

HTTRにおける水質管理

Water Chemistry Control in HTTR

関田 健司 古澤 孝之 江森 恒一 石井 太郎*
黒羽 操 早川 雅人 大内 弘

Kenji SEKITA, Takayuki FURUSAWA, Koichi EMORI, Taro ISHII*
Misao KUROHA, Masato HAYAKAWA and Hiroshi OHUCHI

大洗研究開発センター
高温工学試験研究炉部

Department of HTTR
Oarai Research and Development Center

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2008

HTTRにおける水質管理

日本原子力研究開発機構

大洗研究開発センター高温工学試験研究炉部

関田 健司、古澤 孝之、江森 恒一、石井 太郎*

黒羽 操※、早川 雅人、大内 弘

(2008年5月19日受理)

高温工学試験研究炉（HTTR）の原子炉冷却系統施設である加圧水冷却設備等の機器及び配管には、主要材料に炭素鋼を使用している。これらの設備の冷却水には、脱酸素及び腐食を防止・抑制するために、ヒドラジンを用いて水質を維持管理しており、水質確認のため定期的に分析を行っている。

これまで実施した水質分析の結果から、得られた成果は以下のとおり。

- (1) 1次冷却材の除熱により冷却水温度が高くなる加圧水冷却設備では、ヒドラジンの一部が熱分解し、アンモニアが形成されることによって、電気伝導率は上昇し、ヒドラジン濃度は低下するが、計画どおりであり問題はない。
- (2) 冷却水温度が比較的低い補助冷却水系及び炉容器冷却設備においては、ヒドラジンの熱分解が起こっていない。
- (3) これまで不明瞭であった手順を明確にし、HTTRにおける水質分析手順を確立することができた。
- (4) 溶存酸素及び塩化物イオンは濃度が低いことから、現時点においては、機器・配管の腐食量は極めて少ないものと推察される。

これらのことから、HTTRの冷却水設備の水質は、十分満足できる状態であることを確認した。

大洗研究開発センター：〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

* (株)日本アクシス

※ 出向職員

Water Chemistry Control in HTTR

Kenji SEKITA, Takayuki FURUSAWA, Koichi EMORI, Taro ISHII*

Misao KUROHA**, Masato HAYAKAWA and Hiroshi OHUCHI

Department of HTTR
Oarai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
Oarai-machi, Higashibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received May 19, 2008)

A carbon steel used is used for the main material for the components and pipings of the pressurized water cooling system etc. that are the reactor cooling system of the HTTR. Water quality is managed by using the hydrazine in the coolant of the water cooling system to prevent corrosion of the components and deoxidize the coolant. Also, regular analysis is carried out for the confirmation of the water quality.

The following results were obtained through the water quality analysis.

- (1) In the pressurized water cooling system, the coolant temperature rises higher due to the heat removal of the primary coolant. So, the ammonia was formed in the thermal decomposition of the hydrazine. The electric conductivity increased, while the concentration of the hydrazine decreased, there was no problem as the plan it.
- (2) Thermal decomposition of the hydrazine was not occurred in the auxiliary water cooling system and vessel cooling system because of the coolant temperature was low.
- (3) An indistinct procedure is clarified and procedure of water quality analysis was established in the HTTR.
- (4) It is assumed that the corrosion of the components in these water cooling system hardly occurred from measurement results of dissolved oxide and chloride ion.

Thus, the water quality was managed enough.

Keywords : HTTR, Water Chemistry Control, Maintenance

* Nihon Axis Co.,Ltd

** Research Staff on Loan

目次

1. 緒言	1
2. 設備概要	2
3. 測定原理	4
3.1 pH	4
3.2 電気伝導率	5
3.3 濁度	6
3.4 ヒドラジン濃度	6
3.5 塩化物イオン	8
3.6 溶存酸素	9
3.7 クリブライン濃度	10
3.8 亜硝酸	10
4. 測定手法	12
4.1 測定器仕様	12
4.2 作業準備	13
4.2.1 試料及び調製試薬の準備	13
4.2.2 測定器の点検、校正	13
4.3 試料の採取及び測定	14
4.3.1 試料採取の基本	14
4.3.2 各設備の試料採取手順	15
4.3.3 試料の測定	16
4.3.4 測定後の措置	19
4.3.5 試薬の管理	20
5. 測定結果と考察	21
5.1 加圧水冷却設備	21
5.2 補助冷却設備補助冷却水系	21
5.3 炉容器冷却設備	22
5.4 1次ヘリウム純化設備冷水供給系	22
5.5 プール水冷却浄化設備	23
6. 検討課題	24
7. 結言	25
謝辞	25
参考文献	26
付録 よう素滴定法によるヒドラジン濃度測定手順	43

Contents

1. Introduction	1
2. System Outline	2
3. Measurement Principle	4
3.1 pH	4
3.2 Electric Conductivity	5
3.3 Nigod	6
3.4 Hydrazine Concentration	6
3.5 Chloride Ion	8
3.6 Dissolved Oxygen	9
3.7 bline Concentration	10
3.8 Nitrous acid	10
4. Measurement Method	12
4.1 Measurement Equipment Method	12
4.2 Arrangement for Operations	13
4.2.1 Preparation on Sample and Reagent Preparation	13
4.2.2 Check and Proofreading on Measurement Equipment	13
4.3 Pick up and Measurement of sample	14
4.3.1 Standard of Sampling	14
4.3.2 Sampling Process	15
4.3.3 Measurement of sample	16
4.3.4 Measurement Finished	19
4.3.5 Reagent Management	20
5. Result of Measurement	21
5.1 Pressurized water cooling system	21
5.2 Auxiliary water cooling system	21
5.3 Vessel cooling system	22
5.4 Cold water supply system for helium purification systems	22
5.5 Pool water cooling purification system	23
6. Examination Items	24
7. Conclusion	25
Acknowledgements	25
References	26
Appendix Measurement Method of Hydrazine Concentration by Iodine	43

1. 緒言

高温工学試験研究炉（HTTR : High temperature Engineering Test Reactor）は、高温ガス炉技術基盤の確立を目的として、日本原子力研究開発機構・大洗研究開発センターに建設された日本初の高温ガス炉である。HTTR は、燃料として被覆粒子燃料、1 次冷却材及び 2 次冷却材としてヘリウムガスを用いており、原子炉熱出力は約 30MW、原子炉入口冷却材温度約 395°C、原子炉出口冷却材温度は最高 950°C である⁽¹⁾。

HTTR の原子炉冷却系統施設には、通常運転時に原子炉を冷却する主冷却設備、原子炉スクラム時に原子炉の残留熱・崩壊熱を除去する補助冷却設備及び炉容器冷却設備がある。主冷却設備は、1 次冷却設備、2 次ヘリウム冷却設備及び加圧水冷却設備で構成され、原子炉からの熱は 1 次加圧水冷却器等の各熱交換器を経由して、最終的に加圧水空気冷却器により大気放散している。また、原子炉補助施設として、1 次冷却材及び 2 次冷却材であるヘリウムガス中の不純物を除去する 1 次ヘリウム純化設備等の設備に冷水を供給する 1 次ヘリウム純化設備冷水供給系、さらに、使用済燃料貯蔵設備として、使用済燃料体から放出される崩壊熱を除去するプール水冷却浄化設備がある。

一般に、PWR、BWR 等の軽水炉においては、1 次冷却系及び 2 次冷却系の冷却材に水を使用しており、冷却材中の不純物の影響による配管の応力腐食割れ、エロージョン・コロージョンによる配管減肉等の材料腐食が問題となっており、機器・配管の腐食防止・抑制の観点から、水質管理を徹底している。また、火力プラントにおいても、ボイラの給水及びボイラ水の水質を厳しく規定している。これらプラントでは、腐食抑制対策として不純物の系内への持込みを防止し、特に金属材料の腐食要因とされる塩化物イオン、フッ素イオンを低濃度に管理している。また、材料の高温水中での応力腐食割れ防止の観点から溶存酸素を厳しく管理している^{(2),(3)}。

HTTRにおいても、冷却水設備の各機器及び配管には、主要材料に炭素鋼を使用しており、それらの設備の冷却水には、脱酸素及び腐食を防止・抑制するために、薬液を注入するとともに、管理目標値を定めて水質を管理している。

本報告書は、加圧水冷却設備、補助冷却設備補助冷却水系、炉容器冷却設備、1 次ヘリウム純化設備冷水供給系及びプール水冷却浄化設備について、HTTR で定めた冷却水の水質管理目標値を確認するために実施している水質分析の方法及び分析結果について、纏めたものである。管理の対象となる設備については、水質管理の観点から使用条件、材質等を中心に簡潔に纏める一方、技術と経験を継承する観点から、測定原理については基本を記述し、測定手法については、できる限り分かり易い表現を用いて、従事者が、水質分析を実施していく上で、実務を良く理解できる様に丁寧に記述した。また、これまでの水質分析の実績を踏まえ、今後、さらに効率的で安定した設備運用を行っていく上で改善すべき項目を纏めた。

2. 設備概要

HTTR の運転は、1 次加圧水冷却器のみで 30MW の除熱を行う単独運転と、1 次加圧水冷却器及び中間熱交換器で各々 20MW、10MW の除熱を行う並列運転がある。図 2.1 に原子炉冷却系統施設概略系統図を示す。

加圧水冷却設備は、単独運転時には 1 次加圧水冷却器に約 625t/h の加圧水を、並列運転時には、1 次加圧水冷却器に約 413t/h、2 次加圧水冷却器に約 216t/h の加圧水を循環させており、1 次冷却材及び 2 次冷却材（ヘリウムガス）を冷却した加圧水の熱を、加圧水空気冷却器を経て、大気に放散している。加圧水冷却設備を構成する機器、配管には炭素鋼を使用しており、脱酸素及び腐食を防止・抑制するために、ヒドラジンを注入して溶存酸素を除去するとともに、水質をアルカリ性に維持することで管理している。

補助冷却設備は、1 次冷却設備、2 次ヘリウム冷却設備又は加圧水冷却設備の冷却能力喪失等の原子炉運転時の異常な過渡変化に伴う原子炉スクラム時、事故時等において強制循環による炉心の冷却が可能な場合、炉心の崩壊熱除去を行い、燃料、炉内構造物、原子炉圧力容器等の健全性を確保するために原子炉を冷却する設備であり、1 次冷却材が循環する補助ヘリウム冷却系、1 次冷却材の除熱を行う補助冷却水系から構成されている。補助冷却水系は補助冷却器を介して、移送された炉心からの核分裂生成物の崩壊熱及び原子炉の残留熱を、補助冷却水空気冷却器により大気放散している。待機運転時の補助冷却水流量は約 20t/h であるが、補助冷却設備起動時には約 66t/h の流量で循環させている。補助冷却水系を構成する機器、配管には炭素鋼を使用しており、補助冷却水には、ヒドラジンを注入して水質をアルカリ性に維持し、補助冷却器の伝熱管の応力腐食割れ等を防止するとともに、配管等が腐食しないようにして水質を管理している。

炉容器冷却設備は、1 次冷却設備の二重管破断等のため、補助冷却設備で強制循環により炉心の冷却ができない減圧事故時に、原子炉圧力容器、炉内構造物、炉心構成要素等の健全性を維持し、燃料に重大な損傷を生じさせないように、炉心からの核分裂生成物の崩壊熱及び他の残留熱を除去する設備である。また、通常運転時に原子炉圧力容器を取り囲む 1 次遮へい体のコンクリートを冷却している。炉容器冷却設備の冷却水は約 88t/h の流量で循環させている。炉容器冷却設備を構成する機器、配管には主に炭素鋼を使用しており、冷却水には、腐食抑制のために、ヒドラジンを注入して水質をアルカリ性に維持して管理している。

1 次ヘリウム純化設備冷水供給系は、原子炉冷却材であるヘリウムガス中の放射性物質及び化学的不純物を除去する 1 次ヘリウム純化設備、1 次冷却材の貯蔵供給及び圧力調整を行うための 1 次ヘリウム貯蔵供給設備、気体廃棄物の回収、放射性物質の除去、減衰及び放射性物質の濃度を監視しながら大気への放出を行う気体廃棄物の廃棄施設及び原子炉通常運転時の燃料健全性を監視するための燃料破損検出装置に冷却水として冷水を供給している。冷水供給系の冷水は約 45m³/h の流量で循環させており、冷水装置により約 7°C に下げて循環している。冷水供給系を構成する機器、配管の一部には銅系材料を使用しており、ヒドラジンを使用することはできないことから、防錆剤を兼用した不凍液を使用して配管の腐食を防止している。

プール水冷却浄化設備は、使用済燃料貯蔵設備である貯蔵プールに一時貯蔵時の使用済燃料体

から放出される崩壊熱を除去する冷却系と、貯蔵プール水中の固形不純物を除去する浄化系で構成されており、冷却系は約 20t/h の流量で冷却水を循環させている。プール水冷却浄化設備の機器・配管にはステンレス鋼を使用しているが、冷却水は純水であるためヒドラジンは注入していない。また、貯蔵プールは原子炉施設保安規定で水質及び水位の管理目標値を規定しており、月 1 回の水質確認を実施することになっている。これらの設備の主要機器・配管一覧を表 2.1 に示す。

3. 測定原理

HTTR の冷却水設備では、原子炉施設保安規定及び HTTR 運転手引に基づき、原則として月 1 回の冷却水サンプリング及び分析を行い水質を確認している。HTTR における各設備の水質管理目標値を表 3.1 及び表 3.2 に示す。これら各設備の冷却水が水質管理目標値を満足しない場合は、該当設備の水質調整要領に従って冷却水の入替え・調整を行っている。

なお、HTTR の冷却水管理は、PWR における 2 次冷却水管理と同様に、火力プラントにおけるボイラの水質管理を参考にしている。PWR の 2 次冷却系では構造材の腐食抑制の観点から pH 処理、脱酸素処理並びに不純物管理が行われており、給水処理設備では、pH 調整剤としてアンモニア、脱酸素剤としてヒドラジンを用いた揮発性薬品処理 (AVT 処理 : All Volatile Treatment) を実施している。PWR における 2 次系水質管理の目的は、蒸気発生器伝熱管の腐食防止と、タービンを含む 2 次系機器の健全性保持である。PWR においては、系統内の不純物は非常に低く管理されており、HTTR の管理目標値と比較すると、ヒドラジン濃度は HTTR の数 10 ppm に対して 1 ppm 以下、溶存酸素は HTTR では特に管理していないのに対して 5 ppb 以下に管理されている⁽²⁾。

以下に各管理項目の測定原理及び管理目標値の設定根拠について述べる。

3.1 pH

pH は水溶液の性質を示す指標であり、水溶液中の水素イオン濃度の逆数の対数である。pH 0 ~ 7 未満は酸性、pH 7 は中性、pH 7 ~ 14 はアルカリ性を表すもので、いずれも水素イオン濃度により決まる。pH の測定は JIS Z8802 「pH 測定方法」のガラス電極法に基づいて実施し、測定器として pH 計を使用している。ガラス電極法は、pH に感応する薄いガラス膜 (数 μm ~ 10 μm) を使用した方法で、短時間で測定が可能であり、自動測定及び連続測定が可能のこと、測定精度が高く誤差が小さい等の利点がある。測定原理は、ガラス電極と比較電極の 2 本の電極により、二つの電極間に生じた電位差により pH を測定しているものである。すなわち、ガラスの薄膜 (電極膜) の内外に pH の異なる溶液があると、薄膜部分に pH の差に比例した起電力が生じ、それを測定すれば試料の pH 値が測定できる。一般に、比較電極には銀-塩化銀電極を用い、内部液には塩化カリウムが用いられる。

測定に際しては、pH を正確に測定するために、pH 計の校正が重要となるため、測定前に確実な校正を行っている。一般に pH 値の校正は 2 種類の既知の pH 標準液を使用して行う。pH 標準液による校正は、ガラス電極の pH 当たりの起電力が、理論どおりでなく、ガラス膜の表面状態によって変化すること、酸誤差・アルカリ誤差があること等の理由から行うもので、HTTR では JIS で定められた調整 pH 標準液を用いている。さらに、試料採取にあたっては、大気中の炭酸ガスの影響を防ぐため、容器に採取する場合は、試料で 4 ~ 5 回共洗いした後、試料で容器を一杯に満たし、密封して分析室に持ち込み供試料としている。

加圧水冷却設備、補助冷却水系及び炉容器冷却設備を構成する機器及び配管の主要材質は炭素

鋼である。一般に金属は水溶液中では様々な条件が重なると腐食が起きることが知られており、材料腐食抑制上は、環境はアルカリ雰囲気のほうが望ましいこと、また、炭素鋼の腐食は pH9～12 付近で低値を示すことにより、HTTR では、pH 調整剤であるヒドラジンが、比較的低濃度で調整可能な pH 範囲として 9.0～10.5 の範囲を管理目標値として設定している。

プール水冷却浄化設備の配管及び貯蔵ラックは、主要材料にオーステナイト系ステンレス鋼を使用しており、応力腐食割れの水質環境の面からの発生防止、先行炉及び原子力機構に設置される研究炉（軽水炉）の水質基準値を参考に、5.5～7.5 の範囲としている。1 次ヘリウム純化設備冷水供給系は、使用している不凍液に配合される薬品成分の性状から 8.0 以上を管理目標値としている。

また、脱酸素剤としてヒドラジンを用いた揮発性薬品処理 (AVT) を HTTR でも行っているが、AVT 条件下における系統水の pH は導電率（電気伝導率）と 1 対 1 の相関があるため、系統への薬液注入管理の際の目安としている。

3.2 電気伝導率

電気伝導率は、溶液が持つ電気抵抗率 ($\Omega \cdot m$) の逆数であり、電流の伝わり易さの度合いを示すものである。一般に水の場合は、温度 25°C の値を用いて $\mu S/cm$ で表す。測定原理は、平行に設置した 2 本の電極間に電解質溶液を満たした後、両電極間に交流電圧を印加し、溶液中に生じた電界による陽イオンと陰イオンの泳動を交流電流として測定し、電気伝導率を求めるものである。すなわち、この時の両極間の抵抗 $R (\Omega)$ は、電極の面積 $A (m^2)$ に反比例し、両極間の距離 $L (m)$ に比例し、次式で表される。

$$R = \rho \cdot (L/A)$$

ここで ρ は抵抗率と呼ばれ、電流の流れにくさを示す指標で、逆数 $1/\rho$ は電流の流れ易さを表し、電気伝導率 (k) という。ここで $J=L/A$ とすると、

$$k = J \cdot (1/R)$$

という式に置き換えられ、 J をセル定数と呼んでいる。電気伝導率は、JIS K0101「工業用水試験方法」中の、電気抵抗法に基づく電気伝導率計を使用するのが一般的であるが、精度は劣り、電極表面状態や形状の変化に基づくセル定数は変化が起こりやすいので、時々補正する必要がある。

系統内に脱酸素剤として添加されているヒドラジンは、200°C 付近から一部分解してアンモニアになり、系統内の電気伝導率を増加させる⁽³⁾。このことから、ヒドラジンとアンモニア濃度の割合により電気伝導率の管理目標値が決まってくる。HTTRにおいては、電気伝導率の管理目標値は加圧水冷却設備では 0～30 $\mu S/cm$ の範囲に、補助冷却水系及び炉容器冷却設備では 0～100 $\mu S/cm$ と広範囲になっているが、これについては今後、運転経験を積む中で見直していく予定である。

なお、加圧水冷却設備の冷却水温度は、設備系統設計上、加圧水冷却器出口で約 175°C まで上昇することから、電気伝導率を警報監視項目とし、系統内に電気伝導度計を設置して運転中においても連続監視を行っている。

また、プール水冷却浄化設備は、pH 同様に、先行炉及び原子力機構に設置される研究炉の水質

基準値を参考にした、 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下を管理目標値としている。

3.3 濁度

純粋な水は無色透明で色も濁りもないが、種々の溶存物質やコロイド等、水に溶けない懸濁物があると、色や濁りを生じ、透視性が低下する。この濁りの程度を数値で表現したものが濁度である。濁度は、水の濁りの程度を示す指標で、水 1ℓ中に標準カオリン 1mg を含む時の濁りに相当するものを、濁度 1 度 (mg/l) として表すのが一般的である。濁度の測定方法には透視比濁法、散乱光測定、積分球測定、表面散乱光測定等があるが、HTTR では透過光測定を用いた濁度計を使用している。透過光測定とは、水中に一定の光が入射すると、濁度粒子に反射、散乱して透過光が光路長と濁度の濃度に比例して減少するので、その透過光を測定することで濁度を求める測定方法である。HTTR では測定波長 660nm の吸光度を測定し、2 点検量線による校正で試料の濁度を求めている。濁りをつくる物質は放置すると、沈んだり、粒子が会合して濁りが変化するので、濁度は試料採取後、直ちにその場で測定している。

HTTR における管理目標値は、冷却水中の固体不純物であるスラッジの堆積及びスケール付着防止の観点から、火力及び原子力発電プラント等で水洗工程等に用いられている濁度 5 度以下としている。

3.4 ヒドラジン濃度

ヒドラジンは強い還元作用があり、系統内の脱酸素、腐食防止及び pH 調整剤として使用している。ヒドラジンの脱酸素反応は次式のとおりであり、溶存酸素 1mol の還元に必要なヒドラジンの理論量は 1mol である。



ヒドラジンの酸素との反応速度は比較的遅いが、系統の酸化鉄等の酸化性物質が触媒的な役割を果たすと考えられ、脱酸素効果が期待できる。(鋼表面の酸化鉄(III)を還元して安定な防食皮膜である酸化二鉄(III)鉄(II)を維持する腐食抑制作用を持っている。) 以下にこれらの反応式を示す。



実際の運用に際しては、反応効率などを考慮し、溶存酸素量の 2~5 倍以上のヒドラジン濃度とすることが望ましく、加圧水冷却設備については、経験上、系統内に酸素の溶解度の理論値の 2 倍のヒドラジンを添加している。ただし、施設定期自主検査等の長期停止時においては、カバーガスからの微量な酸素進入があること、ヒドラジンと機器・配管内壁との反応があることからヒドラジン濃度が減少する。このことから、HTTR における管理目標値は、高濃度としている。しかしながら、この管理目標値は、設備の定期点検後に実施する水質調整の目安としているもので、今後の運転経験により、通常運転時の管理目標値を設定していく予定である。参考までに、図 3.1 に電気伝導率とヒドラジン濃度の関係を示す⁽⁴⁾。

ヒドラジン濃度の測定には、一般に p-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法又はよう素滴定法を用いる。HTTR では、ヒドラジンは高濃度であるが、分析安定度と検出下限の低さ及び分析操作の簡便さから、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法により測定している。一

方、よう素滴定法はヒドラジンが高濃度の場合の測定に適してはいるが、手順が容易でないことから、HTTRにおいては採用していない。参考資料として、よう素滴定法によるヒドラジン濃度測定方法を付録に示す。

吸光光度法は、既知濃度の標準溶液について発色操作を行って吸光度を測定し、吸光度と濃度の関係を示す検量線を作成しておき、未知試料も同様の操作で吸光度を測定し、検量線からその濃度を求める方法である。吸光度とは、透過度の逆数の対数で表され、強さ I_0 の一定波長の光が濃度 c 、厚さ l の溶液を通過したのち、光の強さが I まで弱められた場合、 $I/I_0=t$ を透過度、 $(I/I_0) \times 100=T$ を透過パーセントといい、透過度の逆数の対数 $\log(1/t)$ を吸光度として定義されている。

p-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法は、ヒドラジンが塩酸溶液中で p-ジメチルアミノベンズアルデヒドと反応して呈する黄色の化合物の吸光度を測定して定量する方法である。定量に際して、酸化剤及び呈色に似た黄色の濁りは妨害となる。ヒドラジンは、アルカリ性の溶液中では酸化剤によって容易に酸化されるので、低濃度のヒドラジンを定量する場合は、あらかじめ塩酸を添加した採取容器に試料を採取し、採取後できるだけ速やかに測定する。一般に、吸光光度法による分析を行う装置は分光光度計である。

以下に p-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法による測定手順を示す。

(1) 試薬の準備

- ① p-ジメチルアミノベンズアルデヒド溶液：p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 4.0g をメタノール（またはエタノール）200ml と塩酸 20ml とを混ぜた溶液中に溶かし、褐色瓶に保存する。
- ② ヒドラジン標準液 (1000ppm)：二塩化ヒドラジン 3.28g と塩酸 75ml を純水に溶かし、全量を 1000ml とする。
- ③ 塩酸 (1 + 9)：塩酸 1 容に水 9 容を加えた溶液を準備する。

(2) 装置の準備

分光光度計及び制御用パソコンを立ち上げ、装置の準備を行う。

(3) 検量線の準備

ヒドラジン標準液 (1000ppm) を 1ml 採り、全量フラスコ 100ml で 10ppm に調整する。この調整した 10ppm のヒドラジン標準液を 5ml、10ml、15ml、20ml と段階的に全量フラスコ 100ml に取り、0.5ppm、1.0ppm、1.5ppm、2.0ppm のヒドラジン標準液を作る。ブランク (0ppm) には純水を使用する。(5)の測定操作で発色させ、吸光度を測定し検量線を作成する。

(4) 試料の準備

試料中に浮遊物が多い場合にはろ紙でろ過をして透明な溶液とする。また、ヒドラジン濃度が高い場合には、希釀を行い調製する。

(5) 測定操作

- ① 試料 50ml に塩酸（1+9）10ml と p-ジメチルアミノベンズアルデヒド溶液 10ml を加えてよく振り混ぜ、10 分間放置する。
- ② この溶液を吸収セルに移し、波長 455nm 付近の吸光度を測定する。
- ③ 検量線からヒドラジンイオンの量を求め、試料中のヒドラジンイオン濃度（ppm）を算出する。

3.5 塩化物イオン

水質管理上、塩化物イオンは濃縮などの不確定因子を考慮し、極力低く管理すべき不純物であり、オーステナイト系ステンレス鋼においては応力腐食割れ（SCC）の要因にもなる。HTTRにおいては、ステンレス鋼を主要材料としているプール水冷却浄化設備については、設計条件である 65°C 付近では、塩素イオン濃度が高くても、SCC の発生は殆ど考慮する必要はない。一方、ニッケル基合金の場合 2ppm を超えると腐食が増大するため⁽²⁾、0.1ppm 以下に抑えることが望ましく、PWR の 2 次冷却系では、0.02ppm 以下を基準としており、火力プラントにおいても、最高使用圧力 5~7.5MPa 以下の水管ボイラ水は、揮発性物質処理（AVT）を行っている場合、2ppm 以下を基準値としている⁽⁵⁾。

塩化物イオンは系統への不純物の持込みにより発生するもので、PWRにおいては水質調整設備により除去している。HTTRにおいても、系統内で塩化物イオンを生じることはなく、水張りを行う場合に、供給元である純水供給設備で濃度の監視を行っている。純水供給設備では、電気伝導率が $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ を超えた場合に送水停止となる。純水中の不純物が全て塩化物イオンであった場合、電気伝導率で $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ に相当する塩化物イオンは 0.45mg/l であることから、0.5ppm 以下を管理目標値としている。

塩化物イオンの定量は、チオシアノ酸第 2 水銀による吸光光度法、多量の場合は硝酸第 2 水銀溶液による滴定法があるが、HTTR では塩化物イオンが微量であり、定量範囲・操作の簡便性の点で適しているチオシアノ酸第 2 水銀による吸光光度法で測定している。チオシアノ酸第 2 水銀法は、塩化物イオンとチオシアノ酸第 2 水銀が反応して遊離したチオシアノ酸イオン (SCN^-) が、第 3 鉄イオンと反応して生成する、だいだい色のチオシアノ酸鉄の吸光度を測定して塩化物イオンを定量する方法である。チオシアノ酸第 2 水銀は、水にあまり溶けず、またほとんど解離しないので、遊離の SCN^- は極めて微量であり、 Fe^{3+} を加えても呈色が認められない。しかし Cl^- が共存すると、以下の反応によって SCN^- を生ずる。



この溶液に Fe^{3+} を加えると、 SCN^- と反応してだいだい色を呈するもので、その呈色の強さは Cl^- 濃度に対応する。以下にチオシアノ酸第 2 水銀による吸光光度法による測定手順を示す。

(1) 試薬の準備

- ① 5M 硝酸：硝酸 380ml に純水 600ml を加えて室温まで冷却し、さらに純水を加えて 1l にする。
- ② 6% 硝酸アンモニウム (III) 鉄溶液：硝酸アンモニウム第 3 鉄・12 水和物 60g を 5M 硝酸 1l に溶かし、褐色瓶に入れて保存する。
- ③ チオシアノ酸 (II) 水銀エタノール溶液：チオシアノ酸第 2 水銀 1.5g をエタノール 500ml に溶かし、褐色瓶に入れて保存する。
- ④ 塩化物イオン標準液(1000ppm)：塩化ナトリウムをあらかじめ 600°C で約 1 時間加熱し、デシケーターの中で冷却し、塩化ナトリウム純度 100% に対して 1.648g を採り、全量フラスコ 1000ml に移し入れ、水を標線まで加える。(市販の標準液でも可能)

(2) 装置の準備

分光光度計及び制御用パソコンを立ち上げ、装置の準備を行う。

(3) 検量線の準備

ヒドラジン標準液 (1000ppm) を 1ml 採り、全量フラスコ 100ml で 10ppm に調整する。この調整した 10ppm のヒドラジン標準液を 5ml、10ml、15ml、20ml と段階的に全量フラスコ 100ml に採り、0.5ppm、1.0ppm、1.5ppm、2.0ppm のヒドラジン標準液を作る。プランク (0ppm) には純水を使用する。(5)の測定操作で発色させ、吸光度を測定し検量線を作成する。

(4) 試料の準備

試料中に浮遊物が多い場合にはろ紙でろ過をして透明な溶液とする。また、ヒドラジン濃度が高い場合には、希釀を行い調製する。

(5) 測定操作

- ① 試料 50ml に硝酸アンモニウム第 3 鉄溶液 10ml とチオシアノ酸第 2 水銀エタノール溶液 5ml を加えてよく振り混ぜ液温を 20°C に保ち約 10 分間放置する。
- ② この溶液を吸収セルに移し、波長 460nm 付近の吸光度を測定する。
- ③ 検量線から塩化物イオンの量を求め、試料中の塩化物イオン濃度 (ppm) を算出する。

3.6 溶存酸素

溶存酸素は水中に融和している酸素をいい、一般に DO (Dissolved Oxygen) と呼んでいる。融和量は水温が低く、圧力が大きいほど多くなり、1 気圧、25°Cでの飽和溶存酸素量は 8.11mg/l である。

一般に溶存酸素は、不純物との共存により系統構成材料の腐食を増大させる主要因となる。このことから、火力プラントのボイラにおいても AVT 条件下では給水中溶存酸素は厳しく管理され、検出されないこととされている。また、PWR の 2 次冷却系においても同様の設定をしており、復

水及び給水中の溶存酸素量は、復水 15ppb 以下、給水 5ppb 以下を管理目標値としている⁽²⁾。

溶存酸素の電気化学的測定法には水銀滴下ポーラログラフ法及び薄膜被覆電極法（隔膜電極式）がある。HTTR では、これらを組み合わせた隔膜形ポーラログラフ式の溶存酸素計を使用している。隔膜形ポーラログラフ式は、水銀滴下ポーラログラフ法を改良したもので、酸素に対する透過性の高い隔膜で電極と電解液とを試料液から遮断する方式であり、電解液に塩化カリウムまたは水酸化カリウム溶液を用いて、両電極間に 0.5V～0.8V の電圧を印加することにより、隔膜を透過した酸素が作用電極上で還元反応を起こし、酸素が還元され酸素濃度に比例した電流が外部回路に流れ溶存酸素濃度が測定される。

腐食防止の観点から溶存酸素量の制限は重要であるが、HTTR においては、溶存酸素供給の殆どは水張り時だけであり、基本的に制限されていると考えられ、配管内面の腐食量を考慮しても、その量は非常に少ないとから、水質管理項目から除外しており、冷却水中のヒドラジン濃度を測定することで管理しているが、溶存酸素濃度についても測定し、監視することとしている。

3.7 クリブライン濃度

1 次ヘリウム純化設備冷水供給系の配管に使用される材料は単一ではなく、銅、炭素鋼及びステンレス鋼等、多種にわたっている。さらに、運転温度が 7～12°C と低温であり、部位によっては更に低温となるため、冷却水には異なる材質に対する防食性と不凍液の性質を兼ね備えている必要性から、有機ブライン系用処理薬剤のクリブライン PG を使用している。このクリブライン PG は、銅、黄銅の防食性を向上する作用があり、配管に銅が使用される当設備に適している。但し、不凍液としての性質を発揮するには基準値以上の濃度が必要であり、HTTR では管理目標値を約 40wt% としている。

クリブライン濃度とは純水で希釈した時の重量%濃度であり、測定方法には、一般に比重から換算する方法と、屈折率から換算する方法が知られているが、簡便かつ微量の試料で済むことから、屈折計により測定した屈折率を換算する方法を採用している。図 3.2 にクリブライン濃度と屈折率の換算曲線を示す。

3.8 亜硝酸

亜硝酸（水中の場合亜硝酸イオンとなる）は、防食剤成分として測定しているもので、濃度が低下することで防食効果が低減してしまう。一般に、野菜やソーセージの発色剤にも含まれるごくありふれた物質の一つで、アミン類と反応して発がん性物質であるニトロソアミンを生成することで知られており、河川や地下水の汚染状態を図る指標にもなっている。この亜硝酸の酸化及び還元性は大きく容易に反応し、条件を変えると酸化剤としても還元剤としても使用できる。このため、HTTR ではヒドラジンを使用できない 1 次ヘリウム純化設備冷水供給系での還元剤として使用している。なお、表 3.2 に示す水質管理項目であるリン酸（全リン酸）は亜硝酸と同様に防食剤成分を測定するものであるが、亜硝酸濃度が十分に検出されていれば確認する必要はないため、これまで測定していない。

亜硝酸の定量には、ナフチルエチレンジアミンによる吸光光度法と、イオンクロマトグラフ法があるが、ナフチルエチレンジアミン法が定量範囲、操作の簡便性で適している。ナフチルエチレンジアミン法は、試料水中に亜硝酸イオンが存在する場合、スニファニルアミドと亜硝酸イオンが作用して、ジアゾ化が起こる。さらに、ナフチルエチレンジアミンを加えて生じる赤色のアゾ化合物の吸光度を測定して亜硝酸イオンを定量する方法である。以下にナフチルエチレンジアミンによる吸光光度法による手順を示す。

(1) 試薬の準備

- ① 4-アミンベンゼンスルホン酸アミド溶液：スルファニルアミド 2g を塩酸 60ml 中に溶かし、純水で希釈して 200ml にする。
- ② 二塩化 N-1 ナフチルエチレンジアンモニウム溶液：N-1 ナフチルエチレンジアンモニウム二塩化物 0.1g を純水に溶かして 100ml にする。
- ③ 亜硝酸イオン標準液 (1000ppm)：亜硝酸ナトリウム粉末を 105~110°C で約 4 時間加熱し、デシケーターの中で冷却した後、亜硝酸ナトリウム純度 100% に対して 1.50g を採り、少量の水に溶かして全量フラスコ 1000ml に移し入れ、水を標線まで加える。(市販の標準液でも可能)

(2) 装置の準備

分光光度計

(3) 検量線の準備

亜硝酸イオン標準液 (1000ppm) を 1ml 採り、全量フラスコ 100ml で 10ppm に調整する。この調整した 10ppm の亜硝酸イオン標準液を全量フラスコ 100ml に 5ml、10ml、15ml と段階的に採り、純水で希釈して 0.5ppm、1.0ppm、1.5ppm の亜硝酸イオン標準液を作る。ブランク (0ppm) は純水を使用する。(5)の測定操作で発色させ吸光度を測定し検量線を作成する。

(4) 試料の準備

試料中に浮遊物が多い場合にはろ紙でろ過をして透明な溶液とする。また、亜硝酸イオン濃度が高い場合には、希釈を行い調製する。

(5) 測定操作

- ① 試料水 50ml に、アミンベンゼンスルホン酸アミド溶液 5ml を加えてよく振り混ぜ、5 分間放置する。
- ② 5 分経過したことを確認してから、ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 5ml を加えてよく振り混ぜ、20 分間放置して発色させる。
- ③ この溶液を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。
- ④ 検量線から亜硝酸の量を求め、試料中の濃度 (ppm) を算出する。

4. 測定手法

HTTR の冷却水設備の水質分析は、原則 1 回／月の頻度で行っており、手分析を基本としている。表 4.1 に各設備の水質分析項目を、図 4.1 に水質分析作業フローを示す。水質分析を実施するに当たり、原子炉起動前準備期間も含む原子炉運転中と原子炉停止中では実施手順の一部が異なる。原子炉運転中の場合、各冷却水設備は運転されており、試料サンプリング位置から通常手順で採取している。しかし、施設定期検査期間中を含む原子炉停止中では、先ず、各設備の起動を行い、30 分以上冷却水を循環させた後、試料のサンプリングを行う必要がある。ただし、設備が定期検査中である場合等、循環運転が不可能である場合は、水質分析を行うことは出来ない。プール水冷却浄化設備については、使用済燃料を貯蔵していないため、現時点では設備は運用しておらず、循環運転を十分に行つた後、試料採取及び測定を行い、水質が管理目標値内であることを確認している。以下に HTTR で実施している水質分析手順について述べる。

4.1 測定器仕様

HTTR の水質分析で使用している計測器の主要仕様は以下のとおりである。

(1) pH 計

型名：東亜 DKK 製 HM-30G

形式：JIS1 級

測定方式：ガラス電極法

測定範囲：pH0～14

分解能：0.01pH

(2) 電気伝導率計

型名：東亜 DKK 製 CM-30G

セル型式：CT-57101B（浸漬型 標準用 メモリ内蔵）

測定範囲： $100 \mu\text{S}/\text{m} \sim 10\text{S}/\text{m}$

セル定数： 100m^{-1}

(3) 濁度計

型式：柴田科学製 TUR-101 型

測定方法：透過光濁度

光源：LED

測定波長：660nm

受光器：シリコンホトダイオード

測定範囲：高濃度用 (TUR-1010) 0～600mg/l

低濃度用 (TUR-2010) 0～20mg/l

(4) 溶存酸素計

型式：東亜 DKK 製 DO-32A

測定方式：隔膜形ポーラログラフ式

測定範囲 : 0~19.99 $\mu\text{g/l}$ 、0~199.9 $\mu\text{g/l}$ 、0~1.999mg/l、0~19.99mg/l

分解能 : 0.01 $\mu\text{g/l}$ 、0.1 $\mu\text{g/l}$ 、0.001mg/l、0.01mg/l (測定レンジによる)

電極型式 : OE-584302

(5) 分光光度計

型式 : 日本分光製 V-550

光学系 : シングルモノクロダブルビーム方式

測定波長 : 190~900nm

波長繰返し精度 : $\pm 0.1\text{nm}$

検出器 : 光電子増倍管

(6) 屈折計

型式 : アタゴ製 R-5000

測定範囲 : 屈折率 (nD) 1.333~1.520 3段切り換え

最小目盛 : 屈折率 (nD) 0.001

4.2 作業準備

4.2.1 試薬及び調製試薬の準備

作業実施日までに、分析に使用する試薬を準備し、不足分については補充を行う。また、調製試薬について残量を確認し、不足分について調製し補充を行う。準備する調製試薬は以下のとおりである。試薬の調製については3.4項及び3.5項の手順で行う。

- ① 10%亜硫酸ナトリウム溶液 (溶存酸素測定用)
- ② 1M 塩酸 (ヒドラジン濃度測定用)
- ③ p-ジメチルアミノベンズアルデヒド溶液 (ヒドラジン濃度測定用)
- ④ 6%硝酸アンモニウム鉄 (III) 溶液 (塩化物イオン測定用)
- ⑤ チオシアノ酸水銀 (II) エタノール溶液 (塩化物イオン測定用)

なお、亜硝酸測定用の4-アミンベンゼンスルホン酸アミド溶液及び二塩化N-1ナフチルエチレンジアンモニウム溶液については、調製試薬が劣化してしまうため分析直前に調整し、試料採取後直ちに測定する。

4.2.2 測定器の点検、校正

分析場所は、管理区域である HTTR 原子炉建家内 B1F の分析室で行う。分析室では各使用測定器の電源を投入してウォーミングアップを行った後、以下要領に従い点検、校正を行う。

(1)pH計

pH4 及び pH7 標準液を各々 50ml ピーカーに入れ、液温が室温になるように調整しておく。純水で電極を洗浄した後、内部液補充口のゴムキャップを外しておき、内部液の残量が不足していれば補充する。この後、電極を pH7 標準液に浸け、指示値が安定していることを確認してから、「自動校正」ボタンを押して校正を行う。次に純水で電極を一旦洗浄した後、pH 4 標準液に浸け、指示値が安定していることを確認してから「自動校正」ボタンを押して校正を行う。

(2)電気伝導率計

電極を純水で洗浄し、純水の入ったビーカーに浸けておく。5分程度経過後、電極を取り出し、指示値が0程度まで低下することを確認する。

(3)溶存酸素計

10%亜硫酸ナトリウム溶液を電極の保管容器に入れ、空気が入らないように電極を溶液に浸し、密閉して15分程度放置する。指示値が0付近であることを確認し、校正ボタンを押しゼロ校正を行う。次に純水で電極を洗浄した後、15分程度大気中で放置する。指示値が安定したら校正ボタンを押し、スパン校正を行う。

(4)濁度計

本体とプローブを接続して電源を投入し、プローブの発光部（レンズ）から赤い光が出ていることを確認する。その後、専用の測定容器に純水を入れ、プローブを沈めた後、ZEROダイヤルによりゼロ校正を行う。次に測定容器にスパン溶液（濁度1）を入れ、プローブを沈めた後、SPANダイヤルによりスパン校正を行った後、純水で洗浄しゼロ確認を行う。この時、気泡の影響があるので、空気が混入しないように静かに行う。

(5)分光光度計

電源投入後、パソコンのデスクトップ上の「スペクトルマネージャー」を開き、測定プログラムを起動させる。ウインドウ内から「定量分析」をクリックして測定器の初期化を行い、待機状態となることを確認する。

(6)屈折計

蓋を開き、主・副プリズムに傷が無いことを確認し、純水でプリズム表面を洗浄後、主プリズム面に試料を一滴垂らし、均一に広がるように静かに蓋をして、接眼鏡から屈折率を読み取り、純水の屈折率である1.333付近であることを確認する。

4.3 試料の採取及び測定**4.3.1 試料採取の基本**

試料の成否は試料採取に大きく支配されるため、以下の点に注意している。

- (1) 試料採取容器は、原則としてポリエチレン製又は硬質ガラス製容器を用い、内容量は500ml以上とする。
- (2) 容器及び容器のふたは、試料採取前に3回以上試料で洗浄（共洗い）し、採取管の端を容器の底近くに挿入して大気の混入を出来るだけ少なくし、容器の口から試料を十分あふれさせるまで行い、満水のまま直ぐに密栓し速やかに分析する。
- (3) 試料採取後、容器に日時、採取箇所を記入する。
- (4) 濁度については、試料採取後、その場で速やかに分析する。
- (5) 試料採取に当たっては、ヒドラジン等を含む冷却水が皮膚に付着しないよう、ゴム手袋等を装着して行う。
- (6) 試料採取後、測定時の試料温度は原則として室温と同じ温度とする。

4.3.2 各設備の試料採取手順

試料の採取にあたっては、各設備の循環ポンプ室で行なうことが基本となり、サンプリング弁も同室内に設置されている。したがって、試料採取に当たっては、循環ポンプの電動機ケーシング内の冷却扇、回転軸に巻き込まれないように十分注意して実施している。

以下に詳細な手順を示す。

(1) 加圧水冷却設備

加圧水冷却設備概略系統図及びサンプリング箇所を図 4.2 に示す。

- 1) 循環ポンプが運転され、冷却水が 30 分以上循環されていることを確認し、サンプリング第 1 止弁 135V80、第 2 止弁 135V81 及びサンプリング弁の閉を確認する。
- 2) サンプリング第 1 止弁 135V80 を開、第 2 止弁 135V81 を開、サンプリング弁を開としポリバケツで試料を受け、ポリ容器及び濁度測定用容器に入れる。
- 3) サンプリング弁、サンプリング第 2 止弁 135V81 及び第 1 止弁 135V80 を閉とする。
- 4) サンプリング箇所周辺を清掃し、ポリバケツで受けた試料をポリタンクに入れる。

(2) 補助冷却設備補助冷却水系

補助冷却設備補助冷却水系統概略系統図及びサンプリング箇所を図 4.3 に示す。

- 1) 循環ポンプが運転され、冷却水が 30 分以上循環されていることを確認し、ポンプ出口サンプリング弁 1412V11 及びサンプリング弁の閉を確認する。
- 2) ポンプ出口サンプリング弁 1412V11 を開とした後、サンプリング弁を開としポリバケツで試料を受け、ポリ容器及び濁度測定用容器に入れる。
- 3) サンプリング弁及びポンプ出口サンプリング弁 1412V11 を閉とする。
- 4) サンプリング箇所周辺を清掃し、ポリバケツで受けた試料をポリタンクに入れる。

(3) 炉容器冷却設備

炉容器冷却設備概略系統図及びサンプリング箇所を図 4.4 に示す。

- 1) 循環ポンプが運転され、冷却水が 30 分以上循環されていることを確認し、A 系統の場合は、ポンプ出口配管のベント弁 142V151AA (又は AB)、B 系統の場合は 142V151BA (又は BB) の閉を確認する。
- 2) ベント弁用配管のカプラに、フレキシブルホースを取り付ける。
- 3) ベント弁及びサンプリング弁を開とし、ポリバケツで試料を受け、ポリ容器及び濁度測定用容器に入れる。
- 4) ベント弁及びサンプリング弁を閉として、フレキシブルホースを取り外す。
- 5) 濁度をその場で測定する。
- 6) サンプリング箇所周辺を清掃し、ポリバケツで受けた試料をポリタンクに入れる。

(4) 1 次ヘリウム純化設備冷水供給系

1 次ヘリウム純化設備冷水供給系概略系統図及びサンプリング箇所を図 4.5 に示す。

- 1) 冷水ポンプが運転され、冷却水が 30 分以上循環されていることを確認し、ポンプ下部ドレン弁及びサンプリング弁の閉を確認する。
- 2) ドレン弁及びサンプリング弁を開とし、ポリバケツで試料を受け、ポリ容器に入れる。
- 3) ドレン弁及びサンプリング弁を閉とする

4) サンプリング箇所周辺を清掃し、ポリバケツで受けた試料を専用容器に入れる。

(5) プール水冷却浄化設備

プール水冷却浄化設備概略系統図及びサンプリング箇所を図 4.6 に示す。

- 1) 設備を HTTR 運転手引の点検表に従って起動し、冷却水が 2 時間以上循環されていることを確認する。
- 2) 凈化系入口サンプリング弁 2413V15 の閉を確認し、エンドキャップを外す。
- 3) 凈化系入口サンプリング弁 2413V15 を開とし、ポリバケツで試料を受け、ポリ容器に入れる。
- 4) サンプリング弁を閉とし、エンドキャップを取り付ける。
- 5) サンプリング箇所周辺を清掃し、ポリバケツで受けた試料を液体廃棄物の廃棄設備である床ドレン系の目皿に排水する。
- 6) 設備を HTTR 運転手引の点検表に従って停止する。

4.3.3 試料の測定

各設備より採取した試料を分析室に搬入し、以下の要領で各項目毎に分析を行う。特に溶存酸素測定については、大気と触れると大気中の酸素を取り込んでしまうので十分に注意する。

(1) pH の測定

- 1) 50ml ビーカーに試料を入れる。試料の液温と室温差が大きい場合は、サンプリング容器を開封せずに静置し、液温が室温と同程度になるまで放置する。
- 2) 電極を純水で洗浄し、試料に入れて 5 分程度放置し、指示値が安定していることを確認し、測定値として記録する。
- 3) 測定終了後は電極を純水で洗浄し、純水の入ったビーカーに入れて保管しておく。

(2) 電気伝導率の測定

- 1) 50ml ビーカーに試料を入れる。試料の液温と室温差が大きい場合は、サンプリング容器を開封せずに静置し、液温が室温と同程度になるまで放置する。
- 2) 電極を純水で洗浄し、試料に入れて 5 分程度放置し、指示値が安定していることを確認し、測定値として記録する。
- 3) 測定終了後は電極を純水で洗浄し、純水の入ったビーカーに入れて保管しておく。

(3) 溶存酸素の測定

- 1) サンプリング容器を開封せずに静置し、試料の液温が室温と同程度になるまで放置する。
- 2) 電極保存容器に試料を入れ、空気が入らないように電極を入れた後、密閉して測定する。
- 3) 指示値が安定したら測定値として記録する。この安定までには約 10 分程度時間を要する。
- 4) 測定終了後は電極表面を洗浄し、10%亜硫酸ナトリウム溶液を入れた保存容器に電極を保管収納する。

(4) 濁度の測定

- 1) 採水容器、プローブを試料で共洗いした後、採水容器に試料を入れ、気泡が抜けるまで放置する。
- 2) 採水容器にプローブを静かに沈め、一旦引き上げてプローブに付いた気泡を取る。

3) 再度プローブを沈め、指示値が安定していることを確認し、測定値として記録する。

(5) ヒドラジン濃度の測定

ヒドラジン濃度の測定は、分光光度計で行う。測定は、パソコンにインストールされている、測定用アプリケーションソフトウェアにより、分光光度計を直接制御して、データ処理までを自動的に行う。以下に操作手順を示す。

1) 測定プログラム内の「定量分析」から「新規作成」を選択し、測定波長を設定する。(ヒドラジン : 455nm) また、検量線条件を設定する。(ヒドラジンは比例式 : $y=ax$)

2) リストから「std#**」を選択し「OK」ボタンを押し、定量分析画面の表示を確認する。

3) 検量線を作成する。

① 3.4 項で調製し、発色した標準溶液を吸収セルに移し、分光光度計内の測定室にセットする。

② 定量分析画面の濃度値入力欄に測定する標準液の濃度を入力し、吸光度が出ていることを確認後、「開始」ボタンを押し、測定が行われ吸光度が記録されることを確認する。

③ 測定後、吸光度と濃度の値を確認して「OK」ボタンを押すと、検量線が作成・表示される。「保存」ボタンを押し、検量線名を入力後、「OK」ボタンを押す。

4) 測定を実施する。

① 「定量分析」から検量線を選択し、検量線と設定条件が表示されることを確認する。

② メニュー内「データシート」から「新規」を選択し、「測定」をクリックして現在の吸光度と設定測定波長が表示されることを確認する。

③ 分光光度計内の測定室に試料を入れた吸収セルをセットする。

④ 「開始」ボタンを押し、測定を行う。測定が終了するとデータシートに吸光度と濃度が表示される。

⑤ 測定値を「名前を付けて保存」する。

(6) 塩化物イオンの測定

塩化物イオンの測定は、分光光度計で行う。測定は、パソコンにインストールされている、測定用アプリケーションソフトウェアにより、分光光度計を直接制御して、データ処理までを自動的に行う。以下に操作手順を示す。

1) 測定プログラム内の「定量分析」から「新規作成」を選択し、測定波長を設定する。(塩化物イオン : 460nm) また、検量線条件を設定する。(塩化物イオンは1次式 : $y=ax+b$)

2) リストから「std#**」を選択し「OK」ボタンを押し、定量分析画面の表示を確認する。

3) 検量線を作成する。

① 3.5 項で調製し、発色した標準溶液を吸収セルに移し、分光光度計内の測定室にセットする。

② 定量分析画面の濃度値入力欄に測定する標準液の濃度を入力し、吸光度が出ていることを確認後、「開始」ボタンを押し、測定が行われ吸光度が記録されることを確認する。

③ 測定後、吸光度と濃度の値を確認して「OK」ボタンを押すと、検量線が作成・表示される。「保存」ボタンを押し、検量線名を入力後、「OK」ボタンを押す。

4) 測定

- ① 「定量分析」から検量線を選択し、検量線と設定条件が表示されることを確認する。
- ② メニュー内「データシート」から「新規」を選択し、「測定」をクリックし現在の吸光度と設定測定波長が表示されることを確認する。
- ③ 分光光度計内の測定室に試料を入れた吸収セルをセットする。
- ④ 「開始」ボタンを押し、測定を行う。測定が終了するとデータシートに吸光度と濃度が表示される。
- ⑤ 測定値を「名前を付けて保存」する。

(7) クリップライン濃度の測定

クリップライン濃度の測定は、屈折計により行う。

- 1) 蓋を開き、主プリズム面に試料を滴下する。
- 2) 蓋をして屈折率を測定する。境界線が認められない場合は、測定範囲切替えつまみにより測定レンジを切替え、測定範囲内に境界線が入るように調整する。
- 3) 測定終了後は、蓋を開いて純水でプリズム表面を洗い流す。

(8) 亜硝酸の測定

亜硝酸（亜硝酸イオン）の測定は、分光光度計で行う。測定は、パソコンにインストールされている、測定用アプリケーションソフトウェアにより、分光光度計を直接制御して、データ処理までを自動的に行う。以下に操作手順を示す。

- 1) 測定プログラム内の「定量分析」から「新規作成」を選択し、測定波長を設定する。（亜硝酸イオン：540nm）また、検量線条件を設定する。（亜硝酸イオンは1次式： $y=ax+b$ ）
- 2) リストから「std#**」を選択し「OK」ボタンを押し、定量分析画面の表示を確認する。
- 3) 検量線を作成する。
 - ① 3.8 項で調製し、発色した標準溶液を吸収セルに移し、分光光度計内の測定室にセットする。
 - ② 定量分析画面の濃度値入力欄に測定する標準液の濃度を入力し、吸光度が出てることを確認後、「開始」ボタンを押し、測定が行われ吸光度が記録されることを確認する。
 - ③ 測定後、吸光度と濃度の値を確認して「OK」ボタンを押すと、検量線が作成・表示される。「保存」ボタンを押し、検量線名を入力後、「OK」ボタンを押す。

4) 測定

- ① 「定量分析」から検量線を選択し、検量線と設定条件が表示されることを確認する。
- ② メニュー内「データシート」から「新規」を選択し、「測定」をクリックし現在の吸光度と設定測定波長が表示されることを確認する。
- ③ 分光光度計内の測定室に試料を入れた吸収セルをセットする。
- ④ 「開始」ボタンを押し、測定を行う。測定が終了するとデータシートに吸光度と濃度が表示される。
- ⑤ 測定値を「名前を付けて保存」する。

4.3.4 測定後の措置

測定後の措置としては、計測器の片付け・保管、測定廃液の処理がある。以下に、測定後の措置について示す。

(1) pH 計・電気伝導率計の保管

セルの電極の汚れが酷い場合は、濡れたキムワイプ等で軽く拭き取った後、電極表面の乾燥を避けるため、純水で電極表面を洗浄し、純水の入ったビーカーに電極を浸したまま保管する。なお、pH 計は電極内の内部液（3.3M KCl）が少なければ補充し、内部液補充口のゴムキャップは閉じておく。

最後に、センサーを取付けた状態で、測定器本体の電源を断とする。

(2) 溶存酸素計の保管

純水で電極を洗浄した後、10%亜硫酸ナトリウム溶液の入った保管容器に入れて密閉し、電源を断とした後、電極を測定器本体から取外して保管する。なお、容器表面に付着した亜硫酸ナトリウムは、水洗いするかキムワイプ等で十分に拭き取る。

(3) 濁度計の保管

測定容器とプローブを純水で洗浄した後、ケーブル、プローブ接続部等に傷・変形がないことを確認し、水滴を拭き取って保管する。

(4) 分光光度計の保管

- ① パソコンの「スペクトルマネージャー」を閉じて、測定用ソフトウェア及びその他アプリケーションを終了させる。
- ② パソコン、分光光度計の順に電源を断とする。
- ③ 使用した吸収セルは純水で洗浄し、キムワイプ等で水滴を拭き取って保管する。

(5) 屈折計の保管

プリズム面の洗浄は、通常は純水で洗い流す程度とし、汚れの酷い場合はウエス等で拭取りを行うが、副プリズム面は擦らずにウエスを押し付けるようにして拭取る。また、副プリズム面は擦りガラスになっているため、直接指で触れたりウエス等で擦らず、汚れが酷い場合は、アルコール等の洗浄剤で表面を洗い流すようとする。

本体の金属部分等の汚れは、乾いた布等で拭取る。汚れの酷い場合は濡らしたキムワイプ等で拭取り、その後乾いた布等で水分を完全に拭取る。ただし、接眼鏡のレンズ部分は、眼鏡、カメラ用の拭取り材を使用する。

なお、保管は本体を十分乾燥させてから行い、湿気・埃等が入らない冷暗所に保管する。また、長期間使用しない場合は、乾燥剤・防カビ材を保管ケースに入れ、密封容器に入れて保管する。

(6) ガラス器具等の保管

分析で使用したガラス器具等は、ポリバケツ内で水道水により汚れを洗い落とした後、純水で十分に洗浄して、自然乾燥させる。なお、乾燥器等での加熱乾燥は、器具が熱による膨張・収縮により目盛が歪むため、メスフラスコ、メスシリンドラー等の秤量器に対しては行わない。

(7)測定廃液の処理

塩化物イオン測定には水銀化合物溶液を使用しているため、分析後の廃液は専用容器に回収・貯留している。また、ヒドラジン濃度測定には塩酸及びアルコールを使用しており、水銀化合物廃液と分別して専用容器に回収・貯留している。さらに、1次ヘリウム純化設備冷水供給系で使用している不凍液は、COD（化学的酸素要求量）が高いため、分析後の廃液は専用容器に回収・貯留している。その他標準液及び計測器及び器具等の洗浄に使用した純水等は、液体廃棄物の廃棄設備にドレンとして流し、他設備等からの排液とともに廃液槽に貯留後、放射性物質の濃度確認を行い、排出基準を満足すれば、一般排水口へ放出している。

4.3.5 試薬の管理

水質分析では、労働安全衛生法及び労働安全衛生法施行令に基づく特定化学物質等障害予防規則で、毒物・劇物に指定されている試薬を使用している。そのため調製試薬を作成する場合には、取扱いに十分な注意を払うとともに、製品安全データシート（MSDS）を常備し、試薬の性状等を確認して、水質分析を実施している。また、試薬の使用後は、現存量及び使用量を確認して、薬品保管庫に施錠保管している。

5. 測定結果と考察

HTTR では、平成 11 年 4 月～平成 20 年 3 月（以後継続中）の期間にわたり水質分析を行ってきた。その中で、平成 13 年 4 月～平成 20 年 3 月に実施した分析結果について、設備毎に述べる。

5.1 加圧水冷却設備

加圧水冷却設備は、原子炉停止中である施設定期自主検査期間に冷却水の入替えを行って、ヒドラジン濃度を約 14ppm に調整しており、月 1 回の水質分析により表 3.1 に示す各項目を確認している。原子炉運転中は、電気伝導率を常設計器により連続監視しており、管理目標値 ($30 \mu \text{S}/\text{cm}$) を逸脱するおそれがある場合には、水質分析により pH、濁度及びヒドラジン濃度の監視強化を行うこととしている。また、電気伝導率が管理目標値内である場合は、月 1 回の水質分析により、各項目を確認している。

図 5.1 に加圧水冷却設備の分析結果を示す。分析結果から、電気伝導率は、原子炉運転に伴って、1 次冷却材の除熱により冷却水温度が上昇することによって、系統内のヒドラジンが熱分解し、アンモニアが形成され、値は徐々に上昇している。しかし、原子炉運転後に行う施設定期自主検査等のため、冷却水の入替えを行っており値は低下している。pH については 9.1～10.1 の範囲であり、原子炉運転（水温上昇）に伴い上昇しているが安定した値である。図中のブランクは、施設定期自主検査のために水抜き及びフラッシング操作を行ったことによるものである⁽⁶⁾。

ヒドラジン濃度も、ヒドラジンの熱分解により、時間経過とともに値が徐々に低下しているが、冷却水の入替え後に約 14ppm に調整しているため、値は上昇している。また、溶存酸素は、値のばらつきがあるが、試料採取時及び分析時の大気との接触によるものであり、測定誤差と考えられるが、ヒドラジンによる脱酸素効果により徐々に低下している。ただし、施設定期自主検査に伴う冷却水の入替え後は、冷却水を補給しているため僅かに値は上昇している。濁度は、1～3 度の範囲であり、安定した値である。また、塩化物イオンについても、0.2ppm 以下であり安定した値である。

これらの結果から、加圧水冷却設備の冷却水の水質は、原子炉停止中の場合、ヒドラジン濃度を約 14ppm で管理することで、pH、電気伝導率、溶存酸素共に水質管理目標値を満足することを確認している。また、原子炉運転中においては、ヒドラジンの熱分解により電気伝導率が徐々に増加するため、運転開始前のヒドラジン濃度の変更や水質管理目標値を逸脱する場合には、適宜プロ一若しくはヒドラジンの注入を行う必要があるが、これまでの運転においては当初の計画どおりであり、問題なく水質管理は出来ている。また、機器、配管等の腐食は極めて少ないと推測され、問題はない。

5.2 補助冷却設備補助冷却水系

図 5.2 に補助冷却設備補助冷却水系統の分析結果を示す。pH については 9.8～10.5 で、ほぼ安定した値である。また、電気伝導率は上昇しており、ヒドラジン濃度については低下している。

補助冷却水系は、原子炉の通常運転時は待機運転（冷却水流量約 20t/h）されており、冷却水温

度も 100°Cを超えることはない。また、原子炉スクラムによる設備起動時（冷却水流量約 66t/h）にも約 150°C以下であり運転期間も短いため、ヒドラジンの分解は考えられない。このことから、ヒドラジン濃度の低下は、ヒドラジンの熱分解が要因ではなく、冷却水中の酸素と一部反応したこと、または、揮発の影響が考えられる。これを考慮すれば、ヒドラジン濃度の低下は妥当であると考えられる。このことは加圧水冷却設備と比較すると、低下率が顕著でないことから言える。

ヒドラジン濃度は、2003 年 9 月までは約 200ppm を目標に高濃度に調整していたため、100ppm ~165ppm と高い値であるが、2003 年 10 月からは 40ppm 以下に調整している。溶存酸素は、値のばらつきがあるが、試料採取時及び分析時の大気との接触によるものであり、測定誤差と考えられるが、ヒドラジンによる脱酸素効果により徐々に低下している。ただし、施設定期自主検査に伴い冷却水を補給しているため、僅かに値は上昇している。濁度は 1~2 度の範囲であり、安定した値である。また、塩化物イオンについては値のばらつきがあるが、測定誤差と考えられ、0.2ppm 以下の範囲で安定している。

これらの結果から、補助冷却設備補助冷却水系の水質は問題なく維持管理出来ている。

5.3 炉容器冷却設備

図 5.3 に炉容器冷却設備 A 系統、図 5.4 に炉容器冷却設備 B 系統の分析結果を示す。pH については 10.1~10.4 であり、ほぼ安定した値である。電気伝導率は、加圧水冷却設備のように、冷却水の入替えを行っていないため値は上昇傾向にあるが、問題となる範囲ではない。ヒドラジン濃度は、190ppm~170ppm であり、値は減少傾向にある。炉容器冷却設備は、原子炉運転中及び原子炉停止中においても崩壊熱除去を目的に運転しており停止することはない。また、冷却水温度も 50°C以下であり、ヒドラジンの熱分解は考えられない。このことから、ヒドラジン濃度の低下は、冷却水中の酸素と一部反応したこと、または揮発の影響が考えられる。溶存酸素は、値のばらつきがあるが、試料採取時及び分析時の大気との接触によるもので、測定誤差と考えられるが、ヒドラジンによる脱酸素効果により徐々に低下している。ただし、施設定期自主検査に伴い冷却水を補給した場合には、僅かに値は上昇しているが、1.0ppm 以下の範囲では安定している。濁度については、1~2 度で安定しているが、A 系統について 2002 年 4 月に 10 度、B 系統については 2001 年 9 月から 2002 年 8 月にかけて 3~6 度という値であった。これについては冷却水を一部入替えることにより 1~2 度まで低下した。塩化物イオンは、A 系統について 2002 年 4 月に 0.44ppm、2005 年 3 月に 0.38ppm であったが、それ以外は 0.2ppm 以下の範囲で安定している。B 系統について 2004 年 8 月に 0.35ppm であったが、それ以外は 0.3ppm 以下の範囲で安定している。塩化物イオンは、系統中に僅かに存在するもので、0.2ppm 以下では測定値の信頼性が劣るため、計測上の検出下限としていた。しかし、2004 年 1 月以降は測定精度を上げて実施したことにより、0.2ppm 以下まで計測している。

なお、冷却水の入替えを行っていないことから、ヒドラジン濃度は高いが、分析結果から、機器、配管等の腐食は極めて少ないと推測され、施設定期自主検査において冷却水を入れ替える場合には、補助冷却設備補助冷却水系と同様に、40ppm 以下に調整する必要がある。

5.4 1 次ヘリウム純化設備冷水供給系

図 5.5 に 1 次ヘリウム純化設備冷水供給系 (pH) の分析結果を、図 5.6 に 1 次ヘリウム純化設

備冷水供給系（クリブライン濃度／亜硝酸）の分析結果を示す。pHについては8.3～8.9であり、管理目標値の範囲で安定した値である。また、クリブライン濃度については48～55、亜硝酸も1080～1100であり管理目標値を十分に満足しており安定した値である。

これらの結果から、1次ヘリウム純化設備冷水供給系の冷却水の水質に問題ないことから、防錆剤としての性能は維持出来ている。

5.5 プール水冷却浄化設備

図5.7にプール水冷却浄化設備の分析結果を示す。pHは5.60～6.07であり、電気伝導率についても1.30～2.01で、何れも管理目標値の範囲であり安定した値である。

これらの結果から、貯蔵プール水の水質は良好な状態に維持出来ている。

6. 検討課題

HTTR 原子炉施設の水質管理の経験から、主な検討課題として、以下に示す、管理目標値の見直しと操作手順の変更及び安定した測定精度の管理が挙げられる。

(1) 管理目標値の見直しと操作手順の変更

HTTR では運転手引を作成し、原子炉運転・停止操作手順、設備・機器の運転・停止手順、及び各種点検等に関する事項を定め、その手順に従って操作等を実施している。水質管理目標値についてはこれまでの運転実績を踏まえ、許容される範囲で実際的な値としての管理値の見直しを図り現在に至っている。今後も、定格運転による運転実績の蓄積、長期の高温試験運転等の運転実績に立って適宜、水質管理目標値の見直しを行っていく必要がある。また、冷却水サンプリング手順については、設計当初考えられていた採水箇所では操作性が悪く、煩雑な手順となっている。本操作手順については、一部の設備においては設備状況を考慮した上で、安全で効率的な手順への変更を行ってきたが、今後も経験を積み重ねて、操作手順の変更を行っていく必要がある。

(2) 安定した測定精度の管理

一般的な事項ではあるが、水質分析を行うに当たり、安定した測定精度の管理が挙げられる。HTTRにおいては、これまで管理目標値の範囲を大幅に超えることはなかったが、塩化物イオンは 0.5ppm 以下、溶存酸素については 1.0ppm 以下という厳しい目標値となっている。一般に、水質分析を実施する上では、分析器具の取扱い、特に試薬の調製手順等を正確に行うことが、測定値の精度を確保する上で重要になってくる。また 4 章で述べたとおり、測定器の校正を正しく行うとともに、測定者が、毎回同一の手順で行うことが取り分け重要である。さらに、試薬の調製に当たっては、メスフラスコ、ビーカー等のガラス器具の取扱い、分光光度計の吸収セルの取扱いに十分注意を要する。特に塩化物イオン測定に当たっては、汗、唾等の混入により測定値が上昇する要因になり得るので、これらが混入しないように、十分な注意を払わなくてはならない。

これまでの経験から、塩化物イオンの測定時に、長期に渡って同一の調製試薬を使用していると、僅かではあるが溶媒であるアルコール分が揮発し、試薬が濃縮されるため、発色が濃くなってしまうことがあった。この事象により、調製試薬を用いて作成した検量線の傾きが大きくなり、バックグラウンド値が上昇することにより、見掛け上の測定値が上がってしまうことが判明した。これは塩化物イオンと調製試薬との反応の際に、ハロゲン化物イオン、亜硫酸イオン、亜硝酸イオン等の妨害物質と作用してしまったためと考えられ、塩化物イオンの測定精度を管理する上で、検量線の維持管理が非常に重要であること分かった。

現在の水質分析作業における測定は、分析に精通した特定個人が携わっているが、安定した水質分析作業を実施していく上で、同レベルの測定技術者の計画的な育成が、今後の検討課題として挙げられる。

7. 結言

HTTR 原子炉施設では、これまで冷却水の水質分析を実施してきたが、各設備とも、測定値は管理目標値を大きく逸脱することなく、調整の範囲内であった。

水質分析の結果から、脱酸素及び腐食抑制のために注入しているヒドラジンは、1次冷却材の除熱により冷却水温度が比較的高い加圧水冷却設備では、ヒドラジンの一部が熱分解し、アンモニアが形成されることによって、pH 及び電気伝導率が上昇し、ヒドラジン濃度が低下することが確認されたが、計画どおりであり問題はなかった。一方、補助冷却水系及び炉容器冷却設備においては、冷却水温度は比較的低いため、ヒドラジンの熱分解が起こっていないことが確認された。また、溶存酸素及び塩化物イオンの測定結果から、現時点においては、機器、配管等の腐食量は極めて少ないものと推察される。

また、原子炉施設保安規定で監視項目を規定している、プール水冷却浄化設備の水質については、管理目標値の範囲内であり、貯蔵プール水の水質は良好な状態に維持出来ていることを確認した。

これらの結果から、HTTR の冷却水設備の水質管理は十分満足できる状態に管理されていることを確認するとともに、これまで不明瞭であった手順を明確にし、HTTR における水質分析手順を確立することができた。

最後に、今後予定される定格運転及び高温試験運転で、引続き、水質管理の経験を積み重ねることにより、将来の高温ガス炉における水質管理技術を確立するとともに、プラントを構成する材料の腐食問題を考察する上で重要となるデータを蓄積していく所存である。

謝 辞

本報告書をまとめるにあたり、貴重な御助言を頂いた 小森芳廣 高温工学試験研究炉部長、伊与久達夫 同部研究主席、中澤利雄 同部次長、藤本望 HTTR 原子炉主任技術者並びに太田幸丸 HTTR 運転管理課長 に深く感謝致します。また、高温工学試験研究炉部付 石仙繁 前 HTTR 運転管理課長代理には貴重な御助言を頂きました。さらに、HTTR 運転管理課の方々による着実な業務の遂行により HTTR における水質管理を確実に実施することができました。関係者に感謝致します。最後に、水質分析作業を 1999 年 4 月から 2004 年 3 月まで補助して頂いたバンダイケミカル㈱須藤恵之氏、小山純一朗氏に感謝致します。

参考文献

- (1) S.Saito,et al. : "Design of High Temperature Engineering Test Reactor(HTTR)" ; JAERI 1332(1994)
- (2) (社) 日本原子力学会編 「原子炉水化学ハンドブック」
- (3) (社) 日本原子力学会 「原子力発電プラントの水科学管理と基盤技術」 (1991.8)
- (4) 化学便覧 : R408-78
- (5) (社) 火力原子力発電技術協会 「火力原子力発電必携 (改訂第6版)」
- (6) 古澤孝之 : 私信

表 2.1 主要機器・配管一覧

名称	主要材料	最高使用温度	最高使用圧力
1次加圧水冷却器	胴板 : SCMV4-2 NT 鏡板 : SCMV4-2 NT 伝熱管 : SUS321TB 管板 : SFVA F22B	262°C	4.7MPa
2次加圧水冷却器	胴板 : SCMV4-2 NT 鏡板 : SCMV4-2 NT 伝熱管 : SUS321TB 管板 : SFVA F22B	262°C	4.7MPa
補助冷却器	胴板 : SCMV4-2 NT 鏡板 : SCMV4-2 NT 伝熱管 : SUS321TB 管板 : SFVA F22B	262°C	4.7MPa
補助冷却水空気冷却器	ヘッダ : STPT410 伝熱管 : STB410	262°C	4.7MPa
補助冷却水加圧器	胴板 : SM400B 鏡板 : SM400B	262°C	4.7MPa
補助冷却水配管	STPT370	262°C	4.7MPa
加圧水加圧器	胴板 : SB480 鏡板 : SB480	262°C	4.7MPa
加圧水空気冷却器	ヘッダ : ASTM SA106Gr.B (STPT410SH相当) 伝熱管 : ASTM SA210Gr.A1 (STB410相当) フィン : Al	262°C	4.7MPa
加圧水配管	STPA22、STPT410	262°C	4.7MPa
炉容器冷却水サージタンク	胴板 : SUS316L 鏡板 : SUS316L	90°C	0.98MPa
炉容器冷却水冷却器	胴板 : SM400B 伝熱管 : SUS316LTB 管板 : SUSF316L	90°C	0.98MPa
炉容器冷却水配管	STPT370、SUS304TP	90°C	0.98MPa
1次He純化設備冷水供給系配管	STPT410	60°C	0.98MPa
プール水冷却浄化設備配管	SUS304TP	60°C	0.98MPa

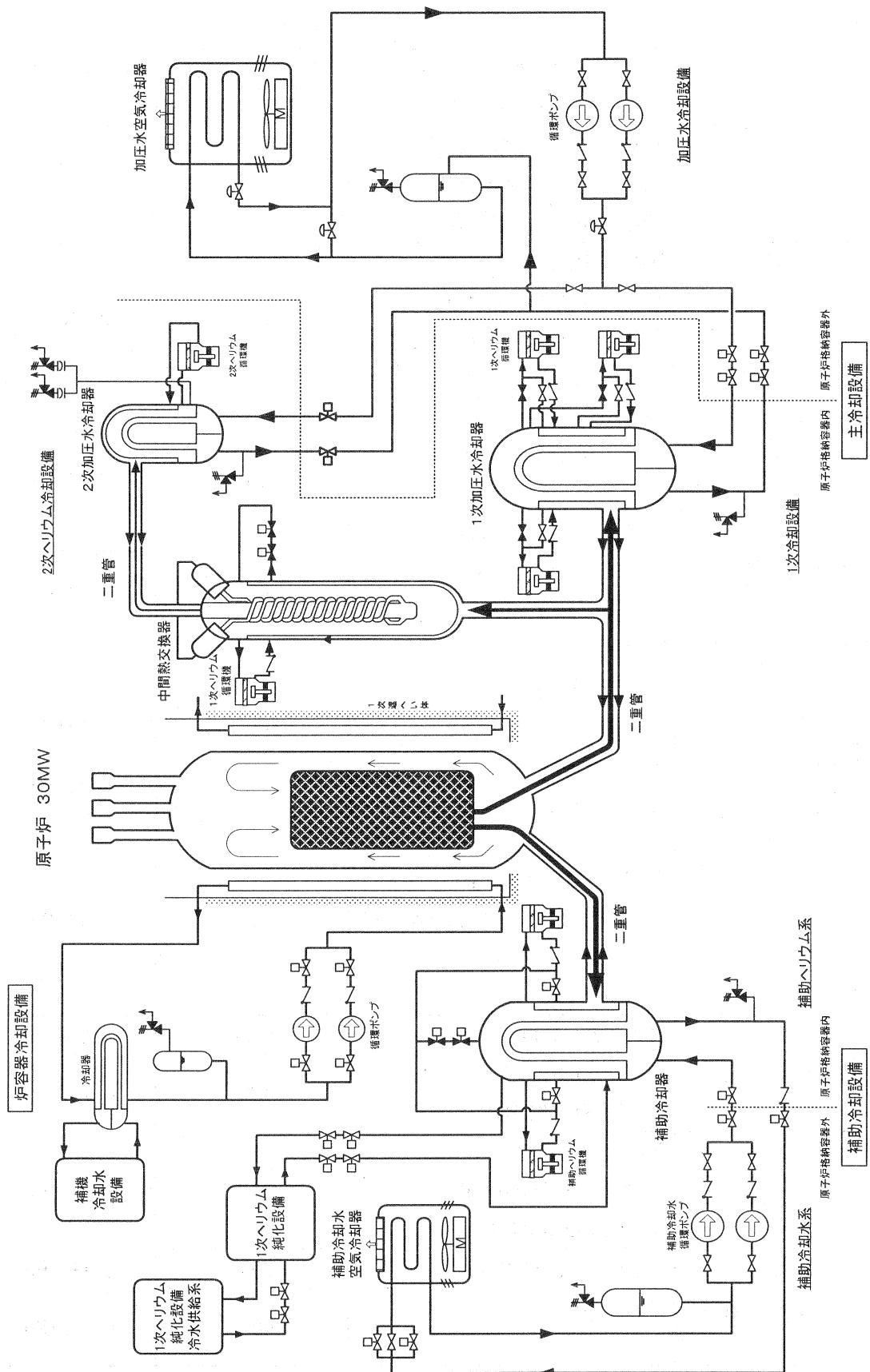


図2.1 原子炉冷却系系統図

表 3.1 H T T R における水質管理目標値

項目	単位	水質管理目標値			
		加圧水 冷却設備	補助 冷却水系	炉容器 冷却設備	プール水 冷却浄化設備
電気伝導率	$\mu\text{S}/\text{cm}$	0~30	0~100*2	0~100*2	≤ 10
pH (at 25°C)	—	9.0~10.0	9.0~10.5	9.0~10.5	5.5~7.5
濁度	度	≤ 5	≤ 5	≤ 5	—
ヒドラジン濃度*1	ppm	13~17	40~50	40~50	—
塩化物イオン*2	ppm	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	—

注) 加圧水冷却設備の電気伝導率は連続監視する。その他の項目については定期監視する。

(1回／月)

*1 : ヒドラジン濃度については水張り時の管理目標値である。なお、測定時に大幅に管理目標値を逸脱している場合は、pH値が管理目標値以内であることを確認する。

*2 : 現在の参考値であり運転経験により見直す。

表 3.2 1次ヘリウム純化設備冷水供給系の水質管理目標値

項目	管理目標値
クリブライン濃度	約 40 wt%
亜硝酸	≥ 400 ppm
リン酸	≥ 270 ppm
pH (at 25°C)	≥ 8

注) 1次ヘリウム純化設備冷水供給系は1回／3ヶ月の定期監視とする。

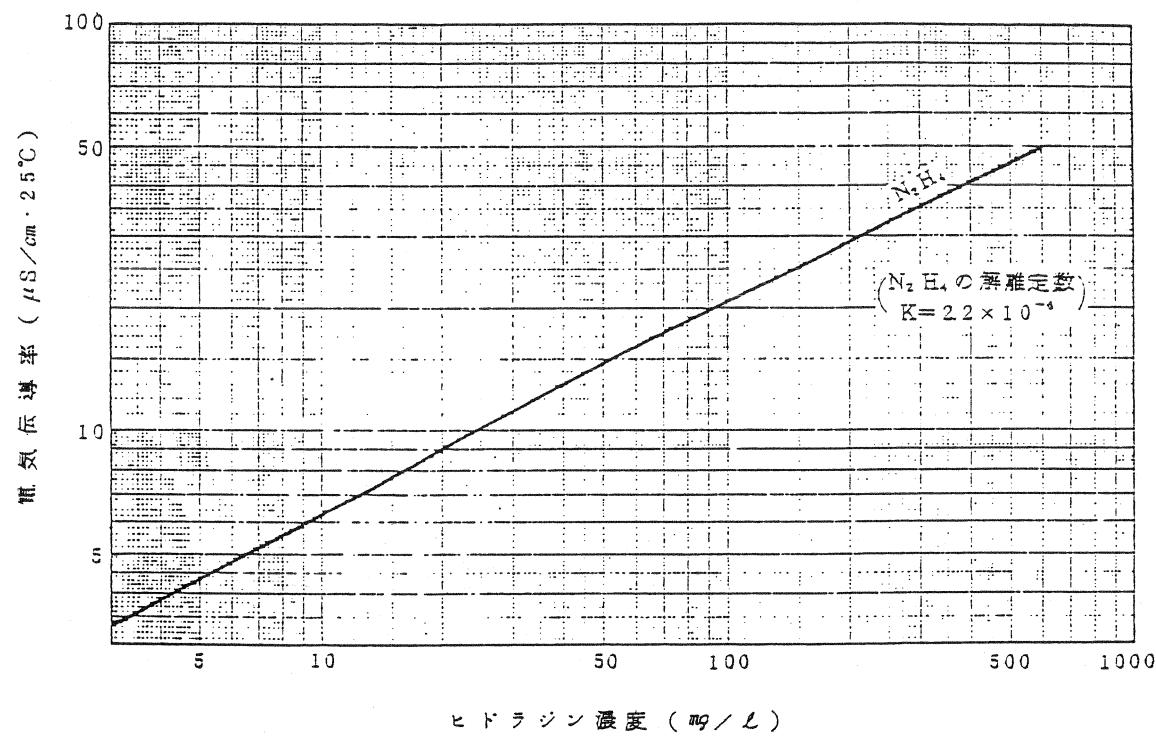


図 3.1 電気伝導率とヒドラジン濃度の関係

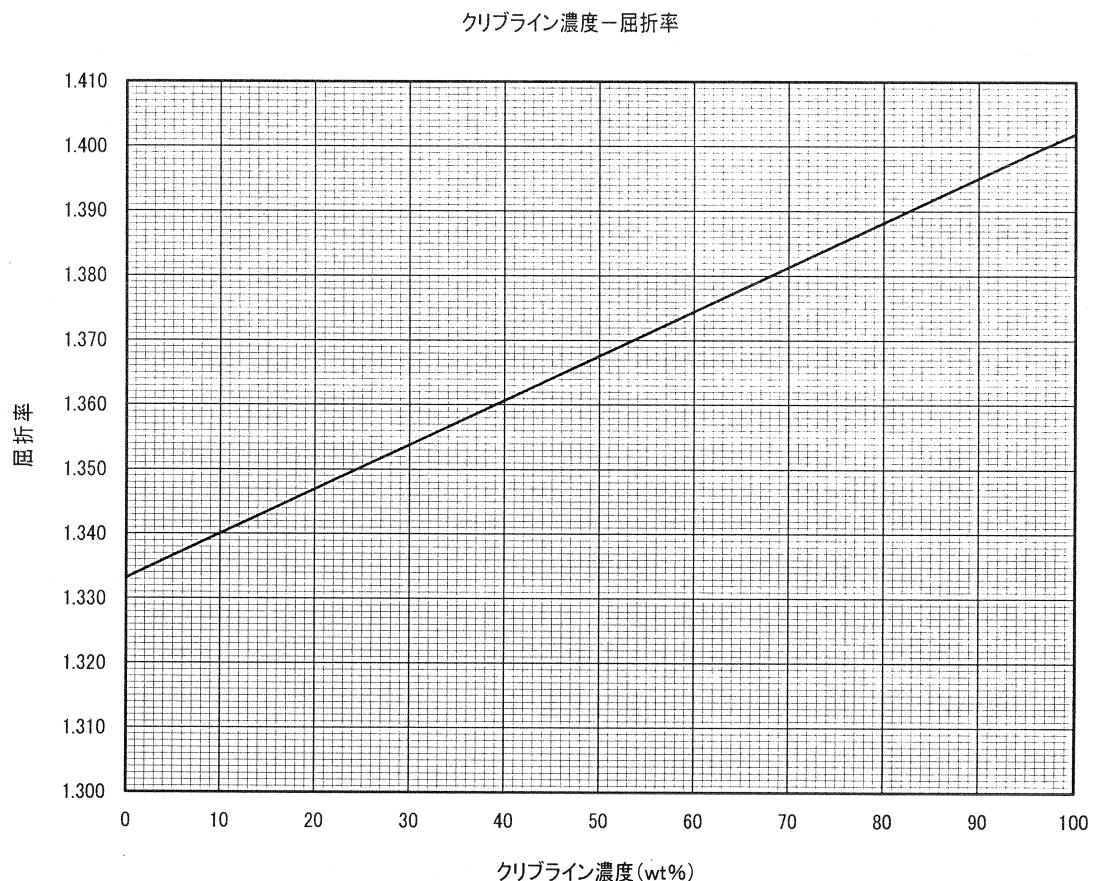


図 3.2 クリブライン濃度と屈折率の換算曲線

表 4.1 各設備の水質分析項目

項目	加圧水 冷却設備	補助冷却設備 補助冷却水系	炉容器 冷却設備	プール水冷 却浄化設備	1次ヘリウム 純化設備 冷水供給系
pH	○	○	○	○	○
電気伝導度	○	○	○	○	
濁度	○	○	○	—	—
塩化物イオン	○	○	○	—	—
ヒドログリシン濃度	○	○	○	—	—
溶存酸素	○	○	○	—	—
クリブライン濃度	—	—	—	—	○
亜硝酸	—	—	—	—	○
リン酸	—	—	—	—	○*1

○：分析実施項目

－：分析を実施しない項目

*1：亜硝酸濃度が十分に検出される場合は分析の必要なし。

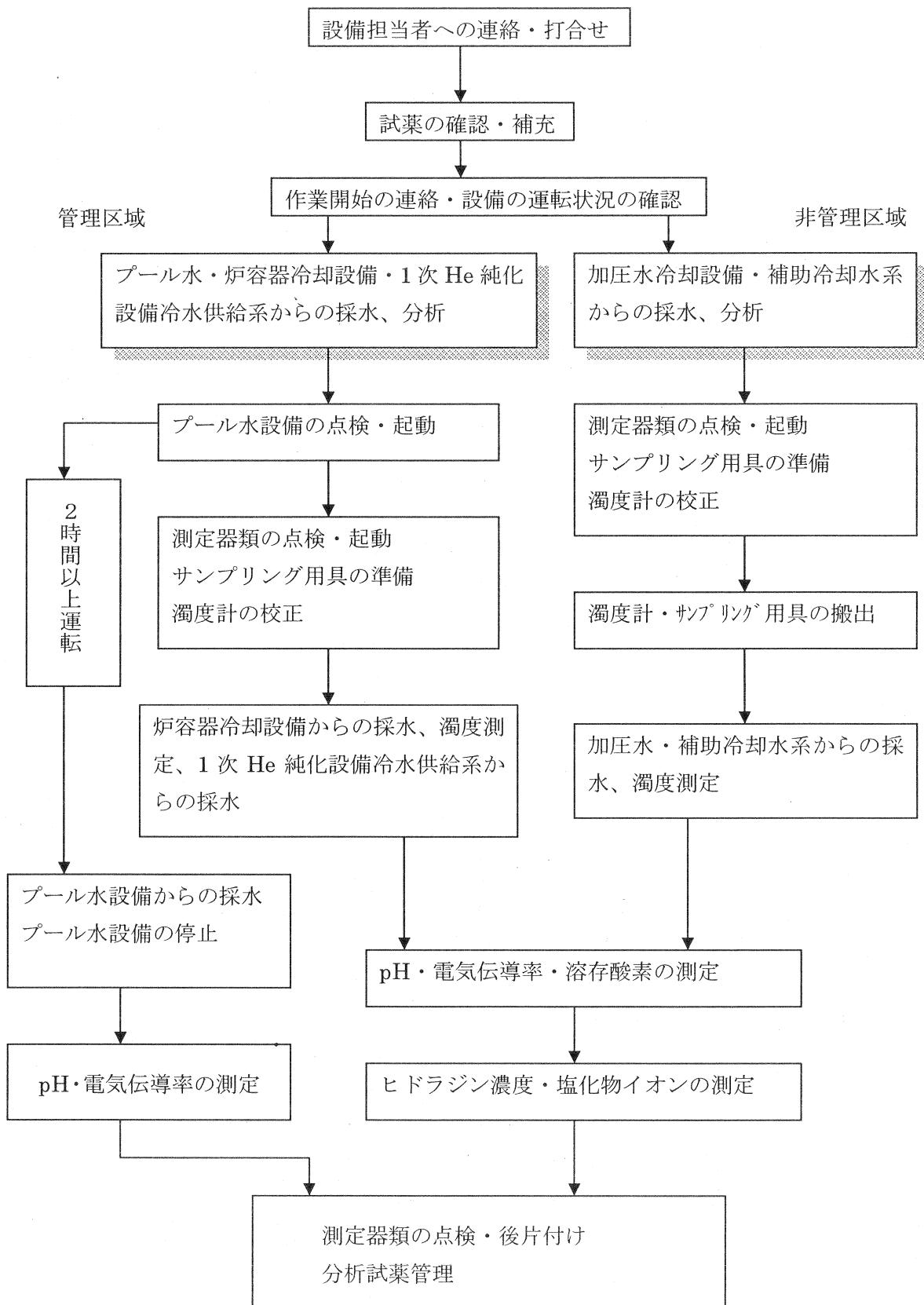


図 4.1 水質分析作業フロー

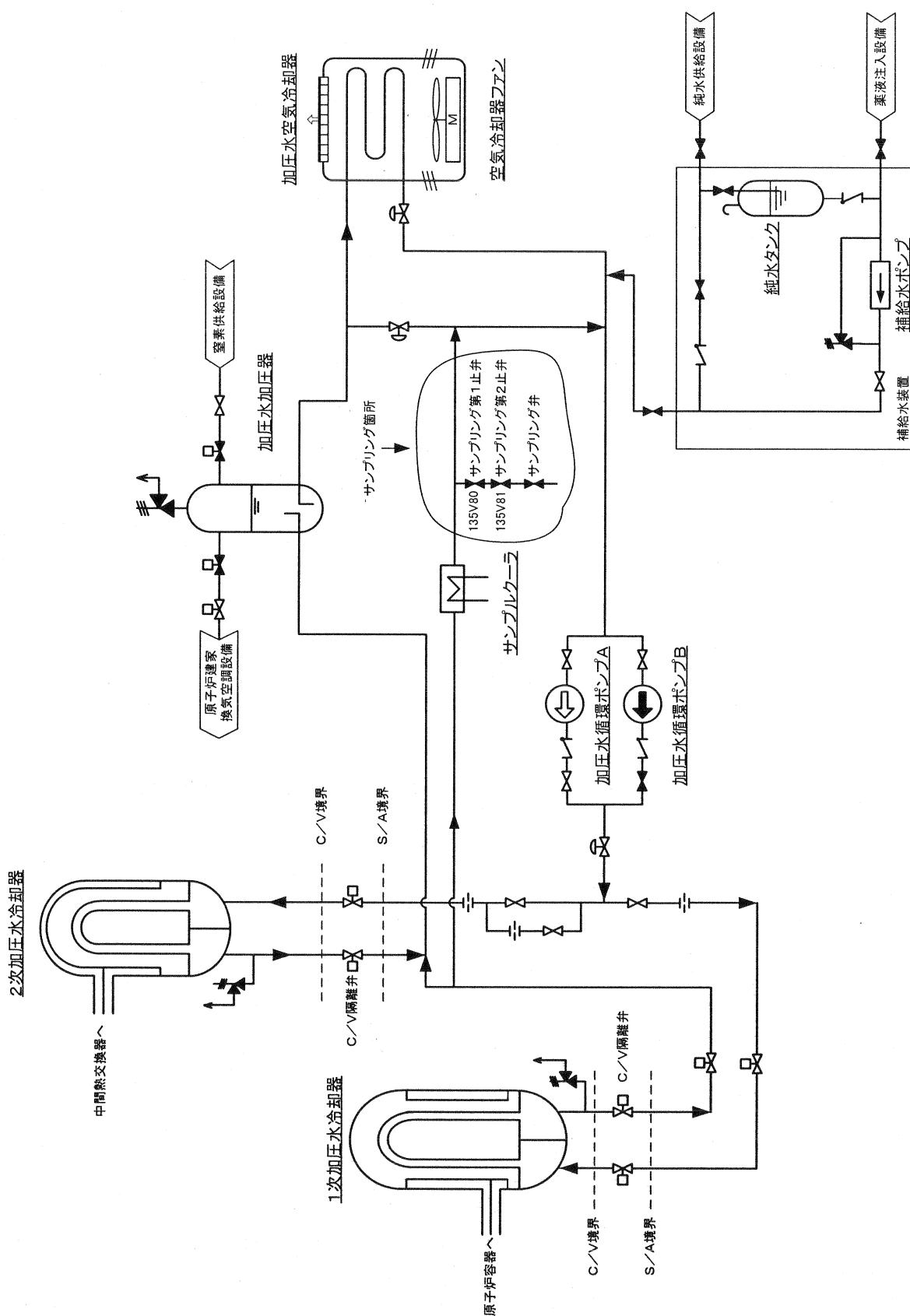


図4.2 加圧水冷却設備概略系図及びサンプリング箇所

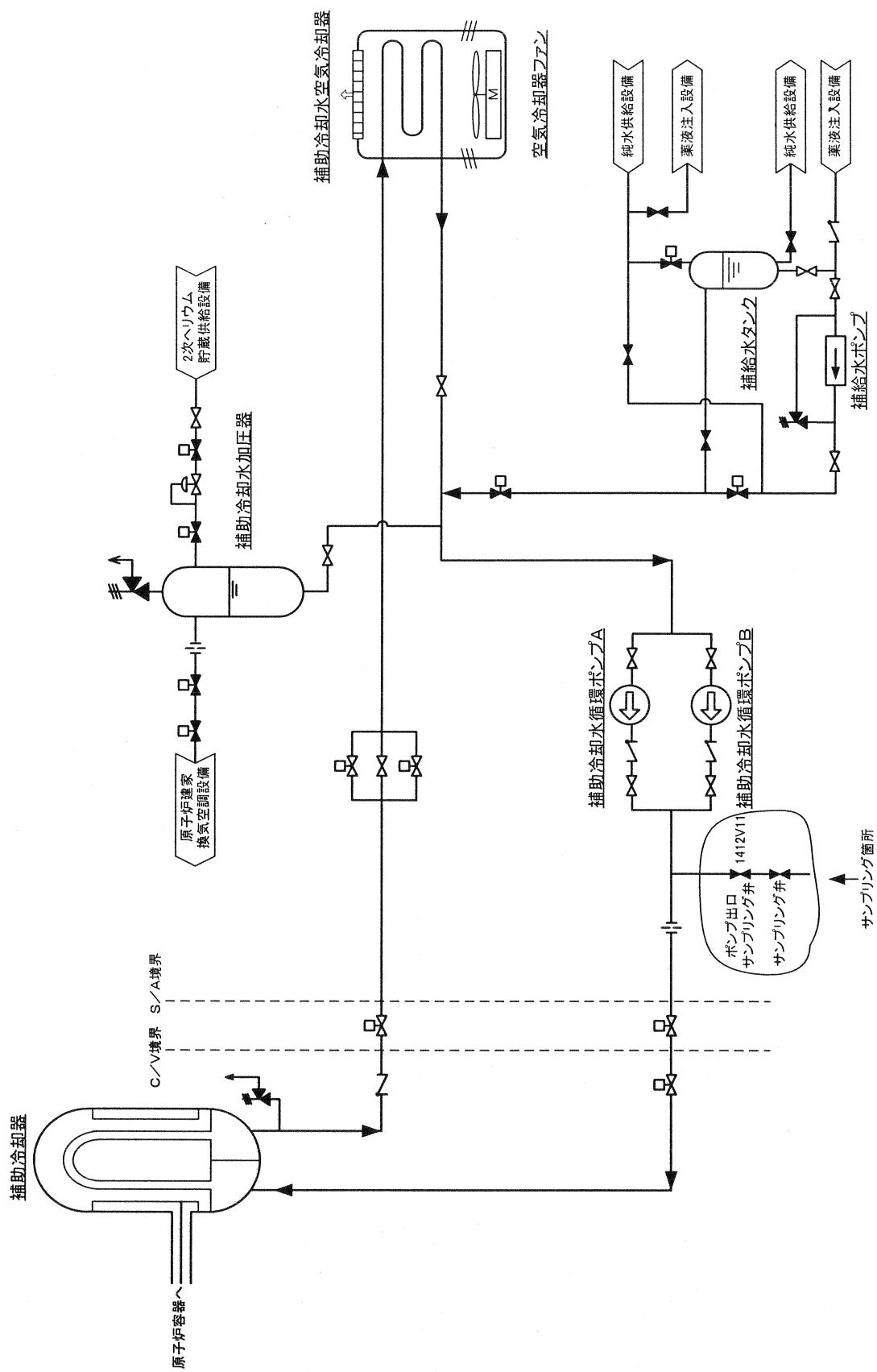


図4.3 補助冷却設備補助冷却水系概略系統図及びサンプリング箇所

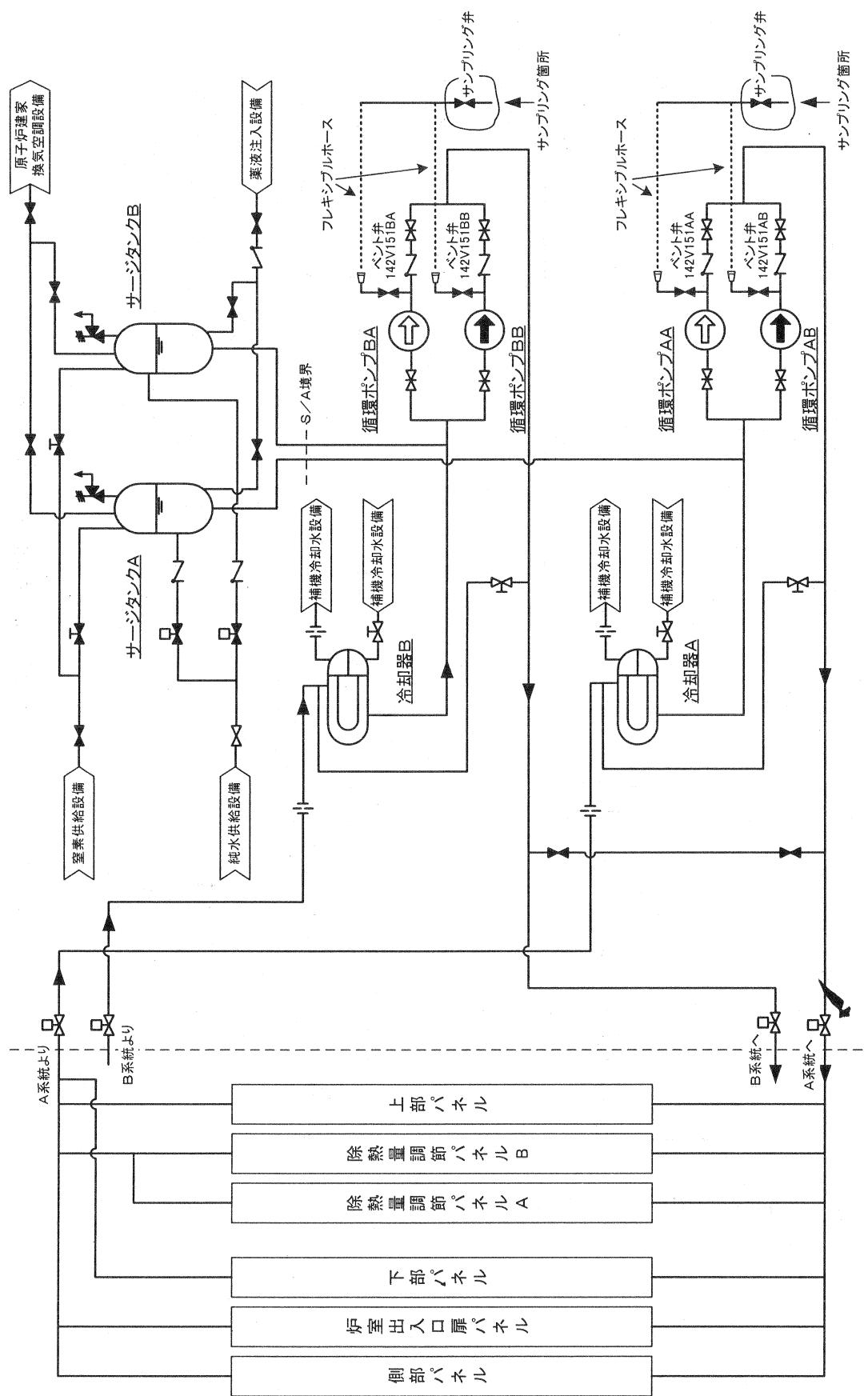


図4.4 炉容器冷却設備概略系統図及びサンプリング箇所

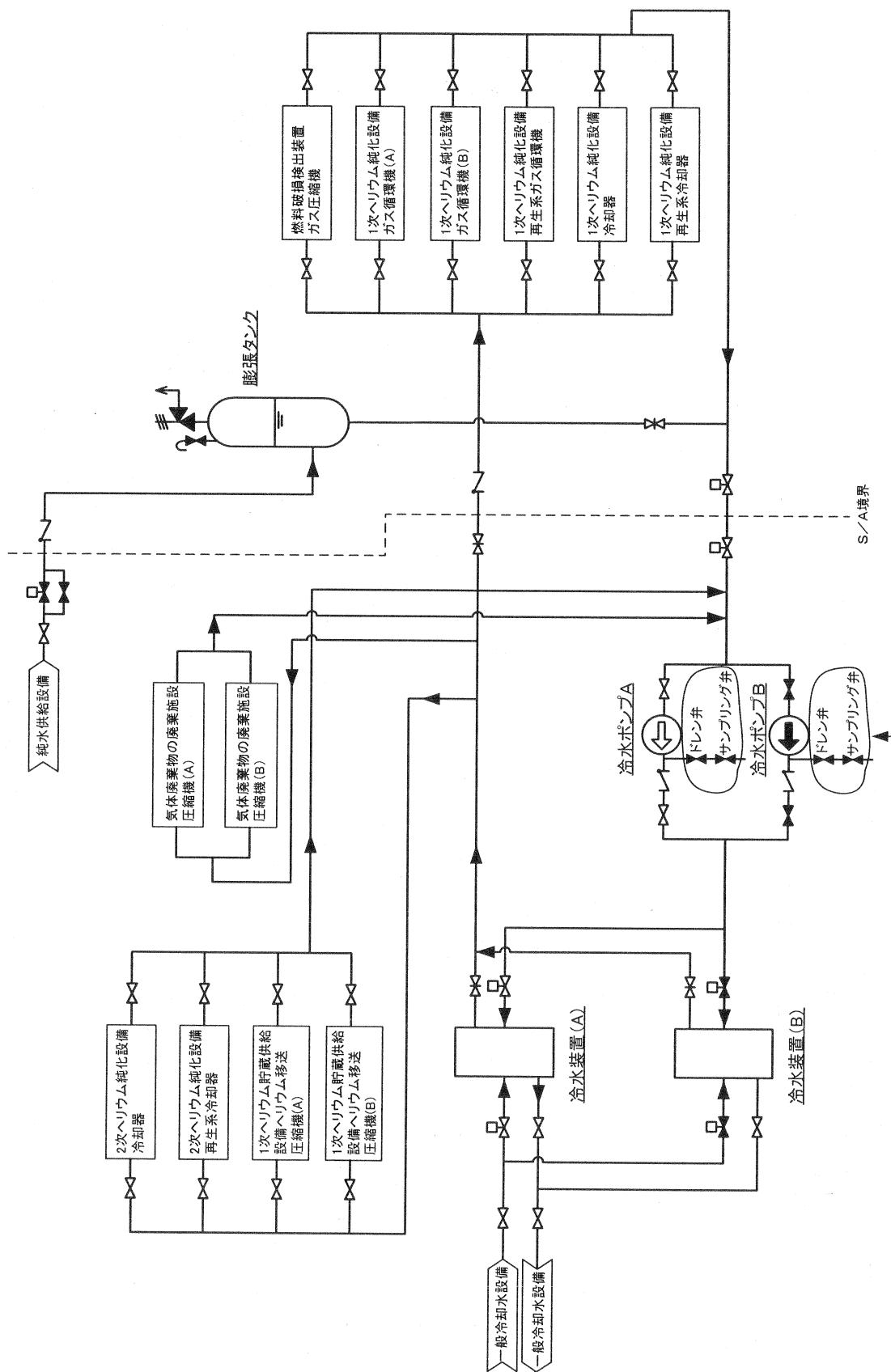


図4.5 1次ヘリウム純化設備冷水供給系概略系統図及びサンプリング箇所

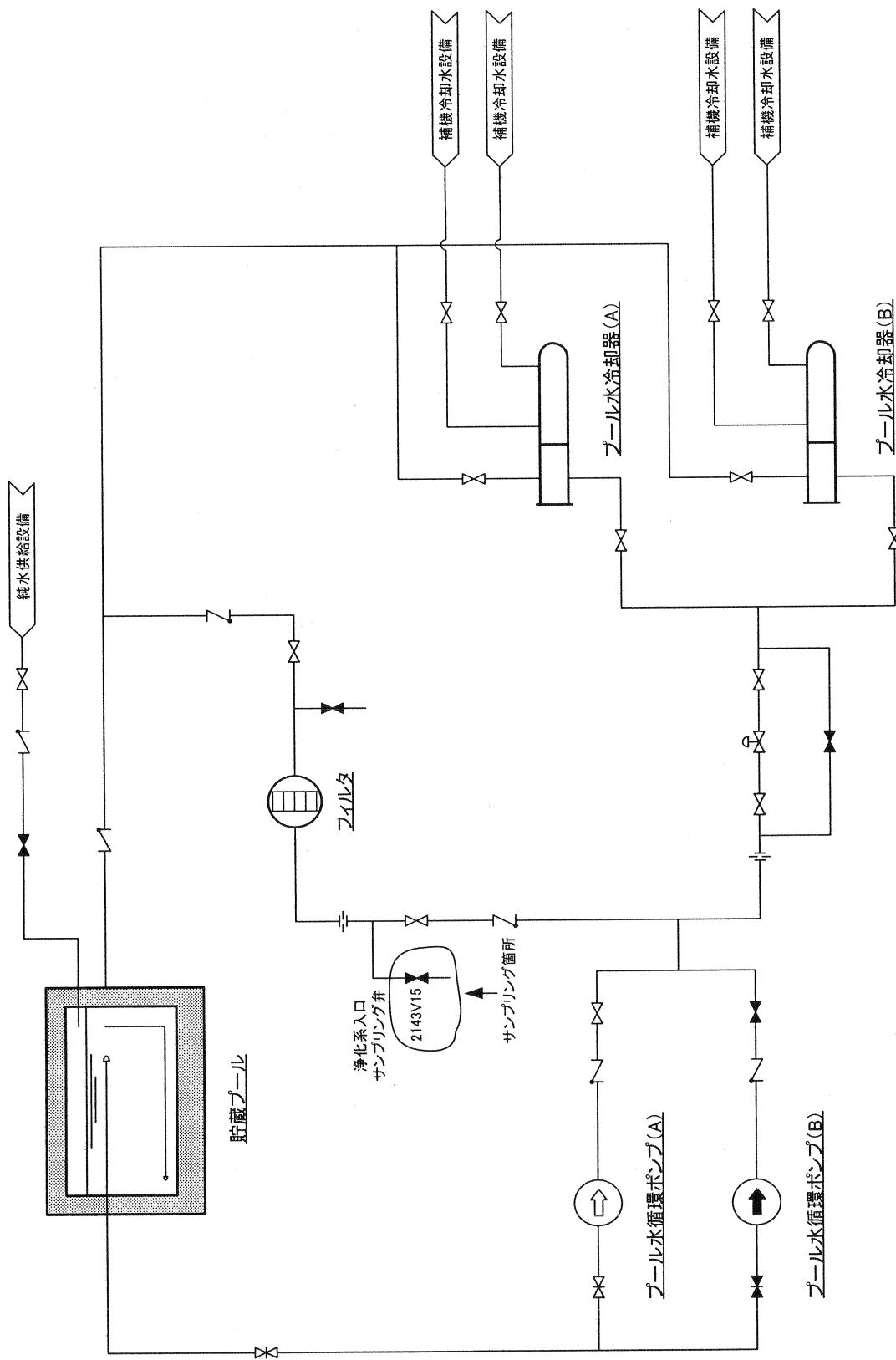


図4.6 プール水冷却浄化設備概略系統図及びサンプリング箇所

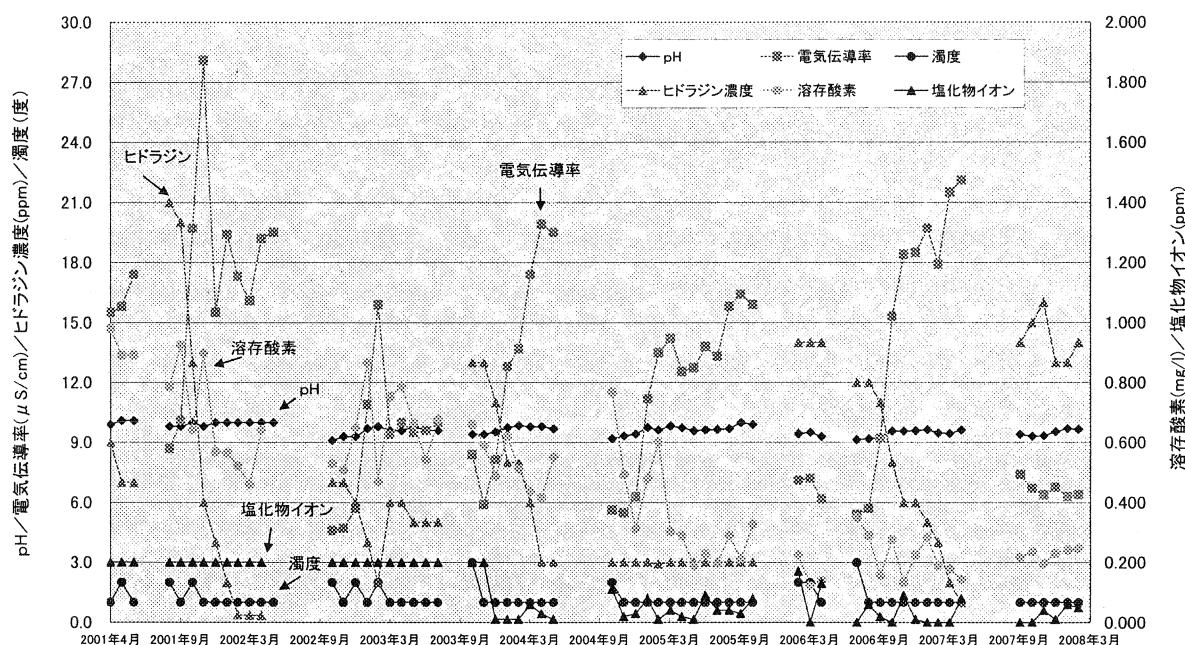


図 5.1 加圧水冷却設備の分析結果

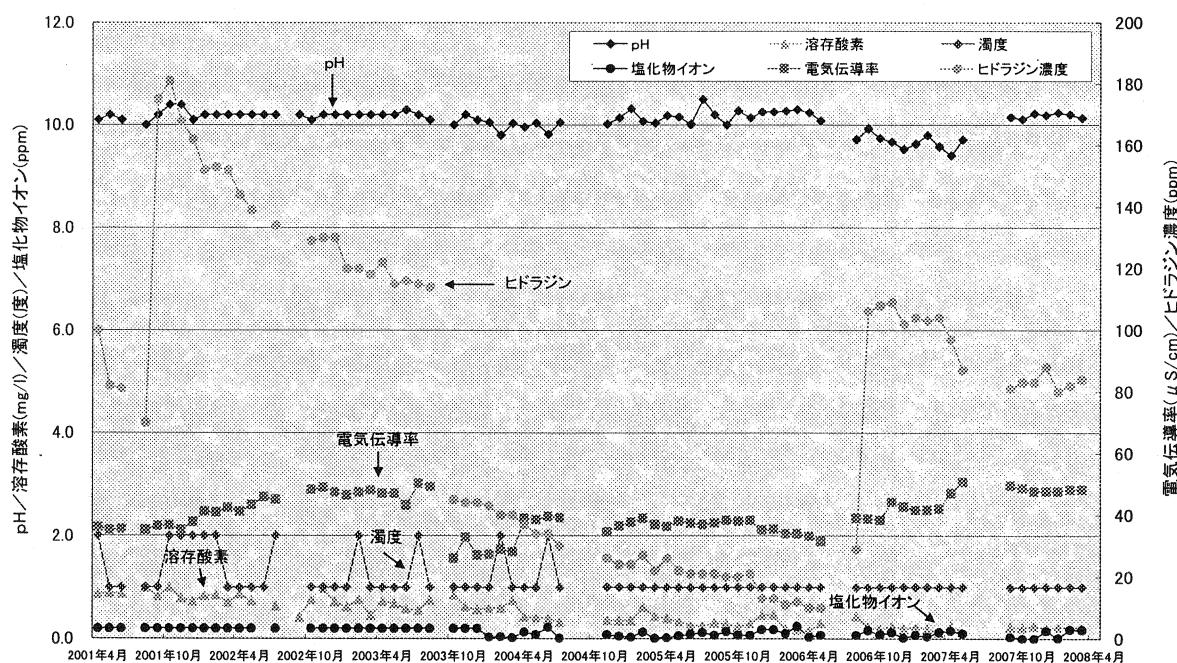


図 5.2 補助冷却設備補助冷却水系統の分析結果

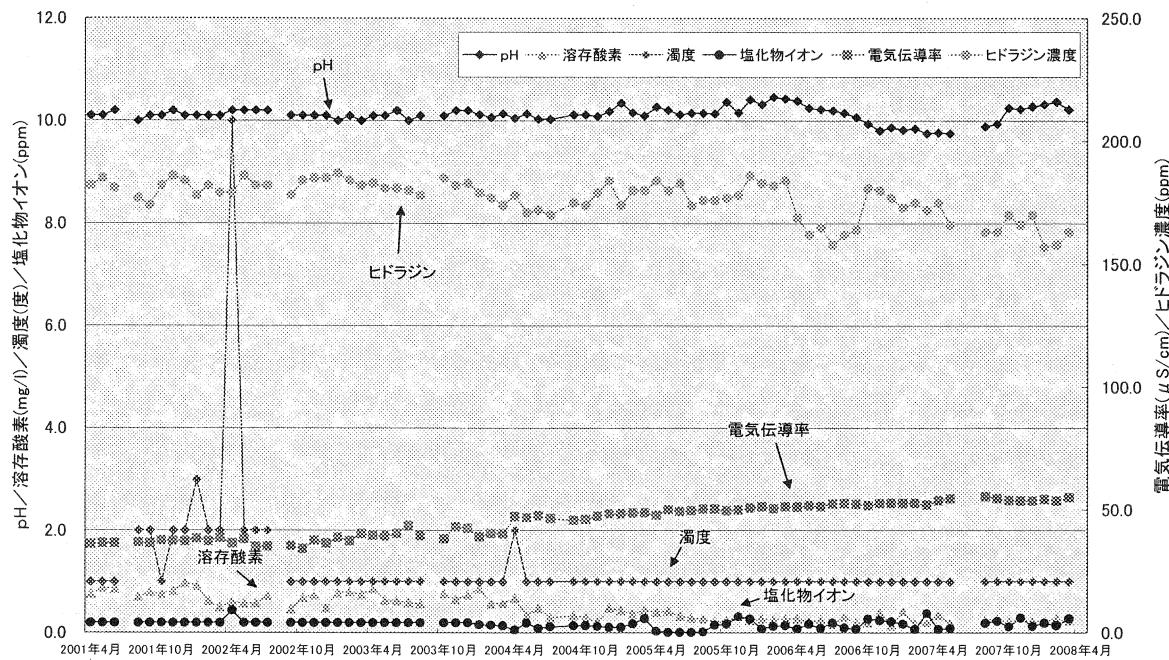


図 5.3 炉容器冷却設備 A 系統の分析結果

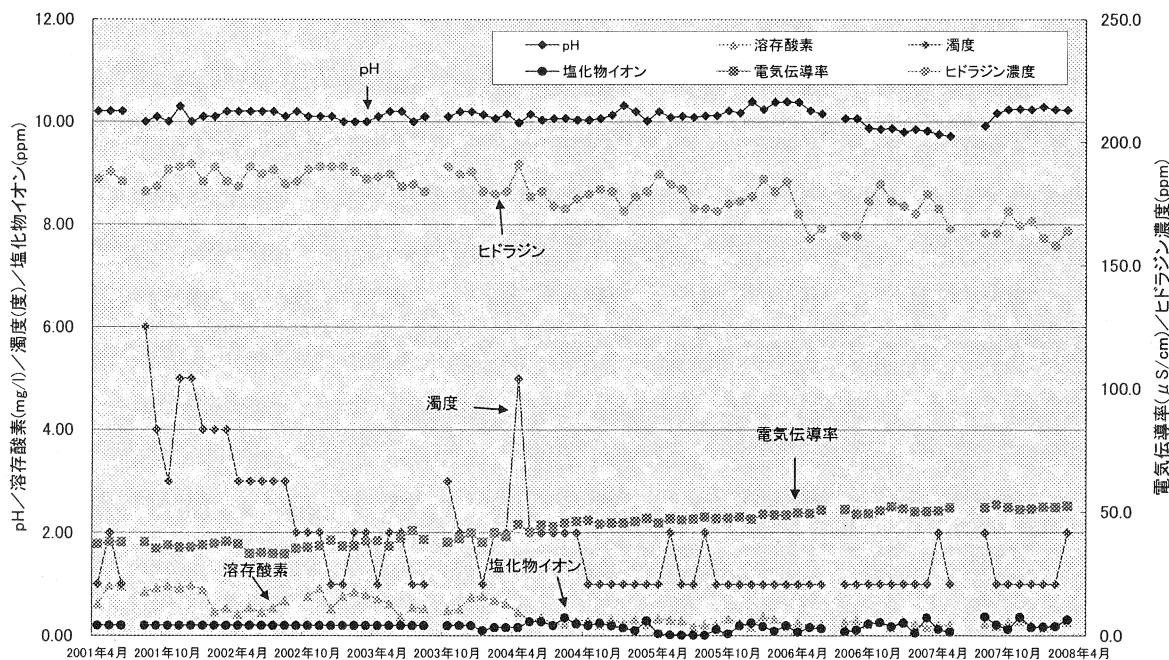


図 5.4 炉容器冷却設備 B 系統の分析結果

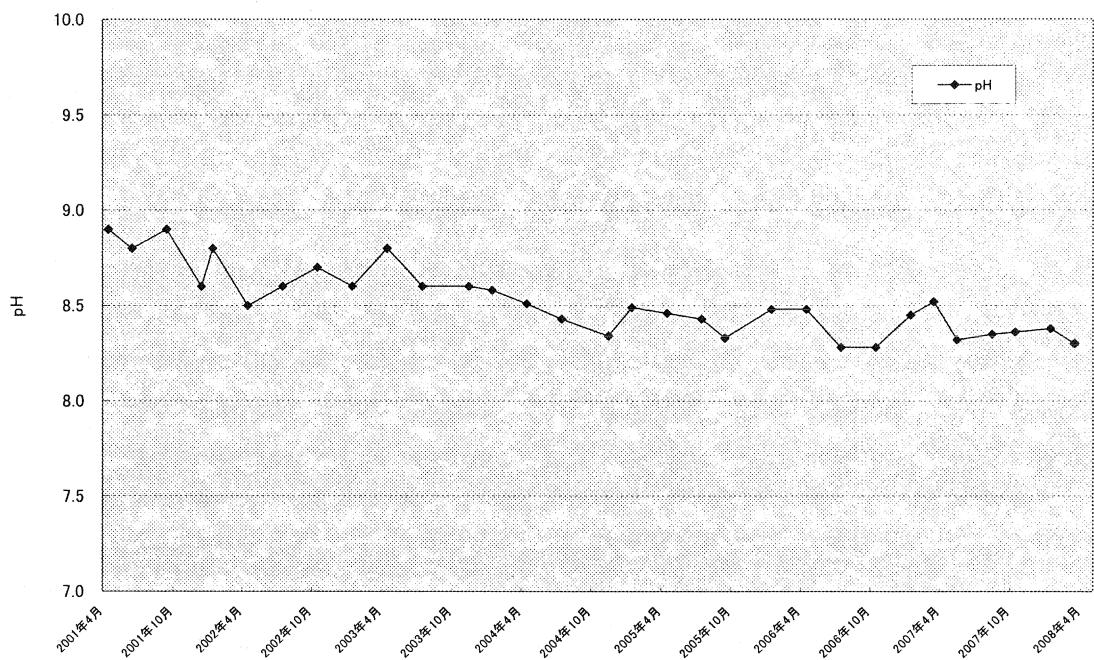


図 5.5 1 次ヘリウム純化設備冷水供給系 (pH) の分析結果

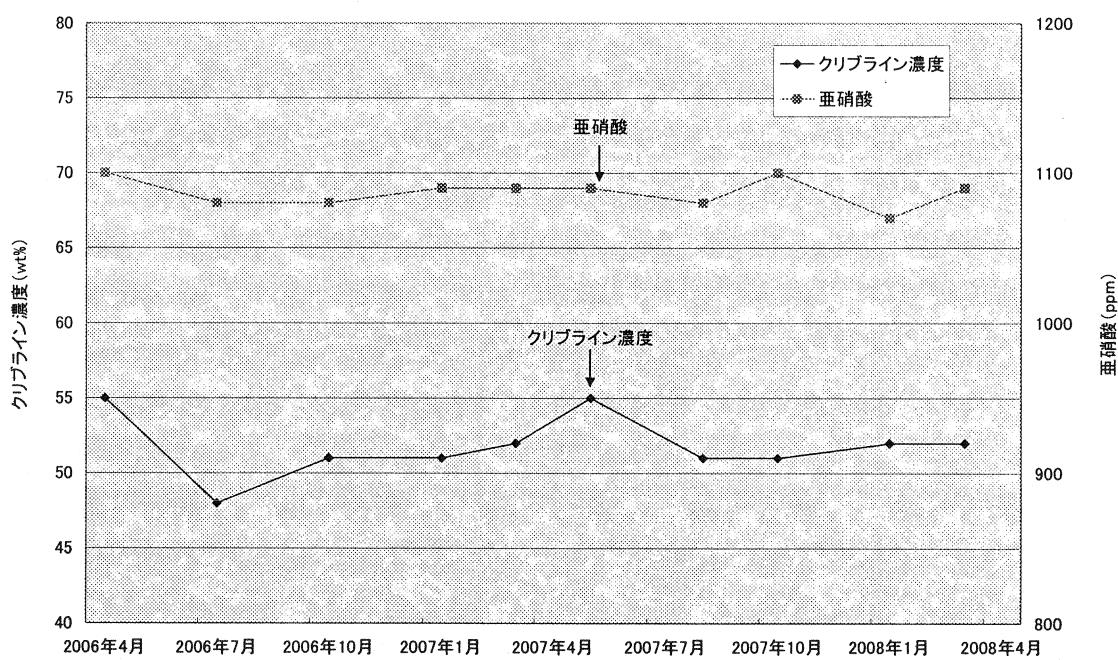


図 5.6 1 次ヘリウム純化設備冷水供給系 (クリブライン濃度／亜硝酸) の分析結果

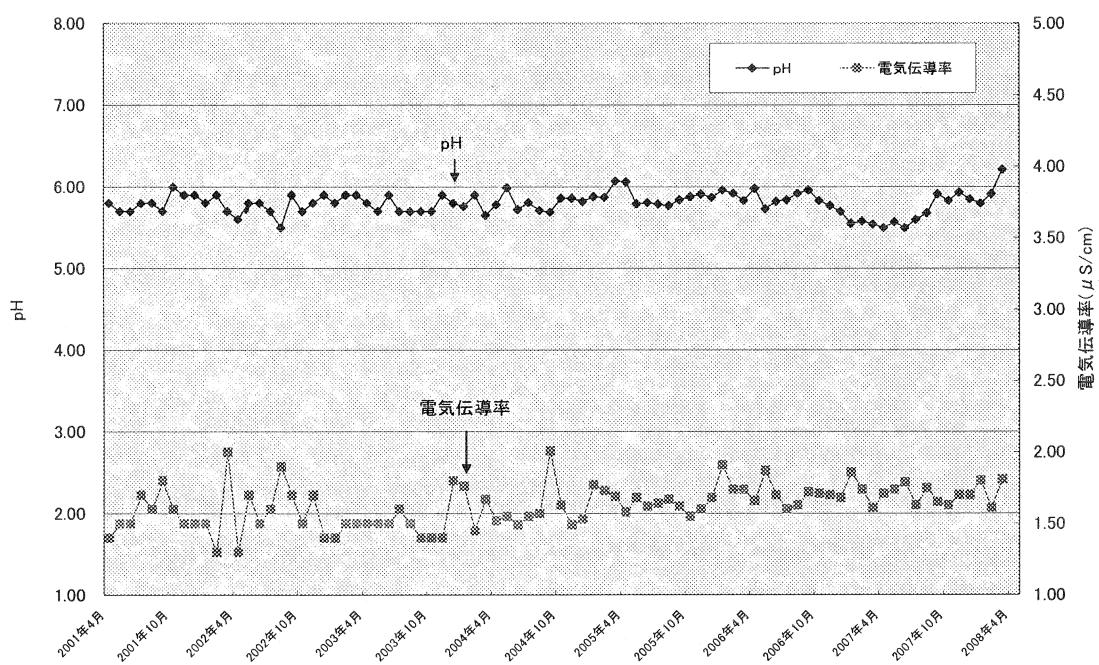


図 5.7 プール水冷却浄化設備の分析結果

付 錄

よう素滴定法によるヒドラジン濃度測定手順

ヒドラジンは還元剤であり、pH7.0～7.4の条件化でよう素と次のような反応を起こす。



この時、溶液中にでんぶんが存在していれば、未反応のよう素がでんぶんと反応し、青色に発色する。

A1. 試薬

- (1) よう化カリウム
- (2) よう素
- (3) 炭酸ナトリウム
- (4) 炭酸水素ナトリウム：市販のものを使用する。
- (5) 硫酸（1+5）
- (6) N/10 よう素酸カリウム溶液：よう素酸カリウム (KIO_3) を 120～140°C で 2 時間乾燥し、硫酸デシケータ中で放冷した後 0.8916g を精秤し、水に溶かして 250ml メスフラスコに移し、全量を水で 250ml とする。
- (7) N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液：チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 25g を 1l メスフラスコにとり水に溶解する。これに炭酸ナトリウム（無水）(Na_2CO_3) 0.2g を加えて溶解し、水で 1l とする。この溶液の標定は次のようにして行う。
 - ① N/10 よう酸カリウム標準溶液 25ml をピペットを用いて 300ml 共栓付三角フラスコにとり、よう化カリウム (KI) 2g 及び硫酸（1+5）5ml を加え、直ちに栓をして静かに振り混ぜ、暗所に 5 分間放置した後、水 100ml を加え、遊離したよう素をこの溶液で標定する。
 - ② 液の黄色がうすくなつてから指示薬としてでんぶん溶液 3ml を加え、よう素でんぶんの青が消えるまで滴定を続ける。
 - ③ 別に同一条件で空試験を行つて滴定量を補正し、次式によつて力価を算出する。

$$f = 25 / x$$

f : N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液の力価

x : N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液の滴定量 (ml)

- (8) N/10 よう素標準液：よう化カリウム約 36g を水 100ml に溶かす。これによるう素 (I) 約 14g を溶かした後、1l の褐色メスフラスコに移し、水で 1l とする。この溶液の標定は次のようにして行う。

- ① この溶液 25ml をビーカにとり、水約 100ml を加える。
- ② これに N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液を滴加し、溶液の色が淡黄色になつたら、でんぶん溶液を指示薬として加え、青色が消えるまで滴定を続ける。
- ③ 次式によつて力価を算出する。

$$f_1 = a \times f / 25$$

f_1 : N/10 よう素標準液の力価

a : N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液の滴定量 (ml)

f : N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液の力価

(9)でんぶん溶液：でんぶん（溶性）1g を水約 10ml と混ぜ、熱水 100ml 中によくかき混ぜながら加えて溶かし、約 1 分間煮沸した後冷却静置し、上澄み液を用いる。この溶液は使用時に調製する。（でんぶん溶液は腐敗し易く冷蔵庫でも保存が困難なため）

A2.操作

- (1)検水をホールピペットで 100ml 採り、300ml 三角フラスコに移す。ヒドラジンが濃すぎる場合には、あらかじめ希釈してから操作を行う。
- (2)炭酸水素ナトリウム粉末 (NaHCO_3) 約 1g を加え、振り混ぜて溶解する。
- (3)ピペット等で、でんぶん溶液約 1ml を加える。この時、青色の発色が認められないことを確認する。
- (4)駆込ピペットに N/10 よう素標準液を入れ滴定を行う。発色が始まったら滴定量を調整し、青色の発色が 30 秒以上認められる時を滴定量 (a) とする。
- (5)純水を使って、検水同様(1)～(4)の操作を行い、滴定量 (b) を記録する。

A3.計算

次式によってヒドラジン濃度を算出する。

$$C = (a - b) \times f_1 \times 1000 / I \times 0.8$$

C : ヒドラジン濃度 (mg/l)

a : N/10 よう素標準液の滴定量 (ml)

b : N/10 よう素標準液の空試験滴定量 (ml)

f_1 : N/10 よう素標準液の力価

I : 検水量 (ml)

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表 1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	メートル	m ⁻¹
密度(質量密度)	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
質量体積(比体積)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
(物質量)の濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率	(数の)1	1

表 3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン ^(a)	rad	$m \cdot m^{-1}=1^{(b)}$
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)	$m^2 \cdot m^{-2}=1^{(b)}$
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
圧力	ニュートン	N	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
エネルギー、仕事、熱量	パスカル	Pa	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
工作效率、放熱束	ジュール	J	$N \cdot m$
電荷、電気量	ワット	W	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
電位差(電圧)、起電力	クーロン	C	J/s
静電容量	アンドロド	F	$s \cdot A$
電気抵抗	オーム	Ω	W/A
コンダクタンス	シemens	S	C/V
磁束密度	テスラ	T	V/A
インダクタンス	ヘンリイ	H	$V \cdot s$
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C	Wb/m^2
光束	ルーメン	lm	Wb/A
(放射性核種)の放射能吸収線量、質量エネルギー一分与、カーマ	ベクレル	Bq	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
線量当量、周辺線量当量、方向性線量当量、個人線量当量、組織線量当量	グレイ	Gy	$kg \cdot s^{-2}$

- (a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なる性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。
- (b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。
- (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srが単位の表し方の中にそのまま維持している。
- (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表 4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa · s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
表面張力	ニュートンメートル	N · m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
角速度	ニュートン每メートル	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
角加速度	ラジアン每秒	rad/s	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}=s^{-2}$
熱流密度、放射照度	ラジアン每平方秒	rad/s ²	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}=s^{-2}$
熱容量、エンタルピー	ワット每平方メートル	W/m ²	$kg \cdot s^{-3}$
熱容量、エンタルピー(比熱容量)	ジュール每ケルビン	J/K	$kg \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量熱容量(比熱容量)	ジュール每キログラム	J/(kg · K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量エントロピー	每ケルビン		
質量エネルギー(比エネルギー)	ジュール每キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット每メートル每ケルビン	W/(m · K)	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール每立方メートル	J/m ³	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト每メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン每立方メートル	C/m ³	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン每平方メートル	C/m ²	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
誘電率	フアラード每メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
透磁率	ヘンリー每メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール每モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モルエントロピー	ジュール每モル每ケルビン	J/(mol · K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
モル熱容量	クーロン每キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン每キログラム		
吸収線量率	グレイ每秒	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット每ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット每平方メートル每ステラジアン	W/(m ² · sr)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$

表 5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペクタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼット	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表 6. 國際単位系と併用されるが國際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h = 60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	$1^\circ=(\pi/180) \text{ rad}$
分	'	$1'=(1/60)^\circ=(\pi/10800) \text{ rad}$
秒	"	$1''=(1/60)'=(\pi/648000) \text{ rad}$
リットル	L	$1L=1 \text{ dm}^3=10^{-3} \text{ m}^3$
トン	t	$1t=10^3 \text{ kg}$
ネーベル	Np	$1Np=1$
ベル	B	$1B=(1/2) \ln 10 (Np)$

表 7. 國際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される數値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる數値
電子ボルト	eV	$1eV=1.60217733(49) \times 10^{-19} \text{ J}$
統一原子質量単位	u	$1u=1.6605402(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
天文単位	ua	$1ua=1.49597870691(30) \times 10^{11} \text{ m}$

表 8. 國際単位系に属さないが國際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる數値
海里	里	1 海里=1852m
ノット	ト	1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s
アード	ル	$1a=1 \text{ dam}^2=10^2 \text{ m}^2$
ヘクタール	ha	$1ha=1 \text{ hm}^2=10^4 \text{ m}^2$
バル	bar	$1 \text{ bar}=0.1 \text{ MPa}=100 \text{ hPa}=10^5 \text{ Pa}$
オングストローム	Å	$1 \text{ Å}=0.1 \text{ nm}=10^{-10} \text{ m}$
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=10^{-28} \text{ m}^2$

表 9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる數値
エルグ	erg	$1 \text{ erg}=10^{-7} \text{ J}$
ダイニ	dyn	$1 \text{ dyn}=10^{-5} \text{ N}$
ボアズ	P	$1 \text{ P}=1 \text{ dyn} \cdot s / cm^2=0.1 \text{ Pa} \cdot s$
ストークス	St	$1 \text{ St}=1 \text{ cm}^2 / s = 10^{-4} \text{ m}^2 / s$
ガウス	G	$1 \text{ G} \triangleq 10^{-4} \text{ T}$
エルステッド	Oe	$1 \text{ Oe} \triangleq (1000/4\pi) \text{ A/m}$
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} \triangleq 10^{-8} \text{ Wb}$
スチル	sb	$1 \text{ sb}=1 \text{ cd} / cm^2=10^4 \text{ cd} / m^2$
ホル	ph	$1 \text{ ph}=10^4 \text{ lx}$
ガル	Gal	$1 \text{ Gal}=1 \text{ cm} / s^2=10^{-2} \text{ m} / s^2$

表10. 國際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる數値
キュリ	Ci	$1 Ci=3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$
レントゲン	R	$1 R=2.58 \times 10^{-3} \text{ C/kg}$
ラド	rad	$1 rad=1 \text{ cGy}=10^{-2} \text{ Gy}$
レム	rem	$1 rem=1 \text{ cSv}=10^{-2} \text{ Sv}$
X線単位		$1X \text{ unit}=1.002 \times 10^{-4} \text{ nm}$
ガンマ	γ	$1 \gamma=1 \text{ nT}=10^{-9} \text{ T}$
ジアンスキー	Jy	$1 Jy=10^{-26} \text{ W} \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1}$
フェルミ	fm	$1 fermi=1 \text{ fm}=10^{-15} \text{ m}$
メートル系カラット		$1 \text{ metric carat}=200 \text{ mg}=2 \times 10^{-4} \text{ kg}$
トル	Torr	$1 \text{ Torr}=(101.325/760) \text{ Pa}$
標準大気圧	atm	$1 \text{ atm}=101.325 \text{ Pa}$
カラリ	cal	
ミクロ	μ	$1 \mu=1 \text{ um}=10^{-6} \text{ m}$

