

AESJ-SC-S00X:202*

学会の
マーク

(案)

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

— ほう素同位体比：202*

202X年XX月

一般社団法人 日本原子力学会

まえがき

“加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法—ほう素同位体比：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、停止時及び起動時のほう素同位体比を精度良く検知することを目的として、原子炉一次冷却材のほう素同位体 (^{10}B) 比を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け出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、原子力安全の基本原則のうち“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整備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同位体比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、通常運転時の原子炉一次冷却材において分析頻度並びに停止時及び起動時にはほう素濃度の制御値及び分析頻度が規定されています。ほう素は通常運転中の炉心反応度制御の観点から冷却材に添加されており、ほう素濃度の変化を確認しています。また、未臨界維持機能を有する機器として、施設の安全性を確保するための安全機能が要求されているほう酸タンク及び燃料取替用水タンクでは、停止時の未臨界担保の観点から必要な濃度以上であることを確認しています。

ここで、ほう素を構成する ^{10}B の同位体比は、通常運転中に中性子吸収により減損するものの、通常運転中の ^{10}B の同位体比の変動を適切に考慮したほう素濃度の管理が行われています。また、減損した ^{10}B の同位体比は、停止時の未臨界担保のためのほう酸補給により天然の同位体比に近づき、 ^{10}B 減損の程度は安全設計及び安全評価における余裕に吸収される程度に収まるように管理されることとなります[1]。

従来、 ^{10}B 減損による ^{10}B の同位体比の変動を把握することの重要性は認識されていたため、2008 年には発電事業者によって予測と実測の比較確認が実施されており、これまでと同様の運用によるほう酸補給を継続することにより、 ^{10}B 減損による炉心の安全性への影響が生じるものではないことを確認しています[1]。

上記のように ^{10}B 減損による安全性への影響が小さいことは確認されているものの、通常運転時の炉心反応度制御や、停止時及び起動時の臨界管理における安全評価の前提の確認に位置づけられることの重要性に照らして、安全性への確認は定期的実施していくことが望ましいものです。具体的には、今後も継続して所定の設備に対して ^{10}B 同位体比を測定することで ^{10}B 減損に関わるデータを蓄積し、これらのデータを用いて安全余裕を明確化することで、安全性確認の信頼性を向上していく取り組みが重要です。

また、炉心管理においても、 ^{10}B 減損を踏まえて、停止時の最小ほう素濃度や臨界ほう素濃度の評価を行っているため、 ^{10}B 同位体比を継続して測定することは、炉心管理の信頼性の向上にも貢献することができます。

^{10}B 同位体比は、質量分析計を用いて計測されますが、信頼性の高い定量分析ではほう素同位体比が既知の標準物質を使用し、試料を繰返し測定することが重要です。この標準では、 ^{10}B 同位体比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。

Foreword

"Chemical analysis methods for primary coolant of PWR – Boron Isotope Ratio: 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 boron isotope ratio ($^{10}\text{B}/\text{B}$) of reactor coolant for the purpose of accurate detection of boron isotope ratio during power operation, 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 isotope ratio 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. Boron is added to the reactor coolant and changes in boron concentration are confirmed from the viewpoint of core reactivity control during power operation. Furthermore, boron concentration in the boric acid tank and the refueling water storage tank, which are required to have safety functions to ensure the safety of facilities as equipment with subcriticality maintenance functions, are confirmed to be above the required concentration from the viewpoint of subcriticality security during shutdown.

Since the isotope ratio of ^{10}B in boron is depleted by neutron absorption during power operation, the boron concentration is controlled by appropriately considering the fluctuation of the isotope ratio of ^{10}B during power operation. In addition, the isotope ratio of the depleted ^{10}B would be close to the natural isotope ratio by boric acid supply for subcriticality security during shutdown, and the ^{10}B depletion is managed within the margin of safety design and assessment [1].

The importance of identifying changes in isotope ratio due to depletion of ^{10}B had been recognized previously. The Japanese utilities conducted a comparative review of the estimated and actual measurements in 2008, and it was confirmed that ^{10}B depletion would not have an impact on core safety by continuing boric acid supply during shutdown as previously[1].

As mentioned above, it has been confirmed that the impact of ^{10}B depletion on safety is small. However, in view of the importance of confirming ^{10}B isotope ratio as a prerequisite for safety assessment in core reactivity control during power operation and criticality control during shutdown and start-up, it is desirable to periodically confirm safety. Specifically, it is important to continue to collect data related to ^{10}B depletion by analyzing ^{10}B isotope ratios for specified facilities, and to use this data to clarify safety margins, thereby improving the reliability of safety confirmation.

Furthermore, in core management, the minimum boron concentration and critical boron concentration during shutdown are evaluated based on the ^{10}B depletion, therefore continuous analysis of the ^{10}B isotope ratio can contribute to improving the reliability of core management.

The ^{10}B isotope ratio is measured by a mass spectrometer, and it is important to use standard reference material with a known boron isotope ratio and to repeatedly measure samples in a reliable quantitative analysis. This standard stipulates concretely general items for boron isotope ratio 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.

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。

草案
準備中
版

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 誘導結合プラズマ質量分析法	3
6.1 適用する濃度範囲	3
6.2 試薬	3
6.3 器具及び装置	4
6.4 操作	4
7 品質保証	5
附属書 A (参考) 原子炉一次冷却材試料の採取系統の例	7
解説	8

心家雜直版

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 — ほう素同位体比 : 202*

Chemical analysis methods for primary coolant of PWR — Boron isotope ratio : 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並びに停止時及び起動時の未臨界担保のための制御値及び測定精度が規定されたほう素のうち、通常運転中の中性子吸収により減損する ^{10}B の同位体比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、ほう酸のほう素同位体比を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 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 0133 高周波プラズマ質量分析通則
- 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 0558 超純水中のほう素試験方法
- JIS K 0970 プッシュボタン式液体用微量体積計
- JIS K 8005 容量分析用標準物質
- JIS B 8224 ボイラの給水及びボイラ水—試験方法
- JIS K 8541 硝酸（試薬）
- JIS K 9901 高純度試薬—硝酸
- JIS R 1301 化学分析用磁器るつぼ

- JIS R 1302** 化学分析用磁器蒸発ざら
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 8103 計測用語
JIS Z 8404-1 測定の不確かさ—第1部：測定の不確かさの評価における併行精度，再現精度及び真度の推定値の利用の指針
JIS Z 8404-2 測定の不確かさ—第2部：測定の不確かさの評価における繰返し測定及び枝分かれ実験の利用の指針
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

本分析法で用いる主な用語の定義は，**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

¹⁰B 同位体比

ほう素同位体 (¹⁰B 及び ¹¹B) の総原子数に対する ¹⁰B 原子数の割合を百分率で表したもの (% [原子数比率])

3.2

ほう素同位体比

¹⁰B と ¹¹B の原子数比

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

- JIS マーク表示品の最上級品質の試薬類を用いる。
- 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。
- 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。
- 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。

- e) 同位体標準物質は、検定値証明付きのものを用いる。また、入手可能な同位体標準物質を用いる。

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。

4.2.3 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℃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。

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 誘導結合プラズマ質量分析法

6.1 適用する濃度範囲

分析範囲は、 ^{10}B 同位体比：10~20% とする。

6.2 試薬

試薬及び標準物質は、次のものを用いる。

6.2.1 ほう素同位体標準溶液（B：1000 mg/L）

ほう素同位体標準物質¹⁾のほう酸 0.572 g をはかりとり、少量の水に溶かして全量フラスコ 100 mL に移し入れ、水を標線まで加える。ほう素同位体標準溶液は、ポリエチレン又はポリプロピレンびんに保管する。

6.2.2 校正用ほう素同位体標準溶液

ほう素同位体標準溶液（B：1000 mg/L）を希釈して、ほう素同位体比測定を行うために適切な濃度²⁾

に調整する。測定装置の安定性が得やすい場合は、硝酸酸性に調整する。

6.2.3 ブランク溶液

校正用ほう素同位体標準溶液の調整（希釈操作）に使用した水を用いる。校正用ほう素同位体標準溶液を硝酸酸性とする場合は、等しい酸濃度に調整する。

注¹⁾ 入手可能なほう素同位体標準物質については解説に記載する。

注²⁾ 分析に使用する装置のバックグラウンドを考慮して、分析試料を測定する際に十分な S/B (Signal to background ratio) が確保できる濃度に調整する。

6.2.4 硝酸

JIS K 9901 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 誘導結合プラズマ質量分析装置

JIS K 0133 に規定されている誘導結合プラズマ質量分析装置（以下、ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometer)）を使用する。

6.4 操作

- a) 試料は孔径 0.45 μm のメンブランフィルタでろ過し、粒子状成分を除去する。ただし、試料中の粒子状成分が極めて少なく、ICP-MS 測定信号の安定性に影響を及ぼさない場合は、粒子状成分の除去を省略してもよい。
- b) 試料のほう素濃度を 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* により測定する。測定結果を基に試料を校正用ほう素同位体標準溶液と同等のほう素濃度に調整する。また、校正用ほう素同位体標準溶液を硝酸酸性とする場合は、等しい酸濃度に調整する。
- c) ICP-MS を測定可能な状態に調整した後、ブランク溶液をプラズマ中に噴霧して、ほう素の $m/z=10$ 及び $m/z=11$ のイオンカウント数を読み取る。次に校正用ほう素同位体標準溶液をプラズマ中に噴霧して、ほう素の $m/z=10$ 及び $m/z=11$ のイオンカウント数を読み取る。再度ブランク溶液による操作を実施し、ほう素の $m/z=10$ 及び $m/z=11$ のイオンカウント数を読み取る³⁾。次に試料を高周波プラズマ中に噴霧して、ほう素の $m/z=10$ 及び $m/z=11$ のイオンカウント数を読み取る⁴⁾。続けて異なる試料を高周波プラズマに導入する際には必ずブランク値を確認する⁵⁾。

注³⁾ ほう素は ICP-MS 内部への残留によるメモリー効果により測定値に誤差を生じやすい。

注⁴⁾ ブランク溶液、校正用ほう素同位体標準溶液、試料は10回以上測定し、その平均値を採用する。

注⁵⁾ 試料の分析前に測定するブランク溶液のイオンカウント数が、校正用ほう素同位体標準溶液の分析前のブランクで得られるイオンカウント数と差がない場合は、校正用ほう素同位体標準溶液の分析前操作1)のブランクで得られるブランク値を採用して良い。

- d) ICP-MS の質量差別効果を補正するため、校正用ほう素同位体標準溶液での測定結果から、感度補正係数（以下、「バイアスファクタ」）を次の手順で求める。

- 1) 校正用ほう素同位体標準溶液のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比 $r_{R,obsd}$ は、校正用ほう素同位体標準溶液測定時のほう素の $m/z=10$ 、 $m/z=11$ における、それぞれのグロスイオンカウント数からブランク値を差し引いた正味のイオンカウント数の比として次式により求める。

$$r_{R,obsd} = \frac{G_{R,10} - B_{b1,10}}{G_{R,11} - B_{b1,11}} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $r_{R,obsd}$: 校正用ほう素同位体標準溶液のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比

$G_{R,10}$: 校正用ほう素同位体標準溶液測定時のほう素の $m/z=10$ におけるグロスイオンカウント数

$G_{R,11}$: 校正用ほう素同位体標準溶液測定時のほう素の $m/z=11$ におけるグロスイオンカウント数

$B_{b1,10}$: ブランク溶液測定時のほう素の $m/z=10$ におけるイオンカウント数

$B_{b1,11}$: ブランク溶液測定時のほう素の $m/z=11$ におけるイオンカウント数

2) バイアスファクタ f は次式により求める。

$$f = \frac{r_0}{r_{R,obsd}} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 r_0 : 標準物質の認定書記載の ^{10}B と ^{11}B の比 (例 : 0.24726)

e) 試料のほう素同位体比 r_S は、試料の測定値とバイアスファクタから次の手順により求める。

1) 試料のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比 $r_{S,obsd}$ は、試料の測定で得られる $m/z=10$, $m/z=11$ のそれぞれのグロスイオンカウント数からブランク値を差し引いた正味のイオンカウント数の比として次式により求める。

$$r_{S,obsd} = \frac{G_{S,10} - B_{b3,10}}{G_{S,11} - B_{b3,11}} \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 $r_{S,obsd}$: 試料のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比

$G_{S,10}$: 試料測定時のほう素の $m/z=10$ におけるグロスイオンカウント数

$G_{S,11}$: 試料測定時のほう素の $m/z=11$ におけるグロスイオンカウント数

$B_{b3,10}$: ブランク溶液測定時のほう素の $m/z=10$ におけるイオンカウント数

$B_{b3,11}$: ブランク溶液測定時のほう素の $m/z=11$ におけるイオンカウント数

2) 試料のほう素同位体比 r_S は、試料測定時のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ におけるイオンカウント数比 $r_{S,obsd}$ とバイアスファクタから、次式により求める。

$$r_S = r_{S,obsd} \times f \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 r_S : 試料のほう素同位体比

f) ^{10}B 同位体比 R_{10} は、次式より求められる。

$$R_{10} = \frac{r_S}{r_S + 1} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

ここに、 R_{10} : 試料の ^{10}B 同位体比 (%) [原子数比率]

7 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) [2]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同位体比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、ほう素同位体比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] ”PWR におけるほう酸水の ^{10}B 同位体比の変化と安全性への影響”，三菱重工業株式会社 技術資料 MHI-NES;1041，三菱重工業株式会社，(2008).
- [2] 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、規定の一部ではない。

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バ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バージを要する配管となる。

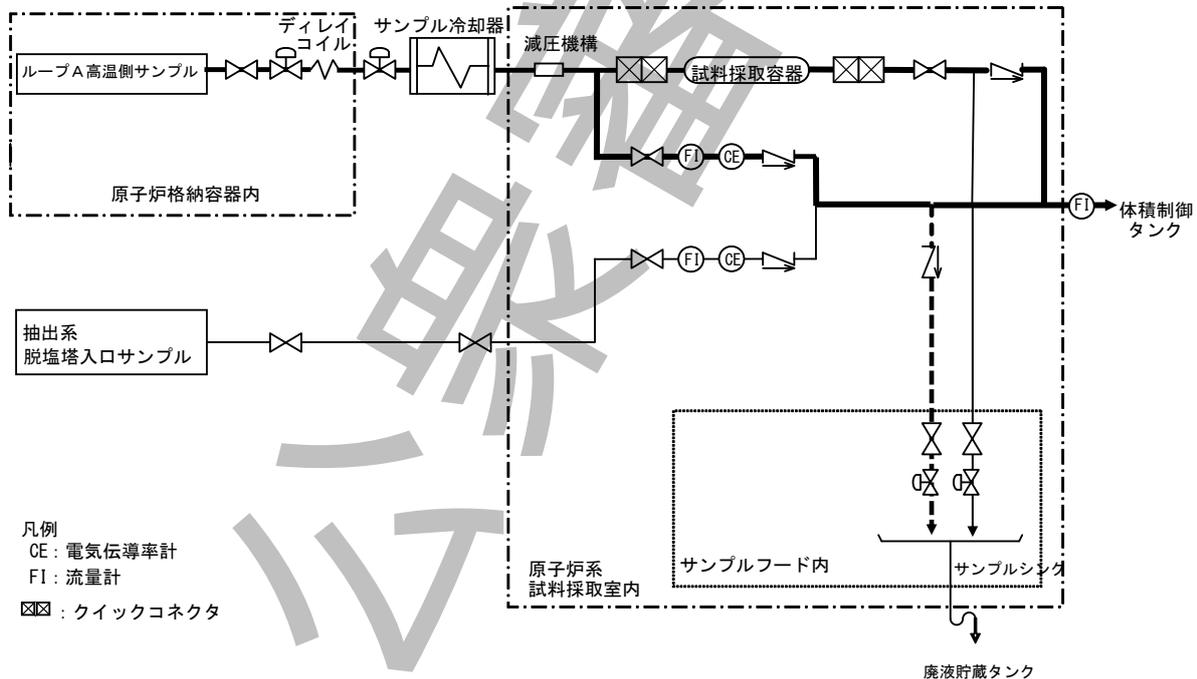


図 A.1— 原子炉一次冷却材試料の採取系統（試料の冷却部及び減圧系統の例）

AESJ-SC-S00X:202*
加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法 — ほう素同位体比：
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。通常運転時では、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を確認している。また、未臨界維持機能（MS-1 クラス）を有する機器として、施設の安全性を確保するための安全機能が要求されているほう酸タンク及び燃料取替用水タンクでは、停止時の未臨界担保の観点から必要な濃度以上であることを確認している。

^{10}B の同位体比は通常運転中の中性子吸収により減損するものの、通常運転中の ^{10}B の同位体比の変動を適切に考慮したほう素濃度の管理が行われている。また、減損した ^{10}B の同位体比は、停止時の未臨界担保のためのほう酸補給により天然の同位体比に近づき、 ^{10}B 減損の程度は安全設計及び安全評価における余裕に吸収される程度に収まるように管理されることとなり、これまでと同様の運用によるほう酸補給を継続することにより、 ^{10}B 減損による炉心の安全性への影響が生じるものではないことが確認されている[1]。

そのため、安全性確認の観点では、サイクルごとの ^{10}B 同位体比測定は要求されていない。しかし、 ^{10}B 減損による影響が、通常運転時の炉心反応度制御や、停止時及び起動時の臨界管理における安全評価の前提に影響することの重要性に照らして、原子炉一次冷却材及びその周辺系統の ^{10}B 同位体比の分析を定期的実施し、安全余裕を明確化することが望ましい。

原子炉一次冷却材の ^{10}B 同位体比の化学分析方法については、これまで標準化されたものがないことから、PWR で用いる可能性がある ^{10}B 同位体比の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。

注記 MS-1 クラスは、発電用軽水型原子炉施設の安全性を確保するために必要な安全機能の相対的重要度を示す分類であり、異常の影響緩和の機能を有する構造物、系統、機器（MS）について重要度に応じて3クラスに分類され、クラス1が最も高い[2]。

2 制定の経緯

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。制定の背景及び必要性を次に示す。

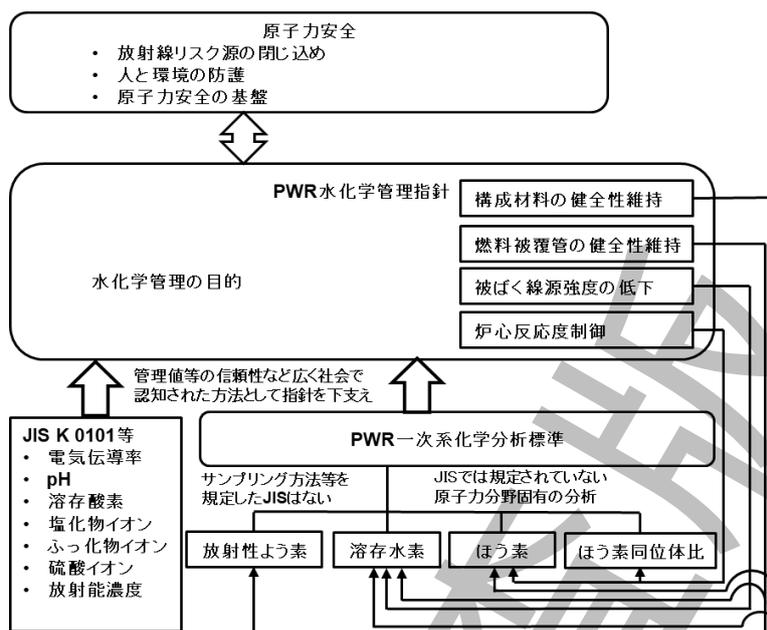
2011年に発生した福島第一原子力発電所事故の教訓を踏まえ、軽水炉の自主的安全性向上への取り組みが必要とされ、原子力安全の確保及び継続的改善に資することを目的として“加圧水型原子炉一次

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成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、また、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。ほう素同位体比を確認することにより、ほう素による炉心反応度制御の安全余裕が明確となる。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。

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。

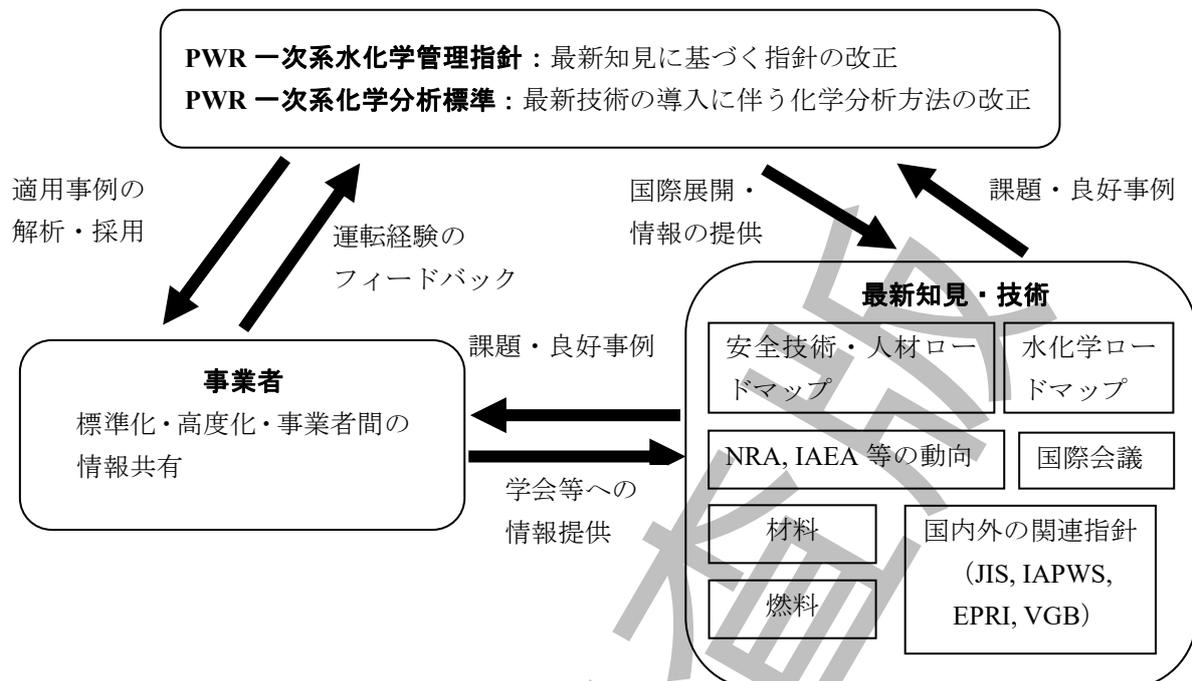
なお、PWR 一次系化学分析標準に対する原子力安全の要求事項は、上位概念の“加圧水型原子炉一次系の水化学管理指針：2019”のそれと同一であり、原子力安全に関わる深層防護のレベル 1 の異常・故障の発生防止並びにレベル 2 の異常・故障の検知及び拡大防止に該当する安全基盤と位置付けられる。この体系が完成することで、標準的な化学分析方法による信頼性の高いデータの取得と化学分析技術の進歩に応じた改善等の PDCA が機能し、本来の自主的安全性向上の目的を達成することが可能となる。



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 制定後のフォロー

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。この標準を策定した後も、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 ほう素同位体比

本標準では、ほう素同位体標準物質の認定書記載の ^{10}B と ^{11}B の比を用いて、分析装置による $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比のバイアスファクタを求めることにより、同位体比を求める。

7 分析手法の解説

7.1 分析手法の原理

ICP-MS は、試料に含まれる測定対象元素を高周波プラズマによってイオン化し、生成したイオンを質量分析計に導入し、測定対象元素の m/z におけるイオンの個数を測定することによって元素又は同位体を分析する装置である。

ICP-MS は液体試料を直接装置に導入することが可能で、液体試料中の高感度元素分析装置として近年めざましく普及した分析装置である。

ICP-MS は高感度な分析装置であり、高濃度液体試料を測定した直後は装置のバックグラウンドが上

昇する事がある。この分析を実施する場合は、装置のバックグラウンド及び安定性を十分に把握してから実施する必要がある。

本分析法では **JIS K 0133** に基づいて、次の項目を最適な状態に調整した ICP-MS を使用する。

- ①プラズマ位置
- ②質量軸
- ③分解能
- ④アバンダンス感度

また、感度、バックグラウンド、酸化物イオン及び二価イオン生成比等の仕様判定項目を確認し、使用する装置が適切に調整されている事を確認した上で測定を実施する。

7.1.1 装置の安定性に応じた測定

装置の安定性に応じて、7.2.3 に示す適切な測定方法を選択するとよい。

7.1.2 装置の洗浄

ほう素は、ICP-MS にとってメモリー効果が大きい元素として知られている。特に PWR 発電所の水質管理分析などに使用している ICP-MS は、ほう素のバックグラウンドが高い場合がある。本分析法を適用する際には装置の洗浄を十分に行うと共に、バックグラウンドに検出されるほう素の計数率が安定状態にあることが重要である。

ほう素のメモリー効果で、ほう素の $m/z=10, 11$ に検出されるバックグラウンドは、装置の接液部に残留するほう素によるものであり、ICP-MS に導入する試料の酸濃度が変化すると変動する。従って、装置洗浄後は、測定時の酸濃度に合わせたブランク溶液を噴霧し、十分にバックグラウンドの安定性を確認した上で測定することが必要である。

装置導入系のオーバーホールを伴わない洗浄では、希硝酸及び純水を交互に噴霧して装置を洗浄すると効果的である。

また、ほう素のバックグラウンドを低下させるためには、0.1 M アンモニアと 0.25% マンニトールの混合溶液による洗浄も効果的であるとの報告[3]もある。

7.2 操作

7.2.1 ほう素同位体標準液

ほう素同位体比分析のためには、分析試料と同程度のほう素同位体比である標準物質が必要となるため、事前に標準物質を入手する必要がある。本分析に適用可能なほう素同位体標準は、下記機関にて購入が可能である。

- Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
- ISC-Science

7.2.2 試料の調整

ICP-MS では、導入する試料を硝酸溶液とすることで、洗浄効果が高まる場合がある。本分析法では、試料の酸濃度を特に規定しないが、試料と校正用ほう素同位体標準溶液の硝酸濃度は統一する必要がある。試料を硝酸酸性とする場合は、ICP-MS のバックグラウンド変動が少ない硝酸濃度（例えば、2 mol/L）を確認し、その濃度を用いることが望ましい。

また、ICP-MS のバックグラウンド ($m/z=10$ 及び $m/z=11$) は、装置の使用履歴やコンディションにより異なることから、分析に使用する ICP-MS のバックグラウンドを考慮して、分析試料を測定する際に十分な S/B (Signal to background ratio) が確保できる濃度に調整する。

十分な S/B とは、繰り返し測定によるイオン信号強度の変動が安定する濃度を目安とする。正味のイオンカウント数から ^{10}B 同位体比を算出する場合、 ^{10}B に相当するほう素の $m/z=10$ の S/B が 10 以上であれば分析値は安定する。

S/B を大きく取ることで繰り返し測定の安定性は改善する傾向を示すが、S/B を大きく取りすぎると、試料のメモリー効果によりバックグラウンド上昇を招くことがあるので、適切な S/B で測定すること、並びに試料の S/B を 100 前後とすることで、十分な分析精度が得られる。

通常の ICP-MS を使用した場合は、S/B100 程度を確保するために必要なほう素濃度は $B:0.1\text{mg/L}$ 程度である。ただし、装置のバックグラウンドが高い場合には $B:$ 数十 mg/L 程度のほう素濃度の測定試料が必要となる場合がある。

7.2.3 同位体比の測定

校正用ほう素同位体標準溶液と試料の測定は 10 回以上¹⁾の測定を実施し、その平均値を採用する。

ICP-MS による測定で複数回のデータを得るためには、次に示す 2 通りのデータ取得方法がある。何れの方法を用いても同等の分析結果が得られるが、ICP-MS 測定におけるブランク値及び測定の不確かさのレベルを確認した上で、最適な方法を選択する。

装置の経年劣化により短期的な安定性が悪化し、同じ試料の繰り返し測定結果の標準偏差が大きくなる場合は、サイクル測定法が有効となる。なお、この場合でも装置を正常に調整することで、レポート測定法において十分な精度を得ることができる。

注¹⁾ 試料、校正用ほう素同位体標準溶液及びブランク溶液の測定回数は、全て同じ測定回数とすると良い。繰り返し測定回数は、「不確かさの入門ガイド (ASG104) : 独立行政法人製品評価技術基盤機構認定センター発行」及び「ISO/BIPM Guide: Uncertainty of measurement」を参考に、繰り返し 10 回以上とした。

7.2.3.1 リポート測定法

- ブランク溶液をプラズマ中に噴霧し、噴霧期間中に 10 回以上のデータを取得する。
- 校正用ほう素同位体標準溶液をプラズマ中に噴霧し、噴霧期間中に 10 回以上のデータを取得する。
- ブランク溶液をプラズマ中に噴霧し、ブランク値を確認する。(必要であればブランク値を更新する。)
- 試料をプラズマ中に噴霧し、噴霧期間中に 10 回以上のデータを取得し、その平均値を採用する。

7.2.3.2 サイクル測定法

- ブランク溶液をプラズマ中に噴霧し、1 回のデータを取得する。
 - 校正用ほう素同位体標準溶液をプラズマ中に噴霧し、1 回のデータを取得する。
 - ブランク溶液をプラズマ中に噴霧し、ブランク値を確認する。(必要であればブランク値を更新する。)
 - 試料をプラズマ中に噴霧し、1 回のデータを取得する。
- a)~d) の操作をデータ取得回数繰り返し、10 回以上のデータを取得し、その平均値を採用する。ブランク値を更新する場合は、本文 6.4 d) 1) のように取得したデータごとのイオンカウント数の比を求め、その平均値を採用しても良い。

7.3 計算

7.3.1 バイアスファクタの算出

同位体比測定を行う場合、質量差別効果 (元素の質量によって元素イオンの透過効率が異なる) によ

って測定される信号強度は、そのまま同位体比を示すわけではない。この質量差別効果を補正するために、測定する同位体比を同位体比既知の溶液を用いて求めたバイアスファクタを用いる。

7.3.2 ¹⁰B 同位体比の算出

分析不確かさの計算について個々の分析データの不確かさは次の方法で求める。

7.3.2.1 ICP-MS 測定時の不確かさ

ICP-MS による測定値は一定の揺らぎを持つデータであることから、測定の不確かさは複数回の測定値の標準偏差から求める不確かさを用いる。個々の測定の不確かさは次式により求める。

$$u(r_{obsd}) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $u(r_{obsd})$: 測定に於ける平均値の標準不確かさ
 σ : イオンカウント数測定値の標準偏差
 n : 同一試料の測定回数

7.3.2.2 ¹⁰B 同位体比分析結果の不確かさ

本分析法で求められる ¹⁰B 同位体比 (%) [原子数比率] は、次の 3 つのデータから算出され、それぞれのデータは次に示す不確かさを持っている。

7.3.2.2.1 標準物質の ¹⁰B / ¹¹B 比の不確かさ

ほう素同位体比分析に使用する同位体標準物質には、¹⁰B と ¹¹B の原子数比、若しくは原子数比率について認定値が定められている。また、不確かさを求めるための包含計数 (k) も記載されている。そのため、標準物質の合成標準不確かさは、その拡張不確かさと包含係数 (k)²⁾ から、次式により求める。

$$u(r_0) = \frac{U(r_0)}{k} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $u(r_0)$: 標準物質の標準不確かさ
 $U(r_0)$: 標準物質の拡張不確かさ (認定書記載値)
 k : 包含係数 (認定書記載値)

2020 年現在入手可能な同位体分離標準物質 ERM-AE121 は、¹⁰B / ¹¹B = 0.24233³⁾仕様値である。

注²⁾ 包含係数 (k) の値は、認定書に明記されている。

注³⁾ この標準物質拡張不確かさ 0.00032 は包含係数を “2” に設定した値である。従って、標準物質の ¹⁰B / ¹¹B 比の標準不確かさは、認定値 0.24233 に対して、±0.00016 である。

7.3.2.2.2 バイアスファクタの不確かさ

バイアスファクタは ICP-MS 実測値から求めた実測値と標準物質の認定値から求めた計算値である。バイアスファクタの不確かさは、上述の認定値と校正用ほう素標準溶液のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数 ($r_{R,obsd}$) から求めた実験不確かさの合成値として算出する⁴⁾。

バイアスファクタは、7.3.2.2.1 の不確かさを持つ校正用ほう素同位体標準溶液を繰り返し測定することで得られる補正係数として位置付けられる。従ってバイアスファクタの合成不確かさ $u(f)$ は、校正用ほう素同位体標準溶液の繰り返し測定の標準偏差から求めた標準不確かさと、測定対象である標準物質に付記される標準不確かさから、次式により求められる。

$$u(f) = f \times \sqrt{\left(\frac{u(r_0)}{r_0}\right)^2 + \left(\frac{u(r_{R,obsd})}{r_{R,obsd}}\right)^2} \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 f : バイアスファクタ計算値
 $u(r_0)$: 標準物質の標準不確かさ
 r_0 : 標準物質の認定書記載の ^{10}B と ^{11}B の比
 $u(r_{R,obsd})$: 標準物質測定時の標準不確かさ
 $r_{R,obsd}$: 標準物質測定時のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比

注⁴⁾ 同位体比に近い標準試料と測定試料を連続で測定することにより、プラズマの揺らぎ等による誤差影響を抑制できる。

7.3.2.2.3 試料の $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 比の不確かさ

試料の $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 比は、試料の ICP-MS 測定結果と上記で求めたバイアスファクタの積により求められる。そのため、試料の $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 比の不確かさは、試料の繰り返し測定 of 標準偏差から求めた実験不確かさと、バイアスファクタの不確かさの合成不確かさとして算出する。

^{10}B 同位体比 (%) [原子数比率] は、試料の $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 比より導出されることから、 ^{10}B 同位体比の不確かさは試料の $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 比の誤差伝播則を用いて計算する。

試料のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ の比は、試料の繰り返し測定することで得られる $m/z=10$ 及び $m/z=11$ をバイアスファクタで補正することで求められる。従って、試料のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ の比は、試料の繰り返し測定 of 標準偏差から求めた標準不確かさと、バイアスファクタが持つ合成不確かさから、次式により求められる。

$$u(r_S) = r_S \times \sqrt{\left(\frac{u(f)}{f}\right)^2 + \left(\frac{u(r_{S,obsd})}{r_{S,obsd}}\right)^2} \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 r_S : 試料のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ の比 (実測から算出)
 $u(f)$: バイアスファクタの合成不確かさ
 f : バイアスファクタ
 $u(r_{S,obsd})$: 試料測定時の標準不確かさ
 $r_{S,obsd}$: 試料測定時のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比

7.3.2.2.4 試料の ^{10}B 同位体比 (%) の拡張不確かさの算出

試料の ^{10}B 同位体比の拡張不確かさは、7.3.2.2.3 で求めた $u(r_S)$ から、次式により求められる。さらに ^{10}B 同位体比の不確かさは、本分析法で求められる最終的な分析結果として求めることから、包含係数 ($k=2$) を考慮して拡張不確かさとして算出する。

$$U(R_{10}) = u(r_S) \times k \left(\frac{1}{(1+r_S)^2}\right) \dots\dots\dots (5)$$

ここに、 $U(R_{10})$: 試料の ^{10}B 同位体比の拡張不確かさ
 r_S : 試料測定時のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比
 $u(r_S)$: 試料のほう素の $m/z=10$ と $m/z=11$ のイオンカウント数比の合成標準不確かさ
 k : 包含係数 (2)

8 ほう素分析値からの ¹⁰B 濃度換算方法

本標準にて規定した分析方法は、ほう酸のほう素同位体 ¹⁰B の同位体比の測定方法である。ここでは、得られた ¹⁰B 同位体比を基に ¹⁰B 濃度を算出する方法について記す。なお、下に記すほう素濃度の分析方法については、日本原子力学会標準 AESJ-SC-S00X:202* : 加圧水型原子炉一次冷却材の化学分析方法— ほう素 : 202*— に従うものとする。

¹⁰B 濃度はほう素の全同位体濃度に本標準にて規定した分析法によって得られた ¹⁰B 同位体比を乗ずることによって得ることができる。

試料の分取方法に応じて、次の 8.1 または 8.2 により ¹⁰B 濃度を求める。

8.1 体積による試料分取

8.1.1 ほう素同位体比によるモル質量の計算

分析試料中のほう素同位体比が天然ほう素とは異なる場合は、¹⁰B 同位体比によってほう素のモル質量は⁵⁾次式のようになる。

$$M = (M_{10} \times R_{10} + M_{11} \times R_{11}) \times \frac{1}{100} \quad \dots\dots\dots (6)$$

- ここに、 M : 分析試料中のほう素モル質量 (g/mol)
 M_{10} : ¹⁰B モル質量 (10.012 9369(1) [4]) (g/mol)
 M_{11} : ¹¹B モル質量 (11.009 305 17(8) [4]) (g/mol)
 R_{10} : 試料の ¹⁰B 同位体比 (%) [原子数比率]
 R_{11} : 試料の ¹¹B 同位体比 (%) [原子数比率]

注⁵⁾ ¹⁰B 同位体比が変化した場合でも、ほう酸水溶液中の原子密度、溶解度が変化しないことを前提とする。

8.1.2 ¹⁰B 濃度の計算

8.1.1 より、分析試料中のほう素が天然ほう素ではない場合のほう素濃度は、次式のように示される。

$$C = (V_2 - V_0) \times f_{\text{NaOH}} \times M \times 1000 \times \frac{1}{V_1} \times N_{\text{NaOH}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

- ここに、 C : ほう素濃度 (B : mg/L)
 V_2 : 試料への水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
 V_0 : ブランクへの水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
 f_{NaOH} : 水酸化ナトリウム水溶液のファクター (—)
 M : 分析試料中のほう素モル質量 (g/mol)
 V_1 : 試料分取量 (mL)
 N_{NaOH} : 水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 (mol/L)

¹⁰B 濃度は、¹⁰B 同位体比から次式のように求める。

$$C_{10} = C \times \frac{M_{10} \times R_{10}}{M} \times \frac{1}{100} \quad \dots\dots\dots (8)$$

- ここに、 C_{10} : ¹⁰B 濃度 (¹⁰B : mg/L)

8.2 質量による試料分取

8.2.1 ¹⁰B 濃度の計算

分析試料中のほう素同位体比が天然ほう素とは異なる場合は、8.1.1 より、ほう素濃度は次式のように示される。このとき、ほう酸水溶液の密度 ρ_2 には、濃縮 ¹⁰B 水溶液の密度を入力する。

$$C = (V_2 - V_0) \times f_{\text{NaOH}} \times M \times 1000 \times \frac{\rho_2}{W_2} \times N_{\text{NaOH}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

- ここに、 C : ほう素濃度 (B : mg/L)
- V_2 : 試料への水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
- V_0 : ブランクへの水酸化ナトリウム水溶液滴定量 (mL)
- f_{NaOH} : 水酸化ナトリウム水溶液のファクター (—)
- M : 分析試料中のほう素モル質量 (g/mol)
- W_2 : 試料分取量 (g)
- ρ_2 : 試料の密度 (g/mL)
- N_{NaOH} : 水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 (mol/L)

¹⁰B 濃度は、¹⁰B 同位体比から次式のように求める。

$$C_{10} = C \times \frac{M_{10} \times R_{10}}{M} \times \frac{1}{100} \quad \dots\dots\dots (10)$$

- ここに、 C_{10} : ¹⁰B 濃度 (¹⁰B : mg/L)

8.2.2 ほう酸水密度の計算

解説表 1 に示すほう酸水溶液の密度は、“Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances” [5] に基づき、次式によって求めた⁶⁾。

$$\rho_2 = 0.9982 + (33.54 \times c - 12.16 \times c^{1.5}) \times 0.001 \quad \dots\dots\dots (11)$$

- 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⁷⁾ (mol/L)

注⁶⁾ 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⁷⁾ ここでは文献[5]に合わせてモル濃度 (mol/L) とし、**解説表 1**のほう素濃度 (B : mg/L) に換算した。

参考に、同位体比 90%-濃縮 ¹⁰B 水溶液とした場合の ρ_2 の値を**解説表 1** に示す。また、同位体比 20~95%における ρ_2 の値を**附表 1** に示す。

同表を使用した場合、密度の値はほう素濃度範囲の中央値となるため、実際のほう素濃度との差異に由来する誤差が生じるが、濃縮によりほう素同位体比が天然ほう酸より大きくなるとともに、ほう酸水の密度は小さくなり、それとともに同表を使用することによる誤差は小さくなる。

解説表 1— ほう酸水溶液の密度⁸⁾

ほう素濃度 (B : mg/L)	天然ほう酸 水溶液の密度 (g/mL)	90%-濃縮 ¹⁰ B ほう酸 水溶液の密度 (g/mL)
3000 ~ 4000	1.0068	1.0065
2000 ~ 3000	1.0046	1.0044
1000 ~ 2000	1.0022	1.0021
500 ~ 1000	1.0003	1.0003
~ 500	0.9989	0.9989

注⁸⁾ 温度20℃の場合。密度は天然ほう酸密度から同位体質量換算により求めた値。

9 適用する測定範囲

本分析法で規定した ¹⁰B 同位体比の適用範囲は、複数の分析機関で実施した表面電離型質量分析計（以下、TI-MS（ASTM-C791 でほう素同位体比分析への適用が規定されている。)) と ICP-MS によるクロスチェックの結果[6]を基に設定した値であり、分析原理における適用範囲を規定したものではない。装置の校正に用いる標準物質を変更することで、¹⁰B 同位体比の適用範囲を超える試料に対しても、適用範囲を拡大することは可能である。

10 総合精度

この標準の分析方法を適用した場合、本分析方法の総合精度は、ほう素同位体標準物質の誤差、濃度依存検出感度による誤差、ICP-MS 測定における誤差の合計となり、1%以下となる[6][7]。総合精度の主要因は ICP-MS 測定の誤差であり、繰返し測定による誤差が大きくなり十分な総合精度が得られない場合には、装置を正常な状態に調整した上で測定を実施する必要がある。

参考文献

- [1] "PWR におけるほう酸水の ¹⁰B 同位体比の変化と安全性への影響", 三菱重工業株式会社 技術資料 MHI-NES;1041, 三菱重工業株式会社, (2008).
- [2] 原子力安全委員会「発電用軽水型原子炉施設の安全機能の重要度分類に関する審査指針」(平成2年8月30日 原子力安全委員会決定, 平成21年3月9日一部改訂)
- [3] Da-Hai Sun, Ren-Li Ma, Cameron W.McLeod, Xiao-Ru Wang, Alan G.Cox, "Determination of Boron in serum, plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS). Use of mannitol-ammonia as diluent and for eliminating memory effect", *J.Anal.At.Spectrom*, vol.15,p.257-261 (2000).
- [4] Boron, COMMISSION ON ISOTOPIC ABUNDANCES AND ATOMIC WEIGHTS, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (20**年**月)
入手先<<https://www.ciaaw.org/boron.htm>>
- [5] Otaker Söhnel, Petr Novotný, "Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances", *Physical Science Data* 22, Elsevier, 17, 68 (1985).
- [6] 河村 浩孝, 佐藤 義雄, "誘導結合プラズマ四重極質量分析装置を用いるホウ素同位体分析の分

析所間共同試験”, 分析化学 Vol.59, No.1, p.57-53 (2010).

- [7] Gregoire, D.C., “Determination of boron isotope ratios in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry”, Anal. Chem, 59, 20, 2479-2484 (1987).

Copyright © All Rights Reserved. 本館蔵版

