

# BWR格納容器内有機材料 熱分解生成気体の分析結果

2022年4月26日

日本原子力研究開発機構  
安全研究センター

# 背景と目的

---

---

- 東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会にて実施された3号機原子炉建屋の水素爆発時の映像分析結果から、爆発時原子炉建屋内には水素だけではなく、有機化合物を含む可燃性ガスが発生していた可能性が示唆されている。
- 確認のために、可燃性有機ガス発生源、発生する有機ガスの成分や量について知見を得る必要がある。
- BWR格納容器(ドライウエル)内のケーブル、保温材等に使用されている代表的な有機材料を加熱し、熱分解により生成するガスの成分を推定する。

# 分析対象試料

試料番号	材質	用途	写真	構造式
1	難燃性エチレン プロピレンゴム	原子炉容器下部制御・ 計装PNケーブルの 絶縁材		$\left\{ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right\} \left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right\} \left\{ \text{D} \right\}$
2	特殊クロロプレン ゴム	原子炉容器下部制御・ 計装PNケーブルの シース		$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH} \right]_n$
3	難燃性特殊耐熱 ビニル	高圧動力用 CVケーブルのシース		$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
4	ウレタン	保温材		$\text{R} - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}'$

# 分析の流れ

- **ステップ1: 熱重量測定 (TG) – 示差熱分析 (DTA) – 質量分析 (MS)**
  - ◆ 試料を一定の昇温速度で加熱し、試料の重量変化、熱分解時の吸(発)熱量及び熱分解生成ガスに由来する物質の分子量を連続的に測定・分析
  - ◆ 顕著な熱分解(重量変化)が生じる温度範囲を把握するとともに、熱分解生成ガスの成分を大まかに推定
  
- **ステップ2: 熱分解ガスクロマトグラフ (GC) – MS**
  - ◆ 試料を所定の温度範囲内で加熱し、熱分解生成ガスの成分を分離した後に、各成分のマスペクトルを取得・分析。ライブラリと比較することで成分を推定  
(主として炭素数4以上の高分子量の有機ガスを対象)
  - ◆ 加熱温度はステップ1の結果に基づいて選定

# TG-DTA-MS分析－分析条件と試料－

## 分析条件

- 試料: 全4試料
- 雰囲気: 窒素
- 温度: 昇温速度10°C/分および20°C/分、最高温度1200°C

## 分析の試料写真

難燃性エチレン  
プロピレンゴム

特殊クロロ  
preneゴム

難燃性特殊  
耐熱ビニル

ウレタン

分析前



分析後



# TG-MS分析結果のまとめ(参考1~4)

## TG分析

試料	重量減少が生じた温度範囲(°C) (太字:重量減少が顕著)			重量減少割合 (%)
難燃性エチレンプロピレンゴム	210~321	321~395	<b>395~500</b>	72
特殊クロロpreneゴム	230~307	<b>307~404</b>	404~527	53
難燃性特殊耐熱ビニル	<b>280~376</b>	376~560	560~800	75
ウレタン	160~246	<b>246~421</b>	421~580	82

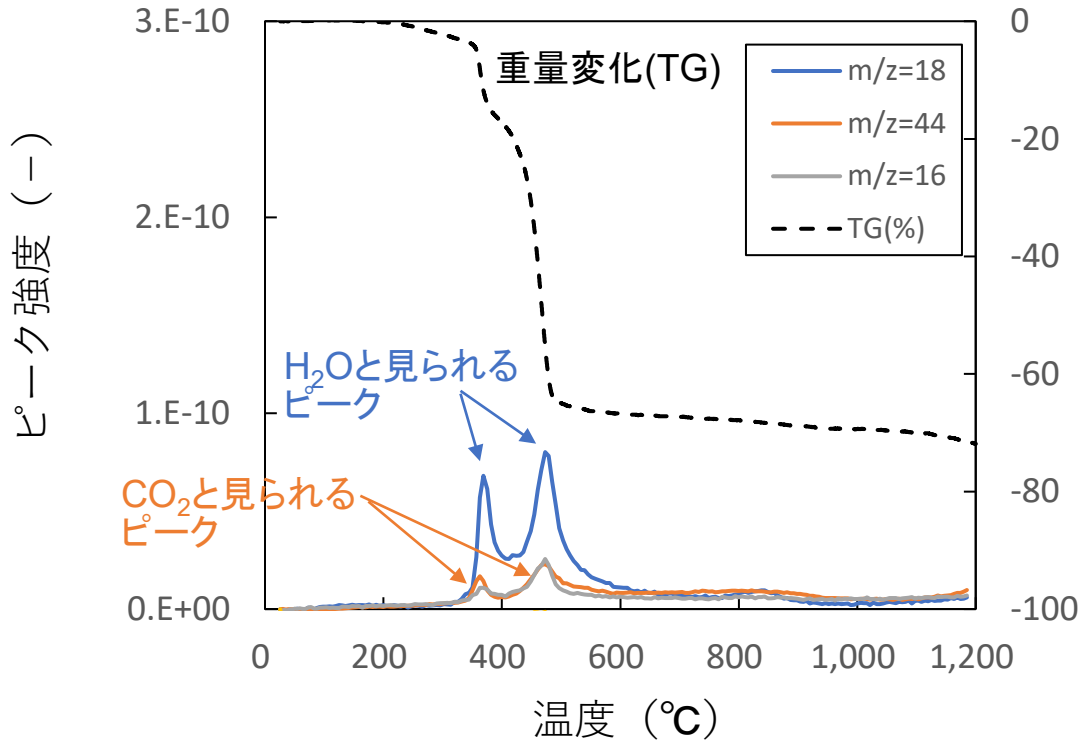
昇温速度10°C/分の結果(昇温速度20°C/分の結果もほぼ同様)

- 存在量の多いウレタン(約8m<sup>3</sup>)\*の重量減少が、比較的低い温度範囲(約200~400°C)で顕著(約70%)

## MS分析

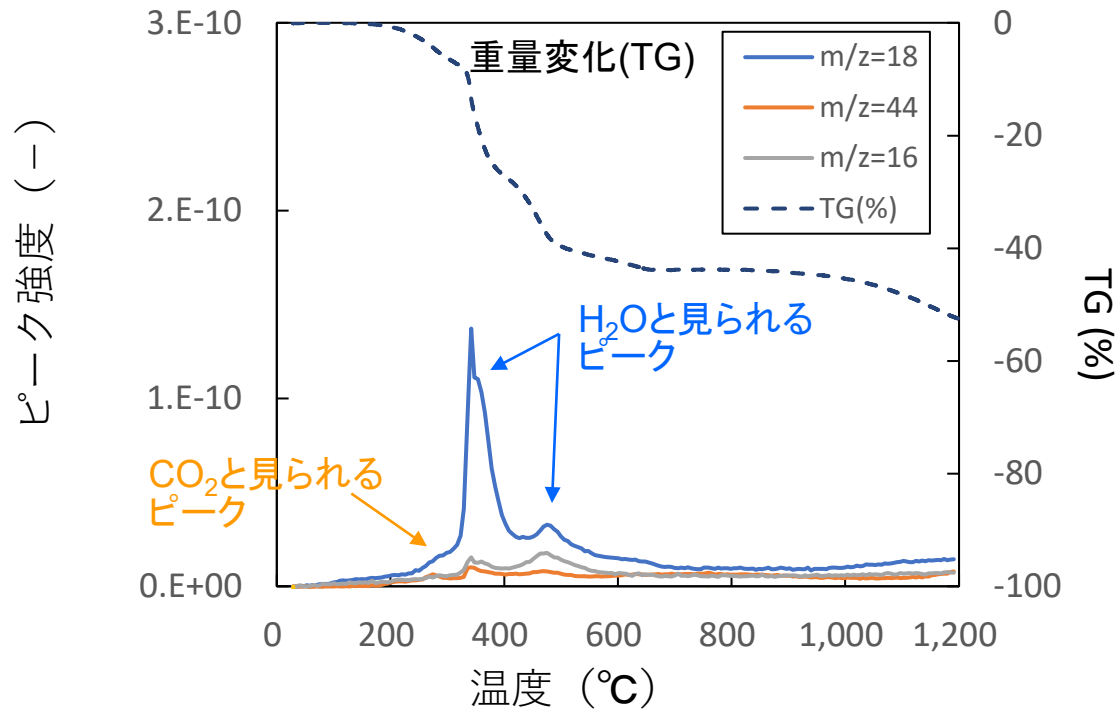
- 全試料において、水と推定される質量数18のピーク強度が顕著
- 難燃性特殊耐熱ビニル及びウレタンにおいて、二酸化炭素と推定される質量数44のピーク強度が質量数18と同程度
- 有機化合物と見られるピークが多数検出されたが、質量数18及び44(難燃性特殊耐熱ビニル及びウレタン)に比べて大幅に低いピーク強度

# 難燃性エチレンプロピレンゴム



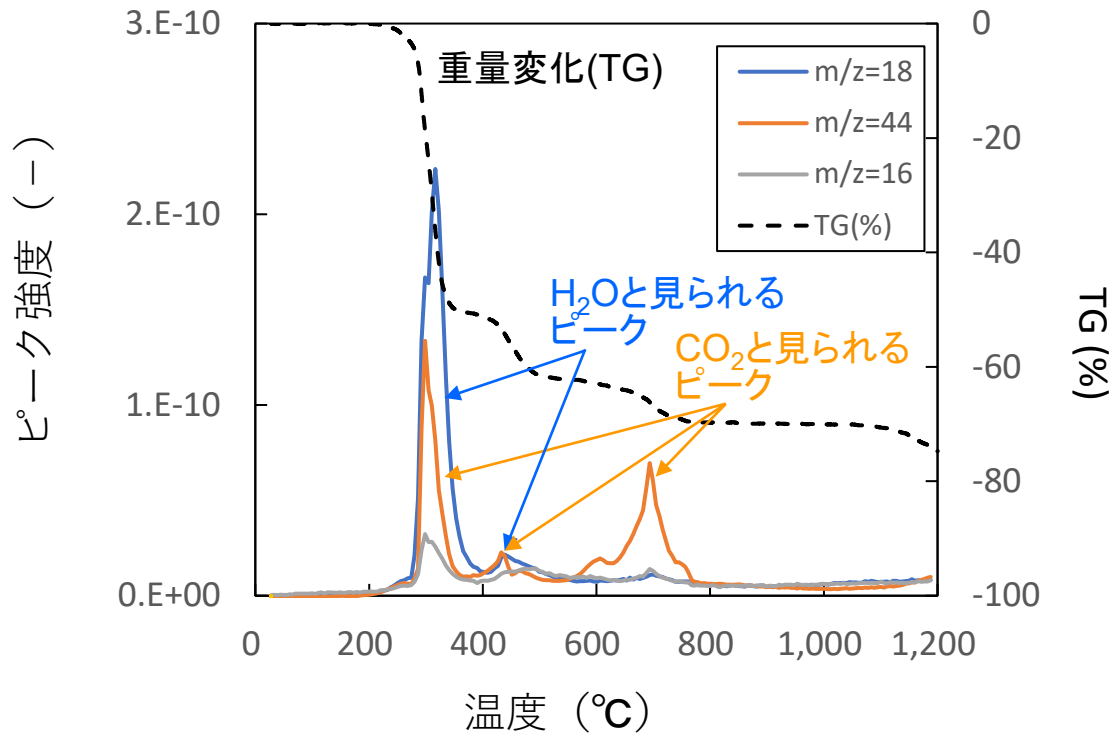
m/z ÷ 分子量  
 (m: 分析時に生成したイオンの質量、  
 z: イオンの電荷(通常1))

# 特殊クロロpreneゴム

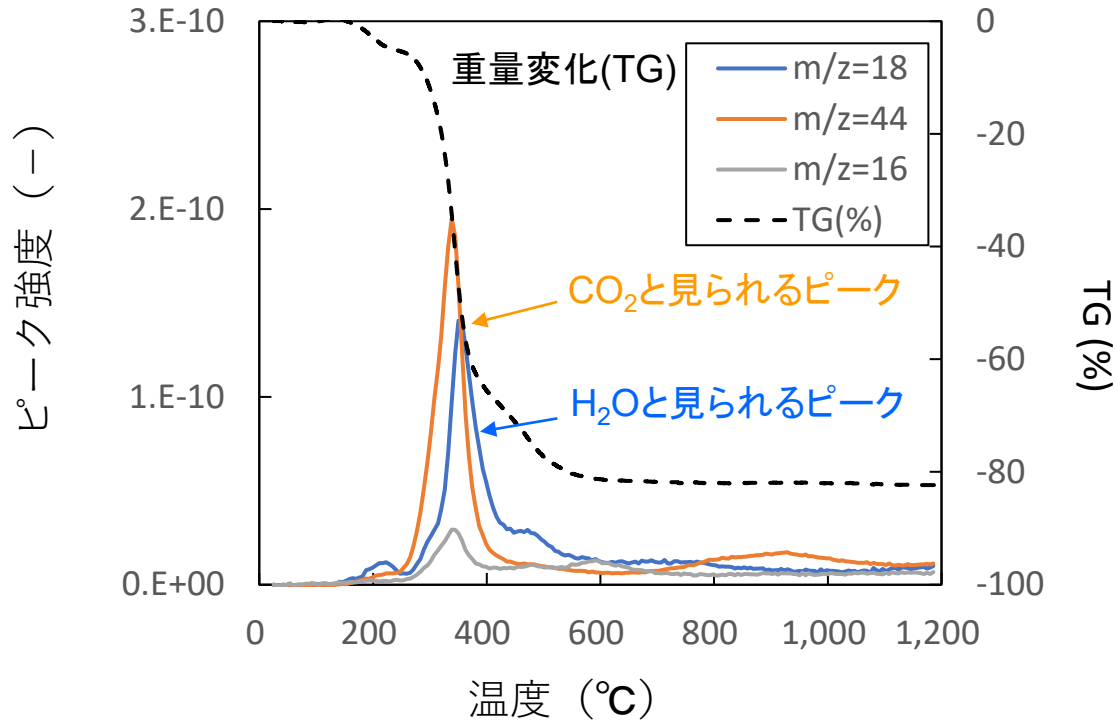




# 難燃性特殊耐熱ビニル



# ウレタン

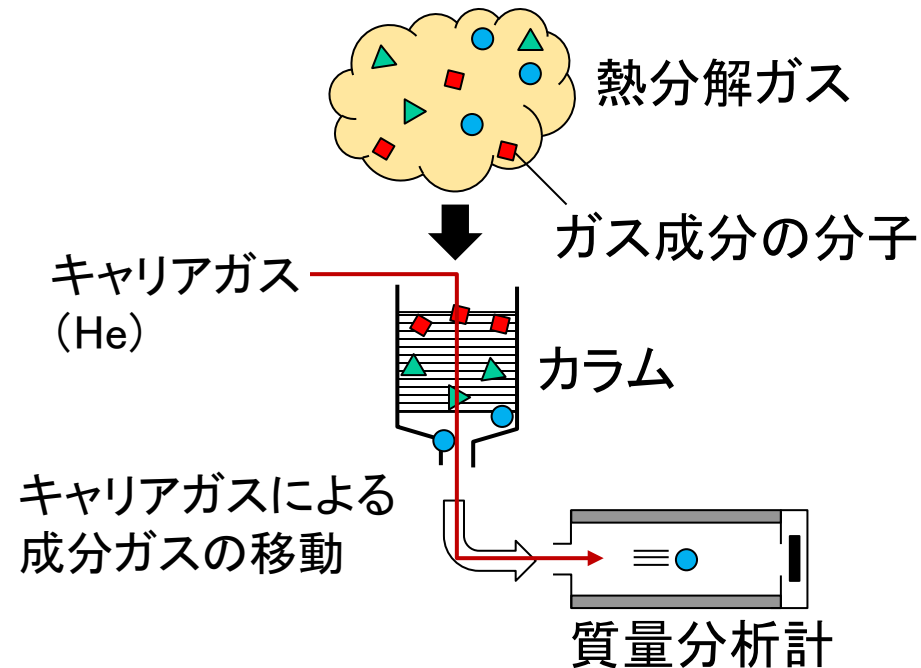


# 熱分解GC-MSによる定性分析

## — 分析条件と概要 —

### 分析条件

- 熱分解炉雰囲気: 窒素
- 熱分解ガス採取温度:  
(TG分析から得た3つの温度範囲)
- キャリアガス: He
- カラム: DB-5ms UI  
(炭素数4以上の有機化合物を対象)

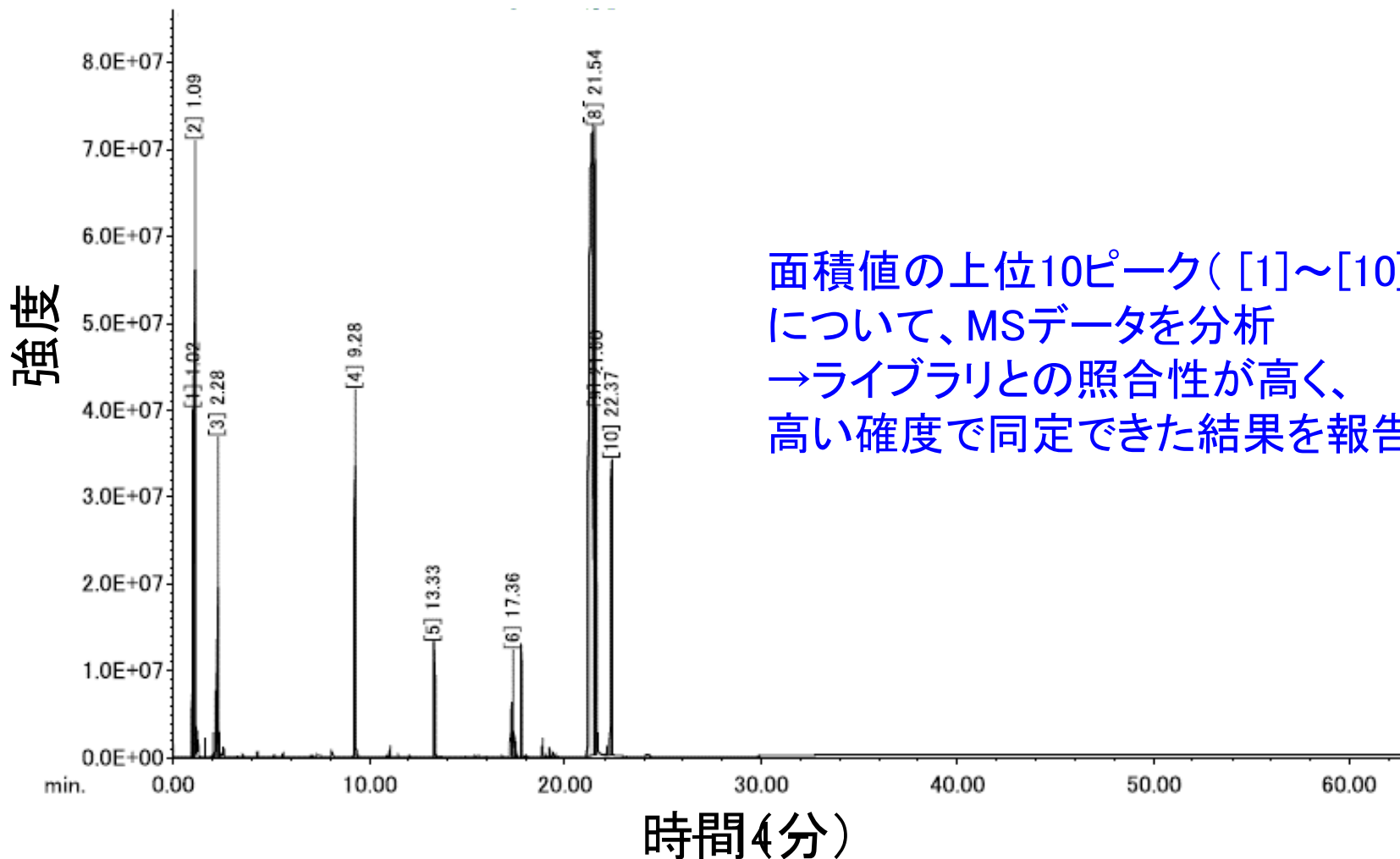


### 分析概要

- 各温度範囲で生成したガスをカラムに導入
- カラム内の移動に要する時間の違いによりガス成分を分離し、質量分析計 (MS) に導入
- MS装置により、ガス成分の質量 (MSデータ) を測定
  - 縦軸を強度、横軸を時間としたクロマトグラムを作図
  - クロマトグラムの各ピークを構成するMSデータを解析し、ライブラリとの照合により、成分の化合物を推定

## クロマトグラムの例 (ウレタン、室温～246°C)

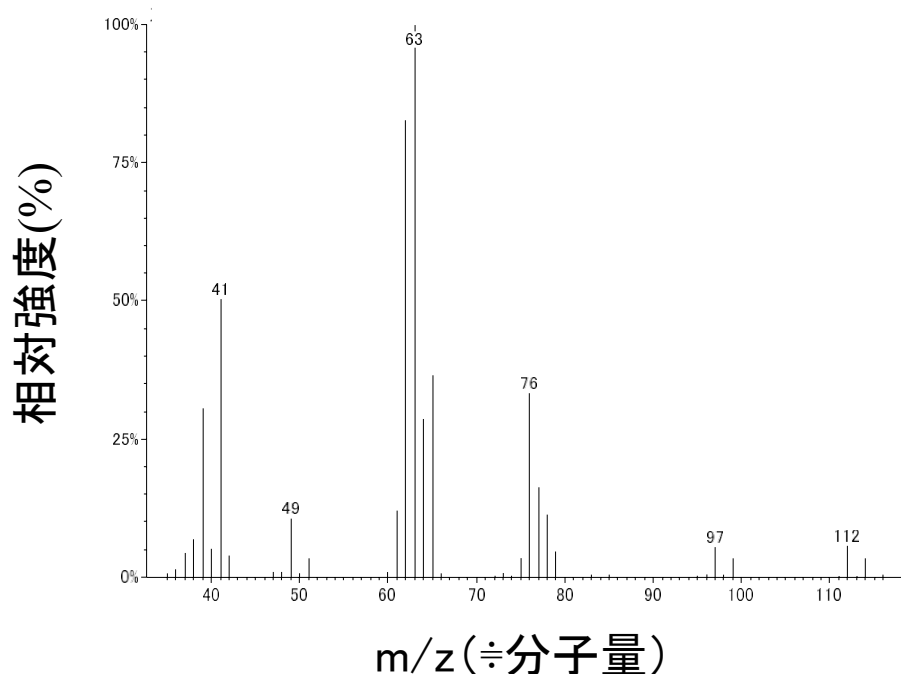
生成ガス成分を時間的に分離



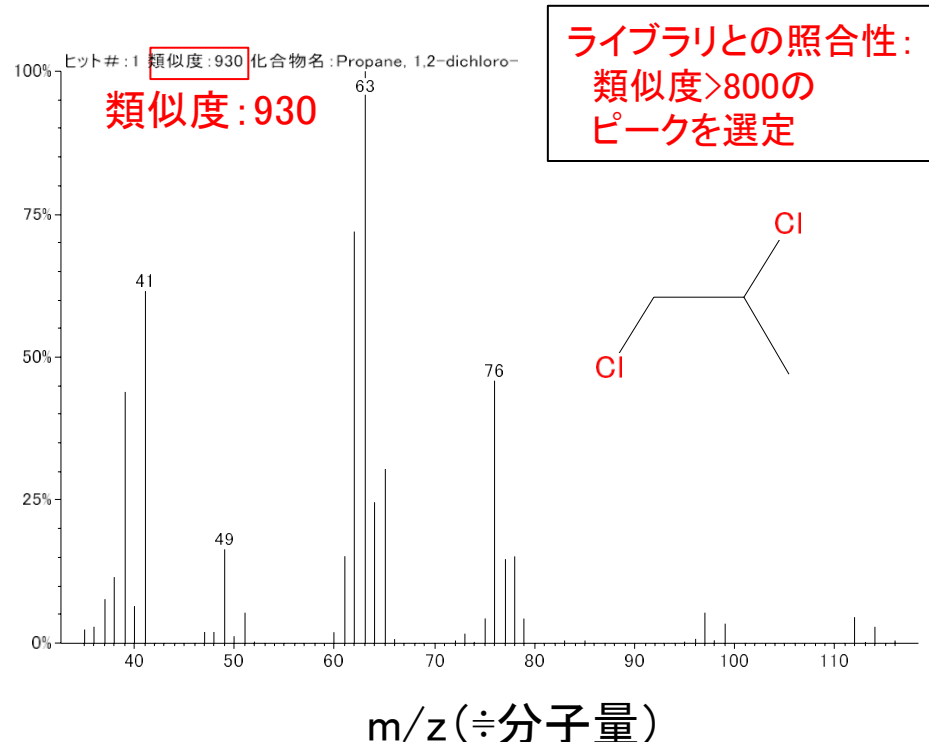
# MSデータ解析結果の例(ウレタン、室温~246°C)

## ピーク[3]として分離された成分の解析結果

MS測定データ



ライブラリデータ(照合結果)



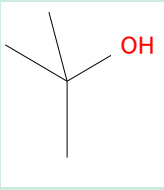
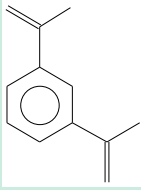
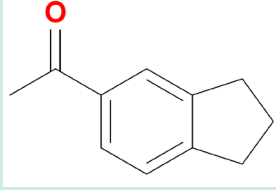
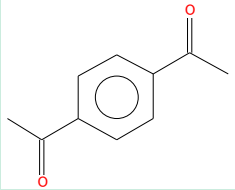
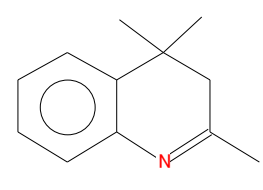
・類似度の最も高い、1,2-ジクロロプロパンと推定。

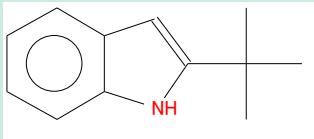
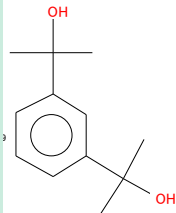
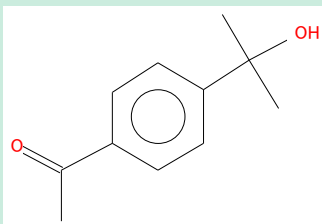
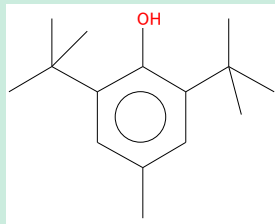
## 熱分解GC-MS分析結果のまとめ(参考5~15)

- ピーク面積が大きい上位10成分について既存のライブラリと照合して成分を推定
  - ◆ 炭素数4以上(分子量50程度以上)の物質を対象とした分析であるが、上位成分のほとんどは、**材料由来成分**(例えば、ウレタンの場合はジクロロプロパン、リン酸エステル、アニリン等)を含めた**高分子量の有機化合物**と推定
  - ◆ 既存ライブラリに含まれていないと思われる有機化合物(類似度が低い)を多数検出

# 熱分解GC-MS分析結果

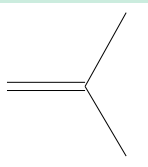
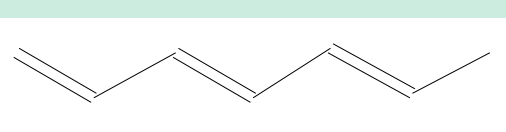
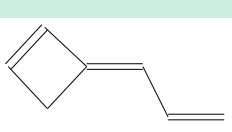
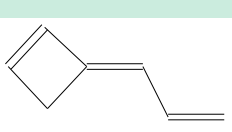
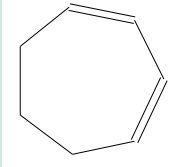
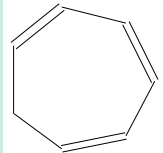
(難燃性エチレンプロピレンゴム; 室温~321°C)

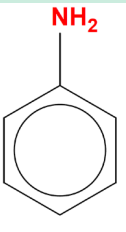
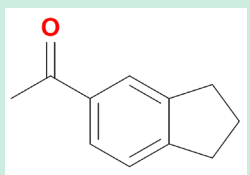
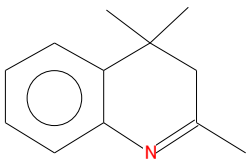
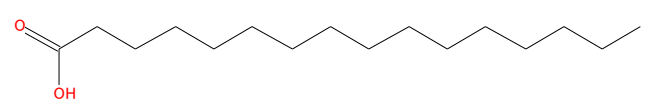
ピーク No.	1	2	3	5	6
推定化合物	tert-ブチルアルコール	1,3-ジイソプロペニルベンゼン	5-アセチルインダン	1,4-ジアセチルベンゼン	2,4,4-トリメチル-3,4-ジヒドロキノリン
類似度	898	915	913	929	855
構造式					

ピーク No.	7	8	9	10
推定化合物	2-tert-ブチル-1H-インドール	メタジオール	4'-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール
類似度	859	897	841	925
構造式				

# 熱分解GC-MS分析結果

(難燃性エチレンプロピレンゴム; 321~395°C)

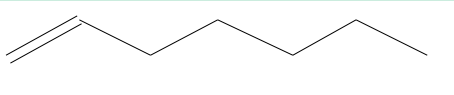
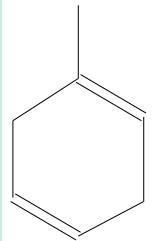
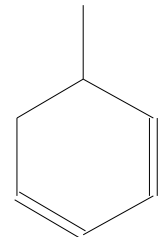
ピーク No.	1	2	3	4	5	6
推定化合物	イソブテン	(3E,5E)-1,3,5-ヘプタトリエン	(3E,5E)-1,3,5-ヘプタトリエン	3-(2-プロペニリデン)シクロブテン	1,3-シクロヘプタジエン	1,3,5-シクロヘプタトリエン
類似度	869	895	903	946	889	845
構造式						

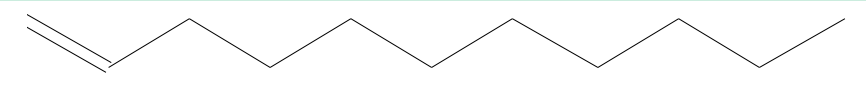
ピーク No.	7	8	9	10
推定化合物	アニリン	5-アセチルインダン	2,4,4-トリメチル-3,4-ジヒドロキノリン	パルミチン酸
類似度	946	907	837	887
構造式				



# 熱分解GC-MS分析結果

(難燃性エチレンプロピレンゴム; 395~500°C)

ピーク No.	4	5	6
推定化合物	1-ヘプテン	1-メチル-1,4-シクロヘキサジエン	1-メチルシクロヘキサ-2,4-ジエン
類似度	906	887	881
構造式			

ピーク No.	10
推定化合物	1-ウンデセン
類似度	891
構造式	

# まとめ

- 難燃性エチレンプロピレングム、難燃性特殊耐熱ビニル及びウレタンにおいて熱分解による重量減少が大きいことをTG分析により確認した。特に、存在量の大きいウレタン(約8m<sup>3</sup>)が比較的低い温度範囲において大きな重量減少を示し、潜在的な熱分解ガス生成源として重要度が高いことが示唆された。
- TG-MS分析により、幅広い分子量の有機化合物が生成され得ると推定されたが、無機ガス成分(H<sub>2</sub>O等)に比べると、個々の生成量は低いと考えられる。
- 熱分解GC-MS分析から、熱分解ガスには高分子量の有機化合物が含まれると推定された。
- TG-MS及び熱分解GC-MS分析の結果を総合的に評価すると、生成された有機化合物の分子中に含まれる炭素を合算すると有意な量になると推定でき、原子炉建屋内水素爆発時における有色火炎の生成要因になり得ると考えられる。

## 今後の計画

- 定量性の高い分析手法を検討し、実機格納容器の雰囲気に近い条件で分析を進める。
  - ◆ 成分に応じた分離カラムと検出器(無機成分、低分子量有機成分、総有機炭素量等)
  - ◆ より酸化性の高い雰囲気

# 熱分解GC-MS分析結果

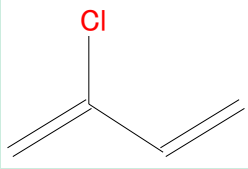
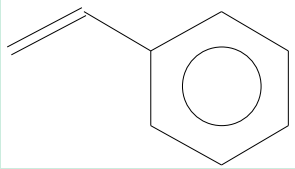
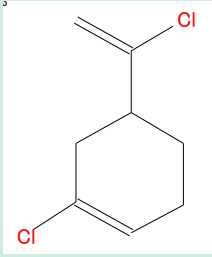
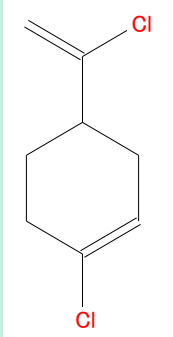
(特殊クロロブレンゴム; 室温~307°C)

ピーク No.	3	4	5	6
推定化合物	ジブチルアミン	1-クロロ-4-(1-クロロエチル)シクロヘキセン	N,N-ジブチルホルムアミド	1-クロロウンデカン
類似度	899	931	931	888
構造式				

ピーク No.	7	8	9
推定化合物	4'-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	4b,8-ジメチル-2-イソプロピルフェナントレン, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロ-
類似度	836	941	829
構造式			

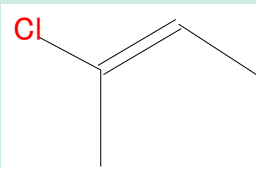
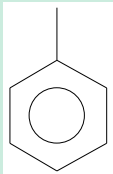
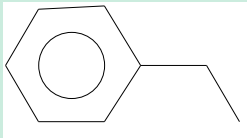
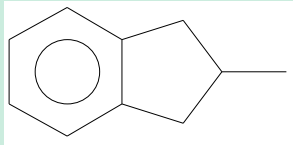
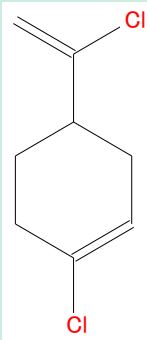
# 熱分解GC-MS分析結果

(特殊クロロプレングム; 307~404°C)

ピーク No.	2	3	4	5
推定化合物	クロロプレン	スチレン	2-クロロ-4-(1-クロロエテニル)シクロヘキセン	1-クロロ-4-(1-クロロエテニル)シクロヘキセン
類似度	847	944	933	930
構造式				

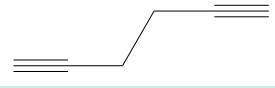
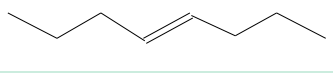
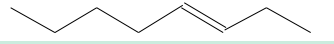
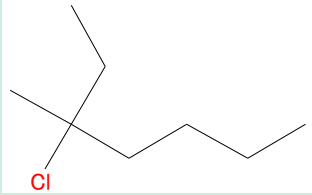
# 熱分解GC-MS分析結果

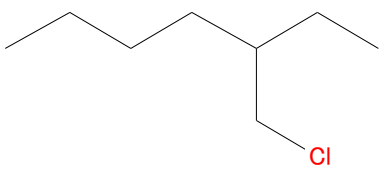
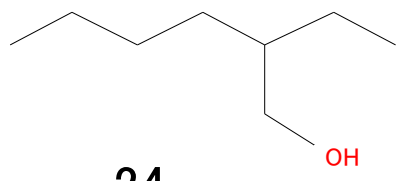
## (特殊クロロプレングム; 404~527°C)

ピーク No.	4	5	6	9	10
推定化合物	2-クロロ-2-ブテン	トルエン	エチルベンゼン	2-メチルインダン	1-クロロ-4-(1-クロロエテニル)シクロヘキセン
類似度	838	900	881	807	880
構造式					

# 熱分解GC-MS分析結果

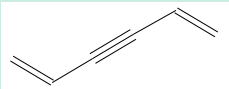
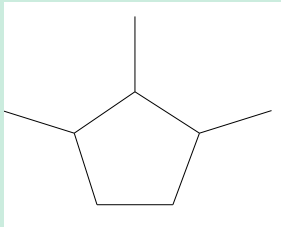
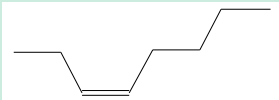
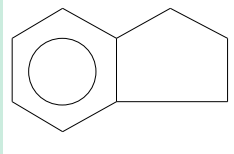
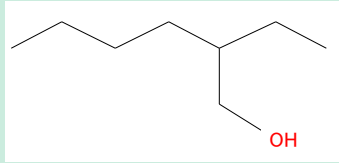
(難燃性特殊耐熱ビニル; 室温~376°C)

ピーク No.	1	3	4	5	6
推定化合物	1,5-ヘキサジ イン	(E)-4-オクテン	(E)-3-オクテン	3-クロロ-3-メチル- ヘプタン	
類似度	851	904	876	821	805
構造式					

ピーク No.	7	8	9
推定化合物	3-クロロメチルヘプタン	2-エチル-1-ヘキサノール	
類似度	850	878	821
構造式			

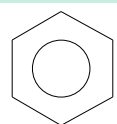
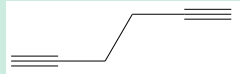
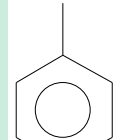
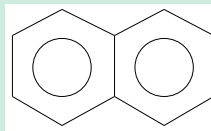
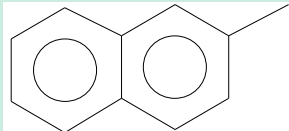
# 熱分解GC-MS分析結果

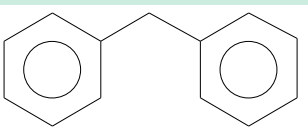
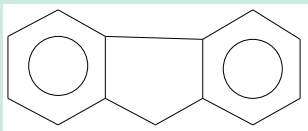
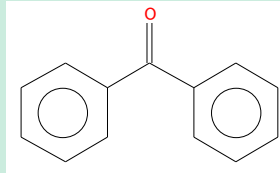
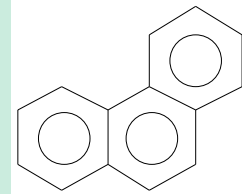
(難燃性特殊耐熱ビニル; 376~560°C)

ピーク No.	3	4	5	8	9
推定化合物	1,5-ヘキサジエン-3-イン	(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-1,2,3-トリメチルシクロペンタン	(Z)-3-オクテン	インダン	2-エチル-1-ヘキサノール
類似度	842	857	837	800	872
構造式					

# 熱分解GC-MS分析結果

(難燃性特殊耐熱ビニル; 560~800°C)

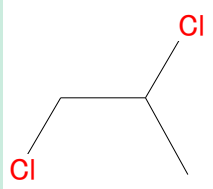
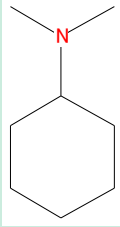
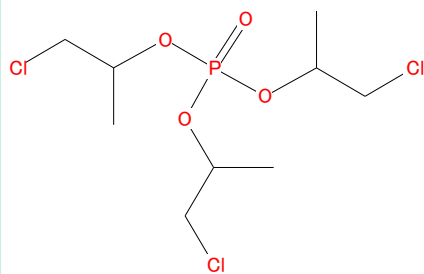
ピーク No.	2	3	4	5	6
推定化合物	ベンゼン	1,5-ヘキサジイン	トルエン	ナフタレン	2-メチルナフタレン
類似度	945	873	924	947	945
構造式					

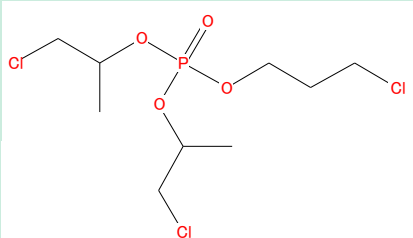
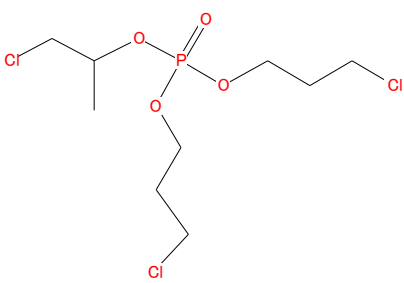
ピーク No.	7	8	9	10
推定化合物	ジフェニルメタン	フルオレン	ベンゾフェノン	フェナントレン
類似度	949	918	916	943
構造式				



# 熱分解GC-MS分析結果

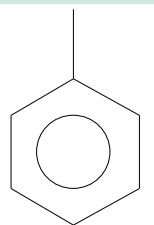
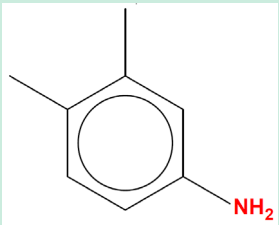
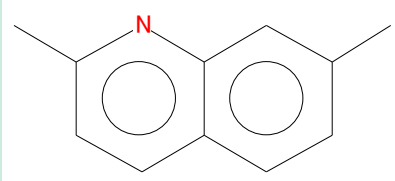
(ウレタン; 室温~246°C)

ピーク No.	3	4	7
推定化合物	1,2-ジクロロプロパン	N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン	りん酸トリス[1-(クロロメチル)エチル]
類似度	930	878	890
構造式			

ピーク No.	8	9
推定化合物	りん酸ビス[1-(クロロメチルエチル)](3-クロロプロピル)	りん酸ビス(3-クロロプロピル)[1-(クロロメチル)エチル]
類似度	901	916
構造式		

# 熱分解GC-MS分析結果

(ウレタン; 421~580°C)

ピーク No.	2	5	7
推定化合物	トルエン	3,4-ジメチルアニリン	2,7-ジメチルキノリン
類似度	919	899	803
構造式			

ピーク No.	8	9	10
推定化合物	4-ベンジルアニリン	4,4'-メチレンジアニン	
類似度	878	882	879
構造式	