

(社)日本原子力学会「水化学部会」第16回定例研究会

PWR化学分析標準の制定 について

平成24年6月1日

三菱重工業株式会社

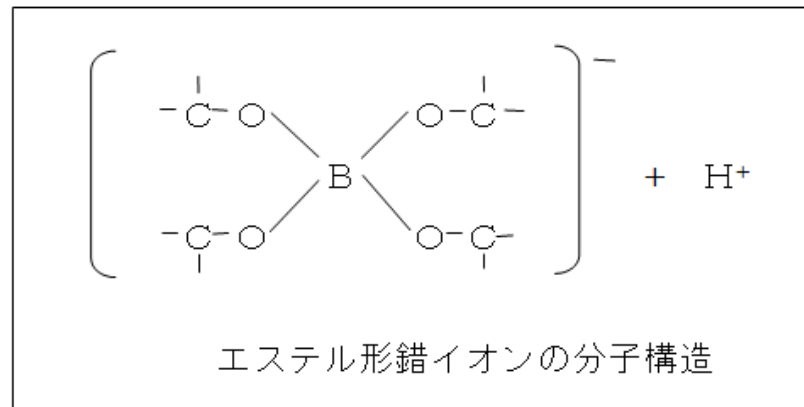
- 原子力発電所のプラント安定運用の継続、長期健全性確保、並びに信頼性確保の観点から、「構造材の腐食損傷防止」、「燃料の性能・健全性維持」、「被ばく線量低減」および「放射性廃棄物の発生抑制」を調和的に実現することを目的として、常により良い水化学管理を模索し適用してきた。
- 水化学の面から機器・配管及び燃料被覆管の腐食抑制が安全性、信頼性確保の重要な要素であり、プラントの運用・管理について広く国民の理解や信頼を得る上で、透明性、説明性が厳密に要求される環境となってきた。

- 水化学管理は化学分析技術に立脚しており、化学分析を適切に行うため、原子力発電所に特有な一部管理項目の分析方法について、標準化しておく必要性が生じてきた。
- PWRの水化学管理に用いる化学分析方法には、JISなどで標準化されているものもあるが、ほう素、溶存水素、放射性よう素等電力あるいはメーカー標準によって運用されていたものが一部ある。
- これら状況を踏まえ、JISにて標準化されていない分析法を日本原子力学会標準とすることとし、システム安全専門部会下部組織として水化学管理分科会を設立し、分析に対する要求、分析方法の適正化について協議を行い、平成22年度に3種類の分析法を学会標準として制定しました。
- 一般事項、試料採取、試薬、器具及び装置、並びに分析操作等を規定している。

- 加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法－ほう素：
2010（発行日：2010/5/28）
- 加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法－溶存水素：
2010(発行日：2011/7/7)
- 加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法－放射性よう素：
2010(発行日：2011/7/7)

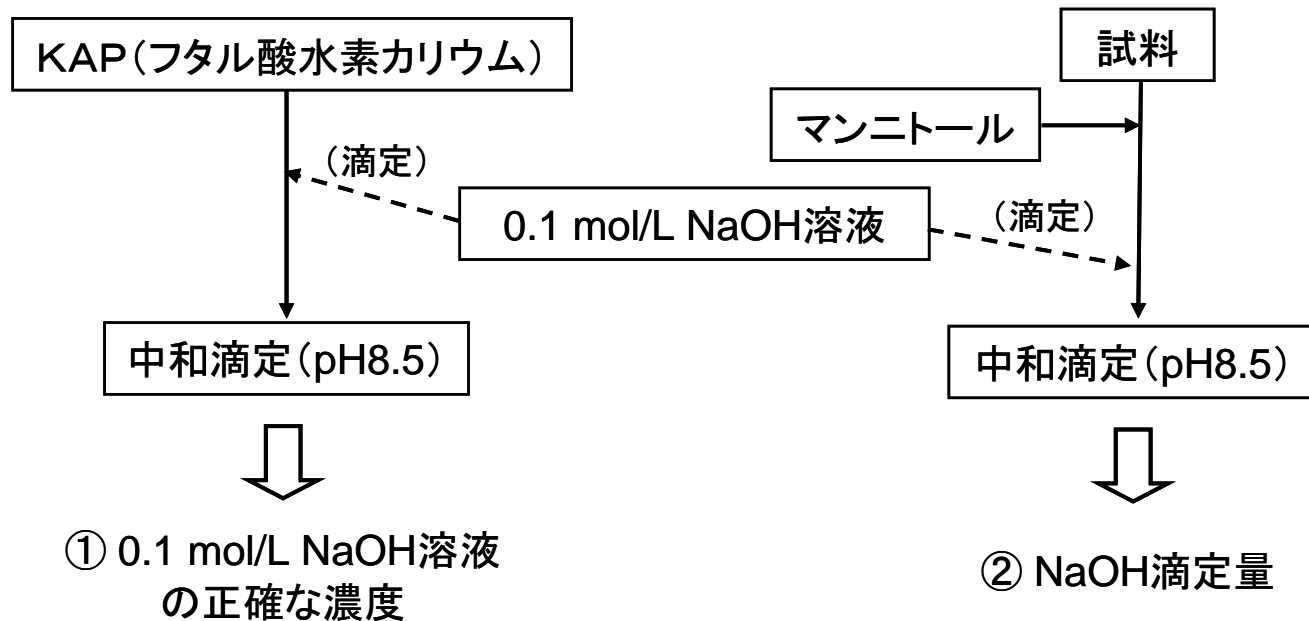
- PWRでは炉心の余剰反応度制御に中性子吸収材(ケミカルシム)としてほう素を添加しているため、次の項目に関してほう素濃度の確認が必要である。
 - 原子炉起動時、核燃料装荷炉心における最小停止余裕ほう素濃度を確認する。
 - 原子炉出力運転時、核燃料の燃焼に伴い1次系に純水を供給しほう素濃度を希釈していくため、日常管理分析としてほう素濃度の変化を確認する。
 - 原子炉停止時、核燃料の臨界管理の面からほう素が必要な濃度にあることを確認する。
 - 安全注入系においてほう素が必要濃度以上あることを確認する。

- 多価アルコール（例えばマンニトール）との間に下図のようにエステル形錯イオンを生成し、解離状態が高くなることから、この方法はほう酸の定量に用いられる。（共立出版「化学大辞典より」）
- この方法は、試薬「ほう酸」のJISに純度の分析法として規定されている。（JIS K 8863より）
（試料1.5g（0.1mgのけたまではかる）とマンニトール20gを水100mLに溶かし、1 mol/L水酸化ナトリウム溶液で中和滴定する。）



- ほう素（ほう酸）は酸であり、中和滴定で濃度を求める。
- 分析精度：±0.5 %以内

《水酸化ナトリウム溶液の標定(ファクター算出)》 《ほう素濃度の定量》



$$\text{ほう素量} = \text{① NaOH液の正確な濃度} \times \text{② NaOH滴定量}$$

- 原子炉の運転に伴い水の放射線分解により生成する酸化種濃度の上昇を抑制し燃料及び1次系構成材料の健全性を確保するため、水素を溶存させている。
- 溶存水素濃度の下限は水の放射線分解による酸化種濃度の上昇抑制のため、室温での照射試験データに余裕を持たせて $15\text{cm}^3/\text{kg}\text{-H}_2\text{O}$ と設定。(図1)また、上限濃度はジルカロイの水素吸収に伴う腐食の増加抑制のため、過度の水素濃度を避けることとして $50\text{cm}^3/\text{kg}\text{-H}_2\text{O}$ と設定している。(図2)
- 現行の基準値は $15\sim 50\text{cm}^3/\text{kg}\text{-H}_2\text{O}$ であるが、高Ni基合金の健全性向上の観点から溶存水素濃度範囲を最適化する検討が進められている。

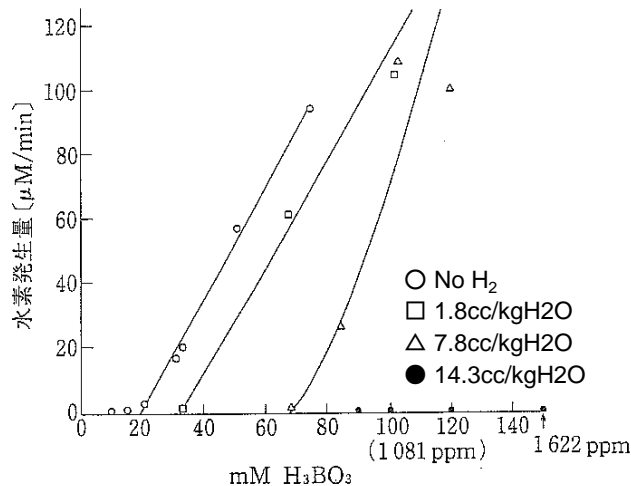


図1 ほう酸水の放射線分解による水素発生量

E.J.Hart, "The decomposition of light and heavy water boric acid solutions by nuclear reactor radiation", 1955

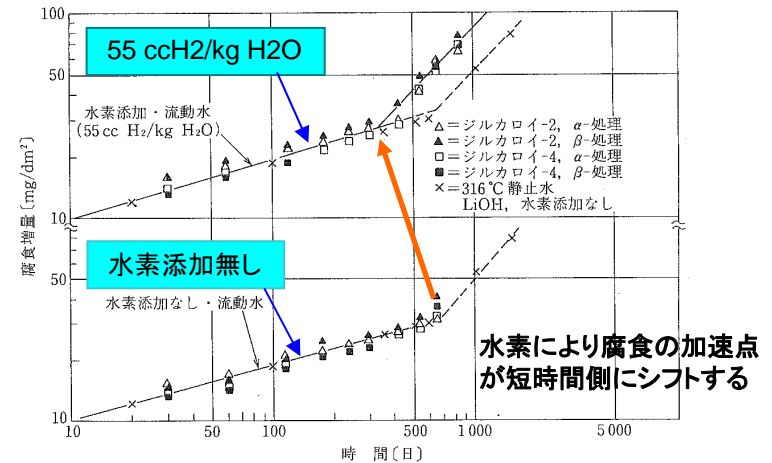


図2 高温水中でのジルカロイ腐食量に対する水素の影響

E.Hillner, "Hydrogen absorption in zircaloy during aqueous corrosion、effect of environment", 1964

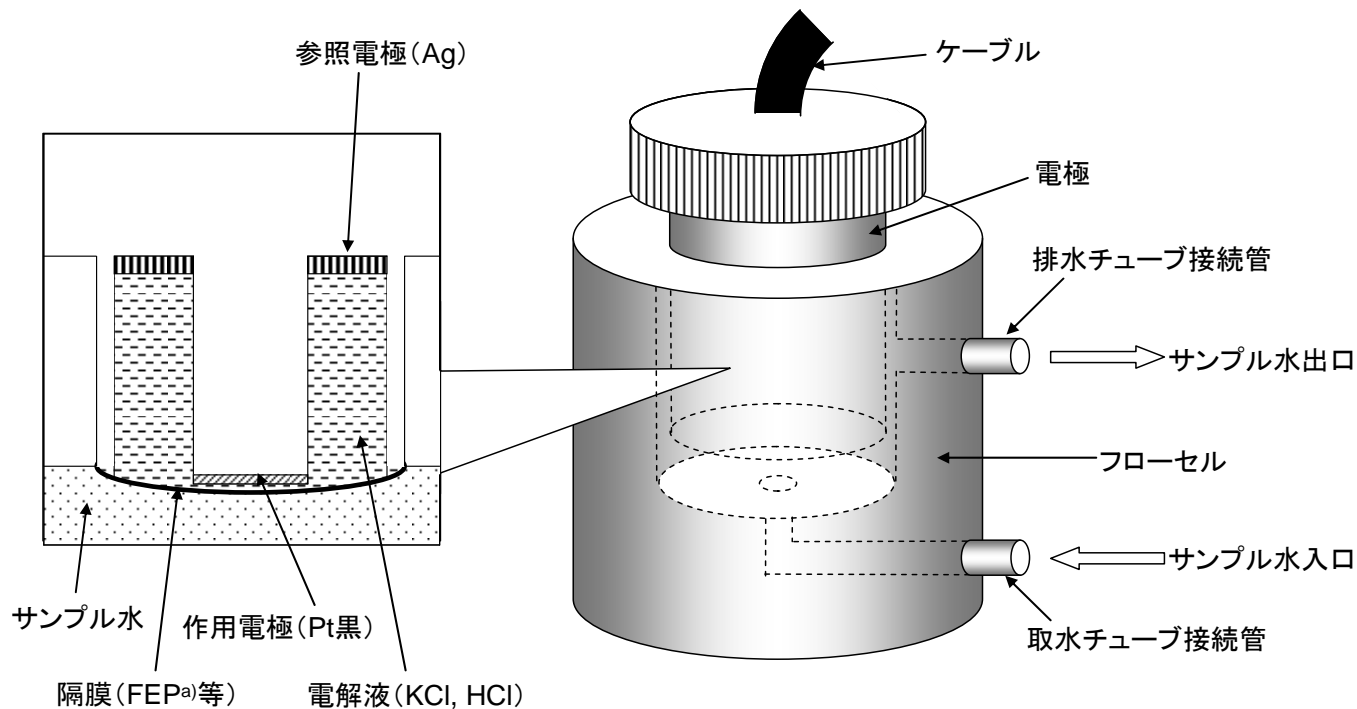
- 隔膜電極法

- 隔膜ポーラログラフィーを原理とする溶存水素計を用いる分析法

- ガス抽出法

- 溶存水素を気相部に抽出し、ガスクロマトグラフ分析を行う方法

- 溶存水素計測定部位概念図の例
- 分析精度：10%程度



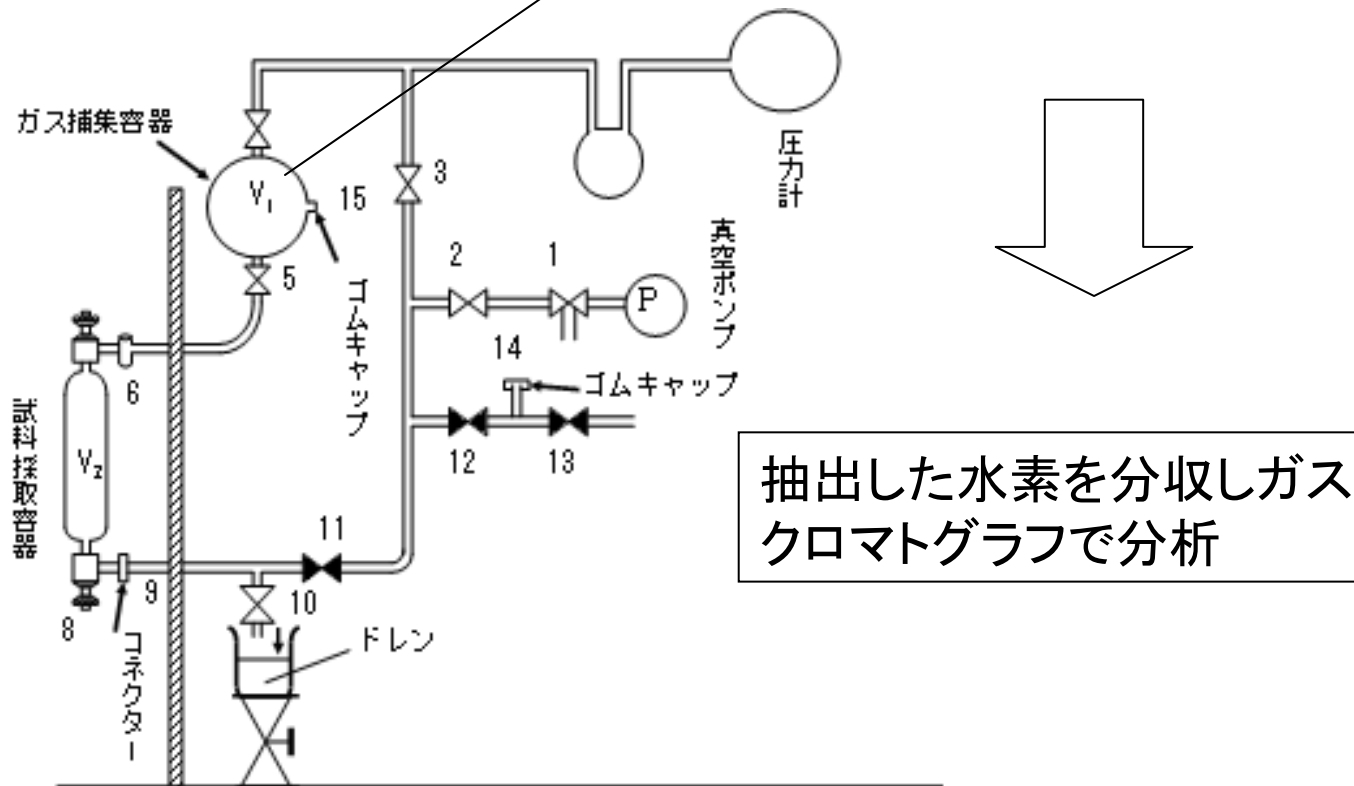
注^a) FEP:テトラフロオロエチレン ヘキサフロオロプロピレン 共重合体

隔膜を透過した水素は作用電極で酸化され、これに対応して参照電極でAgの還元が起こる。

電極間に溶存水素濃度に比例した電流が流れる。

- ガス抽出装置の例
- 分析精度：10%程度

ガス捕集容器に水素をバブリングさせ抽出する。



抽出した水素を分収しガスクロマトグラフで分析

<要求事項>

- プラント運転実績を考慮し、 ^{131}I として $10^{-2}\sim 10^4\text{Bq/mL}$ の濃度範囲で測定可能なこと
- 放射性よう素を精度よく測定可能なこと(分析精度:約20%を目安として設定)
- 冷却材中の放射性よう素濃度を迅速に簡便に測定できること
- 被ばく及び放射性廃棄物の低減に留意すること

● 沈殿法

- 試料のよう素成分を酸化して単体のよう素とし、キシレン相に抽出する。次に還元してよう化物イオンとし、水相へ逆抽出する。よう化物イオンは硝酸銀によってよう化銀として沈殿させ、ろ過分別する。すなわち、酸化・抽出・還元・抽出・沈殿の操作を行って、よう素成分だけを分別する。

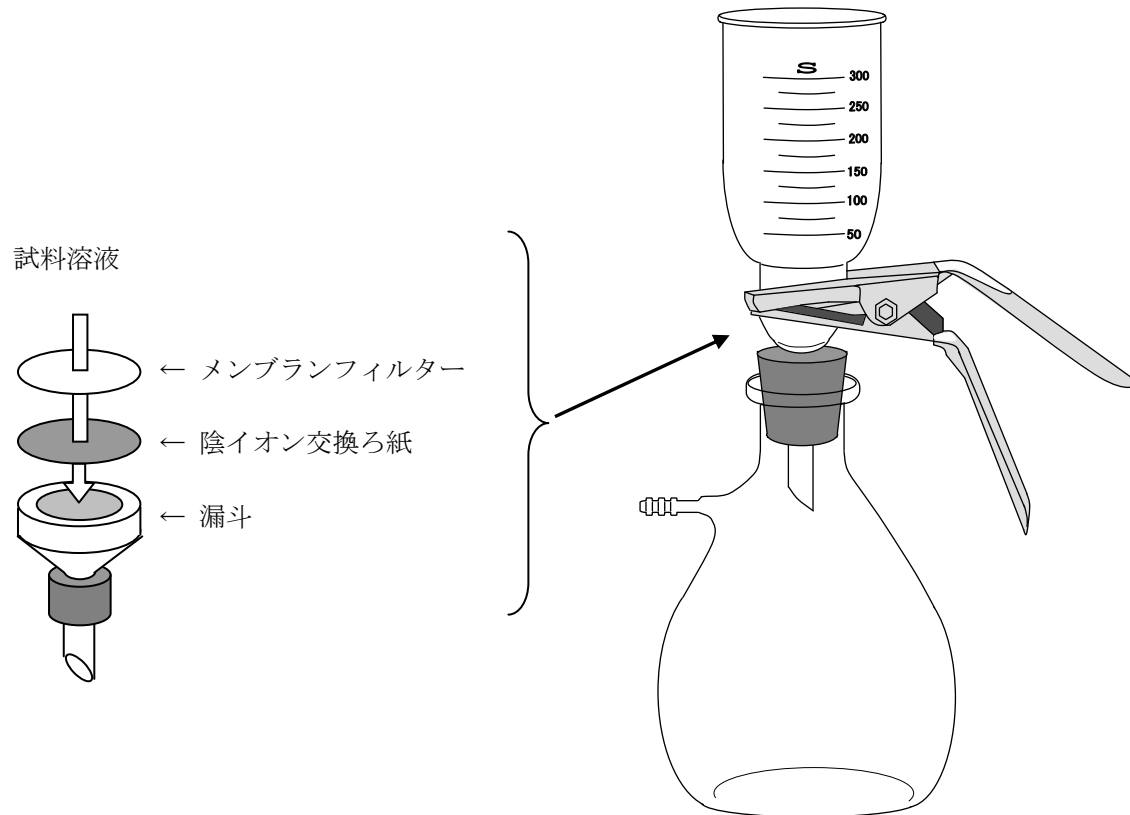
● 陰イオン交換フィルター法

- 陰イオンとして存在する放射性よう素を陰イオン交換ろ紙で分離捕集する。粒子として存在する妨害核種はメンブランフィルターにより排除する。また陰イオンとして存在する ^{18}F の短半減期核種は活性アルミナで吸着除去するか減衰後に測定する。

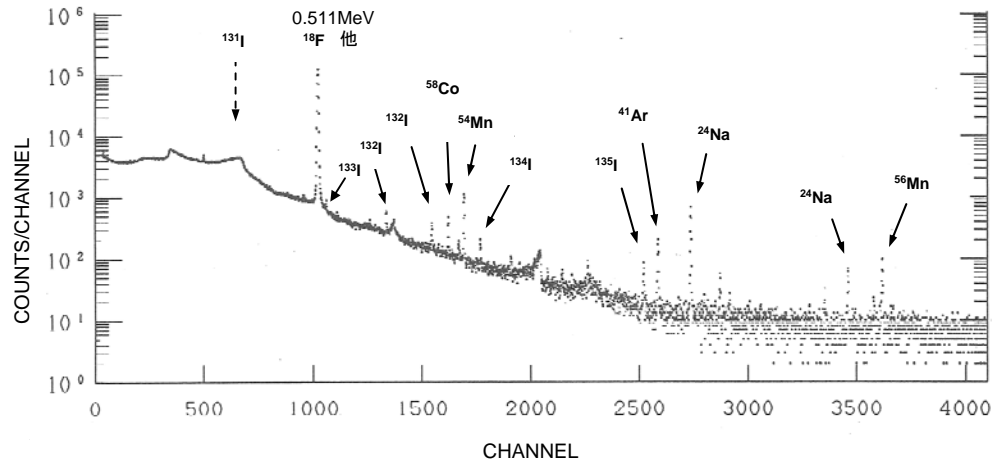
● 測定：Ge半導体検出器を使用

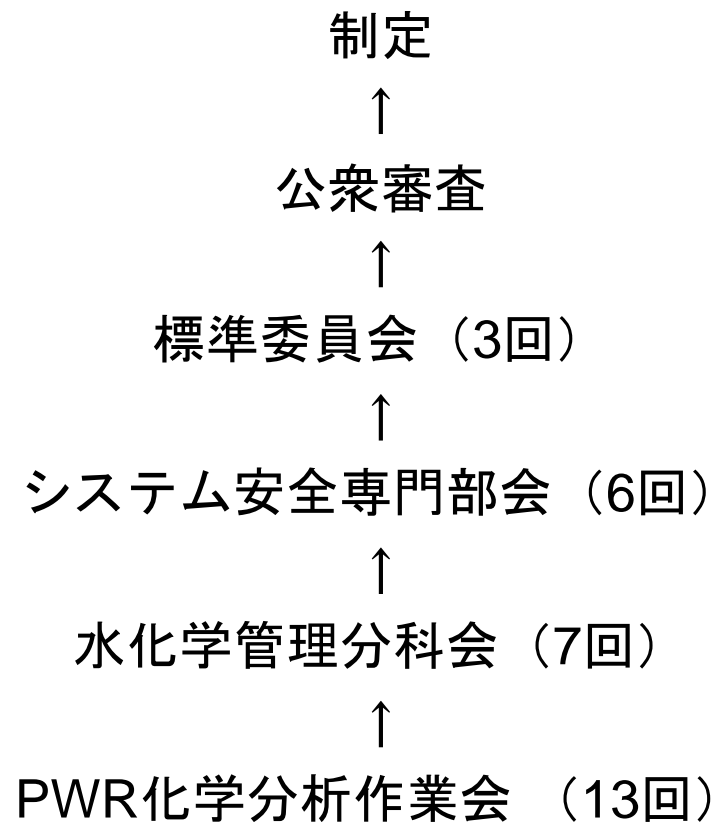
● 分析精度：20%程度

● 吸引ろ過のセット方法の例



- Ge半導体検出器での測定結果 (陰イオン交換フィルター法)





- 各標準は定価3,500円（会員価格2,800円）で販売中
- 詳細は学会標準委員会のHPを参照



この星に、たしかな未来を