

AESJ-SC-S002:202*

(案)

学会の
マーク

日本原子力学会標準

加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法

－ ほう素：202*

202X 年 XX 月

一般社団法人 日本原子力学会

今日出版

まえがき

“加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法—ほう素：202x”は、一般社団法人日本原子力学会が、標準委員会 システム安全専門部会 水化学管理分科会 PWR 水化学管理指針作業会、同分科会、同専門部会及び同委員会での審議を経て制定し発行したものです。この標準では、プラントシステム全体の信頼性の維持、向上の観点から、通常運転時の炉心反応度制御並びに停止時及び起動時の臨界管理を目的として、原子炉一次冷却材のほう素濃度を精度良く化学分析するための具体的方法を規定しています。

加圧水型原子炉（PWR：Pressurized Water Reactor）の一次系では、高温高压環境下で一次系構成材料及び燃料被覆管が冷却材及び減速材としての水と接触しており、水質によっては、腐食反応により一次系構成材料及び燃料被覆管の健全性に影響を及ぼす可能性があります。また、一次系構成材料の腐食により発生する腐食生成物が水中に溶解し炉心で放射化され一次系構成材料の表面に移行して蓄積すると、これが線源となって作業従事者の被ばく線量の上昇の原因となります。このため、水化学管理を適切に行うための指針の制定が必要とされてきました。

このような状況のもと、2011年に発生した福島第一原子力発電所事故の教訓を踏まえ、軽水炉の自主的安全性向上の取組みのもとに、“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”が策定されました。水化学管理の主な目的として、一次系構成材料及び燃料被覆管の健全性維持並びに作業従事者の被ばく線量低減の3項目がありますが、原子力安全の基本原則のうち、一次系構成材料及び燃料被覆管の健全性維持は、“放射線リスク源を閉じ込めること”に繋がり、被ばく線量低減は、“人と環境を護ること”に繋がります。“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”は、これらの概念を体系化し、原子力安全の達成、維持、向上に資することを目指して制定されています。

“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”では、一次系構成材料及び燃料被覆管の健全性維持並びに被ばく線量低減の観点から、通常運転時の原子炉一次冷却材の水化学管理項目、制御項目、診断項目、制御値、推奨値、アクションレベル、アクションレベル逸脱時の対応及び分析頻度並びに停止時及び起動時の原子炉一次冷却材の制御値、推奨値及び分析頻度を規定しています。また、品質管理の箇条で規定されている化学分析は、加圧水型原子炉一次系における水化学管理の品質を担保するものであり、原子力の基本原則のうち“異常・故障の発生防止”並びに“異常・故障の検知及び拡大防止”に該当します。加圧水型原子炉一次系システム全体の安全性確保に係る分析項目について適切に運用管理するためには、精度の高い信頼性に優れた化学分析を行う必要があり、“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”を下支えするための化学分析方法の策定が求められていました。

この標準では、これらの項目のうち JIS などで標準化されていない原子炉一次冷却材のほう素の化学分析方法を日本原子力学会標準として規定しました。ほう素は、“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”において、通常運転時の炉心反応度制御や停止時及び起動時の未臨界担保の観点から、通常運転時の原子炉一次冷却材の分析頻度並びに停止時及び起動時の制御値及び分析頻度が規定されています。ほう素は弱酸性の物質であり、その濃度は滴定法を用いて計測されますが、信頼性の高い定量分析では計測前に試料から正確に採取する化学分析操作が重要です。この標準では、ほう素の化学分析の具体的な方法に関する一般事項、サンプリング、器具及び装置並びに化学分析操作を規定しています。

この標準を策定した後も、安全性向上に係る国内外の新知見を発電所の運用管理に適切に反映するため、プラントの運転経験及び新知見に基づく適用事例を解析しフィードバックを図ることにより、最新の化学分析技術を取り入れ、標準の改定を適宜行っていきます。このような活動を通じて、原子力発電所の継続的な安全性向上に寄与できるものと期待されます。

安全
標準
草案
第1版

Foreword

"Chemical analysis methods for primary coolant of PWR - Boron: 202*" was developed according to the discussions of the Water Chemistry Guideline Working Group for Pressurized Water Reactor, the Water Chemistry Committee, the System Safety Committee, and the Standards Committee organized by the Atomic Energy Society of Japan (AESJ). This standard stipulates concrete methods of analyzing the accurate boron concentration of reactor coolant for the purpose of core reactivity control during power operation and critical control during shutdown and start-up from the viewpoint of maintaining and improving the reliability of all plant systems.

In the primary system of Pressurized Water Reactors (PWR), the structural materials and fuel claddings are immersed in the water used as a coolant and a neutron moderator under a high-temperature and high-pressure environment, and the integrity of the structural materials and fuel claddings may be affected by corrosion reactions depending on the water quality. Moreover, if the corrosion products generated by the corrosion of structural materials are released to and deposited on the surface of the fuel claddings, and then activated in the reactor core, the corrosion products will act as the radiation source and will cause an increase in the personnel dosage. For this reason, the establishment of PWR primary water chemistry guidelines to achieve the appropriate water quality management has been needed.

Under such circumstances, "Primary Water Chemistry Guidelines for Pressurized Water Reactors: 2019" shall be established independently to improve the safety of the light water reactors, based on the lessons learned from the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident, which occurred in 2011. Water quality management has the following three purposes: Maintaining the integrity of the structural materials, maintaining the integrity of the fuel claddings, and reducing the personnel exposure dose. From the viewpoint of fundamental principles for nuclear safety, maintaining the integrity of the structural materials and fuel claddings leads to "confining sources of radiation risks," and reducing the personnel exposure dose leads to "protecting people and the environment." These concepts have been systemized, and the "Primary Water Chemistry Guidelines for Pressurized Water Reactors: 2019" was established for the purpose of contributing to the achievement, maintenance, and improvement of nuclear safety.

"Primary Water Chemistry Guidelines for Pressurized Water Reactors: 2019" stipulates control parameters, conditioning parameters, diagnostic parameters, conditioning and recommended values, action levels, responses when there is deviation from the action levels and analysis frequency for water chemistry for reactor primary water during power operation, as well as conditioning and recommended values and analysis frequency during shutdown and start-up, established from the viewpoint of maintaining the integrity of the structural materials and fuel claddings, and reducing the personnel exposure dose. Furthermore, the chemical analysis that is stipulated as a quality management item assures the quality of PWR primary water chemistry management and falls under "To prevent the occurrence of failures or abnormal conditions" and "To detect the failures or abnormal conditions and prevent the escalation of any such failures and abnormal conditions" for nuclear safety. In order to carry out operation management appropriately for the items concerning securing the safety of all the PWR systems, it is necessary to perform high-precision chemical-analysis measurements with outstanding reliability, and the establishment of standard chemical-analysis methods is required to underpin the "Primary Water Chemistry Guidelines for Pressurized Water Reactors: 2019".

This standard stipulates the methods of analyzing the boron concentration of reactor coolant as AESJ standards, which have not been standardized in the Japanese Industrial Standards (JIS). “Primary Water Chemistry Guidelines for Pressurized Water Reactors: 2019” specifies the analysis frequency of boron during power operation, and the conditioning values and the analysis frequency of boron during shutdown and start-up from the viewpoint of core reactivity control during power operation and critical control during shutdown and start-up. Boron is a weak acid and the concentration of it is measured using the titration method. In a reliable quantitative analysis, it is important to accurately take samples before the measurement. This standard stipulates concretely general items for boron analysis methods, sampling, instruments, equipment, and analytical practice.

After this standard has been established, the feedback from plant operation experiences and case studies based on new observations, and the latest chemical analysis technology will be incorporated into the standard, and then this standard will be updated in order to appropriately apply new knowledge related to safety improvements to plant operation management. These activities will contribute to the continuous improvement of nuclear power plant safety.

制定：202*年*月**日

この標準についての意見又は質問は、一般社団法人日本原子力学会事務局標準委員会担当（〒105-0004 東京都港区新橋 2-3-7 TEL 03-3508-1263）にご連絡ください。

目 次

	ページ
序文	1
1 適用範囲	1
2 引用規格	1
3 用語及び定義.....	2
4 一般事項	2
4.1 化学分析方法の通則.....	2
4.2 化学分析に用いる試薬類, 器具類及び水.....	2
4.3 放射性試料の取扱い.....	3
5 試料採取	3
5.1 試料容器	3
5.2 試料採取操作.....	3
6 pH 滴定法	3
6.1 分析範囲	3
6.2 試薬	3
6.3 器具及び装置.....	5
6.4 操作	5
7 電位差滴定法.....	8
7.1 分析範囲	8
7.2 試薬	8
7.3 器具及び装置.....	8
7.4 操作	9
8 品質保証	9
附属書 A (参考) 原子炉一次冷却材試料の採取系統の例.....	10
解説	11

今日出版

日本原子力学会標準

加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法 — ほう素：202*

Chemical analysis methods for primary coolant of PWR — Boron：202*

序文

この標準は、AESJ-SC-S008:2019“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”において一次系構成材料健全性維持及び燃料被覆管健全性維持に係る通常運転時の反応度制御のための制御項目、停止時及び起動時の未臨界担保のための制御値並びに測定精度が規定されたほう素濃度の化学分析方法を規定することにより、加圧水型原子炉（PWR）システム全体の安全性確保に資することを目的としている。

1 適用範囲

この標準は、PWRにおける原子炉一次冷却材から試料を採取し、ほう素濃度を定量分析する方法について規定する。

2 引用規格

次に掲げる規格は、この標準に引用されることによって、この標準の規定の一部を構成する。これらの引用規格は、その追補を含む。これらの引用規格は、記載の年の版だけがこの規格を構成するものであって、その後の改訂（改正、改定）版・追補には適用しない。西暦年の付記がない引用規格は、その最新版（追補を含む。）を適用する。

なお、引用規格とこの標準の規定に相違がある場合は、この標準の規定を優先する。

- JIS B 8224 ボイラの給水及びボイラ水—試験方法
- JIS K 0050 化学分析方法通則
- JIS K 0094 工業用水・工場排水の試料採取方法
- JIS K 0101 工業用水試験方法
- JIS K 0102 工場排水試験方法
- JIS K 0113 電位差・電流・電量・カールフィッシャー滴定方法通則
- JIS K 0211 分析化学用語（基礎部門）
- JIS K 0214 分析化学用語（クロマトグラフィー部門）
- JIS K 0215 分析化学用語（分析機器部門）
- JIS K 0557 用水・排水の試験に用いる水
- JIS K 8005 容量分析用標準物質
- JIS K 8576 水酸化ナトリウム（試薬）
- JIS K 8882 D(－)－マンニトール（試薬）
- JIS R 3503 化学分析用ガラス器具
- JIS R 3505 ガラス製体積計
- JIS Z 1703 ポリエチレンびん
- JIS Z 4001 原子力用語

JIS Z 8802 pH 測定方法

JIS Z 8805 pH 測定用ガラス電極

AESJ-SC-S008:2019 加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針

3 用語及び定義

この標準で用いる主な用語及び定義は、JIS Z 4001, JIS K 0101, JIS K 0102, JIS K 0211, JIS K 0214, JIS K 0215 及び AESJ-SC-S008:2019 によるほか、次による。

3.1

pH 滴定法

中和滴定法により pH8.5 付近まで滴定し、ほう素濃度を定量する分析方法

3.2

電位差滴定法

中和滴定法により電位差の変曲点まで滴定し、ほう素濃度を定量する分析方法

3.3

ほう素濃度

ほう素の質量濃度(B : mg/L)

4 一般事項

4.1 化学分析方法の通則

化学分析方法に共通する一般事項は、JIS K 0050 による。また、化学分析に係る活動は原子力発電所の品質保証活動の一環として実施する。

4.2 化学分析に用いる試薬類、器具類及び水

4.2.1 試薬類

- a) JIS マーク表示品の最上級品質の試薬類を用いる。
- b) 試薬類の濃度は、質量濃度は g/L 又は mg/L, モル濃度は mol/L 又は mmol/L で示す。化合物については、無水物としての質量を用いる。
- c) 試薬類の溶液名称の後に括弧で示される濃度は、標準液以外は概略の濃度である。

例 水酸化ナトリウム水溶液 (0.1 mol/L) は約 0.1 mol/L であることを示す。

溶液名称の前に示された濃度は、正確な濃度であるが、端数のない数値で示されているので、別途、ファクターを求める必要がある。
- d) 試薬類の名称は、“国際純正及び応用化学連合”(IUPAC)の無機化学命名法及び有機化学命名法に基づき、(公社)日本化学会が定めた化合物命名法及び JIS 試薬名称による。

4.2.2 器具類

4.2.2.1 ガラス器具

JIS R 3503 に規定するもの。

4.2.2.2 ガラス製体積計

JIS R 3505 に規定するもの。なお、全量ピペット、メスシリンダーなどの目盛、排水時間などは、JIS R 3505 による。

4.2.2.3 ポリエチレンびん

JIS Z 1703 に規定するもの。なお、JIS K 1703 には細口瓶が規定されているが、JIS K 0094 に準じ

て他の形状（広口瓶等）でもよく、ポリプロピレン製の容器を使用してもよい。

4.2.2.4 ポリエチレン製ビーカー

容量 100 mL 以上のもの。

4.2.3 水

強酸性イオン交換樹脂（水素イオン形）と強塩基性イオン交換樹脂（I 型，水酸化物イオン形）との混合物を用いて精製し，25 °Cにおいて電気伝導率が 0.1 mS/m 以下で，JIS K 0557 の A3 に相当するイオン交換水。

4.3 放射性試料の取扱い

原子炉一次冷却材は放射性物質を含有するため，放射性物質の取り扱いに適した設備において，被ばくに留意して分析操作を行う。分析後の廃液は放射性廃棄物として処理する。

5 試料採取

5.1 試料容器

JIS Z 1703 に規定する試料容器（例 共栓つきポリエチレンびん）又は相当品とする。

5.2 試料採取操作

試料の採取に当たっては，主冷却材配管から試料採取箇所までのサンプリング配管内の体積の3倍量以上の原子炉一次冷却材を流した後，試料採取容器に試料を採取するか，又はサンプルフード内のサンプリング配管から試料を採取し試料容器に入れる（**附属書A**参照）。ただし，主冷却材配管から試料採取箇所までのサンプリング配管の一部系統において原子炉一次冷却材を連続的に流している場合は，当該系統配管部分の体積を含まない。

6 pH 滴定法

6.1 分析範囲

分析範囲は，ほう素濃度 B : 10 ～ 4000 mg/L とする。

6.2 試薬

6.2.1 フタル酸水素カリウム標準液（KAP 標準液）

表 1 に示す試料の推定ほう素濃度に応じて，次の a)，b)又は c)により調整する。なお，調整に用いる KAP 標準液の温度は 20 ± 3 °C とする。

- a) **0.01 mol/L フタル酸水素カリウム標準液** JIS K 8005 に規定するフタル酸水素カリウム約 1.2 g を，その層の厚さが 5 mm 以下になるように平形はかりびんに入れる。これを 120 °C 付近で 60 分間以上加熱した後，シリカゲルを乾燥剤としたデシケーターに入れて 30 分間以上放熱する。乾燥後のフタル酸水素カリウム 1.021 g を電子天びんではかりとった後に全量フラスコにとり， 20 ± 3 °C の水に溶かして全量を 500 mL に調製する。調製した KAP 標準液は，水分蒸発による濃縮が生じないように，ポリエチレンびんに保管する。
- b) **0.1 mol/L フタル酸水素カリウム標準液** JIS K 8005 に規定するフタル酸水素カリウム約 12 g を，その層の厚さが 5 mm 以下になるように平形はかりびんに入れる。これを 120 °C 付近で 60 分間以上加熱した後，シリカゲルを乾燥剤としたデシケーターに入れて 30 分間以上放熱する。乾燥後のフタル酸水素カリウム 10.211 g を電子天びんではかりとった後に全量フラスコにとり， 20 ± 3 °C の水に溶かして全量を 500 mL に調製する。調製した KAP 標準液は，水分蒸発による濃縮が生じないように，ポリエチレンびんに保管する。

- c) **0.2 mol/L フタル酸水素カリウム標準液** JIS K 8005 に規定するフタル酸水素カリウム約 24 g を、その層の厚さが 5 mm 以下になるように平形はかりびんに入れる。これを 120 °C 付近で 60 分間以上加熱した後、シリカゲルを乾燥剤としたデシケーターに入れて 30 分間以上放熱する。乾燥後のフタル酸水素カリウム 20.422 g を電子天びんではかりとった後に全量フラスコにとり、 20 ± 3 °C の水に溶かして全量を 500 mL に調製する。調製した KAP 標準液は、水分蒸発による濃縮が生じないように、ポリエチレンびんに保管する。

6.2.2 水酸化ナトリウム水溶液

- a) **調製** 表 1 に示す試料の推定ほう素濃度に応じて、次の 1), 2) 又は 3) により調整する。なお、調整に用いる水酸化ナトリウム水溶液の温度は 20 ± 3 °C とする。

- 1) **0.01 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液** JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 0.8 g をビュレットつば付きびんに入れ、水に溶かして全量を 2 L とする。
- 2) **0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液** JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g をビュレットつば付きびんに入れ、水に溶かして全量を 2 L とする。
- 3) **0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液** JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 16 g をビュレットつば付きびんに入れ、水に溶かして全量を 2 L とする。

- b) **標定** 試料の推定ほう素濃度に応じた KAP 標準液の分取方法に応じて、次の 1) 又は 2) により標定する。なお、標定に用いる標準液の温度は 20 ± 3 °C とする。

- 1) KAP 標準液を全量ピペットで V_1 mL とり、これを 100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れ、全量が 50 mL になるよう水を加えた後、測定するほう素濃度に応じた水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.5 付近まで滴定する。

注記 試料滴定時 (6.4 c) に用いる全量ピペットは、ここで用いた全量ピペットとする。
測定するほう素濃度に応じた水酸化ナトリウム水溶液のファクターは、次の式(1)によって求める。

$$f_{\text{NaOH}} = \frac{V_1 \times N_{\text{KAP}}}{X \times N_{\text{NaOH}}} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 f_{NaOH} : 測定するほう素濃度に応じた水酸化ナトリウム水溶液のファクター (—)

N_{KAP} : 測定するほう素濃度に応じた KAP 標準液のモル濃度 (mol/L)

X : 滴定量 (mL)

V_1 : 測定するほう素濃度に応じた KAP 標準液分取量 (mL)

N_{NaOH} : 測定するほう素濃度に応じた水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 (mol/L)

- 2) 1)での KAP 標準液の分取において、電子天びんを用いて測定する場合は質量表示 W_1 g とし、式 (2) によって求める。

$$f_{\text{NaOH}} = \frac{W_1 \times N_{\text{KAP}}}{\rho_1 \times X \times N_{\text{NaOH}}} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 f_{NaOH} : 測定するほう素濃度に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液のファクター (—)

N_{KAP} : 測定するほう素濃度に応じた KAP 標準液のモル濃度 (mol/L)

X : 滴定量 (mL)

W_1 : 測定するほう素濃度に応じた KAP 標準液分取量 (g)

ρ_1 : KAP 標準液濃度に応じた KAP 標準液密度 (g/mL)

(0.01 mol/L : 0.9994 g/mL, 0.1 mol/L : 1.0080 g/mL, 0.2 mol/L : 1.0171 g/mL)

N_{NaOH} : 測定するほう素濃度に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 (mol/L)

6.2.3 D (一) ーマンニトール

JIS K 8882 に規定するもの。

6.3 器具及び装置

4.2.2 によるほか、次による。

6.3.1 ビュレット

容量 10 mL, 1 目盛 0.05 mL または容量 5 mL, 1 目盛 0.02 mL のもので、青線入りで、ゼロ点までの溶液注入は自動的にできるものを用いる。また、塩化カルシウム管には、二酸化炭素吸収剤として塩化カルシウムを詰める。

6.3.2 pH 計

JIS Z 8802 及び JIS Z 8805 に規定するもの。

6.3.3 全量ピペット

JIS R 3505 に規定するもの。

6.3.4 メスシリンダー

JIS R 3505 に規定するもの。

6.3.5 電子天びん

最小表示値が 1 mg 以下のもの。

6.4 操作

a) pH 計は、使用前に JIS Z 8802 に従って校正する。

b) 滴定

1) **0.01 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液** 20 ± 3 °C の水 50 mL を 50 mL 用メスシリンダーではかりとり、100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れ、次に D (一) ーマンニトール 8~10 g を入れる。かくはんしながら、標定した 0.01 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.5 付近まで滴定する。このときに要した滴定量を V_0 mL とする。

2) **0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液** 20 ± 3 °C の水 50 mL を 50 mL 用メスシリンダーではかりとり、100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れ、次に D (一) ーマンニトール 8~10 g を入れる。かくはんしながら、標定した 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.5 付近まで滴定する。このときに要した滴定量を V_0 mL とする。

3) **0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液** 20 ± 3 °C の水 50 mL を 50 mL 用メスシリンダーではかりとり、100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れ、次に D (一) ーマンニトール 8~10 g を入れる。かくはんしながら、標定した 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.5 付近まで滴定する。このときに要した滴定量を V_0 mL とする。

c) 試料の推定ほう素濃度に応じて表 1 に示す分取量を目安に、試料を全量ピペットで V_2 mL 又は電子天びんによる測定で W_2 g 分取し、100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れる。次に、全量が 50 mL になるように水を加える。

なお、操作に用いる水、試料の温度は 20 ± 3 °C とし、試料分取に全量ピペットを用いる場合は、水酸化ナトリウム水溶液標定時 (6.2.2 b)) に使用した全量ピペットとする。

表 1—ほう素濃度に対する試料分取量の目安

ほう素濃度 (B : mg/L)	試料分取量 (mL 又は g)		
	KAP 濃度 NaOH 濃度 0.01 (mol/L)	KAP 濃度 NaOH 濃度 0.1 (mol/L)	KAP 濃度 NaOH 濃度 0.2 (mol/L)
2700 ~ 4000	-	-	5
2000 ~ 2700	-	4	7
1400 ~ 2000	-	5	10
1000 ~ 1400	-	7	15
700 ~ 1000	-	10	20
500 ~ 700	-	15	25
400 ~ 500	-	20	30
350 ~ 400	-	25	40
250 ~ 350	-	30	50
200 ~ 250	-	40	50
150 ~ 200	5	50	-
100 ~ 150	7	50	-
70 ~ 100	10	50	-
50 ~ 70	15	50	-
35 ~ 50	20	-	-
20 ~ 35	30	-	-
10 ~ 20	50	-	-

d) 試料の分取方法に応じて、次の 1) 又は 2) によりほう素濃度を求める。

1) 試料を入れたポリエチレン製ビーカーに D (－)－マンニトール 8～10 g 程度を加え、かくはんしながら、pH 8.5 付近まで測定するほう素濃度に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。滴定終了時には、ビーカー中の D (－)－マンニトールが完全に溶解していることを確認する。

c)での試料の分取において、全量ピペットを用いた場合はこのときの滴定量を V_3 mL, ブランクとして試料と同量の水を分取した場合の滴定量を V_0 mL とし、試料のほう素濃度 (B : mg/L) を式 (3) によって求める。

$$C = (V_3 - V_0) \times f_{\text{NaOH}} \times 10810 \times \frac{1}{V_2} \times N_{\text{NaOH}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに、C : ほう素濃度 (B : mg/L)

V_3 : 測定するほう素濃度に応じた試料の水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)

V_0 : 測定するほう素濃度に応じたブランクの水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)

f_{NaOH} : 測定するほう素濃度に応じた水酸化ナトリウム水溶液のファクター (－)

- V_2 : 試料分取量 (mL)
 10810 : ほう素の原子量 $\times 1000$ (mg/mol)¹⁾
 N_{NaOH} : 測定するほう素濃度に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 (mol/L)
- 2) c)での試料の分取において、電子天びんを用いて測定する場合は質量表示 W_2 g とし、次の式 (4) によって求める。

$$C = (V_3 - V_0) \times f_{\text{NaOH}} \times 10810 \times \frac{\rho_2}{W_2} \times N_{\text{NaOH}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

- ここに、 C : ほう素濃度 (B : mg/L)
 V_3 : 測定するほう素濃度に応じた試料の水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
 V_0 : 測定するほう素濃度に応じたブランクの水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
 f_{NaOH} : 測定するほう素濃度に応じた水酸化ナトリウム水溶液のファクター (—)
 W_2 : 試料分取量 (g)
 ρ_2 : 表 2 に規定する試料の密度 (g/mL)
 10810 : ほう素の原子量 $\times 1000$ (mg/mol)¹⁾
 N_{NaOH} : 測定するほう素濃度に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 (mol/L)

表 2—ほう酸水溶液の密度

ほう素濃度 (B : mg/L)	ほう酸水溶液の密度 (g/mL)
3000 ～ 4000	1.0068
2000 ～ 3000	1.0046
1000 ～ 2000	1.0022
500 ～ 1000	1.0003
～ 500	0.9989
注記 温度が 20 °C の場合の値である。	

注¹⁾ ほう素の原子量は天然同位体比に基づく値である。濃縮 ^{10}B など天然同位体比以外の試料については本標準では取り扱わない。

- e) ほう素分析の妨害物質であるリチウム、ヒドラジン及びアンモニアが試料に含まれている場合には、次の 1) による補正又は 2) による pH 調整を行う。
- 1) 妨害物質の質量濃度に応じた補正を行う場合は、それぞれの物質について式 (5) によって補正值 R mg/L を求め、式 (6) に示すように式 (3) 又は式 (4) にて得られたほう素濃度 C mg/L に加算する。

$$R = C_0 \times K \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$C_R = C + R \quad \dots\dots\dots (6)$$

- ここに、 R : 補正值 (mg/L)
 C_0 : 妨害物質の質量濃度 (mg/L)

K : 補正係数 (リチウム : 1.5, ヒドラジン : 0.3, アンモニア : 0.6)

C : 式 (3) 又は式 (4) のほう素濃度 (B : mg/L)

C_R : 補正後のほう素濃度 (B : mg/L)

- 2) 試料の pH 調整を行う場合は、リチウム、ヒドラジン及びアンモニアのアルカリ分を pH 調整により前もって中和する。この場合は、6.4 b)と 6.4 c)の操作の間で、約 10^4 倍に希釈した硝酸などの pH 調整剤を pH が 5.3~6.2 になるまで滴下する。

7 電位差滴定法

7.1 分析範囲

分析範囲は、ほう素濃度 B : 10 ~ 4000 mg/L とする。

7.2 試薬

7.2.1 フタル酸水素カリウム標準液 (KAP 標準液)

6.2.1 による。

7.2.2 水酸化ナトリウム水溶液

a) 調製 6.2.2 a)による。

b) 標定 KAP 標準液の分取方法に応じて、次の 1)又は 2)により標定する。なお、標定に用いる標準液の温度は 20 ± 3 °C とする。

- 1) KAP 標準液を全量ピペットで V_1 mL とり、これを 100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れ、全量が 50 mL になるよう水を加えた後、測定するほう素濃度に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液で電位差の変曲点まで滴定する。式 (1) によって、測定するほう素濃度に応じた水酸化ナトリウム水溶液のファクターを求める。

注記 試料滴定时 (7.4 c) に用いる全量ピペットは、ここで用いた全量ピペットとする。

- 2) 1)での KAP 標準液の分取において、電子天びんを用いて測定する場合は質量表示 W_1 g とし、式 (2) によって求める。

7.2.3 D (一) ーマンニトール

6.2.3 による。

7.3 器具及び装置

4.2.2 によるほか、次による。

7.3.1 自動ビュレット

容量 10 mL, 自動的に溶液が注入できるものを用いる。また、塩化カルシウム管には、二酸化炭素吸収剤として塩化カルシウムを詰める。

7.3.2 pH 計

6.3.2 による。

7.3.3 電位差自動滴定装置

水酸化ナトリウム水溶液の滴定を自動化した装置を用いる場合は、JIS K 0113 のうち、電位差滴定法の通則を適用する。

7.3.4 全量ピペット

6.3.3 による。

7.3.5 ポリエチレン製ビーカー

6.3.4 による。

7.3.6 メスシリンダー

6.3.5 による。

7.3.7 電子天びん

6.3.6 による。

7.4 操作

操作に用いる水、試料の温度は 20 ± 3 °C とする。

- a) pH 計の校正は、6.4 a) による。
- b) 20 ± 3 °C の水 50 mL を 50 mL 用メスシリンダーではかりとり、100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れ、次に D (一) ーマンニトール 8~10 g 程度を入れる。かくはんしながら、標定した測定するほう素濃度に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液で電位差の変曲点まで滴定する。このときに要した滴定量を V_0 mL とする。
- c) 試料の分取量は、6.4 c) による。なお、操作に用いる水、試料の温度は 20 ± 3 °C とし、試料分取に全量ピペットを用いる場合は、水酸化ナトリウム水溶液標定時 (7.2.2 b)) に使用した全量ピペットとする。
- d) 試料の分取方法に応じて、次の 1) 又は 2) によりほう素濃度を求める。
 - 1) 試料を入れたポリエチレン製ビーカーに D (一) ーマンニトール 8~10 g 程度を加え、かくはんしながら、電位差の変曲点まで測定するほう素濃度に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。滴定終了時には、ビーカー中の D (一) ーマンニトールが完全に溶解していることを確認する。このときの滴定量を V_3 mL とし、試料のほう素濃度 (B : mg/L) を式 (3) によって求める。
 - 2) c) での試料の分取において、電子天びんを用いて測定する場合は質量表示 W_2 g とし、式 (4) によって求める。試料 (ほう酸水溶液) の密度 ρ_2 g/mL は、表 2 による。
- e) ほう素分析の妨害物質であるリチウム、ヒドラジン及びアンモニアが試料に含まれている場合は、6.4 e) による。

8 品質保証

電気事業者は、“原子力施設の保安のための業務に係る品質管理に必要な体制の基準に関する規則” (令和二年原子力規制委員会規則第二号) [1] に従って原子力発電所の保安活動に係る品質マネジメントシステムを確立し、実施し、評価し、継続的に改善するという品質保証活動を実施している。加圧水型原子炉一次冷却材のほう素化学分析に係る一般事項については JIS K 0050 の規定によるが、原子力発電所全体の品質保証として、ほう素化学分析に係る活動についても“原子力施設の保安のための業務に係る品質管理に必要な体制の基準に関する規則” (令和二年原子力規制委員会規則第二号) に従って実施するものである。

参考文献

- [1] 原子力施設の保安のための業務に係る品質管理に必要な体制の基準に関する規則 (令和二年原子力規制委員会規則第二号)

附属書 A (参考)

原子炉一次冷却材試料の採取系統の例

この附属書は、本体に関連する事柄を説明するものであり、標準の一部ではない。

A.1 原子炉一次冷却材試料の採取系統の例

原子炉一次冷却材を採取する場合の、試料の冷却部及び減圧系統の例を図 A.1 に示す。図 A.1 において太線及び点線は主冷却材配管から試料採取箇所までの試料採取系統の一例である。試料は、系統に接続された試料採取容器にて採取するか、又はサンプルフード内のサンプリング配管から試料容器に入れて採取する。PWR の原子炉一次冷却材は高温・高圧であるため、冷却器、減圧棒によって降温・減圧させ試料採取する構造になっている。また、試料採取に伴う被ばくを低減するため、ディレイコイル又はディレイ配管を有しており、主冷却材配管から試料採取するまで一定の時間を経過させ、短半減期の放射性物質を減衰させる構造となっている。

原子炉一次冷却材試料の採取系統の運用はプラントによって異なるが、運転中、主冷却材配管から連続的に原子炉一次冷却材を通水し、サンプルシンク上流部から体積制御タンクへパージしているプラントもある。なお、この場合には、点線部分が試料採取前にパージを要する配管となる。

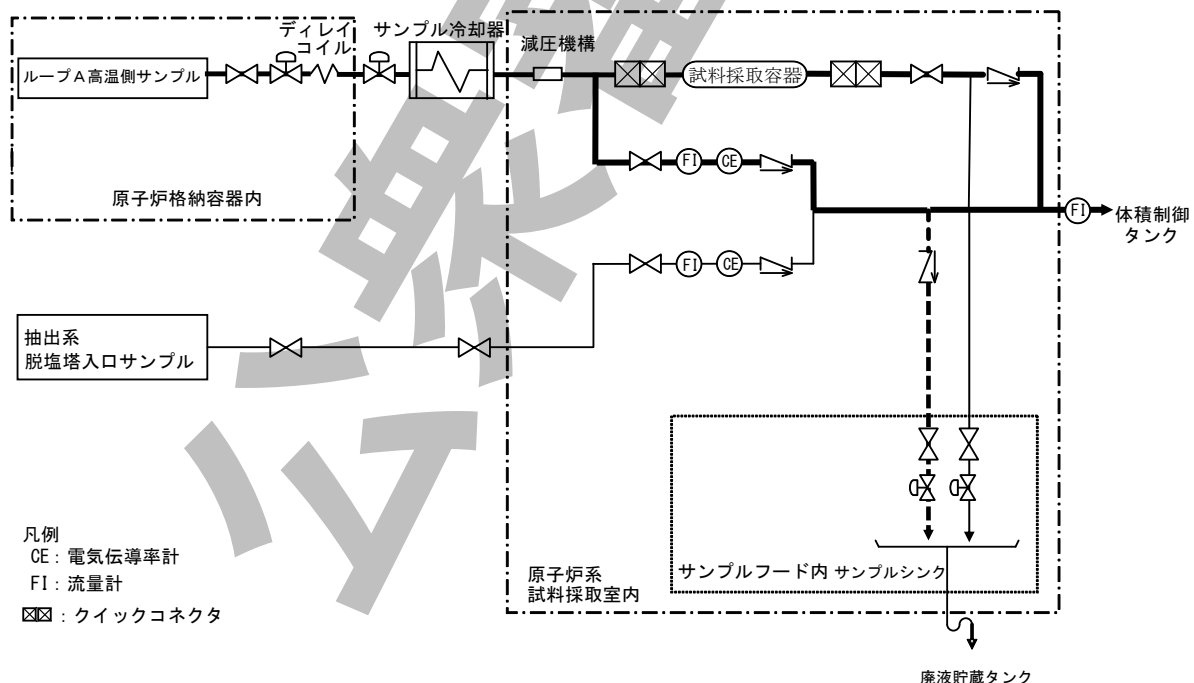


図 A.1— 原子炉一次冷却材試料の採取系統（試料の冷却部及び減圧系統の例）

AESJ-SC-S002:202* 加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法 — ほう素：202* 解 説

この解説は、本体及び附属書に記載した事柄並びにこれらに関連した事柄を説明するものであり、標準の一部ではない。

1 制定の趣旨

加圧水型原子炉（PWR）では炉心の反応度制御のため、中性子吸収材としてほう素を原子炉一次冷却材に添加している。PWR の安全・安定運転を図る上でほう素分析の目的は、主に次の 3 点である。

- 起動時における臨界ほう素濃度の確認
- 通常運転時の燃料燃焼に伴い原子炉一次冷却系に水を供給してほう素濃度を希釈していくため、日常管理分析としてのほう素濃度の変化の確認
- 停止時の臨界管理の観点から停止余裕の確保に必要な濃度以上であることの確認

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。しかし、ほう素については、国内外での運転実績及びこれまでの知見などを基に独自に化学分析方法が開発され適用されており、標準化したものはない。そこで、特に PWR で用いる濃度範囲のほう素の化学分析方法について日本原子力学会標準として規定するものである。

2 改定の経緯

この標準は、標準委員会システム安全専門部会の下に設けられた水化学管理分科会及びその作業会において原案作成を行い、同専門部会及び同委員会の審議並びに公衆審査を経て制定した。同標準は前回の改定要否の検討から 5 年が経過し、この間に「加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019」が制定された。本指針に基づき、発電所の安全・安定運転の確保や技術レベル維持・向上等の観点から、標準の見直しを行った。また、PWR 電力各社の発電所において、運転に関わる炉心設計の最適化によるサイクル末期のほう素濃度の低下に伴う低濃度分析並びに定検時の原子炉一次冷却材及びその周辺系統の運転上の制限値を希釈せずに測定する場合の高濃度分析といった適用濃度範囲の拡大の要望があることから、標準の適用濃度範囲の拡大を行った。制定と改定の背景及び必要性を次に示す。

2011 年に発生した福島第一原子力発電所事故の教訓を踏まえ、軽水炉の自主的安全性向上への取り組みが必要とされ、原子力安全の確保及び継続的改善に資することを目的として“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”が制定された。同指針では、水化学管理の主な目的として、一次系構成材料・燃料被覆管の健全性維持及び作業従事者の被ばく線量低減を挙げている。また近年、自主的安全性向上の観点から炉心反応度制御の高度化が検討されており、炉心反応度制御についても水化学管理の目的のひとつとして求められるようになった。これらのうち、一次系構成材料及び燃料被覆管の健全性維持は「原子力安全の基本原則」のうち“放射線リスク源の閉じ込め”，作業従事者の被ばく線量低減は同じく“人と環境の防護”の達成に資するものである。すなわち、一次系構成材料は原子炉冷却材圧力バウンダリを構成しており、その健全性維持を図ることによって原子炉一次冷却材漏えいリスクを低下させる。また、燃料被覆管は燃料及び核分裂生成物を収納しており、その健全性維持を図ることによって燃料破損のリスクを低下させる。これらはいずれも“放射線リスク源の閉じ込め”に大きく寄

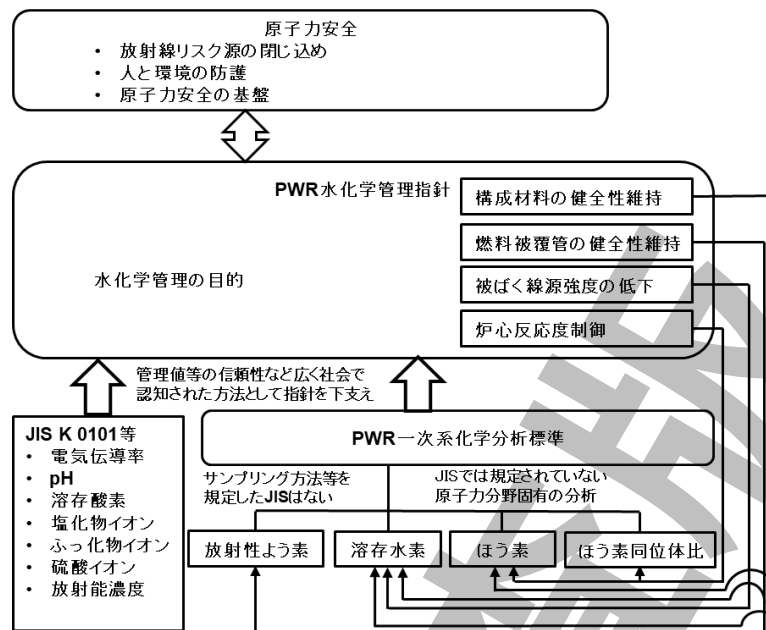
与している。一方、原子炉一次冷却材の水化学管理を適切に行うことによって一次系構造材料の付着放射能レベルを低減し、作業従事者の被ばく線量低減を達成することが可能となる。これは”人と環境の防護”に大きく寄与している。そのため、同指針では、システム全体の安全性確保に係る項目について、管理項目、制御項目、診断項目、アクションレベル、アクションレベル逸脱時の措置等を規定し、適切に運用管理することを求めている。

運用管理を適切に実施するためには、標準化した化学分析法に基づいて各項目を分析・評価する必要がある。これらの項目の中には既に JIS, ASTM などにより化学分析手法が確立しているものも多くあるが、その一方で JIS などでは規定されていない原子力分野固有の化学分析項目がある。具体的には、溶存水素、ほう素、ほう素同位体比、放射性よう素がそれに該当する。このうち、溶存水素は、燃料被覆管及び一次系構成材料健全性の維持を図る上で重要な分析項目であり、溶存水素濃度管理が被ばく線量低減にも影響すると考えられている。ほう素は、炉心の反応度を制御する上で重要な分析項目であり、一次系構成材料の健全性にも影響すると考えられている。放射性よう素は、燃料破損が生じた時に原子炉一次冷却材中に漏えいする核分裂生成物を迅速に検知するための分析項目であり、燃料被覆管の健全性維持を図る上で重要な分析項目である。このように、PWR 一次系化学分析標準は、管理値等の信頼性などが広く社会に認知される手段として“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”を下支えするものとなる。しかし、本分析標準の制定時には“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”が制定されていなかったため、原子力安全及び“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”との関係を明確化するために PWR 一次系化学分析標準を改定した。

また、前述のように、サイクル末期のほう素濃度の低下に伴い、原子力発電所における運転中の原子炉一次冷却材中ほう素濃度の多くが B：10～2000 mg/L の範囲であること、ほう素濃度は“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”において停止時の制御項目となっており、発電所の定検停止時に取り得る原子炉一次冷却材の上限濃度が B：4000 mg/L であることに鑑みて、ほう素濃度の分析範囲を B：50～2700 mg/L から B：10～4000 mg/L の範囲に再設定し、本標準を改定した。

解説図 1 に、原子力安全と加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019 及び PWR 一次系化学分析標準との関係を示した。

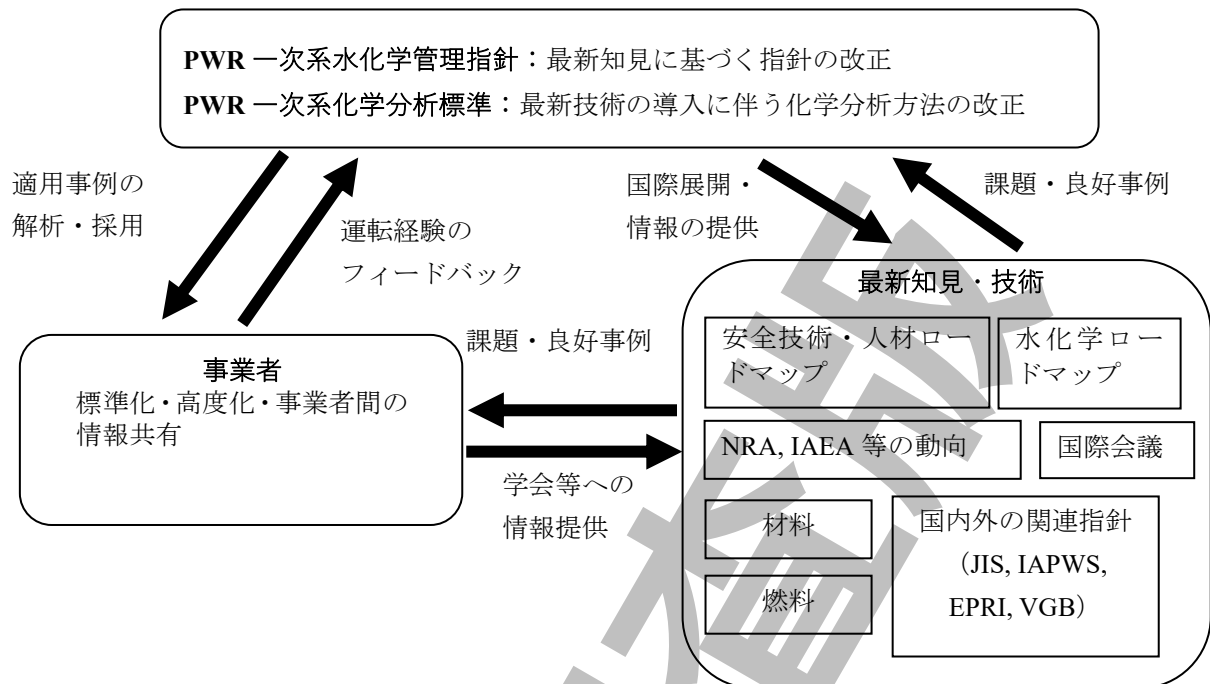
なお、PWR 一次系化学分析標準に対する原子力安全の要求事項は、上位概念の“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”のそれと同一であり、原子力安全に関わる深層防護のレベル 1 の異常・故障の発生防止並びにレベル 2 の異常・故障の検知及び拡大防止に該当する安全基盤と位置付けられる。この体系が完成することで、標準的な化学分析方法による信頼性の高いデータの取得と化学分析技術の進歩に応じた改善等の PDCA が機能し、本来の自主的安全性向上の目的を達成することが可能となる。



解説図 1—PWR 一次系化学分析標準と原子力安全との関わり

3 改定後のフォロー

水化学管理に関わる化学分析方法の分野においても自主的安全性向上を取り入れる必要がある。改良水化学の導入又は耐食性の優れた材料への変更などにより水化学管理指針のアクションレベル、制御値及び推奨値等を見直す際に、必要に応じて関連する化学分析方法の改定を行う。また、国内外における新たな化学分析機器の導入及び化学分析方法の提案等を受け、化学分析方法の改定を行う。この標準を改定した後も、安全性向上に係る新知見をプラントの運用管理に適切に反映するため、プラントの運転経験及び新知見に基づく適用事例を解析しフィードバックを図ることにより、最新の化学分析技術を取り入れ、標準の改定を行っていく（解説図 2 参照）。このような活動を通じて、PWR の継続的な安全性向上に寄与できるものと期待される。



注記 NRA:原子力規制委員会, IAEA:国際原子力機関, IAPWS:国際水・蒸気性質協会, EPRI:米国電力研究所, VGB:欧州大規模発電事業者技術協会

解説図 2—PWR 一次系化学分析標準に最新知見を取込む仕組み

4 審議中問題となった事項など

特に記載すべき事項はなかった。

5 懸案事項

特に記載すべき事項はなかった。

6 ほう素濃度

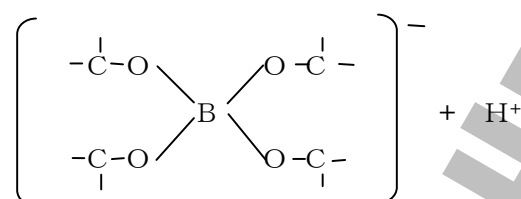
PWR の原子炉一次冷却材に添加されたほう素は、ほう酸水溶液として存在しており、そのほう素濃度は質量濃度で表される。また、ほう素は天然同位体存在比のものをを用いることから、通常、ほう素濃度は天然同位体存在比の質量濃度で求めた値を用いる。 ^{10}B 同位体比は、運転中の中性子吸収により減損するものの、 ^{10}B 減損の程度は安全評価における余裕に吸収される程度に収まることが確認されており、必要に応じて ^{10}B 同位体比の変動を適切に考慮した上で、天然同位体比のほう素濃度により炉心反応度管理が行われている。この標準ではこのような運用を考慮し、天然同位体存在比のほう素質量濃度を求める化学分析法を規定することとした。

ただし、 ^{10}B 濃縮ほう素など、天然ほう素の同位体存在比と大きく異なるほう素を用いる場合には、同位体存在比を考慮した算出方法を検討することが適切と考えられる。

7 分析方法の解説

7.1 分析方法の原理

ほう酸は、D(－)－マンニトールなどの多価アルコール、特にシス位に二つの水酸基をもつものとの間にエステル形錯イオンを生成すると、解離度が高くなる。このエステル形錯イオンの分子構造を解説図3に示す。



解説図3－エステル形錯イオンの分子構造

原子炉一次冷却系から採取した試料（ほう酸水溶液）にD(－)－マンニトールを加えることによって、この錯イオン生成を利用してほう酸を完全に錯イオン化し、この際に発生するプロトンの水酸化ナトリウム水溶液中で中和滴定して試料中のほう素を定量分析する。中和滴定の方法としては、pH滴定法（pHの測定による判断）又は電位差滴定法（電位差の測定による判断）を適用することとした。

中和滴定は特別な前処理を必要とせず、簡易な装置による定量分析が可能であるという利点を有する。

7.2 分析範囲

前述のように、ほう素濃度の下限値は、分析対象となる原子炉一次冷却材の運転中のほう素濃度の多くがB：10～2000 mg/Lの範囲であることから、B：10 mg/Lとした。ほう素濃度の上限値は、停止時に取り得る原子炉一次冷却材の上限濃度としてB：4000 mg/Lに設定した。ここで示した分析範囲は分析原理上の分析範囲を制限するものではなく、分析に使用する器具類、試薬類の濃度等を変更することによって、分析範囲を拡張することができる。例えば、KAP標準液若しくは水酸化ナトリウム水溶液の濃度を適切な濃度に調製する場合又は電子天びんを用いてKAP標準液及び試料の測定を行う場合には、この分析方法と同等の総合精度で、分析範囲外のほう素濃度の定量が可能である。ただし、その場合にはいずれも総合精度の検証を要する点に留意する。

7.3 総合精度

この化学分析方法を適用した場合の総合精度は、KAP及びほう酸試料の分取、定量及び滴定の各操作における誤差の合計となる。これらの操作のうち、滴定操作におけるビュレットの器差が主な誤差の要因となる[1]。ビュレット滴定操作では、滴定量に応じてビュレットの器差に対する相対誤差が変化し、ほう素濃度B：10～4000 mg/Lの範囲において、ビュレット滴定操作の誤差は大きくても0.4%程度となる¹⁾。誤差は滴定量が少ないほど大きくなるため、滴定量が5 mL以下となる場合は、5 mLビュレットを使用することにより誤差を小さくすることができる。滴定量が5 mL以下となるほう素濃度範囲を解説表1に示す。秤量操作、定容操作などの誤差は0.1%程度以下であり、本標準に規定された方法を適用した場合の総合精度は最大で0.5%となる。また、pH滴定法と電位差滴定法とでは検出器から得られる信号が異なるが、両方法とも分析操作は同等であるため、総合精度は同じとなる。ほう素濃度は、炉心の反応度制御の観点から±0.5%の分析精度が求められており、分析による総合精度が±0.5%であれば、運転時、停止時ともに十分な分析精度であるため、化学分析方法として妥当である。

注記 この標準の分析方法に使用する装置及び器具（電子天秤、全量ピペット、フラスコ、ビュレット）などは、それぞれ固有の許容誤差を有する。誤差表示についてできるだけ客観的に表示することを第一義とする観点から、それらの許容誤差に基づき次式で計算される値を総合精度 P とするのが適切である。また、使用する分析器具（全量ピペット、ビュレット等）を変更する場合には総合精度の再検討を要することとなる。

$$P = \sqrt{(a^2 + b^2 + c^2 + \dots)}$$

ここに、 a , b , c , $\dots$ は、装置及び器具などが有する許容誤差を示す。

注 1) KAP 滴定操作による誤差は 0.2～0.3 %，ほう酸試料滴定による誤差は 0.2～0.4 % と評価され、誤差は大きくても 0.4% 程度となる。

解説表 1—ビュレットによる滴定量が 5 mL 以下となるほう素濃度範囲

	KAP濃度 NaOH濃度 0.01 mg/L	KAP濃度 NaOH濃度 0.1 mg/L	KAP濃度 NaOH濃度 0.2 mg/L
ほう素濃度 (mg/L)	試料採取量 (mL)	試料採取量 (mL)	試料採取量 (mL)
2700 ～ 4000			5
2000 ～ 2700		4	7
1400 ～ 2000		5	10
1000 ～ 1400		7	15
700 ～ 1000		10	20
500 ～ 700		15	25
400 ～ 500		20	30
350 ～ 400		25	40
250 ～ 350		30	50
200 ～ 250		40	50
150 ～ 200	5	50	
100 ～ 150	7	50	
70 ～ 100	10	50	
50 ～ 70	15	50	
35 ～ 50	20		
20 ～ 35	30		
10 ～ 20	50		

■ 滴定量5mL以下では5 mLビュレット使用

7.4 操作

7.4.1 試料分取量

試料の推定ほう素濃度を基に、表 1 を目安として、全量ピペット又は電子天びんによる試料分取量を決定するのが適切と考えられる。PWR の場合、運転時は炉心反応度管理のために原子炉一次冷却材中へほう素を添加しており、停止時は未臨界を担保するために一定濃度のほう素を添加しており、試料の分取時点において、ほう素濃度を推定できる。

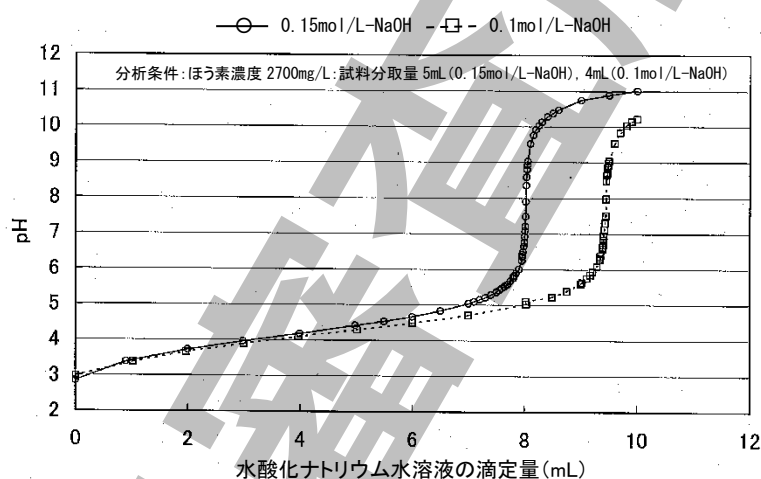
7.4.2 pH8.5 付近を測定終点にすることについて

ほう酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液の中和反応は弱酸と強塩基の中和反応なので、生成するほう酸ナトリウム塩の水溶液における中和点（等量点）の pH はアルカリ側にずれる。水酸化ナトリウム

水溶液によるほう酸水溶液の滴定曲線を解説図 4 に示す。

解説図 4 からは終点は pH 8.0 付近にあるが、等量点付近での pH 変化は極めて大きい。特に pH 5 から pH 9 への変化は滴定量に対して非常に急である。

これまでの経験から、pH 8.5 に達した後、更に 0.01 ～ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 0.01 mL 滴下した場合、pH は急上昇し pH 9.0 を超える。例えば、0.01 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を使用し、ほう酸水溶液 (B : 100 mg/L) の分取量を 10 mL とする場合、水酸化ナトリウム水溶液の 0.01 mL は、ほう素濃度 B : 約 0.1 mg/L に相当する。また、0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を使用し、ほう酸水溶液 (B : 4000 mg/L) の分取量を 5 mL とする場合、水酸化ナトリウム水溶液の 0.01 mL は、ほう素濃度 B : 約 4.3 mg/L に相当する。このことから、pH 8.5 を終点として求めたときの真値との差(約 0.1 %) はほかの誤差要因からみて問題ない。したがって、この分析方法では pH 8.5 付近を測定終点にすることとした。



解説図 4—水酸化ナトリウム水溶液によるほう酸水溶液の滴定曲線

7.4.3 ほう酸水溶液の密度計算式

表 2 に示すほう酸水溶液の密度は、“Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances”[2]に基づき、次式によって求めた²⁾。

$$\rho_2 = 0.9982 + (33.54 \times c - 12.16 \times c^{1.5}) \times 0.001$$

ここに、 ρ_2 : ほう酸水溶液の密度 (g/mL) (20°C)

c : ほう酸水溶液のモル濃度³⁾ (mol/L)

注²⁾ この標準の規定により分析は 20°C 付近で実施するため、20°C におけるほう酸水溶液の密度計算式とした。

注³⁾ ここでは文献[2]に合わせてモル濃度 (mol/L) とし、表 2 のほう素濃度 (B : mg/L) に換算した。

7.4.4 妨害物質

ほう素分析の妨害物質であるリチウム、ヒドラジン、アンモニアが試料に含まれている場合は、それらのイオンがほう酸を部分的に中和しているので、式 (3) 又は式 (4) で算出されるほう素濃度はその

分だけ低くなる。このため、算出されるほう素濃度に、妨害物質の濃度⁴⁾に応じた補正値を加算するのが適切である。この補正値を求めるための補正係数は、妨害物質の原子量又は分子量とほう素の原子量との比として、次式によってそれぞれ求められ、その結果を補正係数として用いている。

$$K = A_B \div A_O$$

ここに、 K : 補正係数（リチウム：1.5，ヒドラジン：0.3，アンモニア：0.6）

A_B : ほう素の原子量（10.810）

A_O : 妨害物質の原子量又は分子量（リチウム：7.00，ヒドラジン：32.05，アンモニア：17.00）

なお、リチウムは、**JIS K 0121**，**ASTM D 3561** に規定される原子吸光法又は **JIS K 0127** に規定されるイオンクロマトグラフ法で分析される。ヒドラジン，アンモニアは **JIS B 8224** に規定される方法で分析される。

注⁴⁾ 通常運転時の妨害物質の濃度として、リチウムの質量濃度は 2 mg/L 程度で管理されており、アンモニアの質量濃度は 1 mg/L 程度である。また、ヒドラジンは起動時に系統内の酸素除去のために添加しているが、通常運転時は存在しない。

7.4.5 水酸化ナトリウムの影響排除

この分析方法をアルカリ溶液中のほう素濃度測定に使用する場合は、中和剤として添加される水酸化ナトリウムの影響を排除する必要がある。

このためには、試料の推定ほう素濃度を基に表 1 を目安として試料を分取し、全量が 50 mL になるよう水を加えた場合の pH（通常 5.3～6.2）になるまで希硝酸を滴下してアルカリ分を中和した後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.5 付近まで滴定するのがよい。

7.4.6 分析範囲外の濃度確認

廃液蒸留水等ではほう素の濃度上限が定められている。同分析は、ほう素濃度を定量するものではなく、上限濃度未満であることを確認するものであるが、その分析方法として本標準に記載した分析方法と同様な方法を用いて分析を行うものである。本項では、参考として、上限濃度未満であることを確認する方法について解説する。

廃液蒸留水は、原子炉一次系より発生した廃液を再使用又は放出するために、同廃液からほう素等の化学物質を蒸留によって除去したものである。再使用又は放出においては、残留するほう素は障害となることから、一定濃度以下に維持するために濃度上限が定められている。ここで、分析対象となる廃液蒸留水等はほう素を除去したものであることから、その濃度は極めて小さいと考えられる。また、分析では濃度上限以下であることを確認できればよく、濃度上限以下でのほう素濃度を定量する必要はない。

濃度上限については、本標準が定める分析範囲内にあることから、目標の濃度上限の分析に必要な試料分取量及び滴定に使用する水酸化ナトリウム濃度を選定し、その滴定量を設定する。次に、選定した水酸化ナトリウムにより滴定を行い、先に設定した滴定量よりも少ない量で滴定が終了することを確認する。これによって、試料中のほう素濃度は目標の濃度上限以下であることが確認できる。なお、設定した滴定量を超過する場合は、本標準に記した方法にしたがい、ほう素濃度を求める。

例として、濃度上限が B : 10 ～ 1500 mg/L の試料について、pH 滴定法によって濃度確認を行う場合の具体的方法を次に記す。記述のない操作方法の詳細は“6 pH 滴定法”に準じるものとする。

- a) 20 ± 3 °Cの水 50 mL を 50 mL 用メスシリンダーではかりとり，100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れ，次に D (－) ーマンニトール 8～10 g を入れる。かくはんしながら，標定した 0.05 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.5 付近まで滴定する。このときに要した滴定量を V_0 mL とする。
- b) 試料の推定ほう素濃度に応じて表 1 に示す分取量を目安に，全量ピペットで V_2 mL 又は電子天びんによる測定で W_2 g 分取し，100 mL ポリエチレン製ビーカーに入れる。次に，全量が 50 mL になるように水を加える。
- c) 試料の分取方法に応じて，次の 1) 又は 2) により濃度上限に相当する滴定量を求める。
- 1) 試料のほう素濃度 上限 (B : mg/L) を C とし，滴定終了時の滴定量 V_3 mL を式 (A) によって求める。

$$V_3 = C \times V_2 \times \frac{1}{f_{\text{NaOH}} \times 10810 \times N_{\text{NaOH}}} + V_0 \quad \dots\dots\dots (A)$$

ここに， V_3 : 試料のほう素濃度上限に応じた水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
 C : 試料のほう素濃度上限 (B : mg/L)
 V_0 : ブランクの試料のほう素濃度上限に応じた水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
 f_{NaOH} : 試料のほう素濃度上限に応じた 水酸化ナトリウム水溶液のファクター (－)
 V_2 : 試料分取量 (mL)
10810 : ほう素の原子量×1000 (mg/mol) ⁵⁾
 N_{NaOH} : 水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度，0.01 (mol/L)

- 2) c)での試料の分取において，電子天びんを用いて測定する場合は質量表示 W_2 g とし，次の式(B)によって求める。

$$V_3 = C \times W_2 \times \frac{1}{f_{\text{NaOH}} \times 10810 \times \rho_2 \times N_{\text{NaOH}}} + V_0 \quad \dots\dots\dots (B)$$

ここに， V_3 : 試料のほう素濃度上限に応じた水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
 C : 試料のほう素濃度上限 (B : mg/L)
 V_0 : ブランクの試料のほう素濃度に応じた水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
 f_{NaOH} : 試料のほう素濃度上限に応じた水酸化ナトリウム水溶液のファクター (－)
 W_2 : 試料分取量 (g)
 ρ_2 : 表 2 に規定する試料の密度 (g/mL)
10810 : ほう素の原子量×1000 (mg/mol) ⁵⁾
 N_{NaOH} : 水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度，0.01 (mol/L)

注 ⁵⁾ ほう素の原子量は天然同位体比に基づく値である。濃縮 ¹⁰B など天然同位体比以外の試料については本標準では取り扱わない。

- d) ほう素分析の妨害物質であるリチウム，ヒドラジン及びアンモニアが試料に含まれている場合には pH 調整を行う。
- e) 試料を入れたポリエチレン製ビーカーに D (－) ーマンニトール 8～10 g 程度を加え，かくはんしながら，pH 8.5 付近まで試料のほう素濃度上限に応じた濃度の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。

f) c)で算出した V_3 mL よりも少ない量で滴定が終了することを確認する。

7.5 化学分析方法の比較

各分析方法における測定原理の比較を示す。pH 滴定法、電位差滴定法とも電位差の変化を測定することから滴定の変曲点は同等であり、得られる分析結果は同等となる。

pH 滴定法は、ガラス電極、比較電極からなる pH 計測器により pH の変曲点まで中和滴定を行う方法である。ガラス電極と比較電極の電位差を pH に換算した値が pH 計測器の指示値として得られる。

電位差滴定法は、指示電極、参照電極及び制御部からなる電位差計測器により電位差の変曲点まで中和滴定を行う方法である。指示電極と参照電極の電位差が電位差計測器の指示値として得られる。

参考文献

- [1] JIS R 3505 ガラス製体積計, (財) 日本規格協会
- [2] Otaker Söhnel, Petr Novotný, “Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances”, Physical Science Data 22, Elsevier, 17, 68 (1985).