

カバ-ガスのオンライン計測(才2報)

試作オンラインガスクロマトグラフの耐久性能試験

1980年4月

動力炉・核燃料開発事業団

カバーガスのオンライン計測 (第2報)

一試作オンラインガスクロマトグラフの耐久性能試験一

秋山 孝夫*, 飯島 稔*
高 荷 智*

要 旨

筆者らは、これまでにオンラインガスクロマトグラフ (オンラインGC) を試作し、その基礎性能試験を実施してきた。

今回は試作オンラインGCの耐久性能とナトリウムループ環境下の特性を確認することを目的とした。

耐久性能試験については、ループカバーガスの代わりにナトリウム取扱用のグローブボックス内の雰囲気アルゴンガスを用い、6週間の連続計測試験を2回実施した。後者の試験については、オンラインGCをナトリウムループのカバーガス系に設置し、性能試験を実施した。

主な結果は次の通りである。

- (1) グローブボックスガスを8,400回連続計測し、オンラインGCはあらかじめ設定したプログラム通り正確に作動・制御されることを確認した。
- (2) 連続計測試験中に生じたトラブルの大部分はミニコンピューター、カセットデッキおよびカセットテープで構成するデータ処理システムで占められていた。したがって、カバーガスを長期間計測するためのプロトタイプ、オンラインGCを開発する上で、耐久性と信頼性のあるデータ処理システムを選定しておく必要があることがわかった。
- (3) ナトリウムループの同じカバーガス試料を用いて、オンラインGC法および通常のガスクロマトグラフ法でカバーガス中不純物を分析した値は各々良く一致した。

オンラインGCを電磁ポンプ、電磁流量計、電気回路などの電氣的ノイズ源のある環境に設置しても、オンラインGCの機能はこれら電気機器によって影響されなかった。

したがって、本オンラインGCはナトリウムループ環境下で十分性能を発揮しうることがわかった。

本試験で得た結果は計画中のプロトタイプ・オンラインGCの設計・製作に反映して行く予定である。

* 大洗工学センター、ナトリウム技術部、ナトリウム分析室

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター
システム開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor
and Nuclear Fuel Development Corporation 4002, Narita O-arai-machi Higashi-
Ibaraki-gun, Ibaraki, 311-14, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)

On-Line Measurement Method of Cover Gas (No.2)

Durability Test of Experimental On-Line Gas Chromatograph

Takao Akiyama*, Minoru Iijima*,
and Satoru Takani*

Abstract

The purpose of this investigation is to confirm the durability and to examine the performance under sodium environment of an experimental on-line gas chromatograph (on-line GC) which has been fabricated as a cover gas monitor and examined on its basic function.

In the durability test, continuous measuring tests were conducted twice in six weeks period by using atmospheric argon gases of sodium handling glove boxes instead of a cover gas of sodium loop.

In addition to the above tests, the on-line GC was installed in the cover gas system of sodium loop, and performance test was conducted.

The results obtained are as follows:

- (1) All the function of on-line GC were correctly actuated and controlled in accordance with the program previously set up, even after 8400 times of the glove box gas analysis.
- (2) Major troubles encountered during the continuous measuring tests were in the data processing system which consisted of micro-computer, cassette deck and cassette tape.

It is essential, therefore, that the data processing system for a prototype on-line GC which must withstand a long period of service should be selected from the point of its durability and reliability.

- (3) A good agreement in analytical values of cover gas impurities was obtained between two methods, ie, on-line GC analysis and the conventional gas chromatographic analysis, when the same sample from a cover gas of sodium loop was used.

Although the on-line GC was located in the environment of many electrical

equipments such as electromagnetic pumps, flow meters, electric relays, etc. its function was not affected the noises generating from them.

It was, therefore, confirmed that this on-line GC could be reliably used in the sodium loop.

The results obtained in this investigation are to be reflected upon the design and fabrication of prototype on-line GC in the near future.

* Sodium Chemistry Section, Sodium Engineering Division, O-arai Engineering Center, PNC.

目 次

1. まえがき	1
2. 装 置	2
2.1 オンラインガスクロマトグラフ	2
2.2 グローブボックスシステムとガス循環システム	2
2.3 ナトリウムループとカバーガス循環システム	4
2.4 ガスクロマトグラフシステム	7
3. 操 作 法	8
3.1 グローブボックスガスのサンプリング法	8
3.2 ループカバーガスのサンプリング法	9
4. 試験方法	11
5. 結果と考察	15
5.1 連続計測による耐久性能試験	15
5.1.1 オンラインガスクロマトグラフの耐久性能	15
5.1.2 校正時期の検討	18
5.1.3 標準ガス濃度の挙動	18
5.1.4 グローブボックス雰囲気中不純物の挙動	20
5.2 ループ環境下の特性試験	22
5.2.1 試験経過	22
5.2.2 カバーガス中不純物とその生成源	24
5.2.3 ループ試験中のトラブル	25
5.2.4 オンライン計測値とサンプリングガス分析値の比較	27
5.2.5 電氣的ノイズ源のオンラインガスクロマトグラフに及ぼす影響	28
5.2.6 ナトリウムペーパーによる影響	28
5.3 プロトタイプ・オンラインガスクロマトグラフの検討	28
6. ま と め	30
7. 今後の検討事項	33
8. 謝 辞	33
9. 参考文献	34

List of Figures

Fig. 2.1 System Arrangements of On-line GC	35
Fig. 2.2 Sampling and Gas Circulation Line of Glove Box Gas	36
Fig. 2.3 Sodium Condensation Test Loop	37
Fig. 2.4 Sampling and Gas Circulation Line of RHT-Pot Cover Gas	38
Fig. 3.1 Measuring Program of Glove Box Gas	39
Fig. 3.2 Sampling System of Glove Box Gas	40
Fig. 3.3 Time Chart of Measurement Program for Cover Gas and Standard Gas	41
Fig. 3.4 Sampling System of Cover Gas	42
Fig. 4.1 Program Chart of Continuous Measurement	43
Fig. 5.1 Operating Condition and Trouble of On-line GC	44
Fig. 5.2 Output Data of Run 1	45
Fig. 5.3 Output Data of Run 2	46
Fig. 5.4 Behavior of Impurities in Standard Gases (1)	47
Fig. 5.5 Behavior of Impurities in Standard Gases (2)	48
Fig. 5.6 Behavior of Impurities in Standard Gases (3)	49
Fig. 5.7 Continuous Determination of Glove Box Atmosphere by on-line GC (Glove Box No.1)	50
Fig. 5.8 Continuous Determination of Glove Box Atmosphere by On-line GC (Glove Box No.2)	51
Fig. 5.9 Operating Conditions of Sodium Loop and On-line GC	52

List of Tables

Table 5.1 Determination of Calibration Factor	53
Table 5.2 Effect of Pressure Drop of Standard Gas	54
Table 5.3 Comparison of the Results Obtained between This Method and Conventional Method	55
Table 5.4 Effect of Noise Source on Cover Gas Measurement	56

1. ま え が き

高速炉カバーガスのオンライン計測法はナトリウム中不純物のオンラインモニタリング法と共に、その必要性が高まっている。

カバーガスのオンライン計測は従来行なってきた煩雑なサンプリング操作を必要とせず、サンプリングに伴う試料そのものへの汚染がないこと、連続測定できるので情報量が多いこと、カバーガス中の不純物の動向を常時監視できるので系内の異常を早期に察知できることなど多くの利点を有する。

筆者らは、カバーガス採取容器に採取したカバーガス中の不純物をガスクロマトグラフ（GC-5AIT型、島津製作所製）で分析する方法を開発し、¹⁾²⁾「常陽」カバーガスの純度管理分析を実施してきたが、分析の迅速化および連続化を行なう必要があった。カバーガス分析に使用したガスクロマトグラフの性能とこれまでの経験と実績から、これと同機種のガスクロマトグラフ（GC-6AIT型）に自動化のための改造とデーター処理システムを付加して、オンラインガスクロマトグラフ（以下オンラインGCと記す）を試作した。そして、試作したオンラインGCについて基礎性能試験を実施し、オンラインGCの最適操作条件およびデーター処理機の設定パラメーターなどの基礎特性を明らかにしてきた。³⁾

今回は、試作したオンラインGCの実用的な性能についての知見をうるため、連続計測試験およびループカバーガスの計測試験を行なったので、その結果を報告する。

2. 装 置

2.1 オンラインガスクロマトグラフ(島津製作所製)

本装置はガスクロマトグラフ(以下GCと記す)とデータ処理システムから構成されている。GCは試料ガスおよび校正ガスを自動的に連続計測できるように市販品を改造したものである。データ処理システムはマイクロコンピュータ、プログラマーおよびプログラムテープ等から構成されている。

本装置は校正ガスの測定、校正曲線の作成、カバーガスのサンプリング、同定、定量および定量結果の出力など自動的に実行できるものであり、グローブボックスガスおよびループカバーガスの計測試験に使用した。

本装置の概略フローをFig. 2.1に示した。本装置の仕様は既報告³⁾で詳細に述べられているので、本報告では省略する。

2.2 グローブボックスシステムとガス循環システム

(1) グローブボックスシステム

本システムはグローブボックスとアルゴンガス循環精製装置とから成る。グローブボックス(以下G.Boxと記す)は物品搬出入用のエントリポート、圧力制御器等で構成され、循環精製装置は触媒を充填した2系列の精製筒および電磁弁、ブローア等から構成されている。G.Box内のアルゴンガスは循環精製装置を通して常時循環精製され、グローブから透過する酸素および水分濃度を1ppm以下に保持する。これらの不純物は酸素計および水分計で常時監視される。

本G.Box内のアルゴンガスをオンラインGCの連続計測試験用供試ガスとして使用した。G.Boxシステムの主な仕様を次に示す。

① G.BoxシステムNo.1 (Vacuum Atmospheric Corp.製, 米国)

[G.Box]

- 型式: HE-113-197
- 寸法: 2280 (W) × 620~770 (D) × 830 (H)
- 体積: 1.300ℓ
- エントリーチェンバー: 420φ × 1,000 (L), 420φ × 520 (L)
- ボックス内制御圧力計: ±5 in. Aq. G (Photohelic; Dwyer Instruments INC. 製, 米国)
- グローブ: ブチルゴム, 肉厚 0.03 in.

[循環精製装置]

- 型式: HE-193-2型
- 寸法: 1,070 (W) × 770 (D) × 930 (H)
- 循環精製量: 10 m³/hr
- 方式: 二系列切換, 再生自動方式
- ブローア: # SL-4-A3F型 (ロートロン社製, 米国)
- 除去不純物: 酸素および水分

② G.BoxシステムNo.2 (日本純水素社製)

[G.Box]

- 型式: 常圧型
- 寸法: 1,150 (W) × 650~750 (D) × 920 (H)
- 体積: 740ℓ
- エントリーチェンバー: 480φ × 1,000 (L)
- ボックス内制御圧力計: ±5 in. Aq. G (Photohelic; Dwyer Instruments INC. 製, 米国)
- グローブ: ブチルゴム, 肉厚 0.03 in.

[循環精製装置] (日本純水素社製)

- 型式: MBNN-R-3
- 寸法: 700 (W) × 1,100 (D) × 1,600 (H)
- 循環精製量: 10 m³/hr
- 方式: 二系列切換, 再生自動方式
- ブローア: # SL-4-A3F型 (ロートロン社製, 米国)
- 除去不純物: 酸素および水分

(2) ガス循環システム

本システムはG.Boxガス(Ar)をG.BoxとオンラインGCとの間に循環ポンプで循環させるものである。これにより、G.Box内ガスをオンラインGC(G.Boxから2.5mの地点に設置してある)へ採取するときの時間遅れを少なくしている。オンラインGCへの試料採取を行わないときはオンラインGCをバイパスし、G.Box-循環ポンプ-バイパスラインを通して常時G.Boxガスを循環させておく。本システムのフローシートをFig. 2.2に示した。

本システムに使用した部品の仕様を次に示す。

① マイクロポンプ (榎本マイクロポンプ社製)

- 型式: GA-380V型
- 方式: ダイアフラム方式

- 吐出流量：8ℓ/min，圧力：1.0 kg/cm²G
- 回転数：1,450 r.p.m
- ダイヤフラム：バイトン
- 電 源：AC100V，50/60Hz
- 電 力：40W

② 循環ガスライン

- パイプ：1/8 in. 50m, SUS304
- パイプ継手：1/8 in. (ストレート継手)
1/8-1/4 in. (レデュース継手)
- 電 磁 弁：汎用型，配管接続口径 1/4 in. NTP 本体プラス，接ガス部 バイトン，
- 手 動 弁：Shut-offバルブ，配管接続口径 1/4 in.

③ 酸素計 (日本碍子社製)

- 型 式：SHK-II型
- 測定範囲：0.1~1,000 ppm
- 応答時間：約30 sec
- 電 源：AC100V，50/60Hz
- 電 力：130W (max.)

2.3 ナトリウムループとカバーガス循環システム

(1) ナトリウム蒸着試験ループ

本試験ループはナトリウム技術部，ナトリウム流動伝熱試験室に設置され，3箇の試験体とコールドトラップ，プラグ計，電磁ポンプ，電磁流量計およびカバーガス供給系等から構成されている。

カバーガスの計測試験には本試験ループのナトリウム放射伝熱試験体のカバーガス相にカバーガス循環システムを取付けて，このシステムと試験体カバーガス相との間に循環するカバーガスをオンラインGCの供試ガスとして使用した。

ナトリウム蒸着試験ループのフローシートをFig. 2.3に示した。

(2) カバーガス循環システム

本システムはガス循環部，自動サンプリング部と希ガス精製部から構成される。

ガス循環部は循環ポンプ，バッファータンクおよびフィルター等から構成され，自動サンプリング部はカバーガス，標準ガス，ボンベアルゴンガス等を自動的に採取するための電磁弁で構成されている。希ガス精製部はカバーガス中の不純物を選択的に除去しうる2台の精製装置が設置されている。

本システムからカバーガスを自動的に採取する場合，サンプルガスは試料計量管から大気に放出しないで，これをカバーガスへ戻すシステムとしてあるので，一回の計測に要するカバーガス導入量は約3 ccである。

カバーガス循環システムのフローシートをFig. 2.4に示した。

本システムの主な仕様を次に示す。

① ガス循環ポンプ (榎本マイクロポンプ社製)

- 型 式：MA-380VF
- 方 式：ダイヤフラム方式
- 吐出流量：10ℓ/min，圧力：1.0 kg/cm²G
- 回転数：1,450 r.p.m
- ダイヤフラム：バイトン
- 電 源：AC100V，50/60Hz

② バッファータンク (那珂精器社製)

- 寸 法：165.2φ×600 L SUS304 Sch.5S
- 体 積：約12ℓ
- 数 量：2個

③ フィルター

a. メッシュフィルター (大村精器社製)

- 寸 法：60.5φ×150 (L) SUS304 Sch.5S
- メッシュ：16mesh (SUS304)×15枚

b. 焼結フィルター (Nupro Co. 製，米国)

- 焼結金属：60μ (SUS316)
- 出入口継手：1/2 in. スエージロック

④ ナトリウムバルブ (Nupro Co. 製，米国)

- 型 式：ベローズ (SUS316)
- 出入口継手：1/2 in. スエージロック
- オリフィス：0.312 in.

⑤ 電磁弁 (アスコ社製，米国)

- 配管口径：1/4 in.
- バルブ本体：フォージドプラス
- バルブシート：弾性体
- 電 磁 部：300~400シリーズSUS製
- 電 源：AC100V，50/60Hz

- 耐真空： 10^{-6} mm Hg Abs. ~ 0.8 kg/cm²G
- ⑥ 希ガス精製装置（日本純水素社製）
 - a. 水素除去用
 - 型式：RT-02 DH型
 - 精製能力：500 L/hr
 - 精製ガス中不純物濃度： $H_2 < 0.1$ ppm
 - 最大使用圧力：6 kg/cm²G
 - b. 酸素，窒素，水分および炭化水素除去用
 - 型式：RT-05 C
 - 精製能力：500 L/hr
 - 精製ガス中不純物濃度： $O_2, N_2 < 0.1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm, $CH_4 < 0.5$ ppm
 - 最大使用圧力：2 kg/cm²G
- ⑦ キャリヤーガス精製装置（日本純水素社製）
 - 型式：RT-003 DH型
 - 精製能力：30 L/hr
 - 精製ガス中不純物濃度： $H_2, O_2, N_2 < 0.1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm, $CH_4 < 0.5$ ppm
 - 最大使用圧：6 kg/cm²G,
- ⑧ 圧力調整器
 - a. 供給 Ar 用，標準ガス用（巴商会製）
 - 型式：ネブラー型
 - 圧力：1次側 250 kg/cm²G, 2次側 ~ 76 cmHg ~ 2 kg/cm²G
 - b. キャリヤー Ar 用（日本酸素社製）
 - 型式：130-1CA型
 - 圧力：1次側 250 kg/cm²G, 2次側 ~ 76 cmHg ~ 6 kg/cm²G
- ⑨ 真空ポンプ（島津製作所製）
 - 型式：KD-300
 - 排気量：300 L/min
 - 到達真空度： $\sim 10^{-2}$ Torr
- ⑩ 金属製サンプラ（Nupro Co. 製，米国）

本サンプラはカバーガス採取に用いた。

 - 体積：500 cc
 - 寸法：2 in. ϕ \times 14 in. L \times 0.109 in. t
 - 接続口径：1/4 in. NPT

◦材質：SUS304

2.4 ガスクロマトグラフシステム

本システムはナトリウム分析室に設置されている通常のカバーガス分析専用のGCであり、GC本体と試料導入部から構成されている。本システムは金属製サンプラに採取したループカバーガスをナトリウム分析室に運搬して、分析するのに使用した。

本システムの仕様を以下に示す。

(1) ガスクロマトグラフ（島津製作所製）

- 型式：GC-5AIT型
- 検出器：熱伝導度・半拡散型（Re-W, 4素子, 100 Ω ）
- カラム：デュアルカラム，デュアル流路方式
 - [カラムⅠ] モレキュラーシーブ 5A, 60/80 mesh, 3 ϕ \times 2m
 - [カラムⅡ] 活性炭, 60/80 mesh, 3 ϕ \times 1m
- ブリアンプ（AMP-5型）：10 \sim 1,000 μ V, 7段切換

(2) 試料導入部

試料導入部は計量管，ガスビューレットおよび真空排気系から構成されており，これらは全ガラス製で作られている。

本導入部は採取したカバーガス試料を分取計量し，GCのカラムへ導入するためのものである。

本装置の仕様を次に示す。

- 計量管：3.6 cc
- ガスビューレット：0 \sim 10 cc（最小目盛：0.025 cc）
- 拡散ポンプ：水銀拡散方式 50 L/sec
- 真空ポンプ：排気速度 50 L/min, 到達真空度：10⁻² Torr

3. 操 作 法

オンラインGCの操作法はカバーガスのオンライン計測法³⁾の附録に詳細に述べてあるので省略する。本項ではG.Boxおよびナトリウムループにおけるガス循環システムの操作法について、以下に示す。

3.1 グローブボックスガスのサンプリング法

(1) G.Box ガスの循環 (Fig. 2.2)

- ① G.Box内に設置の循環ポンプを起動し、手動バルブV1, 2 (G.Box No.1計測)を開とする。(G.BoxガスはV1-SV1-V2で循環する)
- ② ガス循環中にオンラインGCのサンプリング信号がきた場合は電磁弁SV1が閉となり、循環ガスはサンプリングシステム側に導入され、所定時間サンプリングの後、電磁弁SV1は開となり、再びG.BoxガスはV1-SV1-V2を循環する。
- ③ 循環ガスの一部は手動バルブV5(またはV6)から酸素計に導き、G.Boxガス中のO₂を連続モニタリングする。

(2) 循環ガスのサンプリング

本操作はオンラインGCによる自動操作となるので、その動作内容について述べる。G.Boxガスの計測タイムチャートおよびサンプリングシステムをFig. 3.1, 3.2に示した。

- ① 計測時の操作順序はサンプリング、ベースラインのゼロ調整と採取試料の大気平衡による調圧、サンプリングコックによる試料の導入、計測、結果の出力である。(Fig. 3.1)
- ② サンプリング
電磁弁SV1が閉となり、これと同時に電磁弁SV2が開となって、循環中の試料ガスはSV2を通り、サンプリングコックに導入される。導入された試料ガスはサンプリングコックの計量管を通り系外に放出される。(サンプリングシステムにある抵抗管は試料ガスおよび標準ガスなど相互間の汚染を防ぐためのものである。)
- ③ 採取サンプルの大気平衡とゼロ調整
計量管に導入された試料ガスは正圧となっているので、所定時間サンプリングされると電磁弁SV2が閉(SV1開)となり、数秒間このまま保持され、計量管内の試料ガス圧力は大気圧となる。この間に、検出器の出力信号のずれはゼロ位置に調整される。
- ④ サンプルの導入 (Fig. 3.2)
③項終了と共にサンプリングコックは60°左回転し、点線の流路となり、計量管内の試料ガスはキャリアガスによってGCのカラムに運ばれ、成分別に分離される。

3.2 ループカバーガスのサンプリング法

カバーガスの循環システム、計測タイムチャートおよびサンプリングシステムをFig. 2.4, 3.3, 3.4に示した。

(1) カバーガスの循環

本操作はカバーガス循環系のバルブがすべて閉状態にあるものとして以下に述べる。

(Fig. 2.4)

① カバーガス循環系の置換

1, 6, 10, 12, 16以外の手動バルブを開とし、真空ポンプ(VP)で系内を排気する。V11閉, V12開とし、高純度Arで系内を大気圧とする。

これらの操作を5回繰返す。最後の操作では系内のArガス圧を0.3~0.5 kg/cm²GとしてV12を閉とする。真空ポンプを停止し、V16を開として、ポンプ吸入側を大気圧としV16を閉とする。

② Ar置換の確認

循環ポンプ(CP)を起動し、V17を閉とする(系内のArはCP-V4-V8-V7-V3-CP系で循環する)。

置換Arは電磁弁V14を介してサンプリングし、オンラインGCで分析する。この測定結果と置換ガスに使用した高純度Arの分析値とを比較し、主としてO₂, N₂濃度が同等であることを確認する。置換Ar中不純物の濃度が高ければ、再度置換するか、系統の漏洩検査を行なう。

③ カバーガス循環

循環ポンプ(CP)を停止し、圧力計PIの指示圧(P₀)を記録する。V2を閉, V1を開としカバーガスArの圧力(P₁)を読み、P₀がP₁と等しくなるよう調圧する。

循環ポンプ(CP)を起動してV6, V2の順に開とし、V7を閉とする。(カバーガスはV1-V2-CP-V8-V5-V6の流路を循環する)

(2) カバーガスのサンプリング

本操作はオンラインGCの自動操作となるので、操作内容を以下に示す。(Fig. 3.3, 3.4)

- ① 手動バルブV20, 21はサンプリングシステム内の真空置換以外常に開としておく。
- ② サンプリング開始と共に、電磁弁V5が閉となり、電磁弁V13(またはV14)およびV15が開となり、カバーガス循環流路が切換えられる。
カバーガスは循環ポンプ(CP)を経て、V14-V20-サンプリングコック-V21-V15を通り、カバーガス相にもどる。(電磁弁V13, 14の切換は手動スイッチで行ない、V13はカバーガスを精製した場合に用い、V14は精製しない場合に用いる)
- ③ サンプリング終了と同時に、電磁弁V5は開となり、V13(V14), V15は閉となって、

カバーガス循環流路はもとの状態になる。

- ④ 電磁弁 V23 が開となり 2~3 秒後に閉となる。(計量管内の試料圧力は大気圧と平衡になり、常に同圧力試料が採取される)
- ⑤ サンプリングコックは 60° 左回転し、計量管内の試料ガスはキャリアガスと共に分離カラムに運ばれる。

4. 試験方法

4.1 連続計測による耐久性能試験

カバーガスの代りに G.Box ガスを供試体とし、これをオンライン GC で連続計測し、連続計測用プログラムによるオンライン GC の作動状況の確認および各機器の耐久性の確認ならびに、標準ガスによる GC の適切な校正時期等を検討評価する。

(1) 連続計測用プログラムの確認

連続計測用として作成したプログラムが設定したプログラムチャート通り、実行できるかどうかを確認する。

プログラム内容と測定回数を以下に示す。(Fig. 4.1 プログラムチャート参照)

- ① 測定開始と同時に標準ガスによる校正をカラム(I), (II)の順に各3回測定する。
- ② カラム(I)で試料ガス中の H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO を9回測定する。
- ③ カラム(II)で試料ガス中の CO_2 を1回測定する。
- ④ ②, ③を繰り返し120回測定する。すなわち, 1,200回 $[(9+1) \times 120]$ 測定される。
- ⑤ 1,200回測定後、標準ガスによる校正を行なう(①の測定回数に同じ)。
- ⑥ 1,200回の測定を7回繰り返し、そのつど標準ガスによる校正を行なう。
- ⑦ プログラム終了の記号 999.....9999を出力する。
- ⑧ 測定回数の総計は供試ガスが8,400回 $((9+1) \times 120 \times 7)$ 、標準ガスが42回 $(3 \times 2 \times 7)$ となり、これらの測定回数は測定回毎に累積度数が出力される。
- ⑨ 供試ガスを定量するための校正値は標準ガスを測定する毎に自動的に更新される。

(2) 標準ガスによる校正時期の検討

本オンライン GC は絶対検量線法によって校正値を求め、この値で未知成分濃度を定量しているため、標準ガスは必要不可欠のものである。オンラインでカバーガスを連続的に計測する際、標準ガスを測定する頻度が多ければ、この測定の間には試料ガスの測定ができないため、異常時に対処できない場合も起り得る。

このため、標準ガスによって校正する時期を明らかにしておくことが必要である。

連続計測用のプログラムでは、供試ガスを1,200回測定するごとに標準ガスによる GC の校正が行なわれるので(計7回)、各回の校正が終了した時点で校正値を手動で出力する。

これら7回の校正値(ppm/count)を成分別に整理し、各成分の変動率をしらべ、校正時期を検討する。

(3) オンライン GC の耐久性の検討

連続計測中におけるオンライン GC の作動状況を監視し、各機器の耐久性能をしらべる。

オンラインGCの連続計測中における主な監視項目として、GC関係では自動サンプリングコック、自動カラム切換コックなどの駆動部および検出信号の安定性を監視し、データ処理システムではプログラムの進行状況、データ処理機パネルのランプ点灯状況および出力データの印字内容等を監視する。

(4) 標準ガス濃度の挙動

オンラインGCの校正には標準ガスを使用しているため、標準ガス中の成分濃度に変動のないことが必須条件となる。

標準ガスは経時変化のない事が望ましいが、容器の履歴、容器内壁面の粗さや性状および元弁の材質等による影響を受け易く、市販標準ガスでも使用期間を3～6ヶ月以内に限定される場合もある。しかも、この使用期間が保証期間でないことからみても、標準ガスの取扱いがいかにもむずかしいか推測できる。

標準ガスの容器を厳選し、容器の履歴を明確にするため、新品容器を用いて標準ガスの経時変化を追跡し、成分濃度-圧力-経過日数の相関をしらべ、標準ガスの適切な使用期間を明らかとする。

① ボンベ圧力降下による濃度変化

本試験は経過日数による影響を無視しうるよう標準ガスの圧力を約1ヶ月間で100～5 kg/cm²Gまで段階的に変化させ（大気放出による）、そのつど成分濃度を測定し、ボンベ内圧力と成分濃度の関係から圧力依存性の有無を確認する。

② 成分濃度の異なる4種類の標準ガスを3～5ヶ月の間隔で測定し、経過日数と成分濃度の関係をしらべる。

(5) G. Box ガス中不純物の挙動

G. Box はナトリウムの2次サンプリングなど高純度雰囲気が必要とする操作に使用している。G. Box内の雰囲気純度は酸素計および水分計で監視しているが、酸素および水分以外の成分は測定されていないので、オンラインGCでH₂、O₂、N₂、CH₄などの成分を連続的に計測し、G. Boxの使用実績と雰囲気ガス中不純物の挙動を観察する。これと同時にオンラインGCの連続作動性能も試験する。すなわち、G. Boxへの物品搬出入操作、エントリーポート内置換操作および精製装置の精製筒再生操作など、実施した時間を詳細に記録し、これとオンラインGCで計測した時間とを対応させ、操作内容と計測値の関係から不純物の挙動をしらべる。

4.2 ループ環境下の特性試験

カバーガスをオンラインGCで計測した際のオンラインGCおよびカバーガス循環システムのループ環境下における特性、耐久性等をしらべる。

(1) オンラインGCの設置条件

オンラインGCのナトリウムループ試験室内への設置は初めての試みである。ナトリウムループにある電磁ポンプや流量計などから発生するノイズがオンラインGC本体およびデータ処理機の電子回路に影響を与え、測定値に変動を与える可能性もありうる。そこで、オンラインGCは制御室に設置し、キャリアーガス精製装置とカバーガス循環システムはナトリウムループに設置する。

カバーガス循環システムはナトリウムループに接して作り、循環ガスの一部を制御室に設置したオンラインGCのサンプリングシステムに接続する。

(2) カバーガス循環システムの製作と漏洩検査

カバーガス循環システムを製作し、継手部等の漏洩検査を行ない、システムの気密性を確保する。

(3) オンラインGCの安定性とカバーガス循環システムの耐久性の検討

ループカバーガス中の不純物を約8分間隔で連続的に測定し、ループ環境下におけるこれらシステムの作動状況を監視すると共にオンラインGCの安定性および循環システムの耐久性を確認する。

(4) ナトリウムペーパーの影響

ガスクロの分離カラムはモレキュラーシーブと活性炭を充填剤として使用している。カバーガスサンプルに同伴されているナトリウムペーパーがカラム内に入った場合、充填剤への付着または反応等によってカラム内に非吸着帯を形成し、不純物ガスの保持時間や分離能に影響を与えることが考えられる。

カラム内に非吸着帯が形成されれば、その部分は不純物ガスに対する吸着剤としての役割を果さなくなるので、各不純物成分の保持時間が短縮され、分離能が悪くなる。この理由から、本試験の開始時から終了までの各成分の保持時間を追跡し、その変化によってナトリウムペーパーの影響を評価する。

(5) オンライン計測値とサンプリングガスの分析値の比較試験

カバーガスのオンライン計測中に、カバーガス循環システム附属のサンプリングラインから「常陽」二次系カバーガス採取用と同形の金属サンプラーにカバーガスを採取し、これをカバーガス分析専用のラボ用GCで分析する。

サンプリングガスの分析値とオンライン計測値とを比較し、本オンラインシステムの信頼性を評価する。

(6) 電氣的ノイズ源のオンラインGCに及ぼす影響

最近の機器は大部分が自動化されており、機器単位の自動化だけでなく、周辺機器の自動化も進んでいるので複雑化している。これに伴って、機器相互間のノイズによる誤動作トラ

ブルが増加の傾向にある。このトラブルは制御回路動作のある瞬間の異常動作であるので、その原因を探索することは容易でないと言われている。⁴⁾

このような状況を本システムにあてはめ、あらかじめナトリウムループの環境に応じた対策を検討しておく必要がある。ナトリウムループには電気容量の大きい加熱ヒーターのケーブル、電磁流量計および電磁ポンプが設置されている。これら機器からの静電容量、電磁誘導によって、オンラインガスクロの信号伝送ラインにノイズが誘起された場合、計測データに誤信号が入力するので計測値の信頼性がなくなる。

このように信号伝送系の周辺にノイズ源がある場合、まず第一にノイズの大きさ、周波数およびノイズ源を知ることが必要である。これによってノイズの除去や減少対策が可能となる。一般に、ノイズの減少または除去法としては次の手段がとられている。⁵⁾

- (a) 信号線の接地
- (b) 信号線のシールド
- (c) 信号線のより合せ
- (d) フィルタの設置
- (e) 大地電流に対する処置
- (f) 漏れ電流除去のための絶縁

本試験ではノイズ源となり得る機器のあることがわかっているので、あらかじめ(a)~(f)のノイズ除去対策を行ない、100mの信号ケーブルをナトリウムループで稼動している電磁流量計および電磁ポンプに巻きつけ標準ガスを測定する。測定中に発生するノイズは記録したクロマトグラムおよびデータ処理機の出力データによって監視する。これに対し、1mの信号ケーブル(第4.1項の測定と同じケーブル)を用い、同じ標準ガスを測定して得た値とを比較し、信号ケーブル長さおよびノイズの影響を評価する。

4.3 プロトタイプ・オンラインGC検討

オンラインGCの耐久性、ナトリウムループ環境下特性など本試験結果ならびに基礎試験結果³⁾に基づいて改良すべき諸点を吟味し、今後開発を予定しているプロトタイプ・オンラインGCの構成、諸機能について検討する。

5. 結果と考察

5.1 連続計測による耐久性試験

5.1.1 オンラインGCの耐久性

本試験は約6ヶ月間にわたって実施したものである。この間におけるオンラインGCの運転および故障状況をFig. 5.1に示した。

(1) G. Boxガスを8400回連続計測する試験を2回繰返し実施し、オンラインGCはあらかじめ設定したプログラム通り、正確に作動、制御されることを確認した。

(2) Run 1, 2の測定開始と8400回測定終了後の出力生データをFig. 5.2, Fig. 5.3に示した。

① Run 1, 2の測定開始データ(a)は共に標準ガスを測定してえたカラム1(測定成分H₂, O₂, N₂, CH₄, CO)の校正生データの一部分である。これら両者のデータ(a)から保持時間(IDF-TIME)の変動は1978-1-24~3-24の期間内で、1.2~4.2秒と極めて少なく、カラム分離能低下のないことがわかった。

② Run 1, 2の測定終了時点における全測定回数(ScNo)は8442回と記録されているが、これはカラム(I)Ⅲの校正データ42回分が加わっているためである。一方、Run 2では全測定回数が8475回と記録されているが、これは測定開始時の回数(ScNo)が34回目となっているためである。

また、各終了データの未行に出力した数字(999-9999)は本プログラムが測定を完了したことを表わす記号である。

(3) 本試験中に経験したトラブルの大部分はデータ処理の関連機器で占められ、当初予測できなかった種類のものであった。

(4) データ処理システムのトラブルはかなり件数が多く、その原因を明らかにできないものもあった。本試験中に発生したトラブルの状況と原因を次に示す。

① 不純物成分の同定および積分は実行するが、定量計算は全く実行されなかった(0.00 ppmで出力)。原因は不明であったが、データ処理機内のプリント基板全数を交換した結果、良好に作動した。(52-11-4)

② データ処理機が停止した。メモリー用ICおよび入力データ用ICが不良であることがわかったので、これらのプリント基板を交換した。その結果、良好に作動した。(52-11-9)

③ データ処理機が停止した。プログラム入力用カセットデッキのテープ送り用ピンチローラーが摩耗したので新品と交換した。その結果、正常に作動した。(52-12-11)

④ 連続計測中(Run 1)に測定周期の変動が確認された。オンラインGCには測定終了時

間を設定する項目があり、通常この設定時間に達すると測定が終了し、同定・定量が行なわれ、結果が出力される。しかし、本計測中には測定終了の設定時間前に計測が中断され、測定結果が出力されたため、全成分の計測値が得られなくなった。

また、この現象が現われた際のクロマトグラムにノイズの出現はまったく見られなかったが、出力された同定データの上では測定成分（5成分）の3～4倍のピークが出現し、データの末尾に「LMT-D」記号が記録された。この記号がメモリーオーバーを示すことから、データ処理機の内部から発生するノイズが原因と考えられた。

次項⑤の結果よりわかったことであるが、プログラム入出力用カセットテープの摩耗に起因することが確認された。（53-2-24～3-14）

- ⑤ データ処理機が停止するトラブルが10日間に3回起り、2回目まではデータ処理機の再起動によって良好に動作した。しかし、3回目には再起動操作中にカセットデッキが停止した。（53-3-15, 20, 24）

新品のプログラム用カセットテープと交換したところ、良好に動作し、前項④の測定周期の変動もなくなった。

本試験に用いたカセットテープは正味2.5ヶ月間使用したものであるが、意外に寿命の短いことがわかった。

- ⑥ 測定終了毎に、クロマトグラム上のベースラインが階段状に変動したが、測定への影響はなかった。原因不明ではあったが、2日後に正常に復帰した。（53-4-11）
- 5) GC 関連機器のトラブルはデータ処理システムのそれに対して発生件数が少なく、その原因も明確に判断しうるものであった。トラブルの発生状況と原因を次に示す。

- ① 計測中に各不純物濃度が低下して計測値が0.0 ppmを出力し、自動サンプリングコックの駆動用モーターが停止しなくなった。（53-12-1）

このトラブルはサンプリングコックとこれを回転させる駆動モーターとを接続する止め金具がゆるみ、脱落したためサンプリングコックが作動しなくなったのが原因として、試料ガスがカラムに導入されなくなり、各不純物濃度が低下したものと考える。

接続用止め金具の増締めを行なった結果、サンプリングコックの動作は正常に復帰し適正濃度の打出しができるようになった。

- ② クロマトグラム上にO₂の反転ピークが出現した。この現象はカバーガス分析法開発²⁾の試験中にも何回か経験しており、試料ガス中のO₂濃度よりもキャリアーガス中のO₂濃度の方が高い場合に生ずることがわかっている。

すなわち、キャリアーガス精製装置の精製能力が低下したことに起因するものなので精製装置の精製筒（特殊金属ゲッター）を交換することによって、O₂の反転ピークの出現を防止できた。（53-1-19）

なお、本装置は使用開始より連続運転してきたもので、その寿命は約1年間であることがわかった。

〔考察〕

- (1) 本試作オンラインGCのデータ処理システムは耐久性に乏しいことが連続計測試験によって確認された。これは本機器が通常の分析用ガスクロマトグラフに使用されているデータ処理システムを流用して、本試作機に組み込んだためで、自動で連続長時間測定を目的として堅牢に作られたものと比較して、耐久性の点に欠けていたのではないかと考える。

したがって、今後製作を予定しているプロトタイプ オンラインGCにこの様なものを使用することは適切ではないので、連続運転に耐えうるデータ処理システムを選定しておく必要がある。

本試験で経験したトラブルの原因に基づいて、機能的に満足し得るデータ処理システムの条件を検討した。

- ① メモリーオーバーによるトラブルはデータ処理機にマイクロコンピューター（以下マイコンと記す）を使用していたことにより生じたので、マイコンの代りに記憶容量の大きいミニコンピューター（以下、ミニコンと記す）を導入し、ノイズが入力してもこれに対処し得るようにする。
- ② 本マイコンに使用されていたIC部品は製品不良によるトラブルが多かったので、本マイコンに使用された製品以外のICを使用しているミニコンを選定する。
- ③ プログラム用のカセットテープとカセットデッキのテープ送り用ピンチローラーは共に摩耗が著しく、損傷し易いことがわかった。本試験に使用したマイコンは記憶容量に余裕がないので、プログラム全体を記憶しているカセットテープから連続計測用のプログラムをマイコンに記憶させ、成分の同定・定量などに必要なプログラムはそのままカセットテープに保持されている。このため、カラムIからカラムIIへ（またはカラムIIからカラムIへ）切換えて試料を測定する場合、その度毎に各々の同定・定量テーブルが呼び出され、カセットデッキが作動する。この様な測定方式を採用しているため、カセットデッキとテープの作動（試料ガス8,400回測定時の作動回数=約2,000回）が頻繁となり、これらの摩耗を促進したものと考える。

したがって、連続計測用プログラムと同定・定量用プログラムを同時に記憶できるミニコンを使用し、ミニコンの記憶容量が少なければ、必要に応じて磁気ディスクまたは磁気ドラムを附属する。

上述した項目を満足し得るデータ処理システムを導入すれば連続計測に対処できるば

かりでなく、次の様な応用も可能となる。

- データの収集ができる。
- 収集データから濃度、成分名、時刻の関係を一覧表や図に作成できる。
- 成分別に濃度のデジタル表示ができる。

- (2) GCの関連機器には2件のトラブルがあったが、これらは単純な故障であるため、定期的な保守点検を行なうことにより、回避しうものと考えられる。
- (3) 本試験において、キャリアーガス精製装置の精製能力低下は記録したクロマトグラム上のO₂ピークの反転現象から発見することができた。しかし、原子炉カバーガスを連続監視する場合、クロマトグラムを連続記録することはオペレーターの作業を複雑にし、実際的でないと考える。

したがって、精製能力の低下を現場的に検出する手段が必要となる。対策としては、これまで蓄積した経験と実績から、①定期的に標準ガスを測定し、成分ピークの積分値の変動をしらべる。②定期的にカバーガスのクロマトグラムを記録し、そのピーク形状を観察する③キャリアーガス精製装置の金属ゲッターの交換を定期的に行なうなどの手法が載げられる。また、この手法は現場でも十分即応しうものと考えられる。

5.1.2 校正時期の検討

Run 1, 2の連続計測中に行なわれた標準ガスの校正値とそれらの変動係数の関係をTable 5.1に示した。

- (1) 本試験中、1,200回毎に標準ガスを測定して得た校正値(ppm/count)の変動率は各成分共に0.17~1.5%で、再現性のよいことおよび、オンラインGCの安定性の良いことがわかった。
- (2) Run 1, 2における各成分の校正値を比較すると、H₂はRun 1に較べて約2.3%高値を得たが、その他の成分に関してはほとんど変化していないことがわかった。
- (3) 本試験のプログラムは試料ガスを1,200回計測するたびに標準ガスによる校正が実行されるように組まれているが、(1)(2)項で得られた結果にもとづき、標準ガスの校正時期は約3ヶ月間(16,800回=8,400回/Run×2Run)に1回の割合で十分と考える。

なお、現在のプログラムでは校正時に標準ガスを3回測定し、この測定結果の平均値(count)と濃度(ppm)の関係から校正値を算出しているが、標準ガスの測定回数を増加し、定量計算のベースとなる校正値の精度向上を計る必要があるものと考えられる。

5.1.3 標準ガス濃度の挙動

(1) 圧力降下による影響

標準ガス中の成分濃度と圧力との関係をTable 5.2に示した。

- ① 標準ガス圧力を約1ヶ月間で100から5kg/cm²Gまで、10kg/cm²間隔で段階的に圧

力降下させた場合の成分(H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂)濃度は圧力変化に対して変動しないことがわかった。

- ② 圧力5~100kg/cm²Gにおける各成分濃度の変動率は1.5%以下で極めて変動の少ないことが確認できた。

これらの結果から、標準ガス中の成分濃度は圧力依存性のないことがわかった。

(2) 経過日数による影響

初期調製圧力100kg/cm²Gの標準ガス4種類について、1~1年6ヶ月の期間をかけ、標準ガス調製月日を基点として経過日数と濃度の関係をしらべ、Fig.5.4~5.6に示した。なお、図中には圧力と濃度の関係も合わせて図示した。

① H₂ (Fig. 5.4)

濃度85ppm以上の場合は1.4~1.6年経過しても濃度変化のないことがわかった。これに対し、濃度10ppm以下の場合は経過日数に応じて濃度の減少が認められ、1~1.4年経過では初期濃度に対して約20%の減少を示した。

② O₂ (Fig. 5.4)

濃度580ppmおよび56ppmの場合は1.3年の経過に対して濃度変化を示さなかったが、これらの中間濃度(130ppm)では減少する傾向がみられた。

一方、濃度14ppmの場合、0.7年までは濃度が一定であったが、それ以降、急激に減少し、1年余りで1ppm以下となった。これはO₂特有の挙動で、低濃度O₂標準ガスを取扱う際にしばしば起る現象であり、圧力降下や時間の経過に相関のないところから、標準ガスを製造する業者も困惑しているのが現状である。

③ N₂ (Fig. 5.5)

初期濃度1,200ppmのガスは0.8年の経過で1,100ppmに減少し、その後は一定となった。これはFig. 5.4のO₂が一定(580ppm)であるところから、初期濃度を測定した際に空気汚染して、高値(1,200ppm)を得たものではないと考える。

一方、濃度70ppm, 470ppmの標準ガスでは経過による濃度変化がみられず一定値を得た。また、濃度55ppmについてはH₂, O₂の挙動とは逆に経過日数に対して濃度増加があった。

④ CH₄ (Fig. 5.5)

濃度50~500ppmで経年変化がなく、成分中CH₄が最も安定していることがわかった。

⑤ CO (Fig. 5.6)

濃度87ppmの場合は経年による濃度変化がみられず、1.4年の経過に対して一定濃度を示した。また、濃度10ppm, 18ppm, 125ppmについては、経過日数に対して

濃度変化する傾向を示したが、その変化割合は比較的低いものであった。

⑥ CO₂ (Fig. 5.6)

濃度 70 ppm の場合は経年による濃度変化を示さなかった。濃度 130 ppm, 45 ppm は 7 ヶ月経過した時点で 25~50% の濃度減少を示したが、その後の経過に対しては一定濃度を保持した。

⑦ 各成分共に、その濃度が高いほど経時変化の少ない傾向のあることおよび、経時変化のあった成分については濃度の低いものほどその変化率が大きい傾向のあることがわかった。

〔考察〕

(1) 標準ガス中の成分濃度は圧力依存性のないことがわかったが、ボンベ内への空気成分、水分などの汚染を防ぐ意味から、標準ガス圧力が 10 kg/cm² G 程度になったら使用をやめ、次のガス調製に備えるのが良法と考える。

(2) 標準ガス中の成分濃度は経過日数に対して濃度およびガス種によって、さまざまな挙動を示すことがわかった。

これまで、試料ガス中不純物の定量は標準ガスによって個々の成分を校正した結果にもとづいて行ってきた。しかし、成分によっては経年変化の大きいものもあるので、測定を対象とした全成分を含んだ標準ガスで校正することは得策でないと考えられる。

一方、これら測定を対象とする成分 (H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂) は固有の熱伝導率をもっているため、これら成分の相対感度は不変である。

そこで、これら成分の相対感度をあらかじめ求めておき、安定性のよい成分を含む標準ガスで校正すれば、その校正値 (ppm/count) と相対感度から他成分の校正値を正確に求め得る。

このような校正法をオンライン GC に適用することにより、信頼性の高い値が得られるものと考えられる。

(3) 前項で論じた校正法を実際に行なう場合、まず標準ガスとして経年変化のない成分を選択する必要がある。

安定性の良い成分は CH₄, H₂ に限定してもよいので、これら両者を含む標準ガスを用いるか、標準ガスの校正に要する時間を短縮する必要がある場合は保持時間の最も短い H₂ のみを含む標準ガスを用いるかによって、効果的なオンライン GC の運用が計れるものと考えられる。

5.1.4 G. Box 雰囲気中不純物の挙動

G. Box 雰囲気 (Ar) を連続計測したときの不純物挙動と G. Box 操作との関係を Fig. 5.7

5.8 に示した。

(1) G. Box 定常作業時における G. Box 中の不純物は主として N₂ で、その濃度は 300~500 ppm (G. Box Ⅰ) および 20~50 ppm (G. Box Ⅱ) であった。O₂, CH₄, CO, CO₂ などの成分はすべてオンライン GC の検出下限以下であったが、H₂ は 0.05~0.3 ppm (G. Box Ⅰ) および 1~0.04 ppm (G. Box Ⅱ) 存在することを確認した。O₂ はオンライン GC の検出下限 (<0.6 ppm) であったが、これと同時に G. Box 監視用の酸素分析計で測定した値は 0.2~0.6 ppm であった。

(2) G. Box のエントリーチャンバーから G. Box 内へのナトリウム試料、ナトリウム中酸素分析用の蒸留装置およびピンセット、包丁などの器具を搬入した場合、G. Box ガス中の不純物濃度は減少することがわかった。これは、これら器具類をエントリーチャンバーに入れ、エントリーチャンバー内部を真空排気し、G. Box ガスを導入してエントリーチャンバー内の空気をアルゴンガスで置換する操作を行なっているため、エントリーチャンバー内に移動した分だけ G. Box ガスが不足し、ボンベ集合装置から新アルゴンガスが G. Box 内に供給される。その結果、G. Box 内ガス中の不純物が減少したものと考える。

(3) G. Box 循環精製装置の再生時における不純物の挙動

循環精製装置の一方の精製筒内触媒に N₂-H₂ 混合ガス (92%-8%) を通じ加熱再生し、他方の精製筒を循環精製した時の G. Box ガス中不純物の挙動を次に示す。

① G. Box Ⅰ (Fig. 5.7)

再生操作開始と同時に、H₂ は急激な増加を示し、再生開始前の H₂ 濃度 (0.3 ppm) の約 8 倍となり、再生終了に至るまでほぼ一定濃度であった。一方、N₂ は再生開始から終了までの間、ほぼ直線的な濃度増加を示し、再生前濃度 (400 ppm) の約 2 倍となった。

② G. Box Ⅱ (Fig. 5.8)

④ 再生開始前の精製筒系列切換えにより、H₂ は瞬間的に 0.03 ppm から 4 ppm まで急増した。N₂ は系列切換え 2 時間後に 14 ppm から 70 ppm まで急激な増加を示した。これら成分の増加挙動が系列切換え時に発生していることから、前回の再生時に N₂-H₂ 混合ガスの一部が系統内に残留していたものと考えられる。

⑤ 再生操作と同時に、H₂ は 4 ppm から 480 ppm まで、N₂ は 70 ppm から 1.1% まで急激な増加を示した。また、これら成分の増加挙動に加えて、CH₄ が 2.5 ppm 出現し暫次減少して、24 時間後に 0.2 ppm まで低下した。CH₄ が出現した頃に、この G. Box 内で微量炭素分析の前処理操作が実施される予定であったが、CH₄ が出現した情報を速刻伝達し、G. Box 内での汚染を防ぐことができ、オンライン計測法の有用性を実際に経験することができた。

③ G. Box の循環精製装置は 2 系列の精製筒を交互に使用するが、これら系列間は電磁弁

で仕切られている。このため、一方の精製筒に N_2-H_2 混合ガスを流通して再生する場合、他方の循環精製に供される精製系列とは1個の電磁弁のみを介して隔離されることになる。

このような装置構成上の点と再生時に使用する N_2-H_2 混合ガスの組成から、再生時だけに生ずる H_2, N_2 の濃度増加現象は、電磁弁の両端にかかる差圧(精製系: $\pm 10 \text{ mmAq}$, 再生系: $0.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$)が大きいため、 N_2-H_2 混合ガスが電磁弁を介して循環精製系に漏出したものと推定した。

再生時に N_2, H_2 不純物が増加して、G. Box雰囲気純度(特に H_2)を悪くすると、G. Box内を新アルゴンガスで置換する必要があり、置換は長時間を要するばかりでなく、この間G. Box作業ができなくなる。このため、系列の仕切用として使用してきた電磁弁を気密性の高いボール弁に交換し、再生操作を行なったところ、 N_2-H_2 混合ガスの循環精製系への流入をなくすことができた。

以上、G. Box操作と不純物成分の挙動から、G. Boxシステムの構成上の問題点を解決することができた。また、G. Boxの純度管理は酸素計および水分計だけに依存してきたが、本試験によって H_2, N_2, CH_4 等の不純物挙動を把握することができた。

5.2 ループ環境下の特性試験

5.2.1 試験経過

本試験中におけるナトリウムループとオンラインGCの運転状況をFig. 5.9に示した。

- (1) オンラインGCの移転、据付は53年10月末までに完了し、キャリアーガスおよびカバーガス循環システムの配管作業は同年11月中旬に終了し、これら配管の漏洩検査を行なった。オンラインGCの調整運転は同年12月1日から1週間行ない、測定体制を整えた。
- (2) 53年12月にループへのナトリウム充填テストが行なわれた際、ナトリウム液面計の故障によりナトリウムが過充填され、カバーガス循環システムのナトリウムバルブおよび焼結フィルター内にナトリウムが流入し、凍結した。このトラブルによりループは停止し54年1月1日までにナトリウム液面計の修理が行なわれた。
この間、バルブやフィルターに凍結したナトリウムの除去清掃やカバーガス循環システムの配管変更等を行なった。
- (3) ループ運転は54年1月10日より再開された。オンラインGCはこれと同時に運転を再開したが、カバーガス循環システムに漏洩のあることが確認されたので、漏洩検査および手直し等を行なった。

同年1月17日、ループの主幹漏電遮断器が作動し、ナトリウム流動伝熱試験室の全ル

ープが停電した。メガ検査の結果、オンラインGCの電気系統に異常のあることを知らされ、関連機器の短絡状態を調査したが、すべて正常であることを確認した。

本停電の原因は不明であったが、今後このような事態を避けるため、オンラインGCの電源系統に漏電遮断器を設置した(54年1月31日)。

- (4) 54年2月5日からオンラインGCの調整運転を始め、ループ運転中にカバーガスを計4回測定した。カバーガスを循環した際、ループ試験ポットのナトリウム液面の変動が大きくなり、ループ運転に支障のあることがわかった。
2月17日落雷による停電があり、オンラインGCは停止した。ループ改修工事および電気定期検査のため、3月22日ループおよびオンラインGCを停止した。
- (5) 54年4月4日よりオンラインGCの運転を再開したが、4月9日オンラインGCの検出信号の制御系とカラム恒温槽の温度制御系が作動不良となり、停止した。故障原因を調査したが不良箇所は発見できなかった。4月24日オンラインGCの電源投入を行なったところ、正常に作動したので、運転を再開した。
一方、ループ改修工事中に電磁ポンプの配管部に変形(ふくらみ)が発見され、ポンプの交換が行なわれた。

- (6) 54年5月8日ループ運転が再開され、カバーガスを9回測定した。6月2日ループ改修工事のため、ループは停止した。

オンラインGCは順調に運転されてきたが、5月27日落雷による瞬時停電があり、プログラムの一部に異常が認められた。

- (7) 54年6月18日ループの運転は再開されたが、カバーガス循環システムの焼結フィルターに目詰りが起り、カバーガス循環が不能となった。メッシュフィルターを焼結フィルターの前段に新設し、ループ停止までにカバーガスを3回測定した。ループは改修工事のため、7月20日に停止した。
- (8) 54年8月25日ループ運転は再開された。オンラインGCは8月21日に運転を再開したが、8月29日自動サンプリングコックの故障により停止し、9月5日に修理を完了した。

ループは9月15日停止され、12月まで改修工事が行なわれることになったので、本試験はループ停止と共に終了とした。

本計測試験は実質的に54年2月7日から開始し、同年9月15日まで実施した。この間ループ改修工事、停電、やトラブル等があり、オンラインGCを連続的に運転することができなかった。また、カバーガスの循環と計測はループの試験目的に沿って実施する必要があったため、多くても1日1回の試験にとどまったが、本試験期間中にカバーガス計測を19回実施することができた。

5.2.2 カバーガス中の不純物とその生成源

カバーガス中不純物成分と濃度の関係を Table 5.3 に示した。

- (1) ループカバーガス中の主な不純物は He, H₂, N₂ および CH₄ で、O₂ は本試験中に 1 回だけ出現したが、濃度は極めて低い (2ppm) ことがわかった。また、CO, CO₂ は本試験期間中すべて検出下限以下であることを確認した。
- (2) 主な不純物の成分濃度は He ~ 1.650 ppm, H₂ 3~380 ppm, N₂ 450~4,380 ppm および CH₄ 2~1,560 ppm で、極めて広範なものであった。カバーガス中の He 濃度が高い場合は He が H₂ ピークと重複し、オンライン GC では H₂ の定量が不能となったので、カバーガスをサンプリングし、これをラボ用 GC で He と H₂ を分離定量した。
- (3) カバーガス中不純物の生成要因は主としてループの改修工事と相関のあることがわかった。(Fig 5.9, Table 5.3 参照)

① He

本試験当初の計測において (54年2月~3月, 4回測定), カバーガス中の He は検出下限以下 (<0.05 ppm) であったが、4月以降に計測したカバーガス中の He は高濃度値を得た。

この理由として、ループ改修工事のたびにループ系内に He を充填し、系統の漏洩検査を実施しており、漏洩検査後のカバーガス置換 (真空置換 3 回) が十分でないため、He がカバーガス相に残留したものと推定された。

一方、当初の計測において、He の出現がみられなかったのは、53年12月の Na 過充填によりカバーガス全量が系外に排出されたこと、Na の再充填前にカバーガス相の置換を再び行なったことおよび、ループ工事終了から計測するまでの期間 (2.5ヶ月) が他の試験に比較して長かったことなどにより、He が完全にループ系外に排出されたものと推定された。

② H₂

試験当初 (54年2月~3月) の H₂ 濃度は 3~6 ppm 程度であったが、5月以降に計測された H₂ 濃度は 34~380 ppm となった。前者の生成 H₂ はカバーガスの供給アルゴンガス中の水分 (ボンベ中に ~10 ppm) が高温ナトリウムと反応分解し、生成したものと考える。後者の高濃度 H₂ に関しては、同時に CH₄ も高値 (1,560 ppm) を得ていることから、有機物が高温ナトリウムと接触分解し、生成したものと推定した。事実、本ループの改修工事中に試験ポットの内壁をエチルアルコールで洗浄していたことが確認された。

③ N₂

市販ボンベアルゴンガス中の不純物 N₂ は濃度が低いので (3~5 ppm), カバーガス

中の高濃度 N₂ はカバーガス供給系からの空気成分の混入によるものと考えられる。空気成分がカバーガス相に混入した場合、O₂ はナトリウムと瞬時反応して、ナトリウム酸化物となるのでカバーガス相に残留することはないが、N₂ はナトリウムと反応しないため、そのままカバーガス相に残留したものと推定する。

④ CH₄

CH₄ は試験ポットのアルコール洗浄後のカバーガス中に高濃度値を得た。これが有機物とナトリウムとの分解生成物であることは②項で述べたところである。

一方、アルコール洗浄する以前のループ運転時 (54年2月7日~6月2日) におけるカバーガス中の CH₄ 濃度は 2~30 ppm 検出されたが、これは改修工事に使用する機器等に付着した微量の有機物とナトリウムとの分解生物と考えた。

5.2.3 ループ試験中のトラブル

本試験期間中におけるオンライン GC およびカバーガス循環システムに生じたトラブルの状況、原因、対策等を次に示す。

(i) オンライン GC

- ① オンライン GC の調整運転中、試料の自動サンプリング操作等はプログラム通り実行するが、定性データー (保持時間、積分值) が出力せず、定量値はすべて 0.0 ppm を出力した。(54-4-10)

オンライン GC の制御系統を調べたところ次の諸点に異常が認められた。

- カラム恒温槽温度: 100°C で温度制御していたものが、80°C に降下し一定温度を保持していた。ダイヤル設定値に変化なし。
- 検出器恒温槽温度: 50°C で温度制御していたものが、40°C に降下し、一定温度を保持していた。ダイヤル設定値に変化なし。
- 検出信号: 記録紙上でピーク出現せず。
- 検出器: フィラメント電流を 80 mA に設定していたが、電流値 0 mA を指示。

以上の状況から判断して、オンライン GC の電源ユニットに故障があるものと類推し検査したがすべて正常であった。専門業者に修理を依頼し、異常現象を再現するため、従来通りの設定条件で電源を投入した結果、異常現象は認めらず、すべて正常に作動し故障原因を明らかとすることができなかった。

原因不明のまま自然復帰するような故障は種々あるものと考えるが、特にエレクトロニクスの分野では金属にほどしたスズなど (Cd, Zn, Sb) のメッキ表面から直径約 1μm の微細なカビカヒゲのような、細線状金属結晶が常温でひとりて成長し、このヒゲ結晶 (whisker) が隣接する他の部品に接触して起るトラブルが報告されている⁶⁾。

今回の異常現象がヒゲ結晶によるいたづらかどうかは判断しかねるが、この現象は試

験終了まで起ることがなかった。

- ② ボンベアルゴンを連続計測中、 O_2 、 N_2 に高濃度値を与えた。(54-5-27)

当初、ガス配管系の漏洩と考えたが、クロマトグラムに記録された O_2 、 N_2 のピーク高さは変化のないことを確認した。調査したところ、前夜半に落雷があり瞬時停電であったことがわかったので、設定プログラムの定性、定量等のテーブル類を出力した。その結果、定量法を指定するサンプルテーブル内容の内、設定してあった外部標準法(絶対検量線法)が内部標準法に変わっていた。これを従来の外部標準法として再登録し、ボンベアルゴンを計測したところ、正常な値を得た。

この現象は瞬時停電時の電圧降下により、本テーブルのメモリー用素子に衝撃が加わったためであろうと考えた。

- ③ 自動サンプリングコックの駆動用モーターがサンプリングと同時に、断続的にON-OFF作動し、試料ガスの正常な採取ができなくなった。(54-8-29)

サンプリングコックを自動で制御するためのカム機構の接点にずれを生じたことがわかった。カム接点のずれ調整を試みたが正常に復帰するまでに至らなかったため、これを単純な機構を持つ新型のカムと交換したところ、正常動作し得るよう復帰できた。

(2) カバーガス循環システム

- ① ダイアフラム式循環ポンプでカバーガスを循環したところ、試験ポットのナトリウム液面に変動を与え、ループ運転に支障をきたした。(54-2-6)

試験ポットのナトリウム液面制御はカバーガス圧力とナトリウム電磁ポンプの2次側圧力との平衡によって保持されているので、循環ポンプの脈動により液面に変動を与えたことがわかった。また、カバーガス圧力監視用の圧力計指針の振動が大きく計器の故障原因ともなりうることもわかった。

したがって、カバーガス循環時には、試験ポットのカバーガスとナトリウム系を密閉状態にして実施することとした。圧力計指針の振動を少なくするため、循環ポンプの出入口にバッファータンクを取付けた結果、循環ポンプの振動による圧力計指針の振動はなくなった。

- ② カバーガス循環中、循環ポンプの吸入圧力が負圧となった。(54-5-31)

カバーガス循環システムを調べたところ、ナトリウムミスト除去用の焼結フィルターが目詰りしていることがわかった。

焼結フィルターを新品と交換し、メッシュフィルターを焼結フィルターの前段に設置する対策を行なった。(54-7-5)

- ③ カバーガス循環システムの配管継手の漏洩

カバーガス循環システムの配管継手には多数のスエージロックを使用している。これ

ら継手部の特定箇所での漏洩がしばしばみられるようになった。これは漏洩のあるたびに増補めを行ない気密を保持してきたが、2~3ヶ月経過した頃に再び漏洩が検出された。

このような漏洩現象の起る箇所はループの架台床に密着した継手ならびに循環ポンプとベーパートラップとの間の固定されていない継手で、これら継手はいずれも振動の大きい箇所であることがわかった。

したがって、振動のある現場などでは、スエージロック継手による配管接続を避け、出来る限り溶接構造とする必要のあることがわかった。

5.2.4 オンライン計測値とサンプリングガス分析値の比較

ループカバーガスのオンライン計測値とサンプリングガスをラボ用GCで測定した分析値とを比較し、Table 5.3に示した。

- (1) 本試験時のカバーガス中には、Heが高濃度存在していたため、 H_2 のオンライン計測はできなかった。ラボ用GCではHeと H_2 を分離定量できるようなGCの設定条件を選択し、分析した。このため、 H_2 に関しては分析値を比較することができなかったが、オンラインGCで計測できないHe、 H_2 成分はラボ用GCでバックアップすることができた。

- (2) サンプリングガス中に高濃度の H_2 (またはHe)が存在する場合

O_2 のピークは、巨大な H_2 (またはHe)のピークと重なって、丁度山の中腹にある小さなコブ状の突起、いわゆるショルダーピークとなる。

このため、ラボ用GCで得たクロマトグラムから作図によって O_2 を定量するのは困難となり、定量下限もかなり悪くなった(図1, 3, 4)。

一方、オンラインGCは O_2 濃度を0.0 ppmと打ち出した。これはクロマトグラム上の O_2 のショルダーピークの立ち上がり不明確であるため、これをピークとして認定しなかったことによると考えられる。

図2試料のラボ用GCの分析値(2.0 ppm O_2)はオンライン計測値の約2倍を得たが、これらは定量下限近傍の濃度を測定しているため精度も悪く、これらの値を直接比較することは適当でないものと考えられる。

- (3) N_2 および CH_4 はオンライン計測値とラボ用GCの分析値との間に極めて良い一致が認められた。また、これらの分析値間の誤差は CH_4 (図1, 8%)を除いて3%以内であった。

以上の結果から、オンラインGCで計測した値は十分信頼しうることがわかった。また、カバーガス中にHeが混入した場合、オンラインGCでは H_2 計測値に正の誤差を与えるため、これをラボ用GCでバックアップする必要のあることも再確認した。したがって、オンラインGCでカバーガスを計測する際はあらかじめカバーガス循環系にサンプル採取ノズルを設置しておくことが重要と考える。

5.2.5 電気的ノイズ源のオンラインGCに及ぼす影響

オンラインGCの検出信号が電磁ポンプ、電磁流量計から発生するノイズによって妨害されるかどうかを調べ、その結果をTable 5.4に示した。

- (1) 信号ケーブル100mをループ運転中の電磁ポンプ1基と電磁流量計2基に巻きつけ、標準ガスを測定した値は、1mの信号ケーブルで測定した値と極めて良い一致を示した。
- (2) 成分濃度の異なる2種類の標準ガス(H₂, O₂, N₂, CH₄, CO)の測定値が電磁ポンプ等のノイズ源の有無に関係なく良い一致を示した。このことから、オンラインGCの信号ケーブルにかかる微弱電圧はこれらノイズ源による妨害を受けないことがわかった。
- (3) 各成分の測定精度は信号ケーブル長さおよびノイズ源に依存しないことが確認できた。
- (4) 信号ケーブルは1~100mの長さを使用しても十分信頼しうる送信が可能であることから、オンラインGCのガスクロとデータ処理システムとを分離し、この間を信号ケーブルで接続し、遠隔操作できることが確認できた。

5.2.6 ナトリウムペーパーによる影響

- (1) カバーガス計測は計19回実施し、各回ごとに平均15回の測定を行なったので、分離カラムに導入したカバーガス総量は約850cc(19×15×3cc/回)であった。
- (2) カバーガス計測開始から終了まで(54-2-7~54-9-15)各成分の保持時間をしらべたところ、H₂, N₂, CH₄の保持時間変動幅は±1.3秒以内であり、分離カラムの安定性が極めて良好であることがわかった。

このことから、分離カラムへのカバーガス導入量が850cc程度では、ナトリウムペーパーによる分離カラムの性能劣化は無視できるものとする。

- (3) カバーガス相に存在するナトリウムミストやペーパーはその大部分がベーパートラップやフィルターで除去され、これらを通じたナトリウムペーパーもカバーガス循環システムの配管壁やオンラインGCのサンプリング系配管壁に付着し、ナトリウムペーパーは分離カラムまで到達しなかったものと推定する。

5.3 プロトタイプ・オンラインガスクロマトグラフの検討

プロトタイプ・オンラインGCを開発するに先立って、原子炉カバーガスをオンライン計測する際のカバーガス純度の監視、オペレーターの操作および機器の保守など、実際上の管理体制を想定し、本試験および基礎試験³⁾で得られた成果に基づき、改良すべき諸点を含め、装置全体の構成と機能について検討した。

- (1) プロトタイプ・オンラインGCを検出測定部と計測制御表示部に分離し、前者はGC本体自動サンプリングシステム、プリアンプおよび温度制御ユニットなどで構成し、後者はデータ処理機、データタイプライターおよび監視盤などで構成する。これらの間は遠隔操作

用の信号ケーブルで接続する。

(2) 検出測定部

- ① GC本体、自動サンプリングシステムおよびプリアンプなどはコンパクトにまとめ、これをラックに収納する。
- ② サンプリングコック、検出器など、交換を必要とする部品は容易に保守できるようにラック内に配置する。
- ③ 熱伝導度検出器の劣化、断線などを防止するため、保護回路を設置する。
- ④ キャリヤガス精製装置の一次側圧力および温度制御系に警報設点を設け、遠隔でこれらの異常を監視する。

(3) 計測制御表示部

試作オンラインGCのデータ処理システムにはマイクロコンピュータを使用しているため、②記憶容量が少なく、メモリーオーバーし易い③測定データの出力はデジタル方式なのでデータ整理しにくい上、プリント用紙の補充が頻繁である④停電によってプログラムが消去される⑤プログラムソース用のカセットテープおよびカセットデッキが故障し易いなど、現場用の計測装置としては耐久性に問題があった。

これら諸点の改良を含め、データ処理システムを次の様に設定した。

- ① データ処理システムはミニコンピュータと磁気ディスクで構成し、500データ程度の収集が可能なものとする。
- ② 収集データは200~300データ収集後、自動および手動で出力できるものとする。
- ③ 収集データはデータタイプライターに出力し、時刻、成分名、濃度の関係を一覧表に作成する。また、これらの成分濃度の変化はデータプロッターに記録し、その変化量が一目瞭然と判るようにする。
- ④ 収集データは紙テープに保存し、必要のある場合、これをデータタイプライターまたはデータプロッターに出力できるものとする。
- ⑤ 一定の間隔で測定されるカバーガス中の成分濃度はppm単位でデジタル表示し、その表示値は5~10mの距離から目視でき、測定回ごとに更新できるものとする。また、異常値が検出された場合は警報にて周囲に知らせ、警報を発した成分名を表示するなどカバーガスの監視体制を強化する。
- ⑥ データ処理システムはオペレーターとの対話形式とし、計測中は異常のない限りオペレーター操作を必要としないようにプログラムを作成する。
- ⑦ カバーガスのサンプリングは計測実行中に行なえるプログラムとして、計測時間の合理化を計る。

6. ま と め

試作オンラインGCの耐久性能と環境特性を確認することを目的とし、G. Boxガスの連続計測試験およびループカバーガスの計測試験を実施した。

6.1 連続計測による耐久性試験

- (1) G. Boxガスを8,400回連続計測し、オンラインGCはあらかじめ設定したプログラム通り、正確に作動、制御されることを確認した。
- (2) G. Boxの連続計測試験中に生じたトラブルの大部分はデータ処理システムで占められていた。したがって、カバーガスを長期間計測するためのプロトタイプ・オンラインGCを開発する上で、耐久性および信頼性のあるデータ処理システムを選定する必要があることがわかった。
- (3) オンライン計測する際の標準ガスによる校正時期は約3ヶ月に1回で十分であることがわかった。また、標準ガスの測定にあたっては、測定回数を増して測定精度の向上を計ることが得策と考えた。
- (4) 標準ガス中の成分濃度は標準ガスの圧力変化に対して安定性は良いが、時間の経過に対しては濃度変化を示す成分種のあることがわかった。
ガス成分の内、 H_2 、 CH_4 は1年半経過後の濃度と初期濃度の間に良い一致がみられ、安定性のよいことがわかった。これら成分が経時変化しないことから、 H_2 、 CH_4 の両成分またはいずれかの成分を含む標準ガスを用いて校正し、他の成分は H_2 (CH_4)との比感度から校正値を得る手法が適切であろうと考えた。
- (5) G. Boxガスをオンライン計測し、G. Boxガス中不純物の挙動を知ることができた。また、G. Boxの操作と不純物挙動の関係から、不純物生成源を推定し、G. Boxの故障箇所を類推しうるなどオンラインGCの有用性を実際に経験できた。

6.2 ループ環境下の特性試験

- (1) カバーガスの計測試験はループの改修工事、停電および不測のトラブルなどによって、長期間連続計測することができなかった。このような状況下にあったためか、オンラインGCのトラブルは少なく、データ処理システムのトラブルは皆無であり、むしろ外部的要因によるトラブルが目立った。
- (2) カバーガス中の不純物成分は主として He 、 H_2 、 N_2 、 CH_4 であり、これらの濃度は各々 $\sim 1,650$ ppm、 $3\sim 380$ ppm、 $450\sim 4,380$ ppmおよび $2\sim 1,560$ ppmで極めて広範であることがわかった。

一方、 CO 、 CO_2 は検出下限以下であったが、 O_2 は本試験中に1回出現しただけで濃度も数ppm程度であった。

- (3) 主な不純物成分の生成源として、 He はループ改修工事の漏洩検査に使用した He ガスの残留成分であったこと、 H_2 、 CH_4 はループ改修工事中に試験ポットの内壁を洗浄したエチルアルコールが高温ナトリウムと接触し、分解生成したことおよび N_2 はカバーガス供給系からの空気成分の混入によることなどをループの運転条件と成分濃度の挙動から類推することができた。
- (4) カバーガス中不純物のオンラインGC計測値はループカバーガスから採取した試料を通常のカクロマトグラフで分析した値と良く一致した。このことから、本オンラインGCは計測装置として信頼性のあることが確認できた。
- (5) オンラインGCは電磁ポンプおよび電磁流量計などの電氣的ノイズ源のある環境においても、これら電気機器によって影響されないことがわかった。また、GC系とデータ処理系との間を100mの信号ケーブルで接続し、計測を行なっても検出信号の電圧降下等はみられず正常な計測値が得られることを確認した。
以上の結果から、オンラインGCはナトリウムループ環境下で、十分性能を発揮しうること、ならびに、オンラインGCのGCとデータ処理システムとを分離し、この間を100m程の信号ケーブルで接続することにより、カバーガス計測を遠隔で操作できることがわかった。
- (6) カバーガス中のナトリウムベーパーによる分離カラムの劣下現象はカバーガスの計測回数が少ないため、明確にすることはできなかった。

6.3 プロトタイプ・オンラインガスクロマトグラフの検討

本試験およびphase I試験の結果にもとづき、プロトタイプ・オンラインGCについて検討した。

- (1) 装置は検出測定部と計測制御表示部に分離し、この間を遠隔操作ケーブルで接続する。
- (2) 検出測定部はGC本体、自動サンプリングシステムおよびプリアンプで構成し、これらをコンパクトにまとめラックに収納する。
- (3) 計測制御表示部はミニコンピュータ、磁気ディスク、データタイプライター、データプロッターおよび監視盤などで構成する。

計測値はデータ収集後、データタイプライターで成分名、測定日時および濃度の関係を自動的に作表でき、測定毎の値は監視盤にデジタル表示できるものとする。また、異常に高い濃度が検出された場合は警報を発生し、周辺に知らせるなどカバーガス純度管理の監視体制を強化する。

以上、試作オンラインGCの耐久性能およびナトリウムループ環境下の特性を検討し、今後製作を予定しているプロトタイプ・オンラインGCの有効な設計データを得るなど、種々の知見が得られ、phase II の試験目的を達成することができた。

7. 今後の検討事項

- (1) 本試験結果で得られた知見にもとづき、プロトタイプ・オンラインGCの基礎設計を行ないこれを製作する。
- (2) プロトタイプ・オンラインGCの性能試験ならびに連続計測試験を行ない、諸機能、耐久性などを確認する。

8. 謝 辞

終りに臨み、御指導御鞭撻を賜った三本ナトリウム技術部長、本試験計画の推進を図って戴いたFBR本部・山本部付、永瀬副主研(現在、東洋遺達・株)ならびに、ループカバーガス計測試験を実施する上で種々便宜を計って戴いたナトリウム流動伝熱試験室の高橋室長(現在、敦賀事務所付)、布留川副主研はじめループ運転担当の諸氏に感謝致します。

9. 参 考 文 献

- 1) 秋山, 高荷, 厚母; 社内資料「カバ-ガス中の不純物の分析方法」(第1報)
SN 941 73-12, 1973年4月
- 2) 秋山, 高荷, 厚母; 社内資料「カバ-ガス中の不純物の分析方法」(第2報)
SN 941 73-60, 1973年12月
- 3) 秋山, 飯島, 高荷; 社内資料「カバ-ガスのオンライン計測」(第1報)
SN 941 78-65, 1978年3月
- 4) 加藤秀夫; 「機械設計」 23 (10), 1979
- 5) Technical Manual TM-100-5, 1975. 11. 1 (横河電気)
- 6) 山部恵造; 「金属」 49, 6, P2-9, 1979

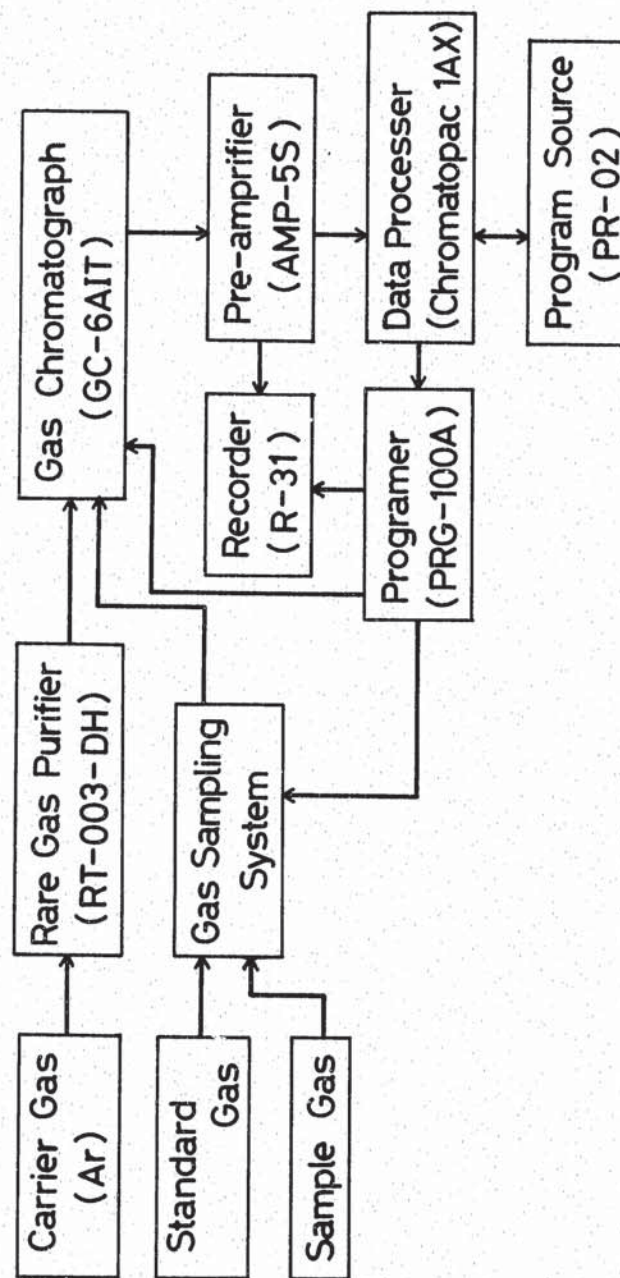
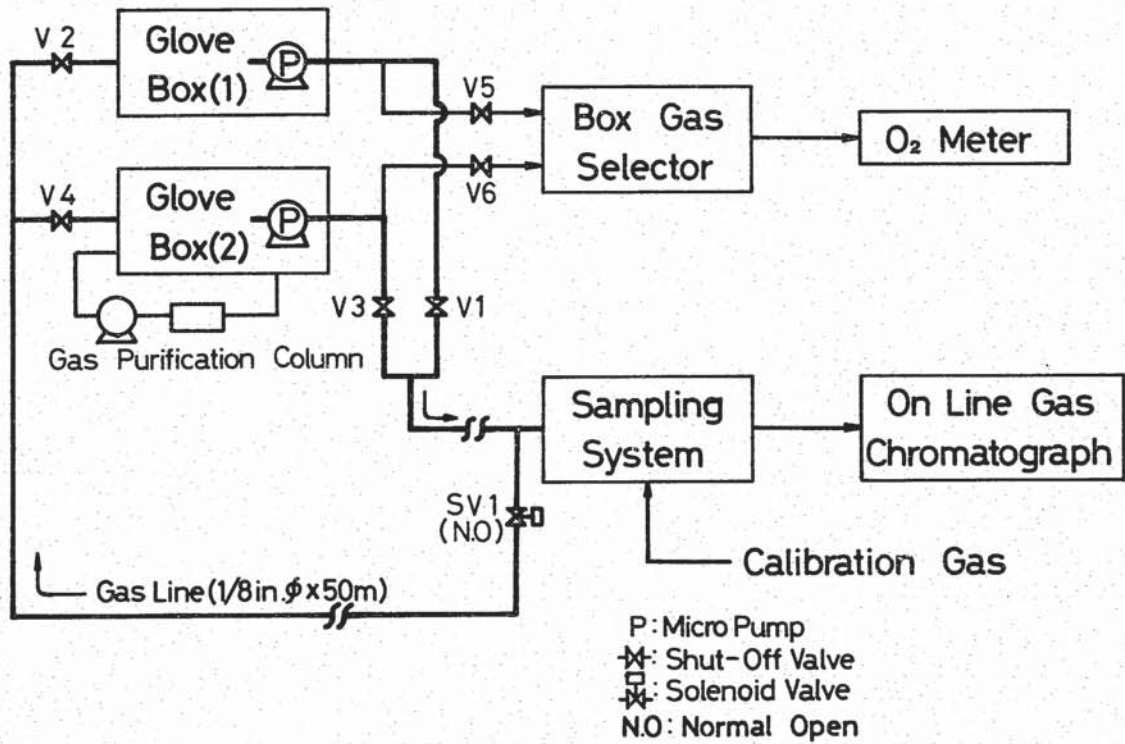
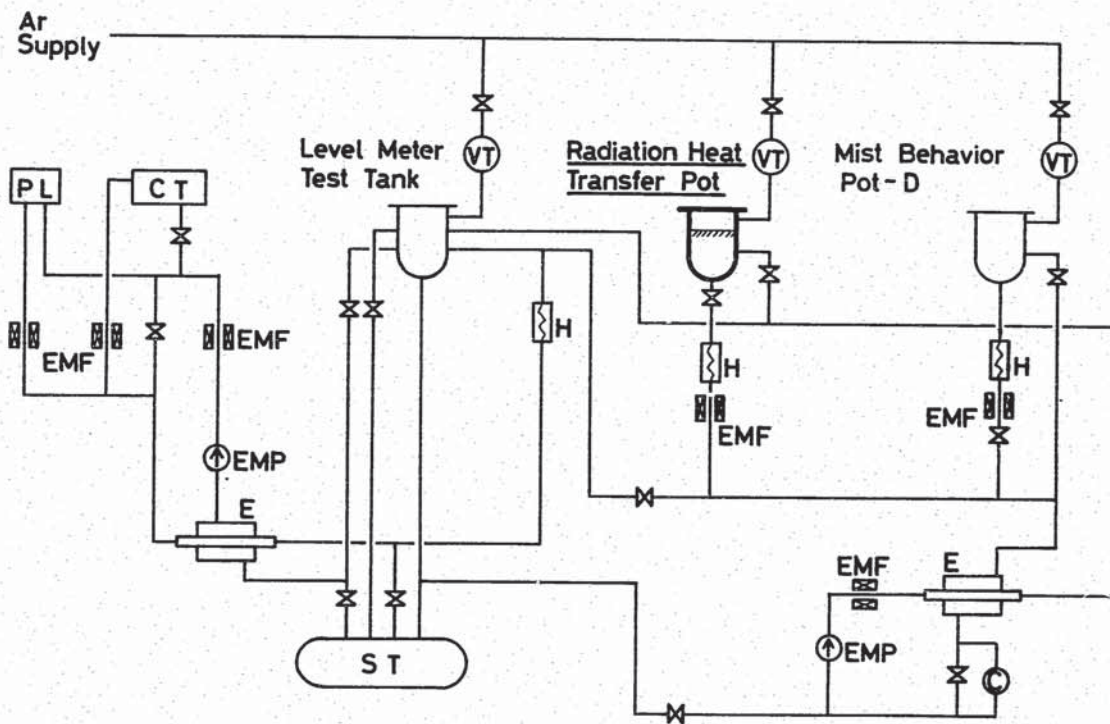


Fig. 2.1 System Arrangements of On-Line GC



- 36 -

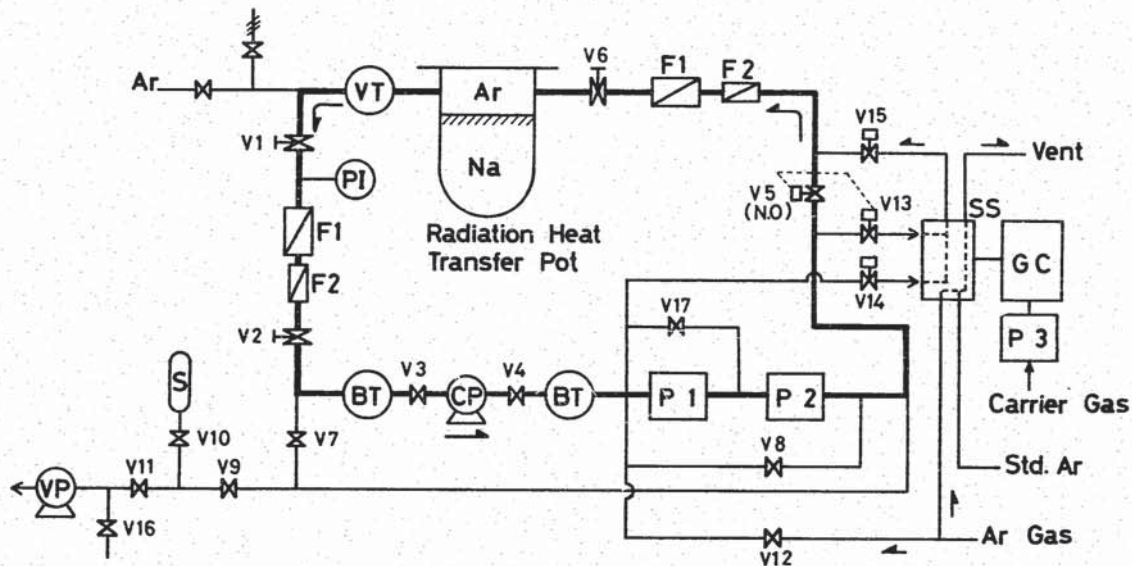
Fig. 2.2 Sampling and Gas Circulation Line of Glove Box Gas



C: Cooler E: Economizer H: Heater CT: Cold Trap VT: Vapor Trap PL: Plugging Meter
 EMF: Electromagnetic Flow Meter EMP: Electromagnetic Pump ST: Sodium Storage Tank

Fig. 2.3 Sodium Condensation Test Loop

- 37 -



- F1 : Mesh Filter
- F2 : Line Filter
- VT : Vapor Trap
- VP : Vacuum Pump
- ⌘ : Sodium Valve
- BT : Buffer Tank
- CP : Circulation Pump
- S : Metal Sampler
- SS : Sampling System
- ⌘ : Solenoid Valve
- PI : Pressure Indicator
- GC : On-Line Gas Chromatograph
- P-1-3 : Rare Gas Purifier
- ⌘ : Shut-Off Valve
- ⌘ : Safety Valve

Fig. 2.4 Sampling and Gas Circulation Line of RHT - Pot Cover Gas

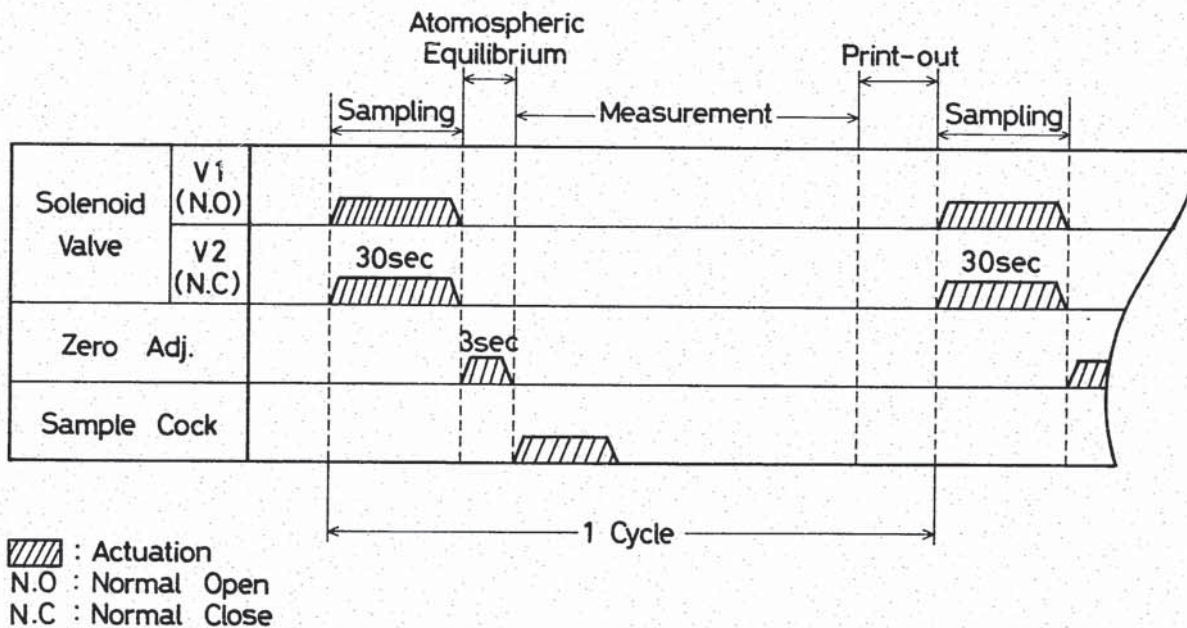


Fig. 3.1 Measuring Program of Glove Box Gas

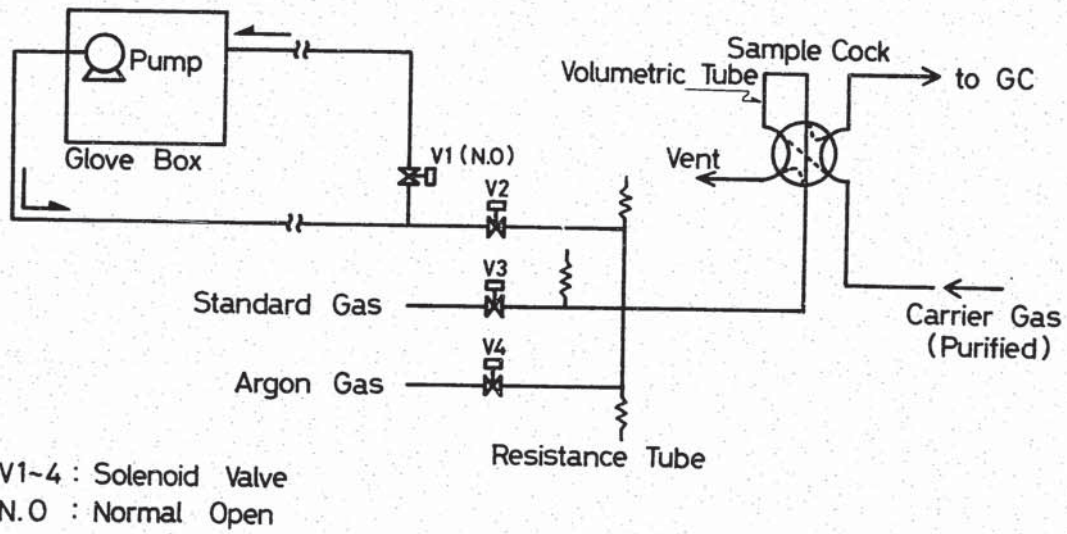


Fig. 3.2 Sampling System of Glove Box Gas

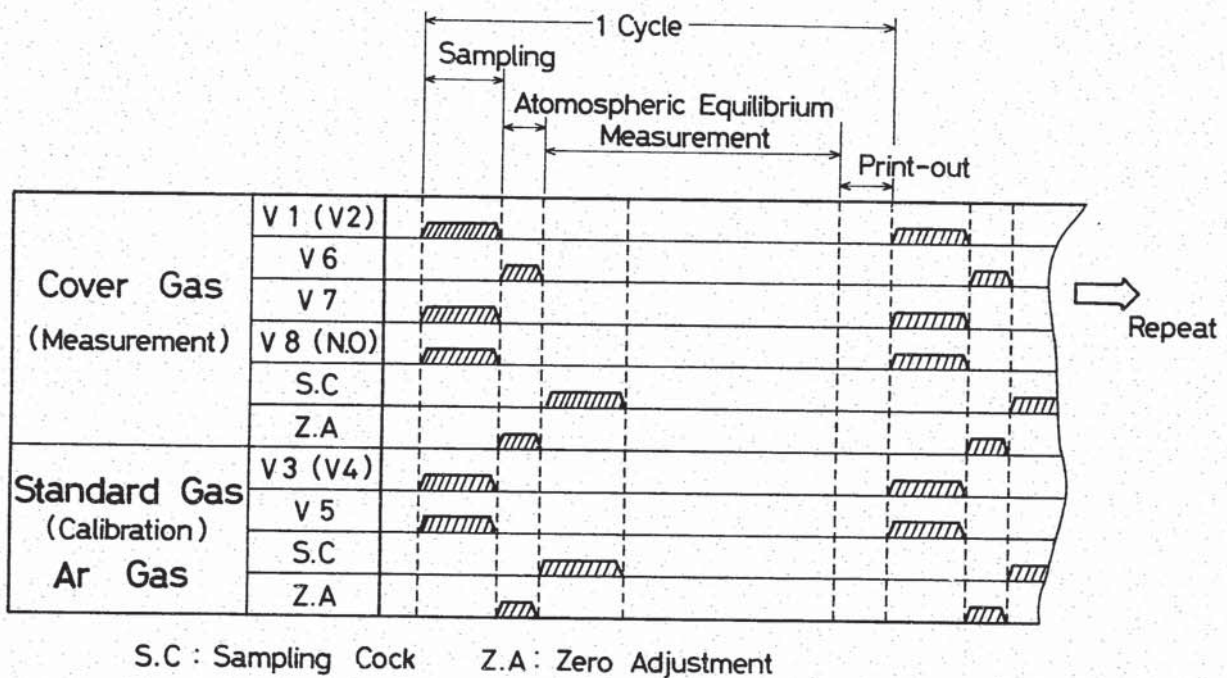


Fig. 3.3 Time Chart of Measurement Program for Cover Gas and Standard Gas

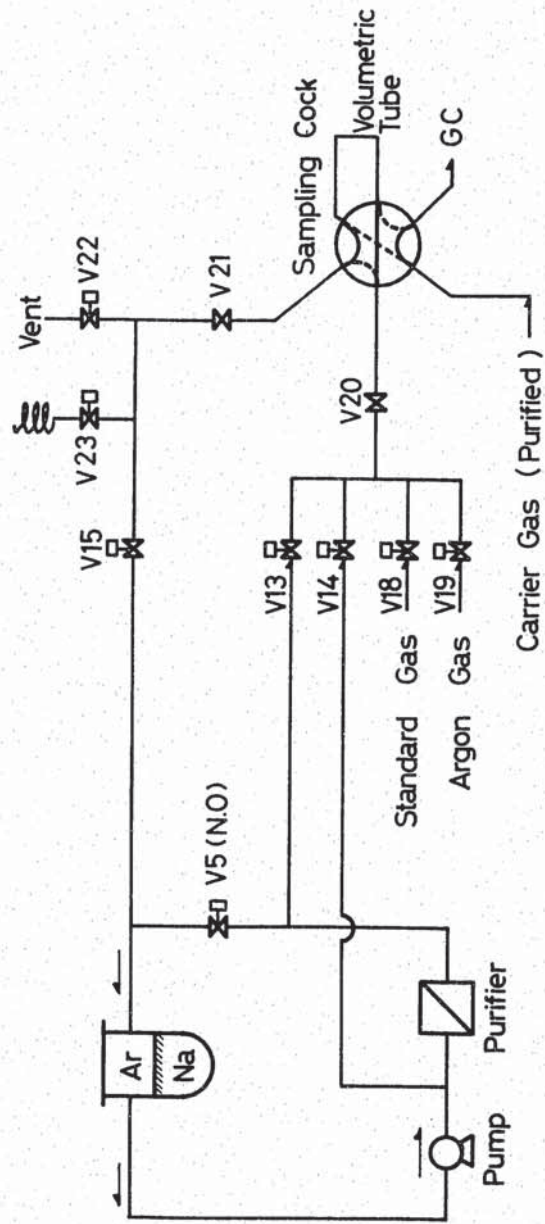
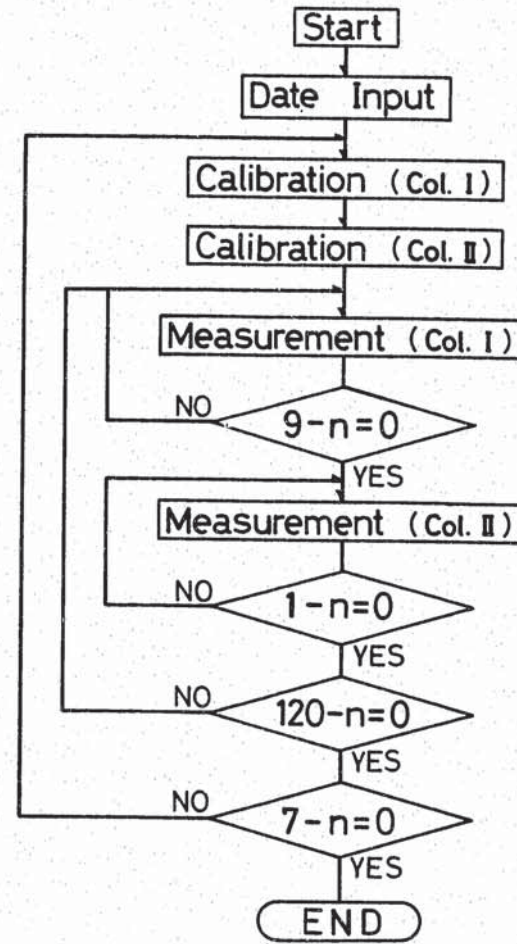


Fig. 3.4 Sampling System of Cover Gas



Col. I : H₂, O₂, N₂, CH₄, CO

Col. II : CO₂

Fig. 4.1 Program Chart of Continuous Measurement

1978				1978			
3				5			
27				14			
10.52				11.18			
100				200			
C-PAC-1				C-PAC-1			
-----				-----			
00-00		Dt		00-00		Dt	
1		34ScNo		1		8475ScNo	
		ChNo				ChNo	
		09SpTb				07SpTb	
		01AnTb				02AnTb	
		01C&Tb				02C&Tb	
-----				-----			
ANL	TIME	AREA		ANL	TIME	AREA	
	126	99099			301	103	
	191	54741	V		344	63	V
	274	53726	V				
	391	117536	V			167	T
	599	7377					
		332481	T				
-----				-----			
IDF	TIME	**PkNo		IDF	TIME	**PkNo	
	126	1			6	.00	
	191	2					
	274	3					
	391	4					
	599	5					
-----				-----			
CLB		F ₂		999	9999		

(a) Startup Data
(Calibration of Column I)

(b) End Data
(Measurement of CO₂ in
Glove Box Atmospheric Ar)

Fig. 5.3 Output Data of Run 2

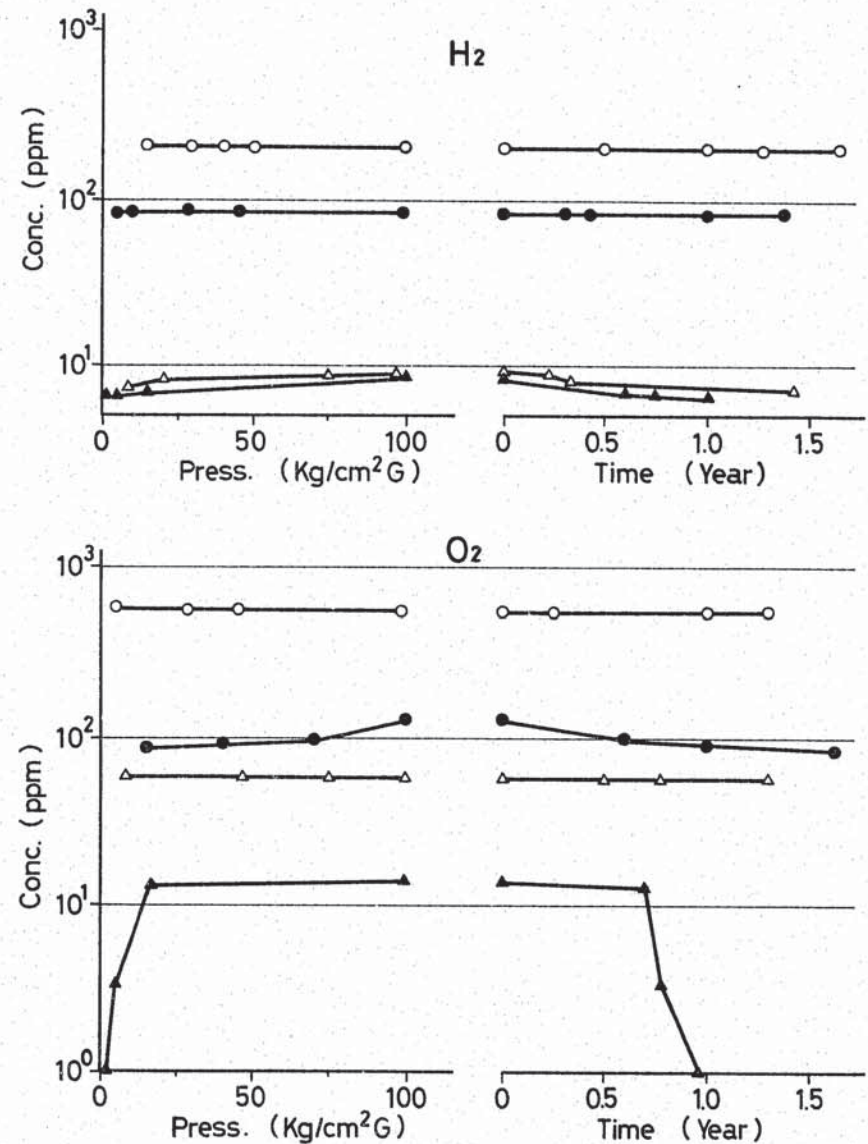


Fig. 5.4 Behavior of Impurities in
Standard Gases (1)

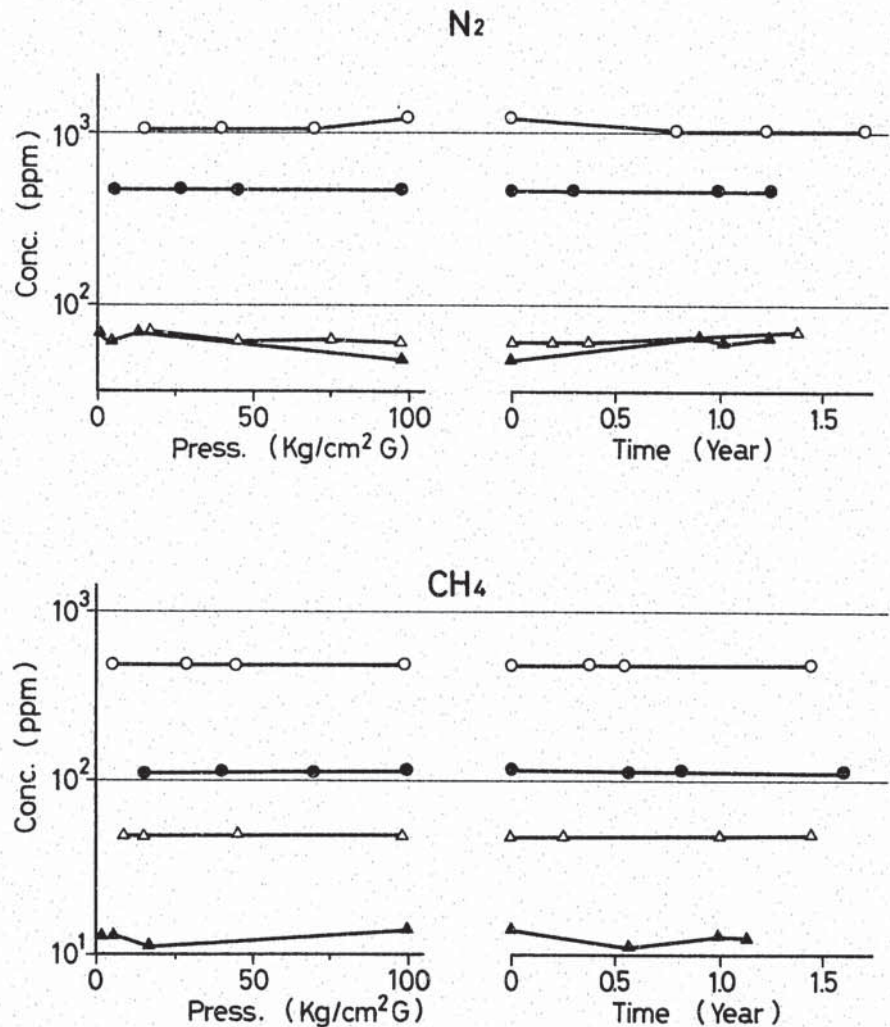


Fig. 5.5 Behavior of Impurities in Standard Gases (2)

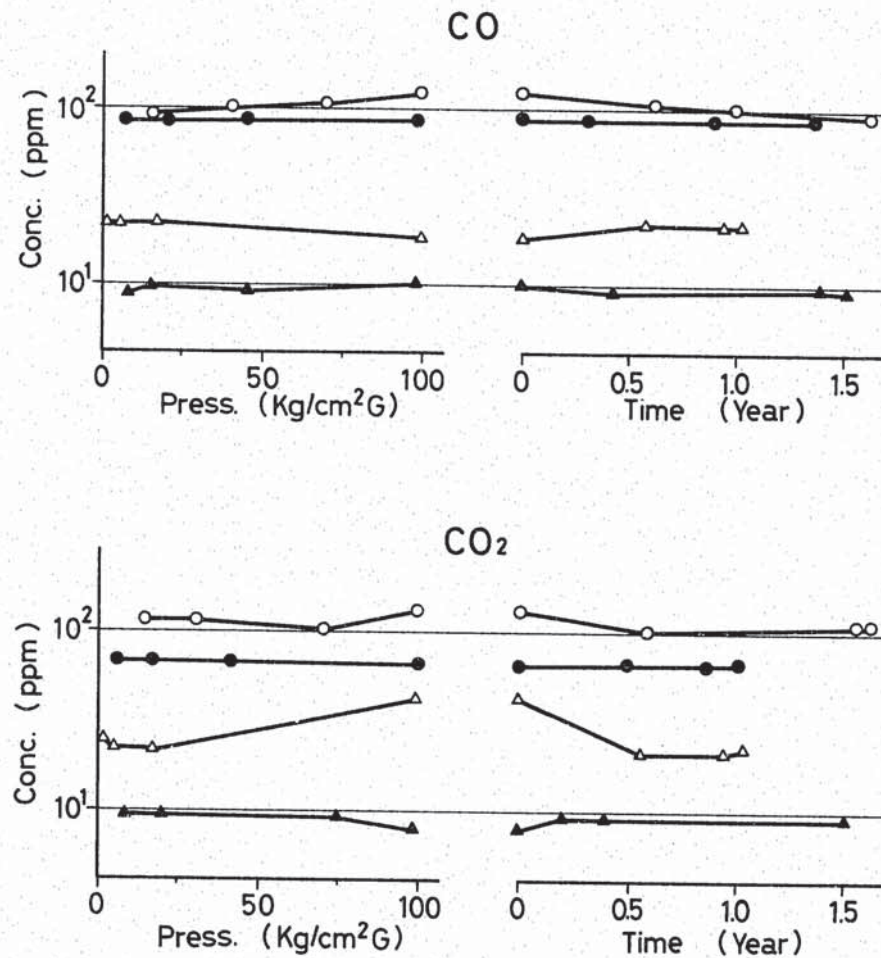


Fig. 5.6 Behavior of Impurities in Standard Gases (3)

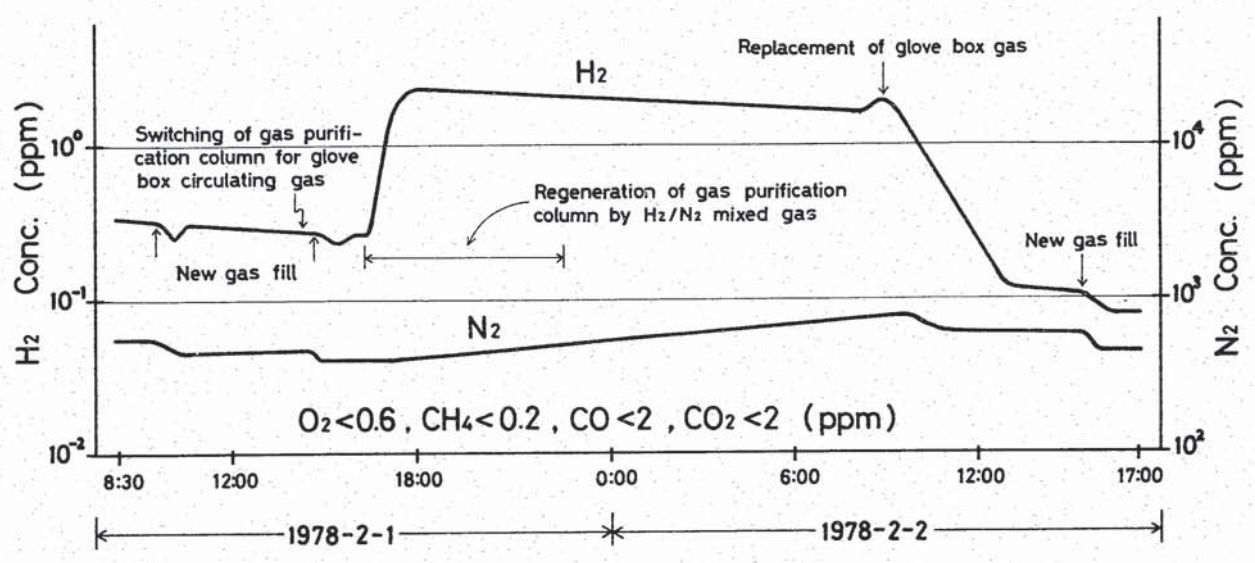


Fig. 5.7 Continuous Determination of Glove Box Atmosphere by On-Line GC (Glove Box No.1)

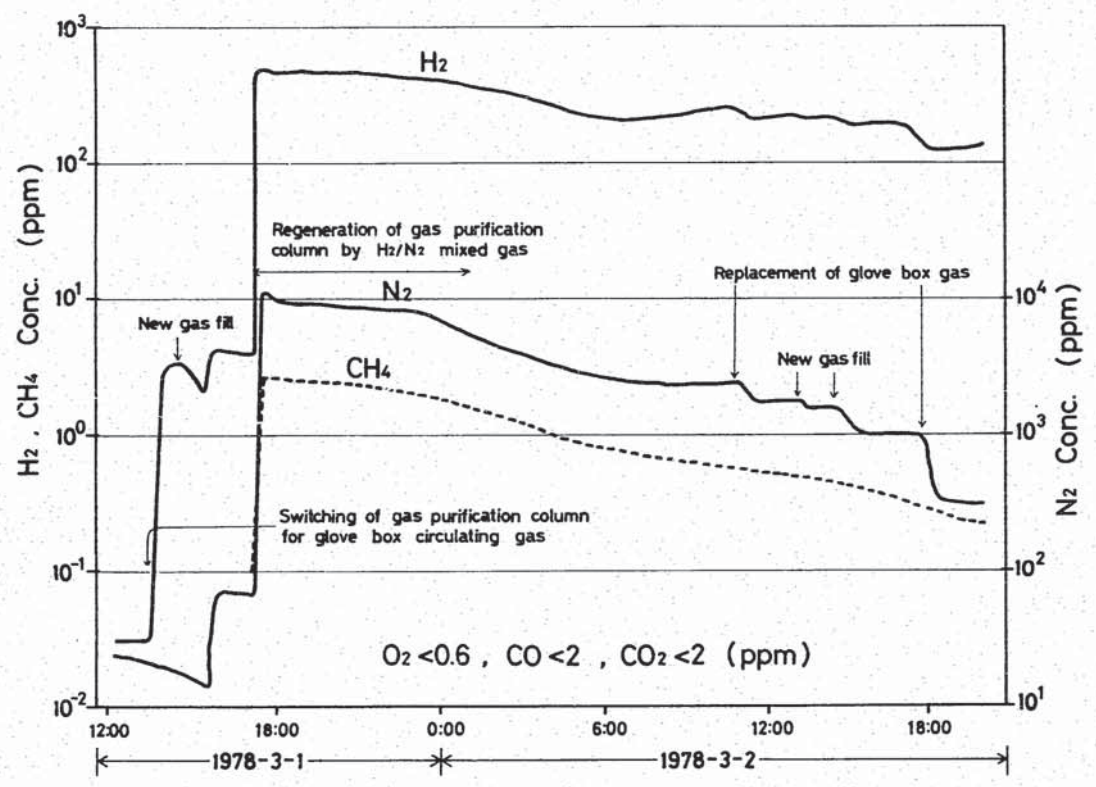


Fig. 5.8 Continuous Determination of Glove Box Atmosphere by On-Line GC (Glove Box No.2)

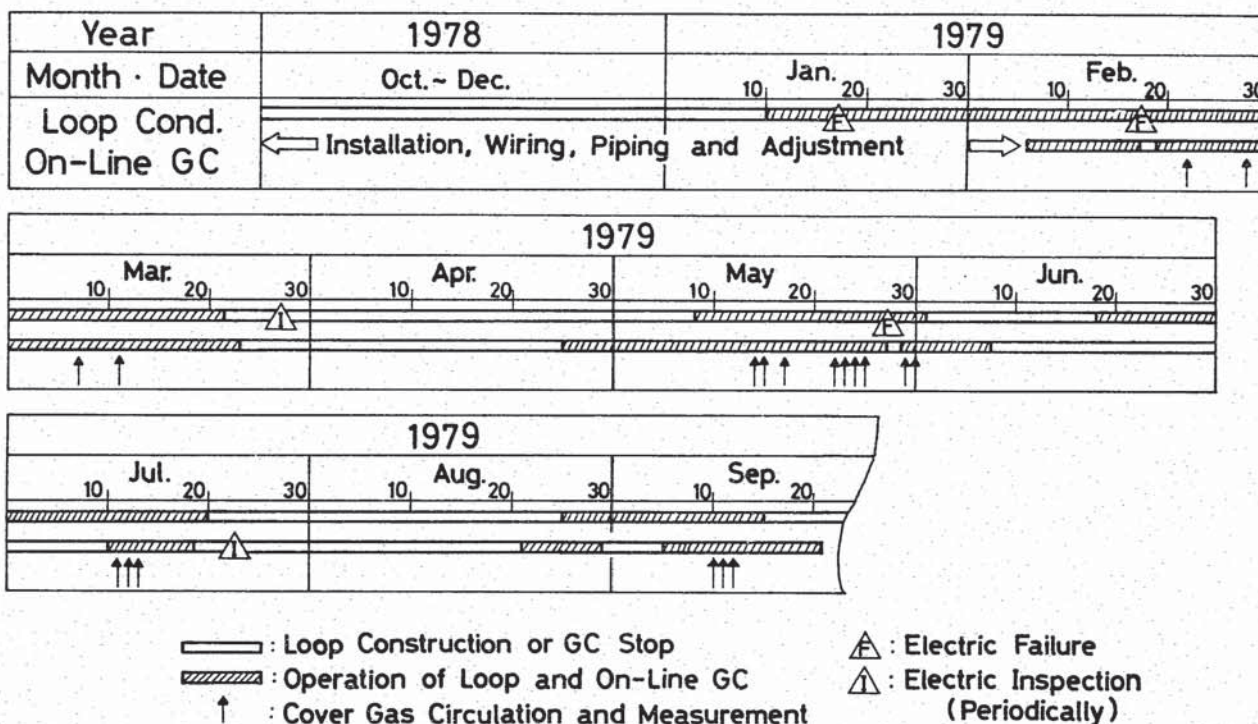


Fig. 5.9 Operating Conditions of Loop and On-Line GC

Table 5.1 Determination of Calibration Factor

Run No.	Element	Calibration Factor							Ave. (\bar{x})	S.D (σ)	C.V (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	H ₂	*	8.358	8.706	8.681	8.664	8.636	8.662	8.618	0.13	1.50
	O ₂	*	102.6	106.9	105.8	106.0	104.9	104.5	105.1	1.50	1.42
	N ₂	*	105.4	106.7	106.6	106.4	106.8	105.8	106.3	0.56	0.53
	CH ₄	*	41.25	42.39	42.32	42.20	42.22	42.19	42.10	0.42	1.00
	CO	*	120.5	120.4	121.0	120.8	120.9	120.8	120.8	0.21	0.17
	CO ₂	*	*	150.4	151.2	151.0	151.1	151.3	151.0	0.35	0.23
2	H ₂	8.709	8.815	8.877	8.863	8.826	8.795	8.812	8.814	0.06	0.62
	O ₂	105.8	105.1	105.8	105.3	104.7	105.9	104.6	105.3	0.54	0.51
	N ₂	107.7	106.9	107.6	107.3	106.6	107.8	106.7	107.2	0.50	0.46
	CH ₄	42.37	42.77	43.05	42.83	42.64	42.69	42.62	42.71	0.21	0.49
	CO	121.0	123.5	124.8	122.4	123.1	122.9	122.3	122.8	1.17	0.95
	CO ₂	148.9	152.7	150.9	151.2	151.4	150.2	154.4	151.4	1.76	1.17

* Not printed out

($\times 10^{-4}$ ppm/count)

Table 5.2 Effect of Pressure Drop of Standard Gas

Press. (Kg/cm ² G)	Element (vol.ppm)					
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
100	2.71	138	116	32.4	127	82.0
90	2.71	139	119	32.8	127	81.3
80	2.69	138	116	32.4	127	81.1
70	2.71	138	116	32.3	127	81.7
60	2.71	138	116	32.2	126	81.2
50	2.69	138	116	32.3	126	80.7
40	2.74	139	115	32.5	127	85.3
30	2.71	138	117	32.4	127	81.6
20	2.73	139	116	33.5	127	81.8
10	2.73	139	116	32.5	127	82.2
8	2.72	138	117	32.5	126	82.7
5	2.73	139	118	32.6	126	83.1
Ave.	2.72	138.4	116.5	32.53	126.7	82.1
S.D	0.02	0.52	1.1	0.35	0.5	1.2
C.V	0.58	0.37	0.93	1.07	0.39	1.5

Ave. : Average

S.D : Standard Deviation

C.V : Coefficient of Variation

Measurement Term : 30days

Table 5.3 Comparison of the Results Obtained between This Method and Conventional Method

Sample No.	He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	Date
1	286		0.0	4381	28.0	0.0	54.5.15
	158	193	<2	4287	30.4	N.D	(11:50)
2	167		1.1	800	2.8	0.0	54.5.30
	110	34.1	2.0	786	2.9	ND	(13:20)
3	1251		0.0	908	1537	0.0	54.7.11
	1647	380	<25	897	1558	ND	(16:05)
4	540		0.0	447	276	0.0	54.7.12
	778	<20	<4	457	270	ND	(13:00)

N.D : Not Detectable

Table 5.4 Effect of Noise Source on Cover Gas Measurement

Element	Signal Cable	Standard Gas (No.1)			Standard Gas (No.2)		
		Ave. (ppm)	SD (ppm)	CV (%)	Ave. (ppm)	SD (ppm)	CV (%)
H ₂	A	0.59	0.04	6.7	5.14	0.03	0.6
	B	0.53	0.02	3.3	5.14	0.03	0.5
O ₂	A	5.7	1.3	22.1	4.7	0.4	9.1
	B	5.5	0.7	12.8	4.7	0.5	11.0
N ₂	A	3.6	0.4	9.8	332	0.7	0.2
	B	3.7	0.4	11.7	332	1.1	0.3
CH ₄	A	2.1	0.4	18.2	11.6	0.4	3.6
	B	2.1	0.3	13.5	11.4	0.3	3.0
CO	A	9.1	2.3	25.2	54.0	2.0	3.7
	B	8.9	1.6	18.3	53.3	1.6	3.1

Length of Signal Cable A : 1m B : 100m
 Noise Source A : Nothing B : EMPx1, EMFx2
 Number of Measurement : 24 data