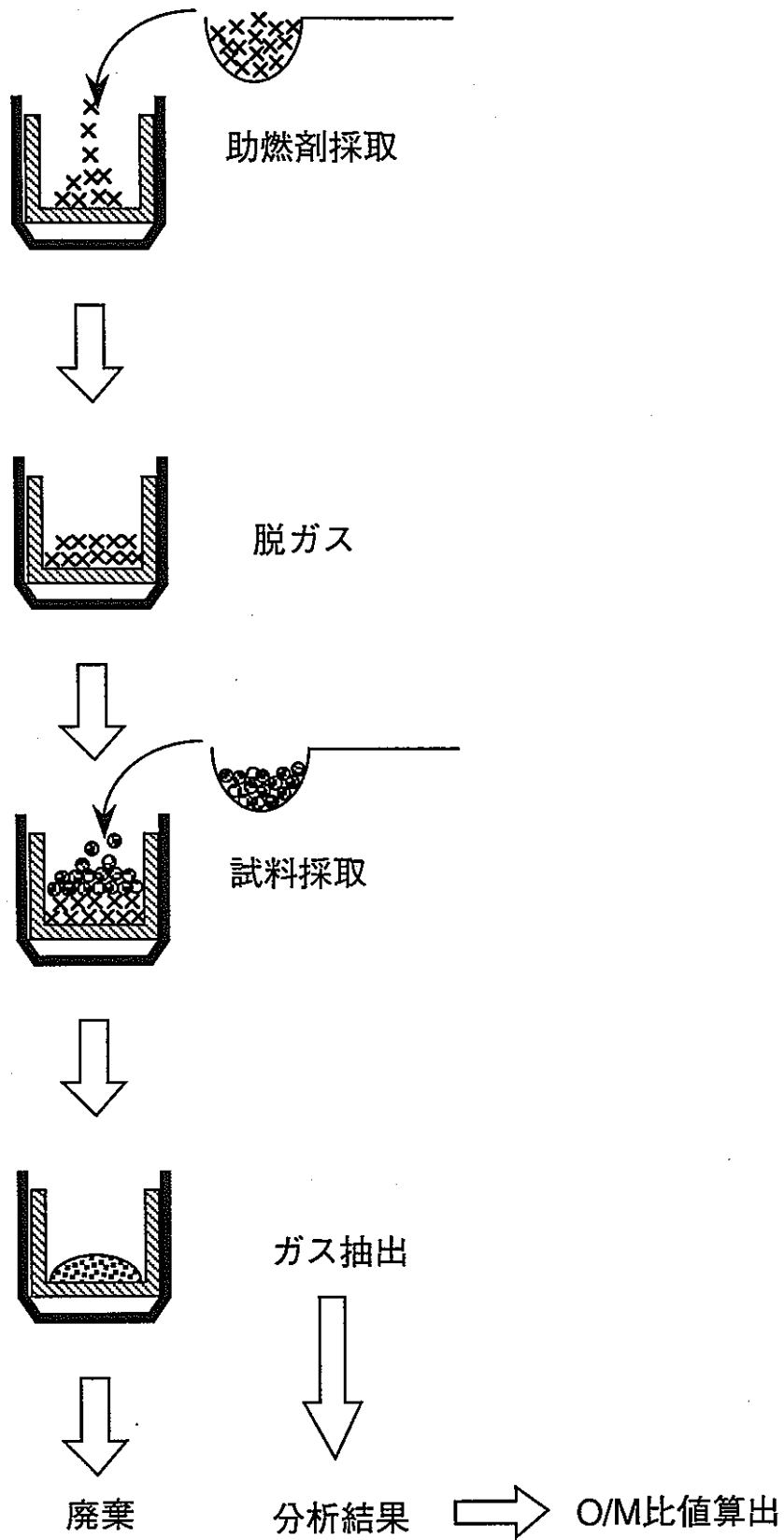
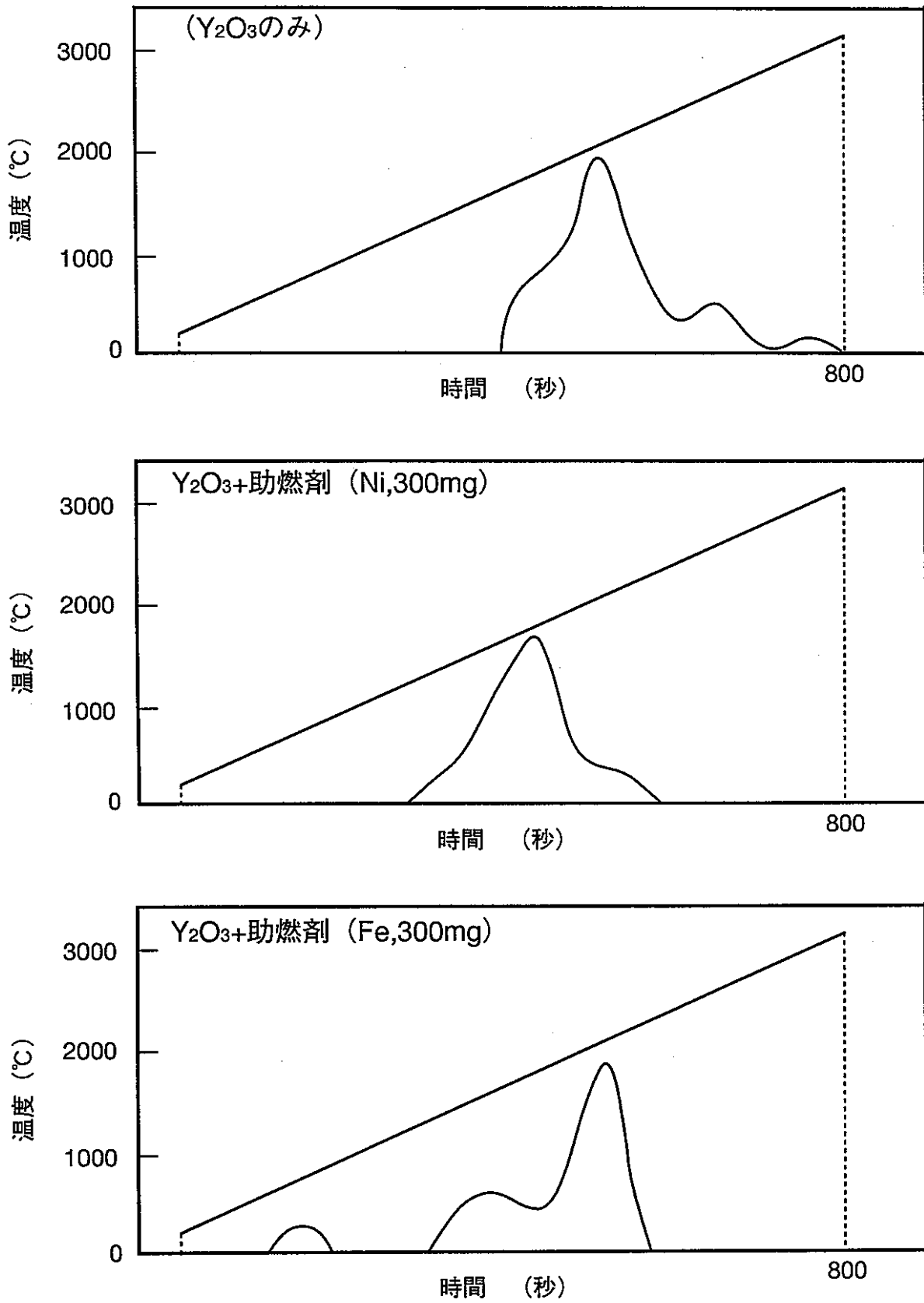


図 II.2 分析操作手順





図Ⅱ.3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の酸素昇温抽出曲線

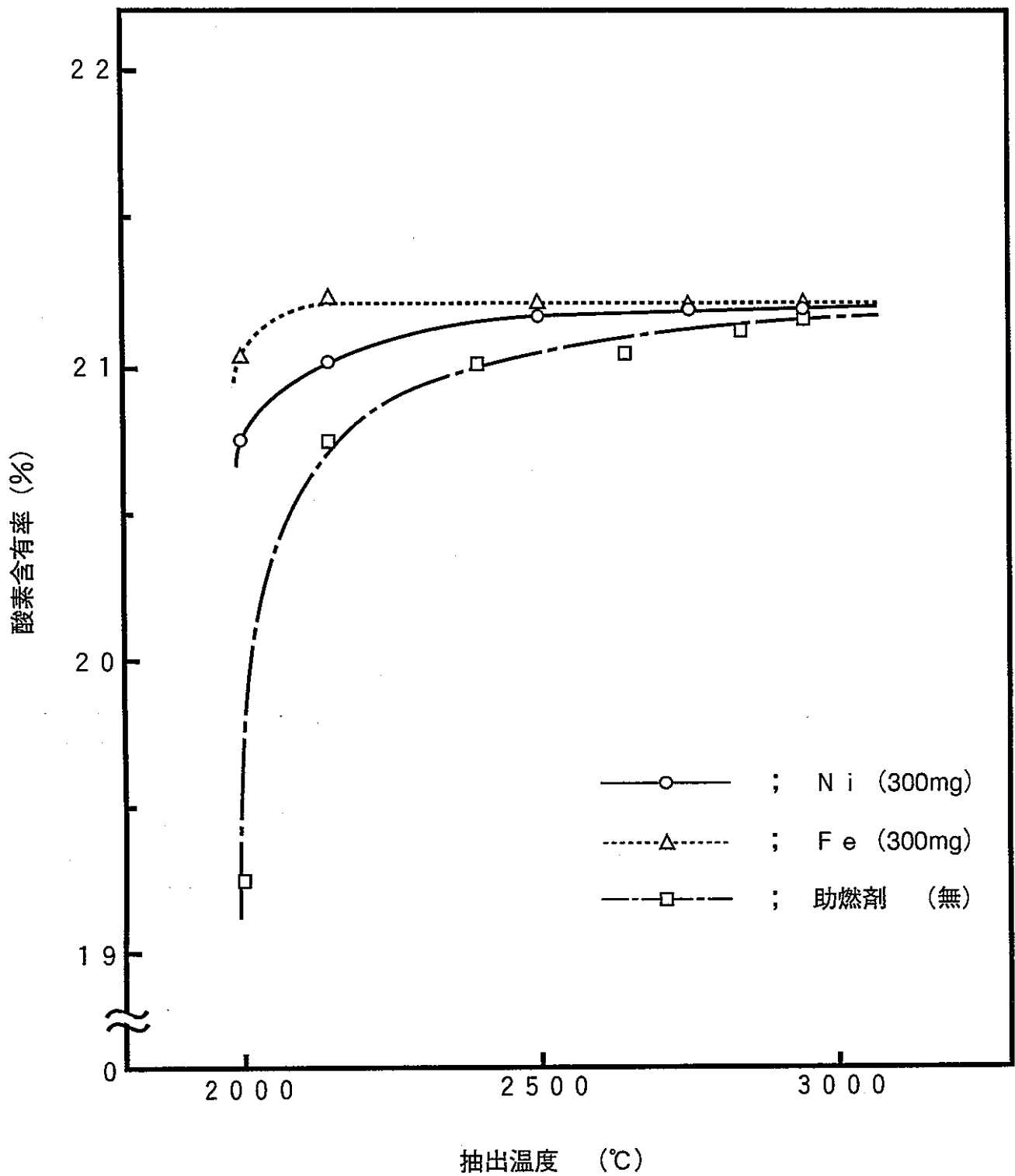


図 II.4 抽出温度の影響

標準試料 : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 各30mg (レアメタリック製, 純度99.999%)  
 助燃剤 : Ni (300mg)、Fe (300mg)  
 抽出温度 : 2000°C~2900°C (各30秒)  
 酸素捕集時間 : 200 秒

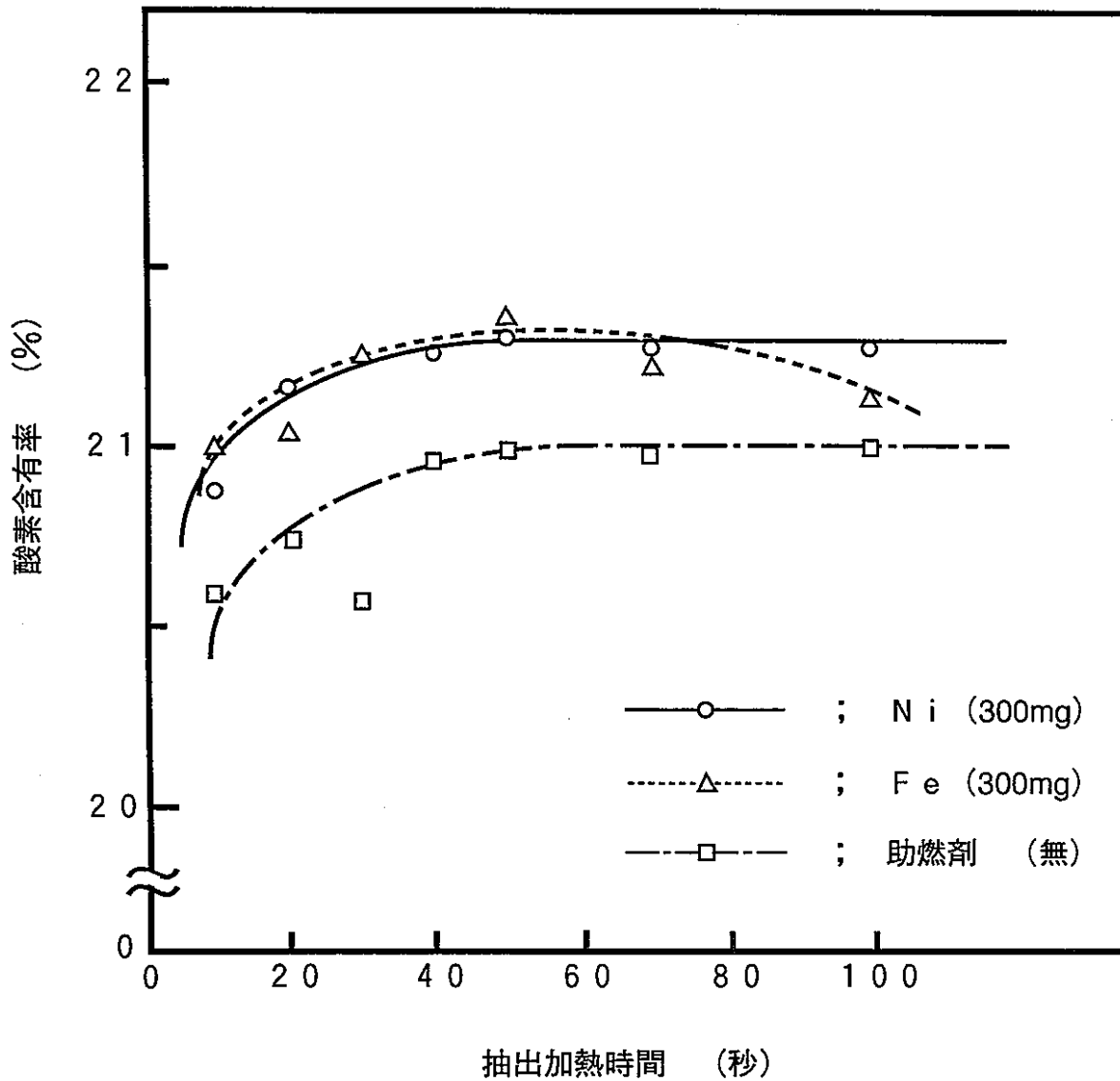


図 II.5 抽出加熱時間の影響

標準試料 : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 各30mg (レアメタリック製, 純度99.999%)  
 助燃剤 : Ni (300mg)、Fe (300mg)  
 抽出温度 : 2500°C (30秒)  
 酸素捕集時間 : 200 秒

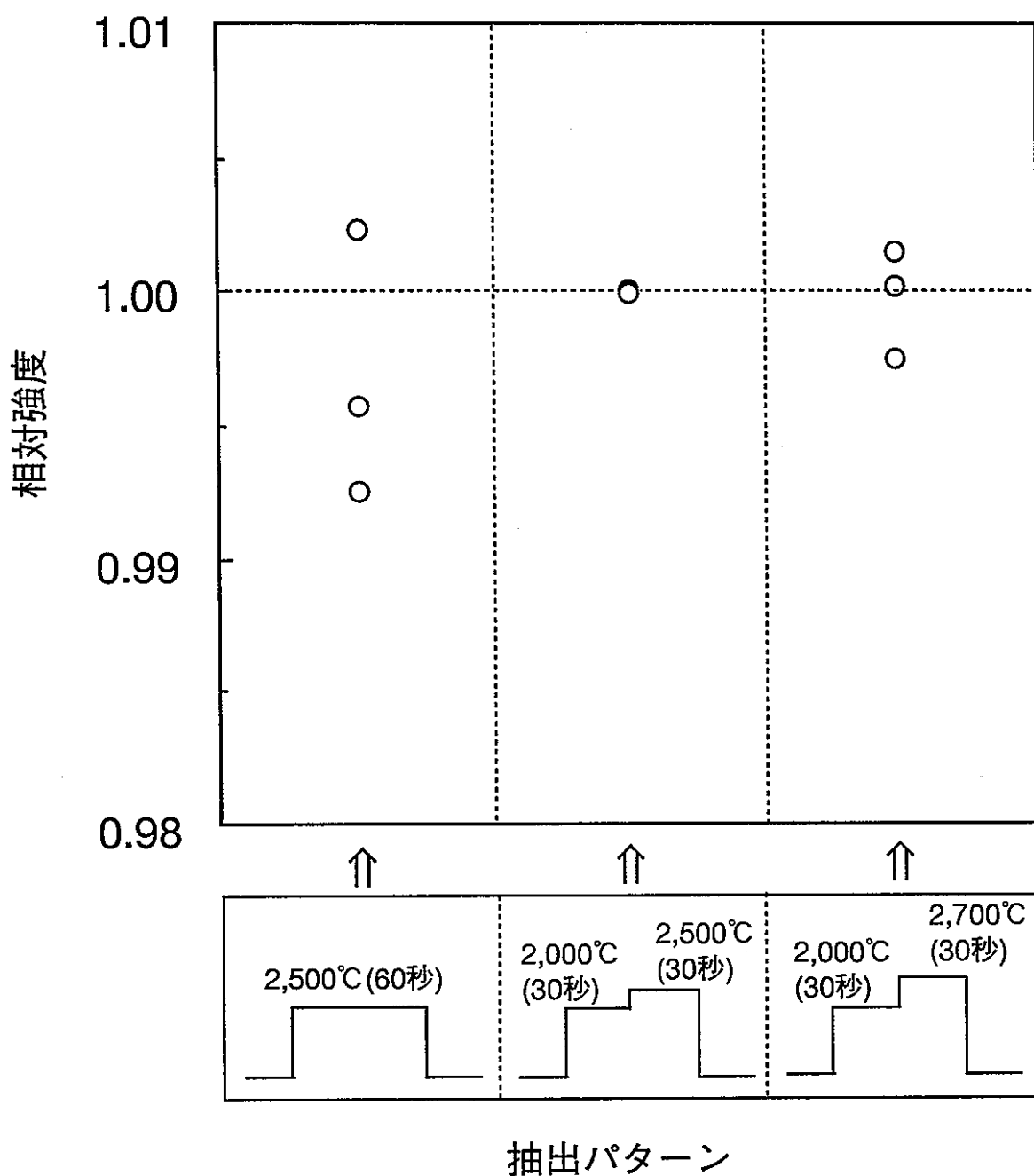


図 II.6 抽出条件の差による相対強度への影響

助燃剤: ニッケルカプセル; 助燃剤重量: 300mg;  
 試料重量: 30mg.

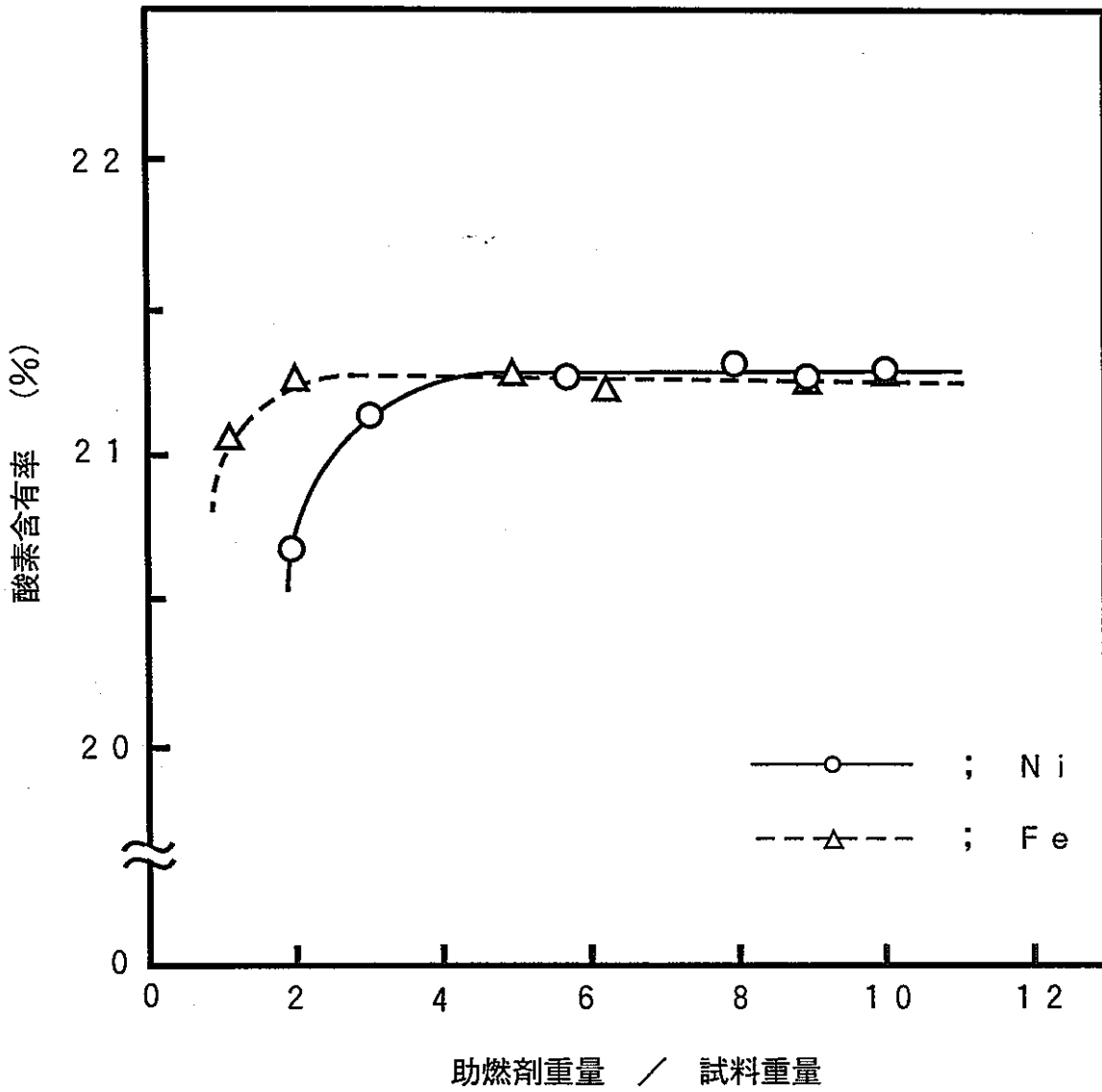


図 II.7 助燃剤添加量の影響

標準試料 :  $Y_2O_3$  各30mg (レアメタリック製, 純度99.999%)  
 助燃剤 : Ni、Fe  
 抽出温度 : 2000°C (30秒) + 2500°C (30秒)  
 酸素捕集時間: 200 秒

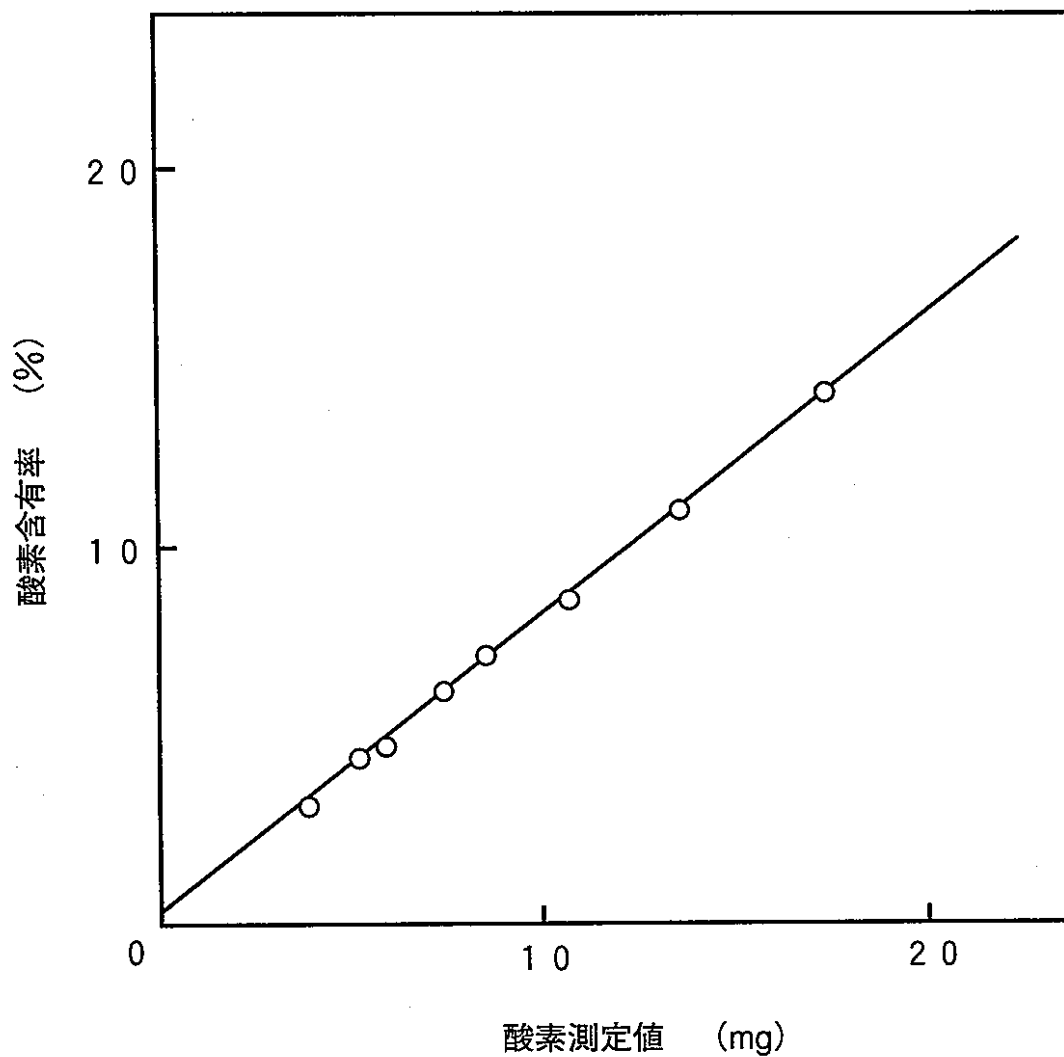
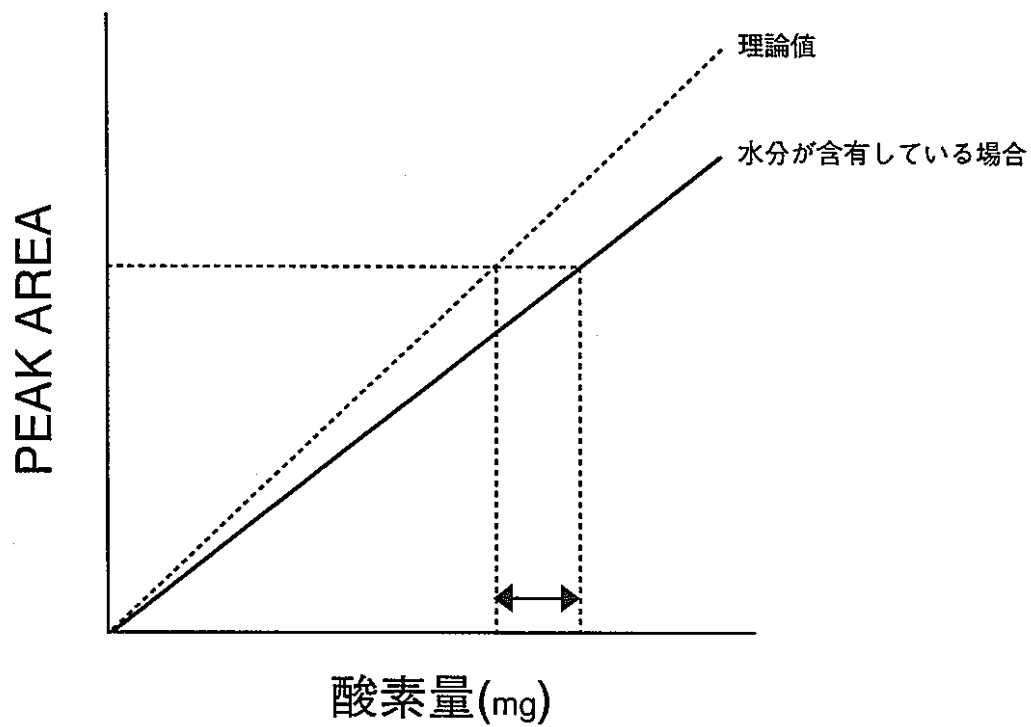
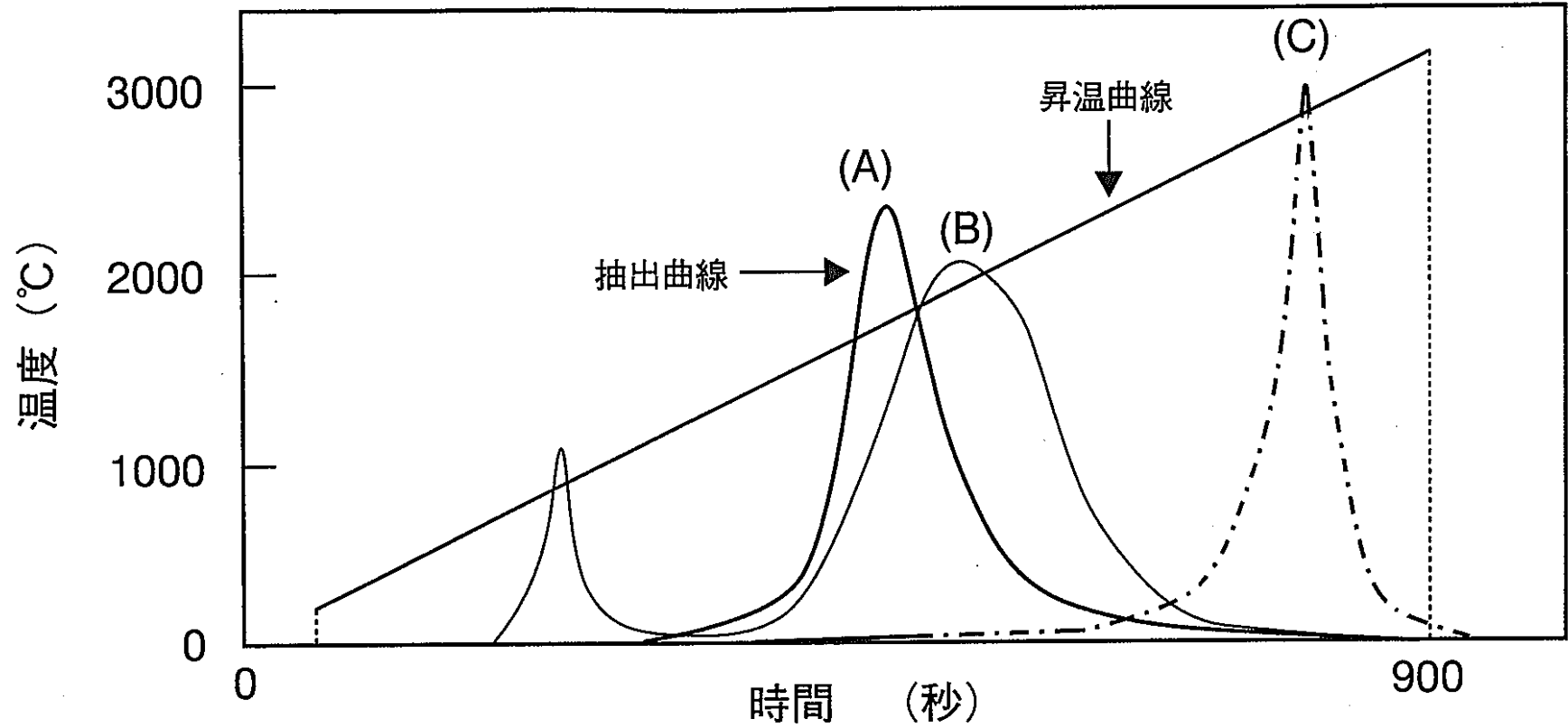


図 II.8 酸素測定検量線

標準試料 :  $Y_2O_3$  (レアメタリック製, 純度99.999%)  
助燃剤 : ニッケルカプセル (300mg)  
抽出温度 : 2000°C (30秒)  
              2500°C (30秒)  
酸素捕集時間 : 200 秒



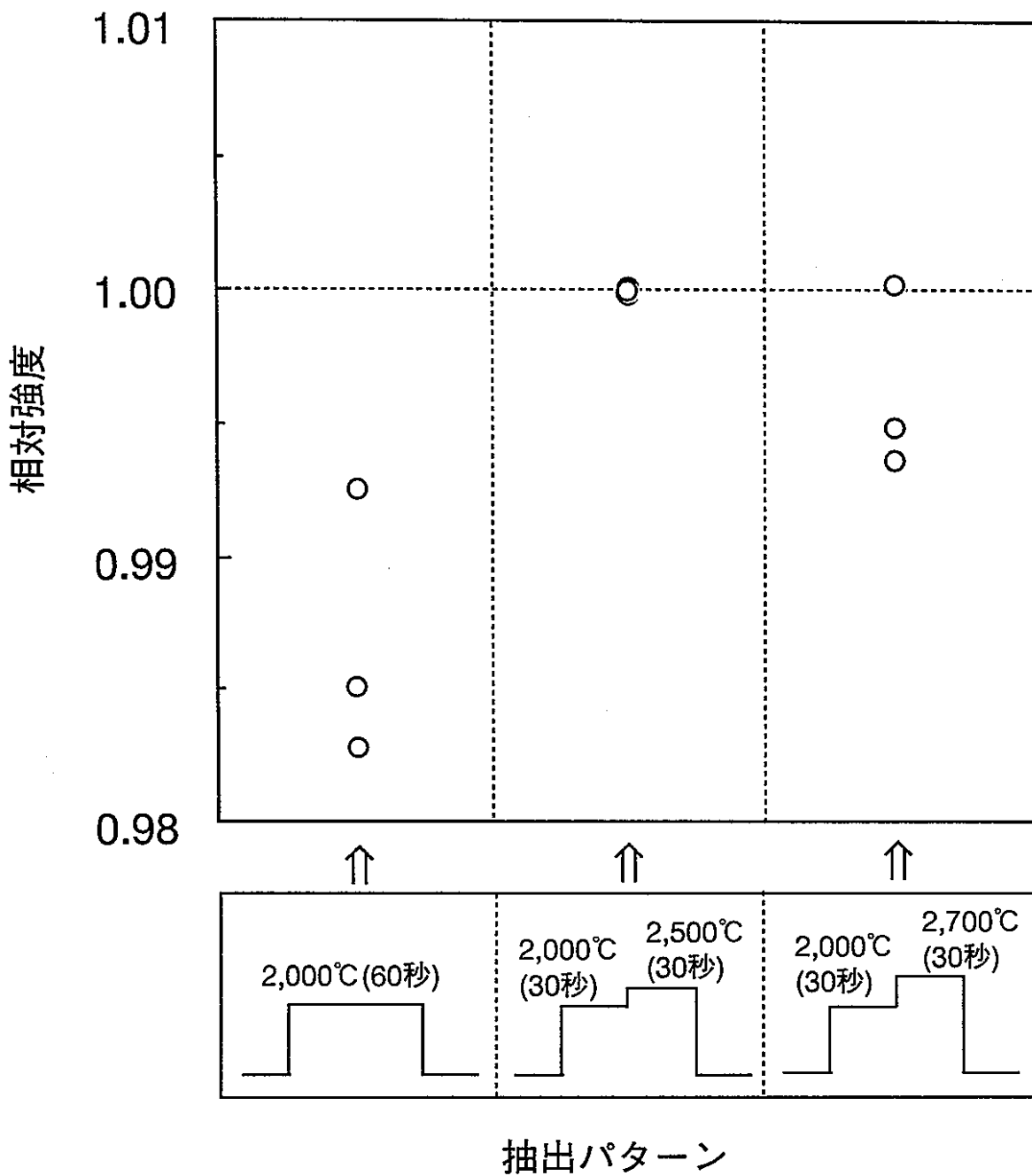
図Ⅲ.1 標準試料に水分が含有している場合の検量線



図Ⅲ.2 MOX中の酸素昇温抽出曲線

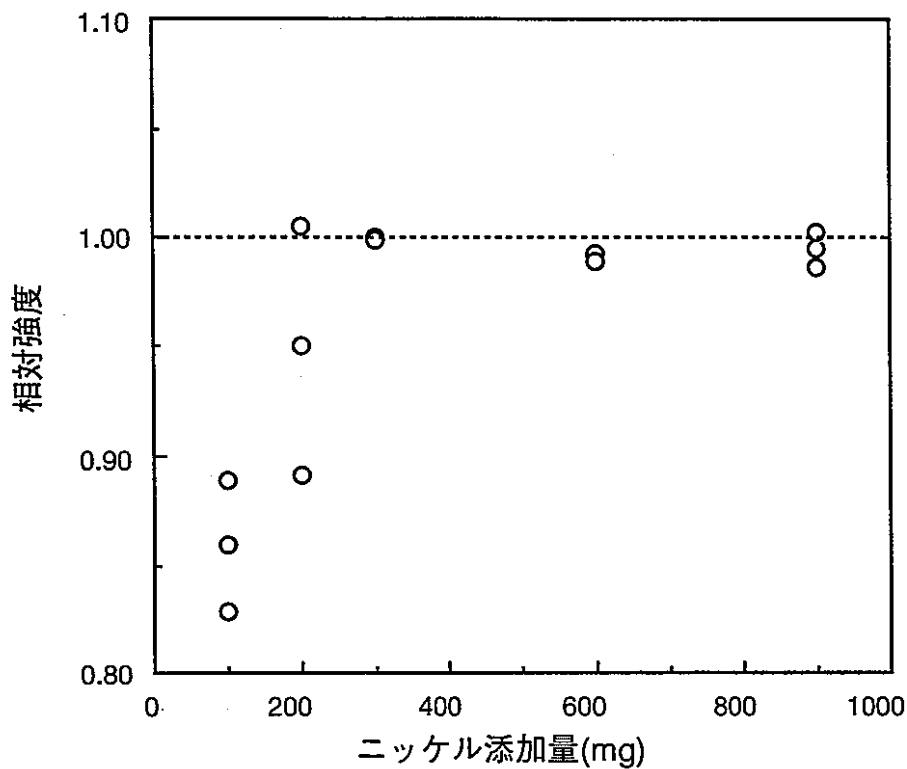
(A) : MOX+Ni, (B) : MOX+Fe, (C) : MOX  
抽出温度 : 300~3000°C ; 抽出時間 : 900秒



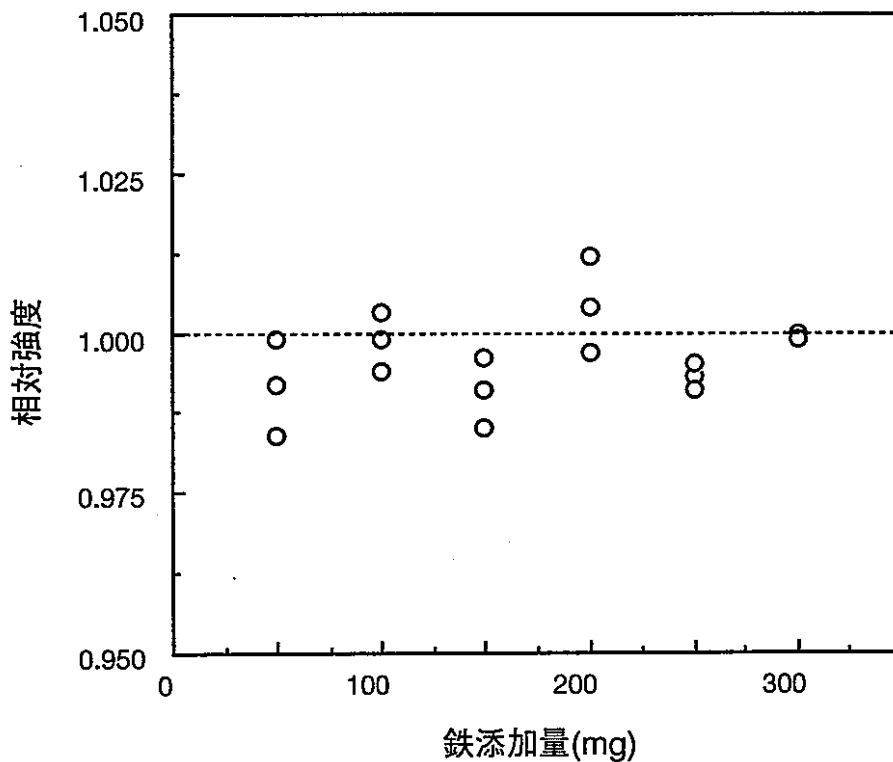


図Ⅲ.3 抽出条件の差による相対強度への影響

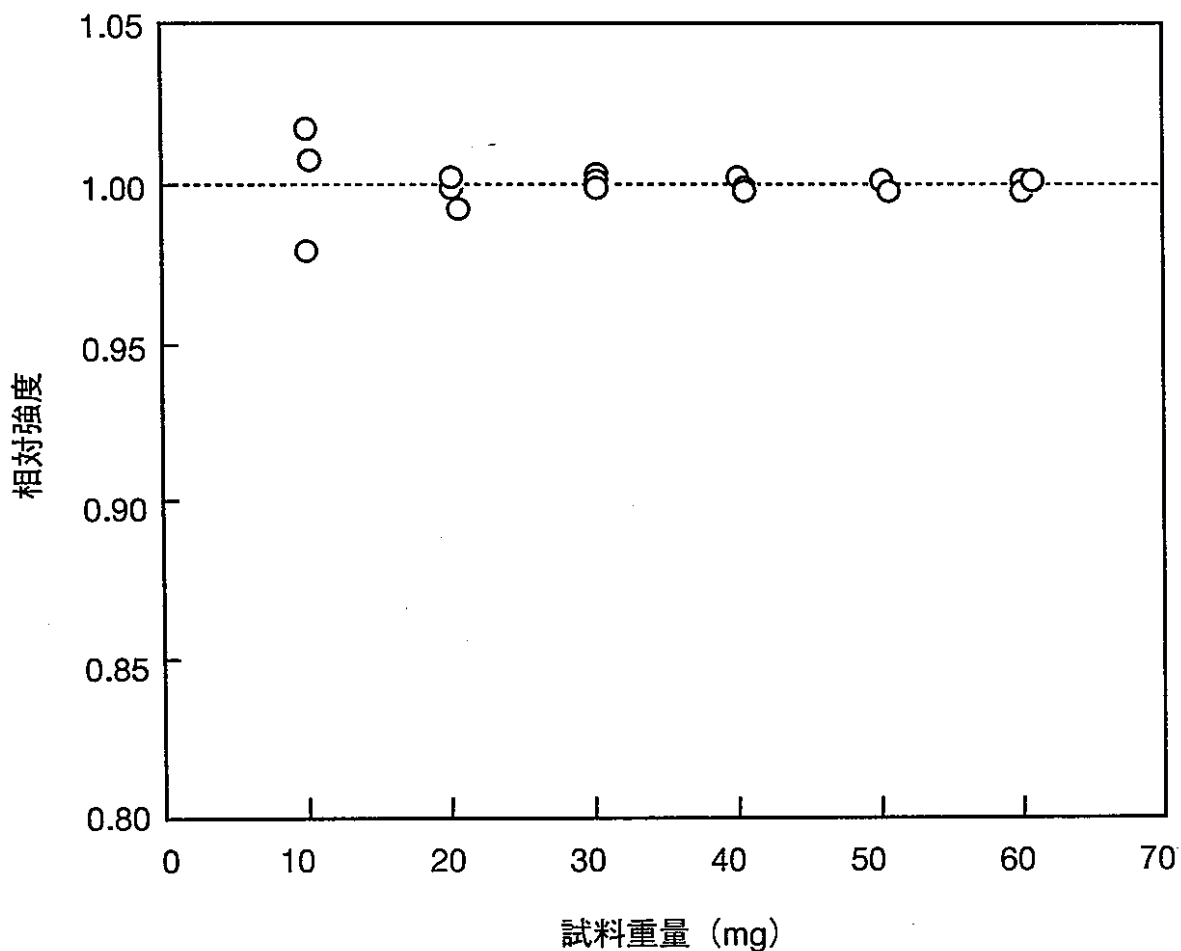
助燃剤: ニッケルカプセル; 助燃剤重量: 300mg;  
 試料重量: 30mg.



図Ⅲ.4 酸素の抽出量に与えるニッケル添加量の影響  
抽出条件: 2000°C,30秒+2500°C,30秒; 試料重量: 30 mg.

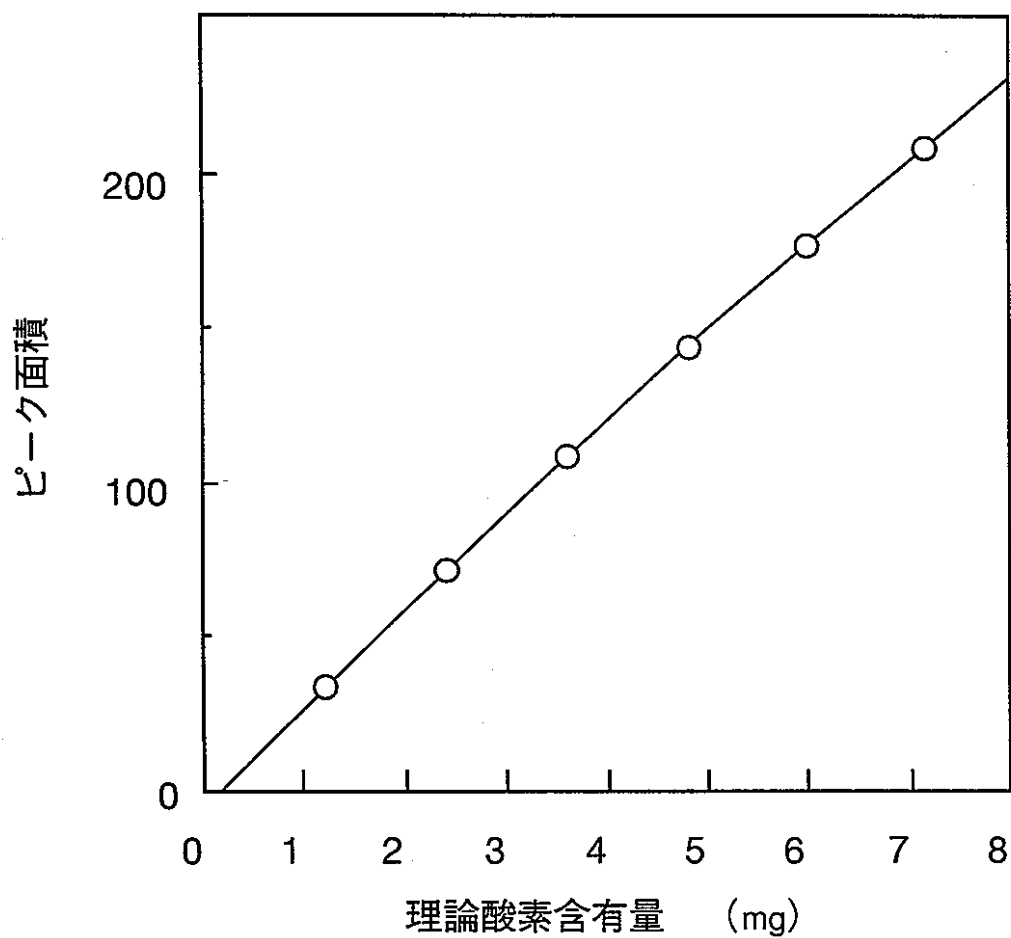


図Ⅲ.5 酸素の抽出量に与える鉄添加量の影響  
抽出条件: 2000°C,30秒+2500°C,30秒; 試料重量: 30 mg.



図Ⅲ.6 抽出率に与える試料重量の影響

抽出条件: 2000°C,30秒+2500°C,30秒; 助燃剤: ニッケルカプセル;  
助燃剤重量: 300mg



図Ⅲ.7 O/M分析用検量線

分析条件：2000℃、30秒+2500℃、30秒  
助燃剤：ニッケルカプセル；助燃剤重量：300mg

表Ⅱ.1 最適分析条件

抽出温度	2 0 0 0℃ (3 0 秒)
	2 5 0 0℃ (3 0 秒)
助燃剤添加量	N i 3 0 0 mg

表Ⅱ.2 酸素含有率 (wt%) の分析結果

試料	酸化イットリウム	酸化ガドリニウム
測定数 (n)	3 0	3 0
平均値 ( $\bar{x}$ )	1.5 0 1	1.5 0 5
範囲 (R)	0.0 1 1	0.0 2 0
標準偏差 ( $\sigma_{n-1}$ )	0.0 0 5 1 9	0.0 0 5 3 9
相対標準偏差 (RSD)	0.3 4 6 %	0.3 5 8 %

表Ⅱ.3 理論値に対する誤差

試料	理論値(O/M)	分析値(O/M)	誤差(%)
酸化イットリウム	1.5 0 0	1.5 0 1	+0.0 6 7
酸化ガドリニウム	1.5 0 0	1.5 0 5	+0.3 3 3

表Ⅲ.1 酸化物の水分含有率分析結果

試料	水分含有率 (%)
$Y_2O_3$	0.16
$Gd_2O_3$	0.25
$ZrO_2$	0.085
$CeO_2$	0.40
$U_3O_8$	0.11
MOX (Pu1.8%)	N.D. (未検出)

表Ⅲ.2 ふげん燃料を用いた工程分析の比較

試料No.	本法	酸化重量法
1	1.992	2.006
2	2.009	2.007
3	1.991	2.008
4	1.995	2.008
5	2.010	2.004
6	1.992	2.003
7	2.004	2.001
8	2.005	2.003
9	2.012	2.006
10	2.008	2.007

抽出条件: 2000℃,30秒+2500℃,30秒; 助燃剤: ニッケルカプセル; 助燃剤重量: 300mg; 試料重量: 30mg.

表Ⅲ.3 ふげん燃料を用いた繰返し分析の比較

繰返し No.	本法	酸化重量法
1	2.002	2.002
2	1.999	2.001
3	2.004	2.005
4	2.011	2.005
5	2.003	2.005
6	2.008	2.006
7	2.002	1.998
8	2.004	2.009
$\bar{x}$	2.0041	2.0038
$\sigma_{n-1}$	0.00375	0.00339
RSD(%)	0.187	0.170

$\bar{x}$ : 平均値;  $\sigma_{n-1}$ : 標準偏差; RSD(%): 相対標準偏差  
 抽出条件: 2000℃, 30秒+2500℃, 30秒; 助燃剤: ニッケル  
 カプセル; 助燃剤重量: 300mg; 試料重量: 30mg.



表Ⅲ.4 高速炉燃料の繰返し分析

繰返し No.	O/M値
1	1.975
2	1.985
3	1.977
4	1.980
5	1.984
6	1.978
7	1.977
8	1.981
$\bar{x}$	1.9796
$\sigma_{n-1}$	0.00354
RSD(%)	0.178

$\bar{x}$ : 平均値;  $\sigma_{n-1}$ : 標準偏差; RSD(%): 相対標準偏差  
 抽出条件: 2000°C, 30秒+2500°C, 30秒; 助燃剤: ニッケル  
 カプセル; 助燃剤重量: 300mg; 試料重量: 30mg.