JAEA-Technology
2008-092

中性子照射環境における光学計測を用いた水分析装置の予備検討

Preliminary Study on Water Analyzer with Optical Measurement under Neutron Irradiation Environment

北岸 茂　稲葉 良知　土谷 邦彦　石塚 悦男

Shigeru KITAGISHI, Yoshitomo INABA, Kunihiko TSUCHIYA and Etsuo ISHITSUKA

大洗研究開発センター
照射試験炉センター

Neutron Irradiation and Testing Reactor Center
Oarai Research and Development Center

March 2009

Japan Atomic Energy Agency　日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology

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, 2009

JAEA-Technology　2008-092

中性子照射環境における光学計測を用いた水分析装置の予備検討

日本原子力研究開発機構　大洗研究開発センター
照射試験炉センター
北岸 茂、稲葉 良知、土谷 邦彦、石塚 悦男

（2008 年 12 月 19 日　受理）

軽水炉の炉内環境である水質管理は、応力腐食割れ（SCC）の発生メカニズムの解明とその対策において重要であり、炉内構造材料の腐食を引き起こすとされる酸化性の化学物質である溶存酸素及び過酸化水素濃度の正確な計測が必要である。一般に、原子炉の一次冷却水は炉水を分取することにより溶存酸素や過酸化水素の濃度を計測し、腐食環境を推測している。しかしながら、高温高圧かつ高放射線量の炉水環境では短時間で化学変化するため、炉内構造材料の腐食に影響する化学物質を正確に測定することが困難である。このため、このような環境中で生成される化学物質を精度良く測定する計測機器を開発することが、SCC 発生メカニズムの解明に必要不可欠である。このため、化学物質の吸光度や化学反応による発光度を測定することにより、放射線かつ高温高圧水中における化学物質の同定・定量を行う方法を考案し、光ファイバーを用いた分光測定装置及び化学センサーを組合せた炉水分析装置の開発に着手した。

本研究では、試作した炉水分析装置の基本性能試験を行うとともに、ガイド管を用いた光ファイバーの光伝播率測定を行い、炉内での計測手法の検討を行った。

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

JAEA-Technology 2008-092

Preliminary Study on Water Analyzer with Optical Measurement under Neutron Irradiation Environment

Shigeru KITAGISHI, Yoshitomo INABA, Kunihiko TSUCHIYA and Etsuo ISHITSUKA

Neutron Irradiation and Testing Reactor Center
Oarai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received December 19, 2008)

It is important to clarify the mechanism and to prevent the stress corrosion cracking (SCC) in order to control the water quality of primary cooling water in LWRs. It is also necessary to measure the concentration of some corrosive chemical species of the structural materials such as oxygen and hydrogen peroxide in the cooling water.

Generally, the concentration of oxygen and hydrogen peroxide in the cooling water has been measured with sampled water outside the reactor, and the corrosive environment has been estimated. However, it is difficult to evaluate the accurate concentration of the corrosive chemical species by this method, because the species are varied due to the high temperature and pressure under neutron irradiation condition. Therefore, the in-situ water analyzer has been developed for the concentration measurement of corrosive chemical species. The analyzer is composed of the spectrometer as well as chemical sensor, and the concentration can be evaluated by the intensity of the absorption and luminescence of the chemical species in the reactor water.

In this study, the preliminary performance test of the in-situ water analyzer was carried out under the normal temperature and pressure, and optical transmission through the optical fiber was measured with the guide tube.

Keywords: Reactor Water Analyzer, Optical Fiber, Radiation-resistant Optical Guide,

目　次

1.　はじめに 1
2.　水中における化学種の測定原理 2
　2.1　原子炉水中の化学種 2
　2.2　化学種の測定方法 2
3.　試験装置 3
　3.1　炉水分析装置 3
　3.2　光伝播率測定装置 4
4.　試験方法 4
　4.1　校正試験 4
　4.2　光伝播率測定 5
　4.3　試作品の性能確認 5
5.　結果及び考察 5
　5.1　校正試験 5
　5.2　光伝播率測定 6
　5.3　試作品の性能確認 7
6.　結論 7
謝辞 8
参考文献 8
付録 1　モニタリング装置の予備設計 24
付録 2　OH ラジカルによる発光検出予備試験 35

Contents

1. Introduction 1
2. Measurement Principle of Chemical Species in Water 2
2.1 Chemical Species in Reactor Water 2
2.2 Measurement Method of Chemical Species 2
3. Test Equipment 3
3.1 Reactor Water Analyzer 3
3.2 Light Propagation Measuring Equipment 4
4. Experimental Methods 4
4.1 Calibration Test 4
4.2 Light Propagation Measurement 5
4.3 Prototype Performance Test 5
5. Results and Discussions 5
5.1 Calibration Test 5
5.2 Light Propagation Measurement 6
5.3 Prototype Performance Test 7
6. Conclusions 7
Acknowledgements 8
References 8
Appendix 1 Preliminary Design of Monitoring Equipment 24
Appendix 2 Preliminary Detection Test of OH Radical Emission 35

1. はじめに

応力腐食割れ(SCC)は環境(酸化物、塩化物など)、材料(溶接部近傍における金属組織の熱鋭敏化など)、応力(溶接残留応力など)の相互作用により材料にき裂が発生し、時間とともに進展していく現象で、原子力発電所、火力発電所及びボイラーなどで配管破断や構造材料のひび割れ(き裂)等の事故原因であることが知られている[1)2)]。

1970 年代に多発した BWR の配管溶接部の SCC の場合、材料は炭素含有量 0.08%程度のステンレス鋼で、溶接時の昇温により溶接部近傍で材料中の炭素とクロムが結合し、結晶粒界にクロム炭化物が析出するために、粒界に沿ってクロム欠乏層が形成され、耐食性が低下するとされた。このため炭素含有量を低くすることで析出する炭化物を抑制する低炭素ステンレス鋼が開発され、SCC 対策として配管や炉内構造材料に使用された。しかしながら、1990 年代に、低炭素ステンレス鋼の溶接部近傍の SCC の発生事例が報告され、粒内型 SCC(TGSCC)と粒界型 SCC(IGSCC)の両方が確認されている[3)4)]。特に、原子炉内の中性子照射環境下では SCC と中性子照射の相互作用により、IGSCC を助長する照射誘起応力腐食割れ(IASCC)が発生することも明らかになり、原子炉の安全性を確保するために、原子炉構造材料の SCC の発生メカニズムの解明とその対策を再検討することが必要となった。

現在、原子炉構造材料の SCC を抑制する環境因子における対策として、炉水中に水素を注入することで、腐食を引き起こす酸化性の化学物質である溶存酸素や過酸化水素濃度を低減する方法が採用されている[5)]。これは原子炉内で発生する SCC が炉水中の溶存酸素及び過酸化水素濃度に強く依存しているためである。従って、原子炉内の SCC の発生メカニズムの解明とその対策において環境の改善技術が重要で、このために環境因子である炉水中の酸化種濃度を正確に計測する必要がある。

現在の水質計測は、そのほとんどが原子炉圧力容器の炉水を採取ラインや、一次冷却系の主蒸気、給水・復水系を含む一次冷却配管に水質モニター用のセンサーを用いているが、いずれも原子炉外で計測するものであり、計測後に演算により炉内環境を推測する技術である[6)7)8)]。しかしながら、中性子照射環境では、水の放射線分解により短時間で酸素や過酸化水素などが生成するために炉水中化学物質を正確に測定することが困難であった。このため、炉水中に生成される化学物質を正確に測定する計測機器を開発することが、SCC の発生メカニズムの解明に必要不可欠である。

そこで、多くの情報を短時間で得られ、化学物質によって異なる波長が吸収される光の特性に着目し、光ファイバーを用いることで運転中原子炉内をその場(in-situ)計測する方法[9)]の技術的検討を行った。

本研究では、化学物質の違いによる発光、吸収光の波長を計測することにより、放射線かつ高温高圧水中における化学物質の同定・定量を行う方法を考案し、光ファイバーを用いた分光測定装置及び化学センサーを組み合わせた炉水分析装置の開発に着手した。炉水分析装置を試作し、基本性能試験を行うとともに、放射線の影響を少なくするためにステンレス製ガイド管を利用した光ファイバーの光伝播率測定を行った。

2. 水中における化学種の測定原理

2.1 原子炉水中の化学種

原子炉水中における水の化学反応式を表１に示す。水に放射線が入射すると、水分子を構成する酸素及び水素原子中の電子と相互作用し、水分子のイオン化と励起が生じる。この現象は 10^{-16} 秒程度のきわめて短時間に起こる（式 1,2)。イオン化によりたたき出された電子は、さらにイオン化と励起を繰り返し、イオンや励起状態のかたまり(スパー)を形成する。

放射線エネルギーは電子エネルギーとして付与されるが、10^{-13}～10^{-12} 秒経過で水分子の振動、回転のエネルギーに使用され、イオンや励起状態の解離（式 3～5）が生じる。また、式１の反応で生成した電子(e^-)は周りの水分子と水和し、水和電子(e^-_{aq})が生成される(式 6)。従って、放射線が入射後 10^{-12} 秒程度経過した時点で、スパー内に e^-_{aq}, OH, H, H^+ などの化学種が生成される。さらに時間が経過すると、これらの化学種の拡散が始まり、同時にスパー内の化学種同位の反応が起こる（式 7～13)。

入射後 10^{-6} 秒程度経過すると、スパー内反応を免れた化学種とスパー内反応による生成物が水中に均一に分布する。この時点までの過程を示した式が式 14 である。式 14 で生成した化学種（プライマリー生成物）は、均一系での反応を引き起こし、最終生成物になる。純水系での最終生成物は、水素分子(H_2)、酸素(O_2)及び過酸化水素(H_2O_2)である[10)]。

2.2 化学種の測定方法

原子炉内で水の放射線分解で生成される主な化学種は、酸素、過酸化水素及び OH ラジカルと考えられる。これらの化学種を測定する方法として電極などを溶液に浸漬または通液し測定する直接検出方法、発色試薬や発光試薬などと反応させ、試薬の変化により検出する滴定法、発色法及び発光法などがある。代表的な過酸化水素及び酸素の化学種を測定する方法をそれぞれ表 2(1)と表 2(2)に示す。

一般的に溶液中の過酸化水素濃度を測定する方法は、過マンガン酸滴定法である(表 2)。より精度の高い過酸化水素の方法として、電位差滴定法が開発され、その検出限界は 0.01ppm である[11)]。しかしながら、これらの方法では、放射線下でかつ高温高圧水環境下での過酸化水素の測定は困難である。

溶液中の酸素（溶存酸素）濃度を測定する方法は、一般的にウインクラー-アジ化ナトリウム変法があり、その検出限界は 0.5ppm である[12)]。一般的に原子炉水中の溶存酸素の測定は、イオン交換膜法を用いた測定装置が用いられているが、これらの方法では、放射線下でかつ高温高圧水環境下での過酸化水素の測定は困難である[8)]。

一方、OHラジカルなどの活性化学種は、その高い反応性から直接検出することは困難であり、その測定技術を開発することが望まれている。OHラジカルは、寿命が短く不安定な事から試薬等の標準となる物が存在しない。このため、フェントン反応を用いて生成させた。フェントン反応は、酸性のpH域で過酸化水素に鉄(Ⅱ)化合物が触媒的に反応

して複雑な連鎖反応が起こり、酸化力の強いヒドロキシルラジカル(・OH)を発生する[13]。フェントン反応を式（１）に示す。

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + OH^- + \cdot OH \qquad \cdots\cdots(1)$$

OH ラジカルが発生する際に自己発光(308nm) [14]するが、この自己発光した光を測定することによって OH ラジカルの濃度を評価する。

このようなラジカル発光測定では、干渉フィルターを通過した任意波長のラジカル発光を光電子増倍管で受光し、電気出力に変換する。

3. 試験装置

3.1 炉水分析装置

試作した炉水分析装置の概略図と全体写真をそれぞれ図 1 及び図 2 に示す。化学種の測定は、化学物質の吸光度及び発光度を測定することにより、放射線かつ高温高圧水中における化学物質の同定・定量を行う方法を利用したものであり、本炉水分析装置は、分光器と光ファイバーを組合せた分光測定装置とヨウ化カリウム法による化学センサー測定器を備えたものである。

分光器と光ファイバーを組合せた分光測定装置の外観写真をそれぞれ図 3 に示す。過酸化水素の吸光度を測定するときは、分光器は、オプトシリウム社製の USB2000 型分光測定器を用い、OH ラジカルを測定するときには、サイエンスティック社製の SUC-100 型フォトンカウンターを追加して測定を行った。光源として UV/VIS(重水素ランプ　タングステンハロゲンランプ)を利用した。光ファイバーの構成は、中心に光ファイバーのコア要素(純石英)があり、その外側をクラッド(ドープ石英)及びバッファ(ポリイミド)で被覆されている。さらに、合成樹脂製の絶縁皮膜で覆うことにより、光ファイバーを保護している。計測用光ファイバーは、紫外から近赤外に及ぶ広範囲の波長で様々な化学物質を測定できるものを選定するために対応波長帯域を調べた。各光ファイバーの対応波長帯域を表 3 に示す。光ファイバーの選定にあたっては、広範囲の波長の測定可能な光ファイバーは多種類あるが、測定対象化学種の吸収波長や発光波長に合わせて選択する必要がある。

一方、ヨウ化カリウム法による化学センサー測定器の外観写真と測定システムの概略図をそれぞれ図 4 及び図 5 に示す。本測定器は、エフ・アイ・エー機器社製のポータブルフローアナライザーPFA-310NO 改良型化学センサーである。分析法はヨウ化カリウム法（FIA 法 [15]）、検出方法は吸光光度法により化学種の分析が可能である。

分光測定部及び化学センサー測定部で得られた測定データは、キーエンス社製の NR-1000 型データロガーを介して、パソコンに収集できるデータ処理装置を備え、データ処理を行った。

3.2 光伝播率測定装置

炉内環境(高放射線場)では光ファイバーは、光吸収損失により UV 領域の光透過率が減少するため、計測装置としては成り立たないことが分かっている [16]。このため、低放射線場まで高放射線領域で収集した炉水の化学成分の情報を何らかの方法で導くことが必要である。そこで、炉中心部で収集した光情報を低放射線場までガイド管を用いて伝播させ、測定を可能にする目的で光ガイド管の検討を行った。

本試験はガイド管の端点から光を入射させ、反対側の端点でガイド管を伝播した光強度を光パワーメータで測定した。また、反対側の端点にアルミ反射板を設置し、反射光強度を測定した。また、炉水モニターとしてガイド管を設置する場合、設計上の制約からガイド管を曲げて設置することが考えられるため、ガイド管を曲げた場合の光の伝播率の測定を行った。

ガイド管は管口径 1/4 インチの光輝焼鈍で処理された SUS304 管（以降、BA 管と呼ぶ）と電解研磨処理された SUS316L 管（以降、EP 管と呼ぶ）の２種類を使用した。光源は、炉水分析装置と同様の UV/VIS を使用した。光ファイバーは、コア径 50μm(P50-2-UV/VIP) と 400μm（BIF400-UV/VIP）を使用した。測定器には、アドバンテスト社製ハンディ光パワーメータを利用した。

4. 試験方法

4.1 校正試験

分光測定装置と化学センサーの校正試験を行った。分光測定装置では紫外線(UV)吸光光度法、化学センサーでは化学反応を用いた FIA 法による測定を行った。また、化学発光における性能を確認するために、OH ラジカルの発光測定を行った。

(1)分光測定装置の校正試験

過酸化水素は UV 領域の光を吸収する特性がある [17]。このため UV 吸光スペクトルを利用して、過酸化水素の濃度を測定することが可能である。そこで、分光測定装置の校正試験として、UV 吸光光度法(230nm)による過酸化水素濃度の違いによる吸収光の測定を行った。測定条件を表 4 に示す。本測定では、過酸化水素濃度 0.1～50ppm における吸光度を測定した。

(2)化学センサーの校正試験

化学センサーの校正試験として、化学反応を用いた過酸化水素の濃度測定を行った。図 5 に試験で用いた FIA 法の概略図を示す。化学反応は、過酸化水素がヨウ化カリウムを酸化し、ヨウ素が遊離する反応を用いた。測定条件を表 5 に示す。本測定では、(1)と同様の過酸化水素濃度で発生したヨウ素の吸光度を測定した。

(3)OH ラジカルの発光測定

(1)と同様の過酸化水素濃度におけるフェント反応を利用して生じる OH ラジカルの発光量を測定した。測定条件を表 6 に示す。また、測定にはフォトカウンターを使用した。

4.2 光伝播率測定

図 6 に一方向測定の概略図を示す。ガイド管の前後にファイバー用光源と受光量センサーを設置して測定を行った。入射側は光源から光ファイバーを介し、光ファイバー端末にレンズを取り付け、管口と隙間無く密着させて光を供給した。計測側は光センサーで受光して光パワーメータで測定した。光センサーは管出口端より約 5mm の位置に設置した。光センサーの受光面積は約 1cm^2 である。測定波長は自然界の光の平均波長である 480nm を用いた。ガイド管の種類は、2m の BA 管と 2m もしくは 4m の EP 管を使用した。また、ガイド管の曲げの影響を調べるために、ベンダーを使用した曲げ R=35mm と手作業による緩やかな曲げ R=95mm において測定を行った。

次に反射による光伝播率の影響を調べた。図 7 に反射測定の概略図を示す。入射側では一方向測定同様に行い、計測側では UV エンハンスド・アルミ(1028)平面ミラーをガイド管後方に設置し、ミラーで反射した光をハンディ光パワーメータで測定した。ミラーの設置位置は、ガイド管口から 2,5,10,15,20 及び 25mm の位置で測定した。測定波長は 480nm で行った。

4.3 試作品の性能確認

前項 4.1 で行った分光測定装置と化学センサーによる一体型原理の試験装置を試作し、過酸化水素濃度に関する相関関係を調べた。表 7 に測定条件を示す。分光測定では UV 吸光光度法を用い、化学センサー測定では FIA 法を用いて過酸化水素濃度 0～50ppm について測定した。

5. 結果及び考察

5.1 校正試験

図 8 に UV 吸光光度法による過酸化水素の検量線を示す。この結果、過酸化水素の濃度に対する検量線は、過酸化水素濃度の増加とともに一次関数で増加することが明らかであり、その相関係数も 0.9979 と 1 に近いことから、分光測定の検量線と過酸化水素濃度には比例関係があることが分かった。図 9 に化学反応による過酸化水素の検量線を示す。分光測定装置の結果と同様に、検量線は過酸化水素濃度の増加とともに一次関数で増加しており、その相関係数も 0.9988 であるため、化学センサーの検量線と過酸化水素濃度にも比例関係があることが分かった。以上より、分光測定装置と化学センサーは十分な分析性能があることが分かる。図 10～14 に各過酸化水素濃度における OH ラジカルの発光量の測定結果を示す。この結果、発光強度は過酸化水素濃度が増加するとともに、増

加する傾向があることが分かった。このため過酸化水素濃度と発光強度には比例関係があると考えられる。図 15 に各過酸化水素濃度における Base と Peak 近傍のカウント値の平均値の差を示す。図 15 より OH ラジカルの発光量と過酸化水素濃度が相関していることが分かる。しかしながら、グラフ分布は図 8 より疎らである。これは、過酸化水素溶液に Fe(Ⅱ)溶液を添加した際の発光量が微弱であること、使用セルが半透明の樹脂であり、セルと測光窓の間が離れていたために検出器の受光量が厳密には一定していなかったこと、発光部周辺の遮光等も行っていないために光が分散してしまい、受光量が少なかったことなどが原因として考えられる。このため OH ラジカルに対する検出感度の向上を図る必要性がある。しかしながら、OH ラジカル発光測定における濃度校正は、OH ラジカルの寿命が短いことから OH ラジカルとして入手できず、さらに OH ラジカルの標準品が無いことから測定した結果の評価を OH ラジカル濃度に換算できないのが現状である。このため、OH ラジカルの濃度を電磁スピン共鳴法（ESR 法）等で確認する必要がある。また、原子炉内では中性子照射の影響でチェレンコフ光や光ファイバーの発光現象などが発生しているために、OH ラジカルの発光以外の光を検出してしまう[18]。従って、OH ラジカルの発光の特性波長を特定するための方法を検討する必要がある。

5.2 光伝播率測定

表 8 に一方向の光伝播率測定結果を示す。伝播率は、曲げのない BA 直管の伝播率が 0.8%、曲げのない EP 直管の伝播率が 5.0%であった。この結果、EP 管が BA 管の約 6 倍であったことから、伝播率はガイド管の内面の表面状態に大きく影響を受けることが分かった(No.1, No.3)。

ガイド管の長さの影響を調べるために、2m 及び 4m の EP 管光伝播率の測定を行った。2m の EP 管伝播率が 5.0%、4m の EP 管伝播率が 2.2%であり、伝播率はガイド管の長さに比例して減少することが分かる。(No.3, No.5)

次に、ガイド管の曲率による光伝播率の影響を調べるために、R=35mm 及び R=95mm の曲げ(30 度)で伝播率を比較した。曲げの半径 R=95mm の伝播率は、R=35mm の伝播率より約 3 倍大きいが、曲げがあるガイド管の伝播率は直管の伝播率と比較して約 7 割損失したことから、ガイド管は直管を用いることが有用であることが分かった。(No.5, No.6, No.7)

表 9 に反射における光伝播率測定結果、図 16 にミラー設置位置に対する反射率を示す。反射率は、ミラーの設置位置が 15mm までほぼ一定であった。しかしながら、20mm を超えると反射率は距離の増加にともない、低下することが分かった。この結果、ミラーの設置位置は、ガイド管口から 15mm 以内にすれば、反射率低下の影響がないことが分かった。

次に、ガイド管の長さによる光伝播率を調べるために、2m 及び 4m の EP 管反射率の測定を行った。一方向の光伝播率測定の結果と異なり、反射率はガイド管の長さにともない、増加している。これは、光ファイバーのコア径が大きくなったことにより、入射光強度と出口光強度が大きくなったためであると考えられる。(No.4, No.9)

一方、ガイド管の曲げの影響を調べるために、光伝播率測定で結果の良かった緩やかな曲げ(R=95mm)の状態で反射率を測定した結果、約 0.4%の反射率が得られた。(No.10)

以上の光伝播率測定の結果、光ガイド管を利用することにより、測定部を放射線強度の低い位置に設置可能であることを見出したが、光ガイド管の内面状態や曲率が光伝播に大きく影響することが分かった。一方、ガイド管を用いる場合、石英窓等を取り付ける必要がある[16)]。このため、本装置の実用化のために、光ガイド管の形状の最適化、窓材の放射線による劣化評価、光ファイバーの選定などを検討する必要があることが分かった。

5.3 試作品の性能確認

図 17 に分光測定装置と化学センサーを組み合わせた一体型原理の試作品による過酸化水素濃度測定の結果を示す。分光測定と化学センサー測定の結果を比較すると、20ppm 以上では相関の取れた応答が得られた。しかしながら、10ppm 以下の濃度では、相関性は得られなかった。このため、原子炉水内の過酸化水素濃度が ppb レベルであることより[5)6)]、本試験のガイド管を用いた場合、直管で 0.3%の光伝播率であるため、検出感度を向上させることが必要である。

6. 結論

光ファイバーを用いた原子炉水の水質をその場計測する装置の技術的検討として、分光測定装置と化学センサーを組み合わせた一体型炉水分析装置を試作し、過酸化水素についての基本性能試験及び性能確認試験を行った。その結果、以下の結論を得た。

（1）分光測定装置及び化学センサーは十分な分析性能を有する。
（2）OH ラジカル発光量と過酸化水素濃度の相関性が認められる。
（3）ガイド管を用いた場合、伝播率は管内面の表面状態及び曲率に影響を受ける。
（4）一体型炉水分析装置は、相関性がある応答を示すが、過酸化水素濃度 10ppm 以下では相関性が認められない。

今後、放射線環境下で光ファイバーによる計測を行うために、光ガイド管の伝播率を向上するための最適条件の検討、放射線環境下で光を伝播するための耐放射線性光ファイバーや中空ファイバーの検討が必要である。また、OH ラジカルの発光量の検出感度を改善するために、OH ラジカルの濃度を確認する必要がある。

謝辞

本報告書をまとめるにあたり、河村弘・照射試験炉センター長、石原正博・照射試験炉副センター長、並びに塙悟史・軽水炉長期対応研究ユニット研究副主幹から有意義なご助言、ご指導を頂きました。以上、記して感謝の意を表します。

参考文献

1) 原子力安全基盤機構, 高経年化対策技術基盤調査に関する報告書,平成 19 年 6 月
2) 厚生労働省,「ボイラー等の自主検査制度の導入の可否に関する検討会」報告書, 平成 19 年 3 月
3) 原子力安全・保安院, 第 45 回原子力安全委員会資料第 3 号「応力腐食割れ(SCC)に関する現在までの知見の総括」, 平成 18 年 7 月 6 日
4) 原子力安全・保安院, 炉心シュラウド及び原子炉再循環系配管の健全性評価について－検討結果の整理－, 平成 16 年 10 月 22 日
5) 山脇道夫 他: BWR 炉心シュラウド等の応力腐食割れに係わる最近の研究動向, 原子力学会誌, 47, (2005), No.6
6) 特開平 7－280794 号公報
7) 特開平 9－159795 号公報
8) 特開平 8－240562 号公報
9) 特開 2007－26384 号公報
10) 原子炉水化学ハンドブック, 日本原子力学会, (2000)
11) 機器による化学分析, 丸善, (1968), p.448
12) JIS K0102 ウインクラー-アジ化ナトリウム変法
13) N. Nakatani et al. : Contribution of the Photo-Fenton Reaction to Hydroxyl Radical Formation Rates in River and Rain Water Samples, Analytical Sciences, 23, (2007), No. 9, p.1137
14) 村瀬英一 他 : ラジカル発光計測によるパルスジェットの点火機構, 機論, 64-617, B(1998), pp.312-319
15) JIS K0126 フローインジェクション分析通則
16) 西谷健夫 他 :ITER用計測機器に対する放射線照射効果,プラズマ・核融合学会誌, 78, (2002), p.462
17) C.MacLane and O.Oldenberg, Ultraviolet Absorption Spectrum of Hydrogen Peroxide, Journal of Chemical Physics, 16, (1948), p.638
18) 角田 恒巳 他, 耐放射線光ファイバーの開発, JAERI-Conf 95-002, pp.28-31

表 1　原子炉水中の化学反応式

No.	化学反応式
1	$H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$
2	$H_2O \rightarrow H_2O^*$
3	$H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH$
4	$H_2O^* \rightarrow H + OH$
5	$H_2O^* \rightarrow H_2 + O$
6	$e^- \rightarrow e^-_{aq}$
7	$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$
8	$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H + H_2O$
9	$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H + H_2O$
10	$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H + H_2O$
11	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$
12	$OH + H \rightarrow H_2O$
13	$H + H \rightarrow H_2$
14	$H_2O \rightarrow e^-_{aq}, OH, H, H_2O_2, H_2, H^+$
15	$OH + e^-_{aq} \rightarrow OH^-$
16	$OH + O^- \rightarrow HO_2^-$
17	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$
18	$OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$
19	$OH + O_3^- \rightarrow HO_2 + O_2^-$
20	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2^- + H^+$
21	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + 2OH^-$
22	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$
23	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$
24	$H + O_2^- \rightarrow HO_2^-$
25	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$
26	$H + OH^- \rightarrow e^-_{aq} + H_2O$
27	$2O^- + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$
28	$O^- + O_2^- + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^-$
29	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$
30	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH^-$
31	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$
32	$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$
33	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$
34	$H_2O_2 \rightarrow 2OH$
35	$H + e^-_{aq} \rightarrow H^+$

表 2（1）　代表的な過酸化酸素の測定方法

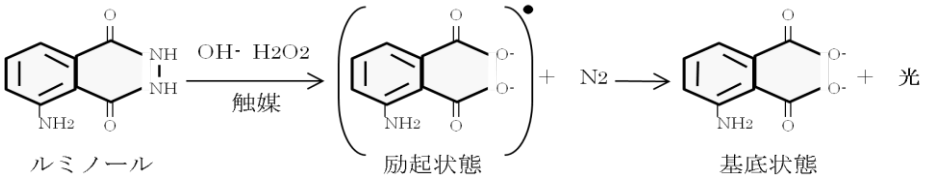
名　　称	原　理　・　内　容
過マンガン酸滴定法	硫酸酸性溶液として、過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、過酸化水素の濃度を測定する。 $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$
ヨウ素滴定法	ヨウ化カリウムと硫酸を含む水溶液に試料を加え、遊離したヨウ素チオ硫酸カリウム溶液にて逆滴定し、過酸化水素の濃度を測定する。 $H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O + I_2$ $I_2 + 2K_2S_2O_3 \rightarrow 2KI + K_2S_4O_6$
チタン発色法 （吸光光度法）	酸化硫酸チタン(Ⅳ)($TiOSO_4$) 1%の硫酸アンモニウム-硫酸溶液に H_2O_2 を溶解後、60℃で 10 分間反応させ、生成した$[TiO_2(SO_4)_2]^{2-}$の黄色錯体の波長 407nm における吸光度を測定し、過酸化水素の濃度を測定する。
チタン-オキシン法 （吸光光度法）	酸化硫酸チタン(Ⅳ)溶液に 0.1%のオキシン（8-キノリノール）のクロロホルム溶液と酢酸緩衝液を添加し、波長 450nm の吸光度を測定し、過酸化水素の濃度を測定する。
ヨウ化カリウム法 （吸光光度法）	ヨウ化カリウムと硫酸を含む水溶液に過酸化酸素を含んだ試料を加える。ヨウ素が遊離されると水溶液は着色し、そのヨウ素の吸光を測定することにより、過酸化水素の濃度を測定する。 ヨウ素自身の呈色：515nm(pH 酸性) $H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O + I_2$（赤褐色）
紫外線吸光光度法	試料溶液に UV 照射して、吸光度の測定をする。過酸化水素は、195nm 最大値を持つなだらかなスペクトルを有するため、このスペクトル解析を行う。
ルミノール化学発光法	ルミノールと金属イオンなどを触媒とし、H_2O_2 により酸化されて、励起状態になる。これが基底状態に戻るときに発光する。このときに波長 460nm における吸光を測定する。  ルミノール反応

表 2 (2)　代表的な酸素の測定方法

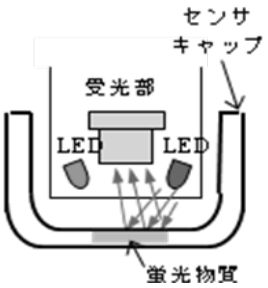
隔膜ポーラログラフ式電極法	酸素に対する透過性の高い隔膜(ポリエチレンなど)で電極と電解液とを試料液から遮断する方式。電解液に塩化カリウムまたは水酸化カリウム溶液を用いて、両電極間に 0.5～0.8V の電圧が印加されると、隔膜を透過した酸素が作用電極上で下式の還元反応を起こし、酸素が還元され、酸素濃度に比例したポーラログラフ的限界電流が外部回路に流れ酸素濃度を測定する。 対　　極　　$4Cl^- + 4Ag^+ \rightarrow 4AgCl + 4e^-$ 作用電極　$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 電極材料はメーカーによって異なるが、対局には銀・塩化銀などが多く用いられて、作用電極には金または白金が用いられている。
蛍光式溶存酸素計 （蛍光発光時間測定方式）	センサーキャップ内に塗布された蛍光物質に青色 LED から光が当たると、蛍光物質が励起した状態から元の状態(基底状態)に戻るときに、赤色光を出すので、この光の強度を測定する。酸素はこの作用を阻害するので、酸素濃度が高いほど、発光強度や発光時間が減少する。この発光時間を計測することで、酸素濃度を測定する。 

表 3　計測用光ファイバーとその対応波長帯域

光ファイバーの種類	対応波長帯域	最適波長範囲
耐ソラリゼーション	UV/SR－VIS	190－800nm
High OH 含有	UV－VIS	300－800nm
Low OH 含有	VIS－NIR	400－2100nm
Ultra Low OH 含有	VIS－NIR	400－2500nm

表 4　分光装置の校正試験の測定条件

過酸化水素濃度（ppm）	0.1、0.2、0.5、1、5、10、20、50
光路長（mm）	10
測定波長（nm）	230
使用セル材質	石英セル

表 5　化学センサーの校正試験の測定条件

過酸化水素濃度(ppm)	0.1、0.2、0.5、1、5、10、20、50
反応試薬	10%-KI 溶液
反応温度（℃）	50
測定波長（nm）	540
キャリヤ溶液	H_2O
流速（cm^3/min）	1
試料注入量（mm^3）	200

表 6　OH ラジカルの発光測定条件

過酸化水素濃度（ppm）	5、10、20、50
反応試薬	Fe（Ⅱ）溶液
反応温度	室温
測定セル	半透明樹脂 (W22×H20×D8mm)
試料量（cm^3）	3.5
試薬添加量（mm^3）	100

表 7　一体型原理試作品の性能確認試験の測定条件

測定原理	H_2O_2 濃度(ppm)	液層長さ(mm)
UV 吸光光度法	0～50	10
ヨウ化カリウム法（FIA 法）	0～50	10

表 8　光伝播率測定結果（一方向）

No.	使用配管	コア径 (μm)	伝播条件	入射光強度 (μW)	出口光強度 (μW)	伝播率 (%)
1	BA 管 2m	50	直管出口	29.4	0.232	0.8
2	BA 管 2m	50	一箇所曲げ出口 R=35mm	29.4	0.012	0.04
3	EP 管 2m	50	直管出口	28.8	1.430	5.0
4	EP 管 2m	50	一箇所曲げ出口 R=35mm	28.8	0.030	0.1
5	EP 管 4m	400	直管出口	60.2	1.320	2.2
6	EP 管 4m	400	一箇所曲げ出口 R=35mm	60.2	0.120	0.2
7	EP 管 4m	400	一箇所曲げ出口 R=95mm	60.2	0.380	0.6

配管種類：BA 管（光輝焼鈍）：SUS304 1/4in　EP 管（電解研磨処理）：SUS316L 1/4in
光ファイバー種類：コア径 50μm(P50-2-UV/VIS)，　400μm(BIF400-UV/VIS)

表 9　光伝播率測定結果（反射）

No.	使用配管	コア径 (μm)	測定条件	入射光強度 (μW)	出口光強度 (nW)	反射光強度 (nW)	反射率 (%)	総合伝播率 (%)
1	EP 管 2m	50	ミラー無し	28.8	1180	0.9	0.08	0.003
2	EP 管 2m	50	ミラー設置 2mm	28.8	1180	25	2.12	0.09
3	EP 管 2m	50	ミラー設置 5mm	28.8	1180	26	2.20	0.09
4	EP 管 2m	50	ミラー設置 10mm	28.8	1180	27	2.23	0.09
5	EP 管 2m	50	ミラー設置 15mm	28.8	1180	26	2.20	0.09
6	EP 管 2m	50	ミラー設置 20mm	28.8	1180	18	1.53	0.06
7	EP 管 2m	50	ミラー設置 25mm	28.8	1180	10	0.85	0.03
8	EP 管 4m	400	ミラー無し	60.2	1320	1.5	0.11	0.002
9	EP 管 4m	400	ミラー設置 10mm	60.2	1320	175	13.3	0.3
10	EP 管 4m	400	ミラー設置 10mm R=95mm	60.2	1320	5.0	0.38	0.008

配管種類：BA 管（光輝焼鈍）：SUS304 1/4in　EP 管（電解研磨処理）：SUS316L 1/4in
光ファイバー種類：コア径 50μm(P50-2-UV/VIS)，　400μm(BIF400-UV/VIS)

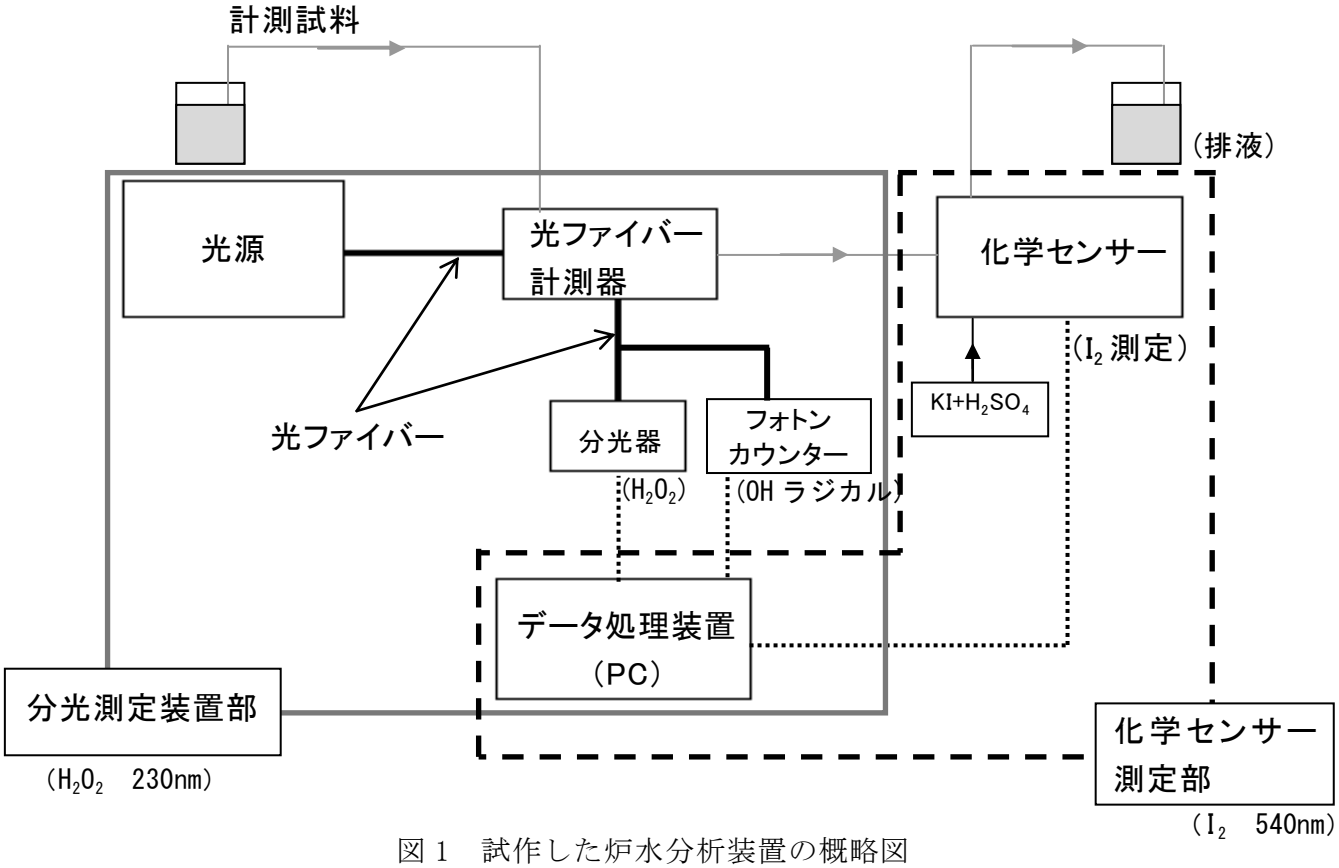


図 1　試作した炉水分析装置の概略図

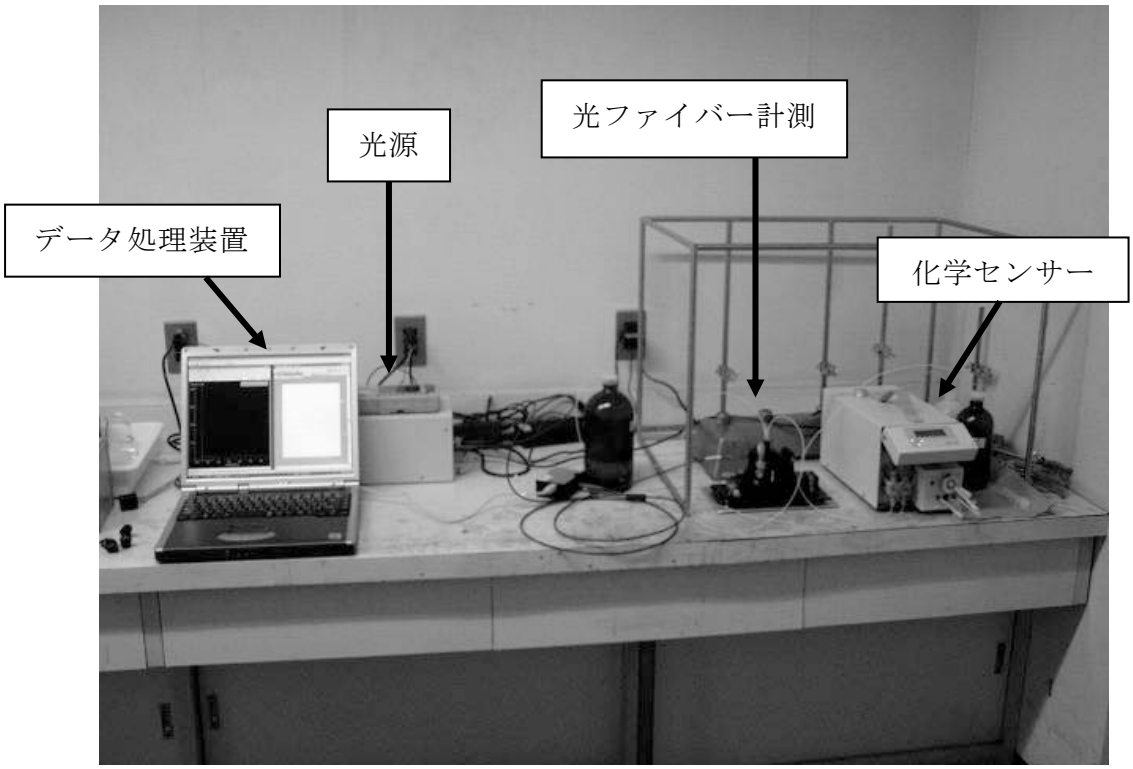
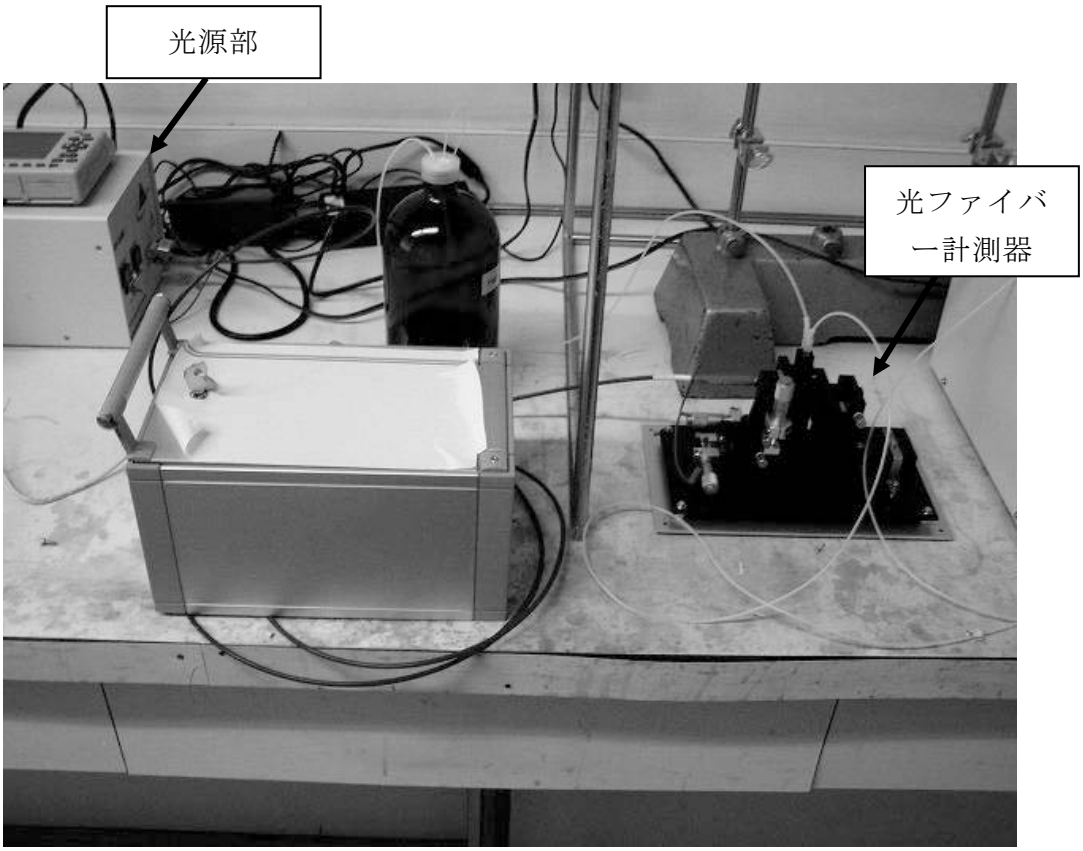
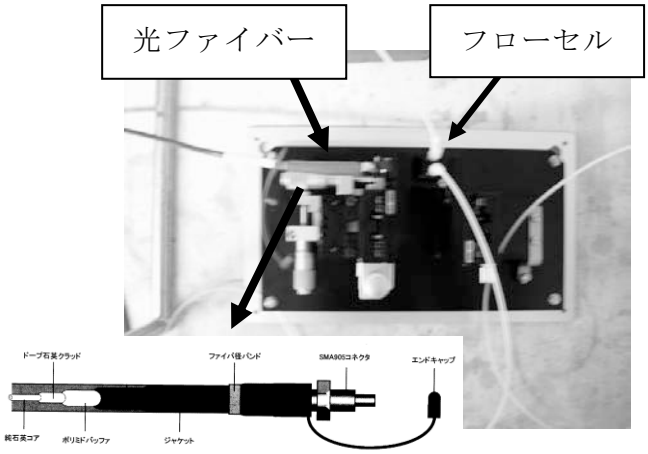


図 2　試作した炉水分析装置の全体図



(a)　計測全体図



(b) 計測器

(c) 光源

図 3　光ファイバーを用いた分光測定法による化学種の計測全体図

図 4　化学センサー測定器の全体図

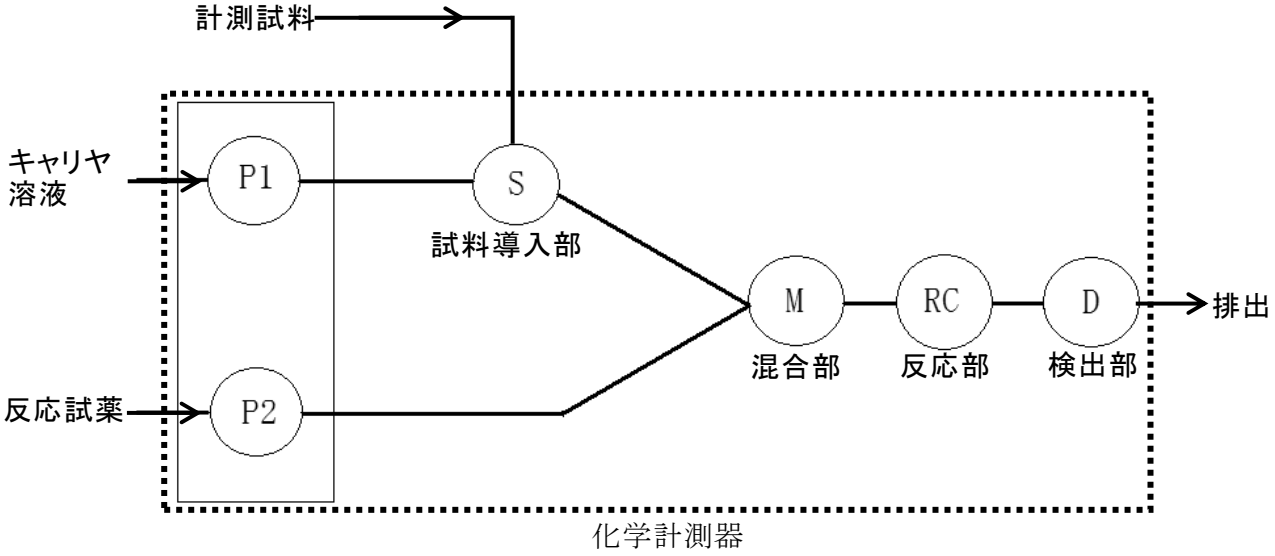


図 5　化学センサー測定システム（FIA 法）の概略図

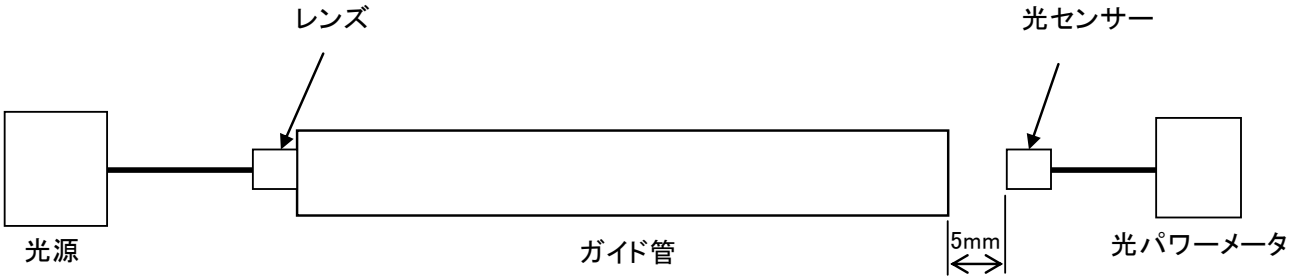


図 6　光伝播率測定の概略図（一方向）

図 7　光伝播率測定の概略図（反射）

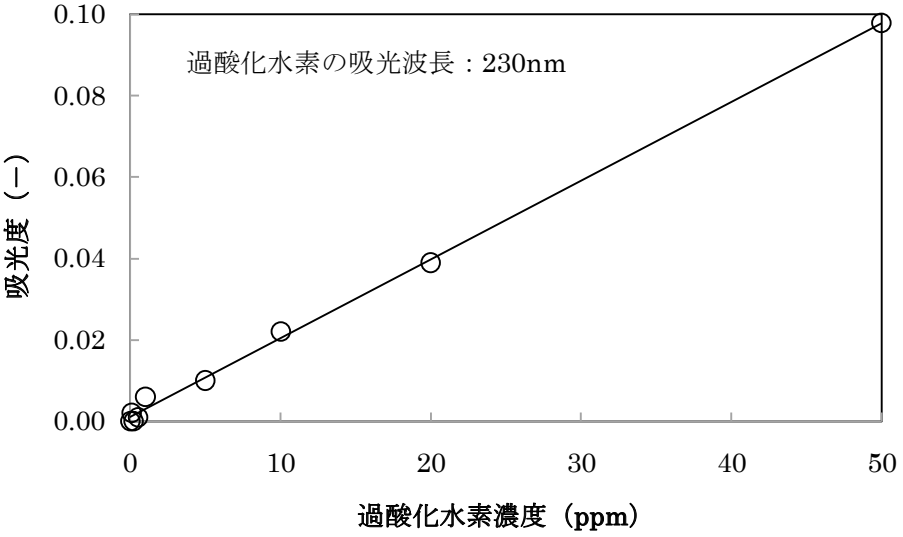


図 8　UV 吸光光度法による過酸化水素の検量線

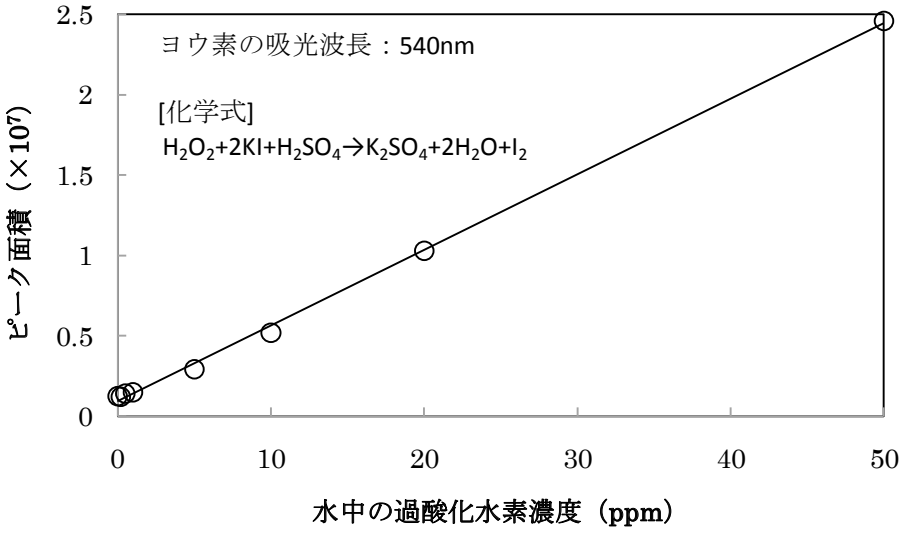


図 9　化学反応による過酸化水素の検量線

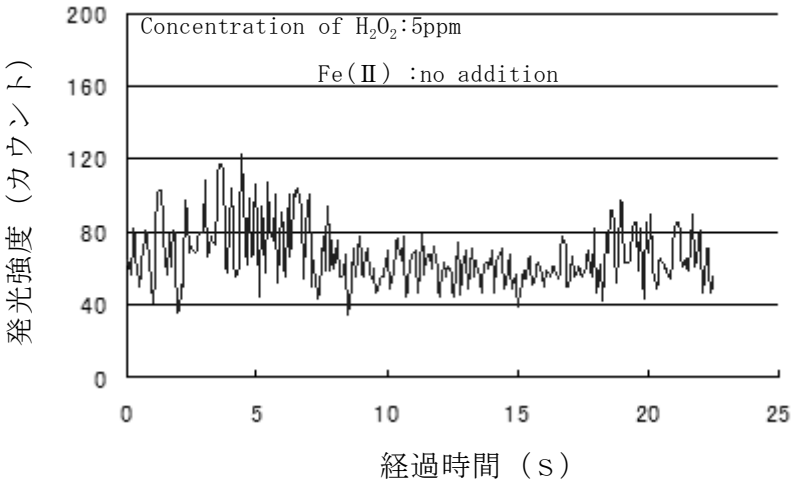


図 10　OH ラジカル発光量（１）

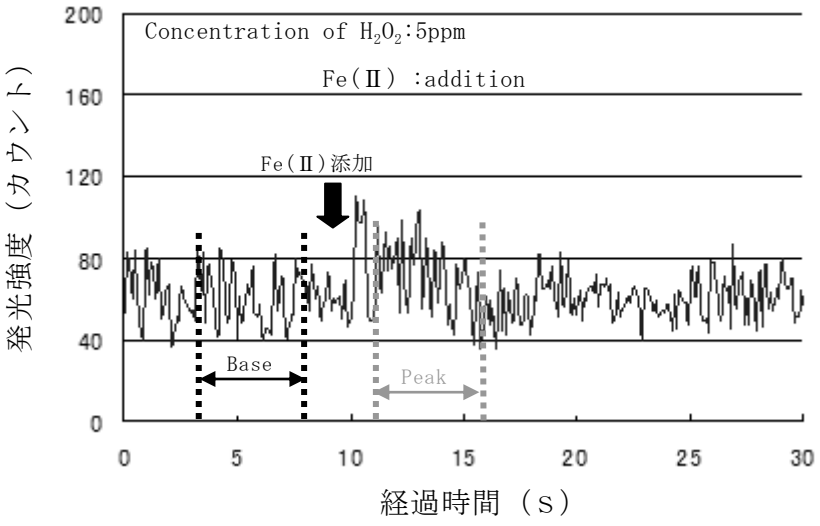


図 11　OH ラジカル発光量（２）

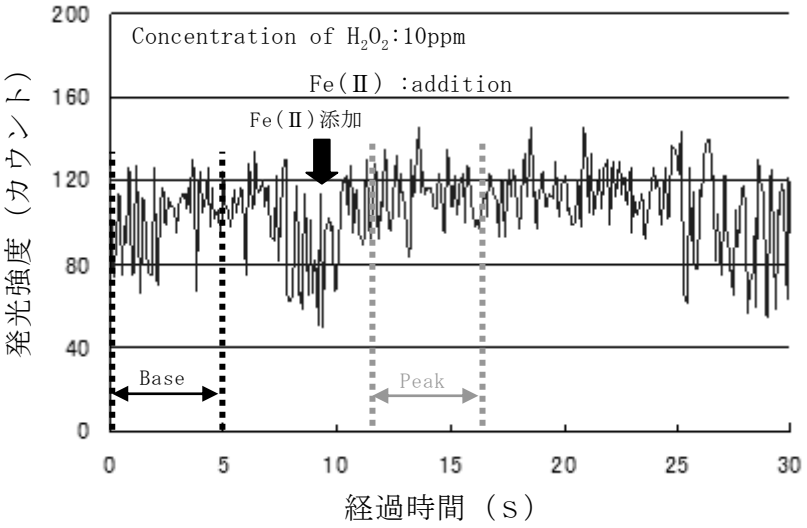


図 12　OH ラジカル発光量（３）

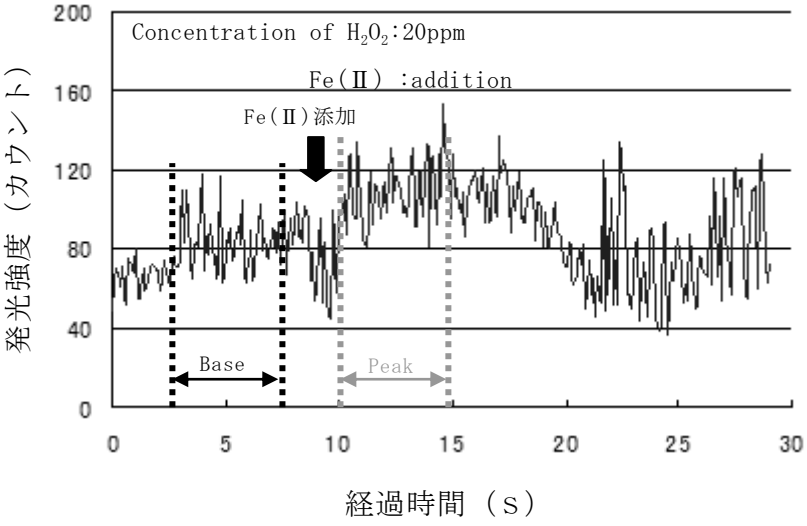


図 13　OH ラジカル発光量（４）

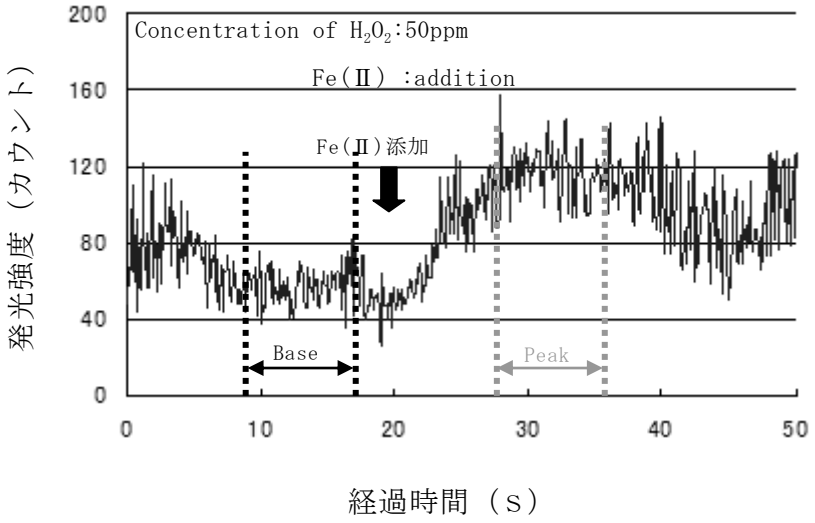


図 14　OH ラジカル発光量（５）

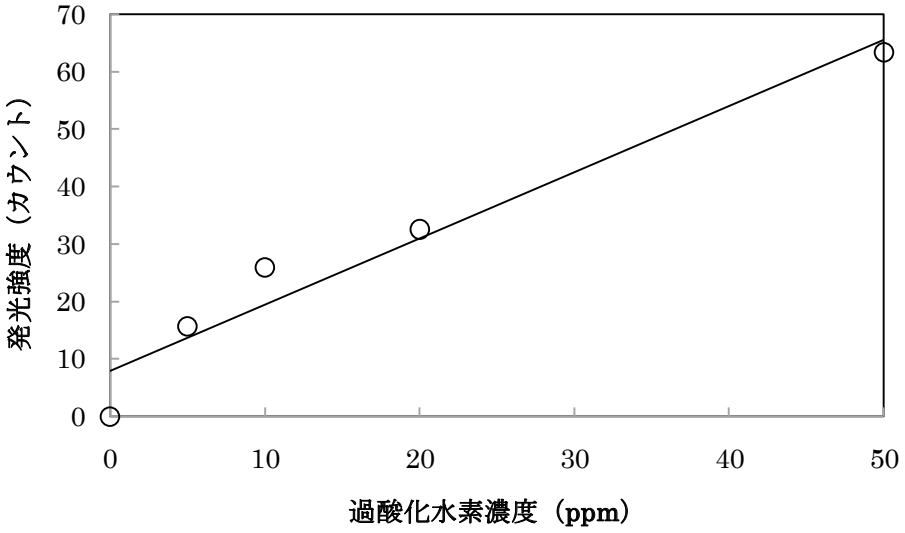


図 15　OH ラジカルの発光量
(Base と Peak 近傍のカウント値の平均値の差)

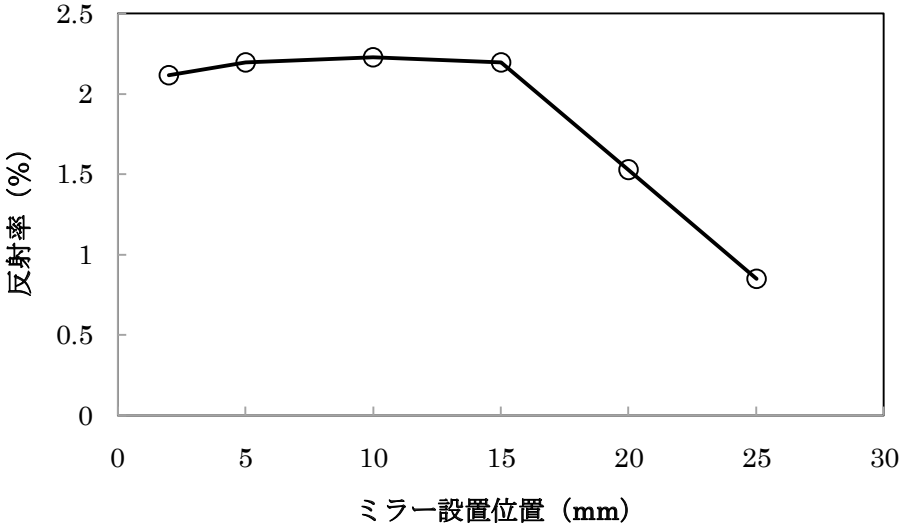


図 16　ミラー設置位置に対する反射率

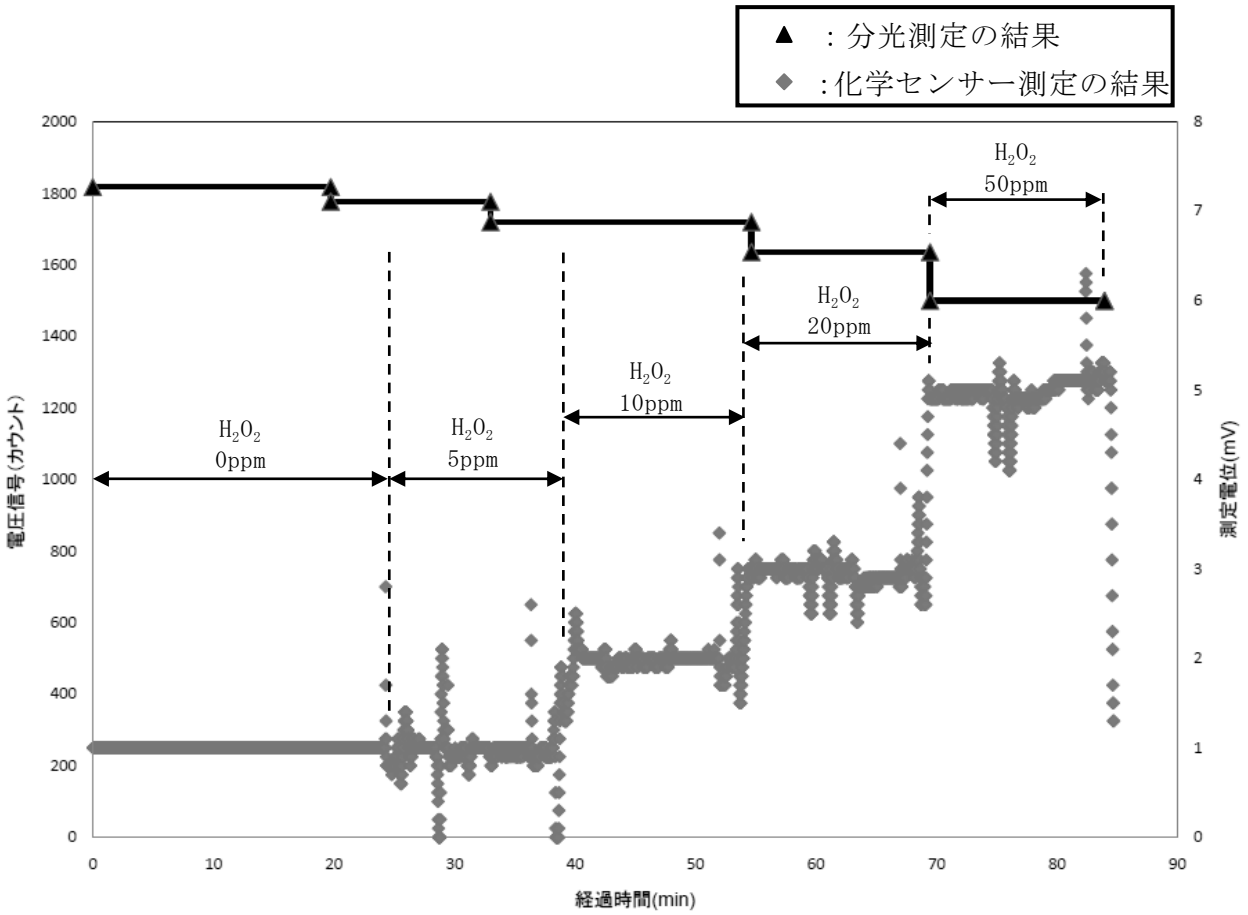


図 17　分光測定装置と化学センサー測定器を組み合わせた一体型炉水分析装置による過酸化水素濃度測定の結果

付録１　モニタリング装置の予備設計

1. 基本設計

JMTR 水中化学物質リアルタイムモニタリング装置の基本設計条件を表 A1-1 に示す。図 A1-1 に装置構成概略図を示す。装置は、光源、光検出器、データ処理装置、照射キャプセル、光ガイド、測定部より構成される。なお、炉外の付帯設備である熱計測装置、水質調整循環装置は、IASCC 照射キャプセル既存設備を活用する [A1-1)]。

表 A1-1　基本設計・条件

項目	設計条件
測定対象／測定頻度	過酸化水素水／1 時間毎
感度／範囲	<5ppb／～100ppb
検出方式	同軸型 UV 吸光光度法(ミラー反射方式)
炉心装荷位置	IASCC 照射キャプセル挿入孔 23A、27A、30A、31A のいずれか
炉水モニター設置方法	IASCC 照射キャプセル同等
測定環境(温度／圧力)	MAX56℃／1.5MPa (BWR、PWR 炉水環境模擬は次ステップ)
最大中性子束	8.8×10^{16} n/m^2・s
許容寸法	φ40×750mm(コア)
模擬環境循環水の供給方法	IASCC 照射キャプセル同等
圧力容器内光ガイド方法	SUS 電解研磨管 キャプセル下端からキャプセル上部間約 6m
炉外光ガイド方法	石英ファイバー 圧力容器上部より光源及び検出器間約 20m
光源、検出器、データ処理装置の設置位置	照射制御室近傍

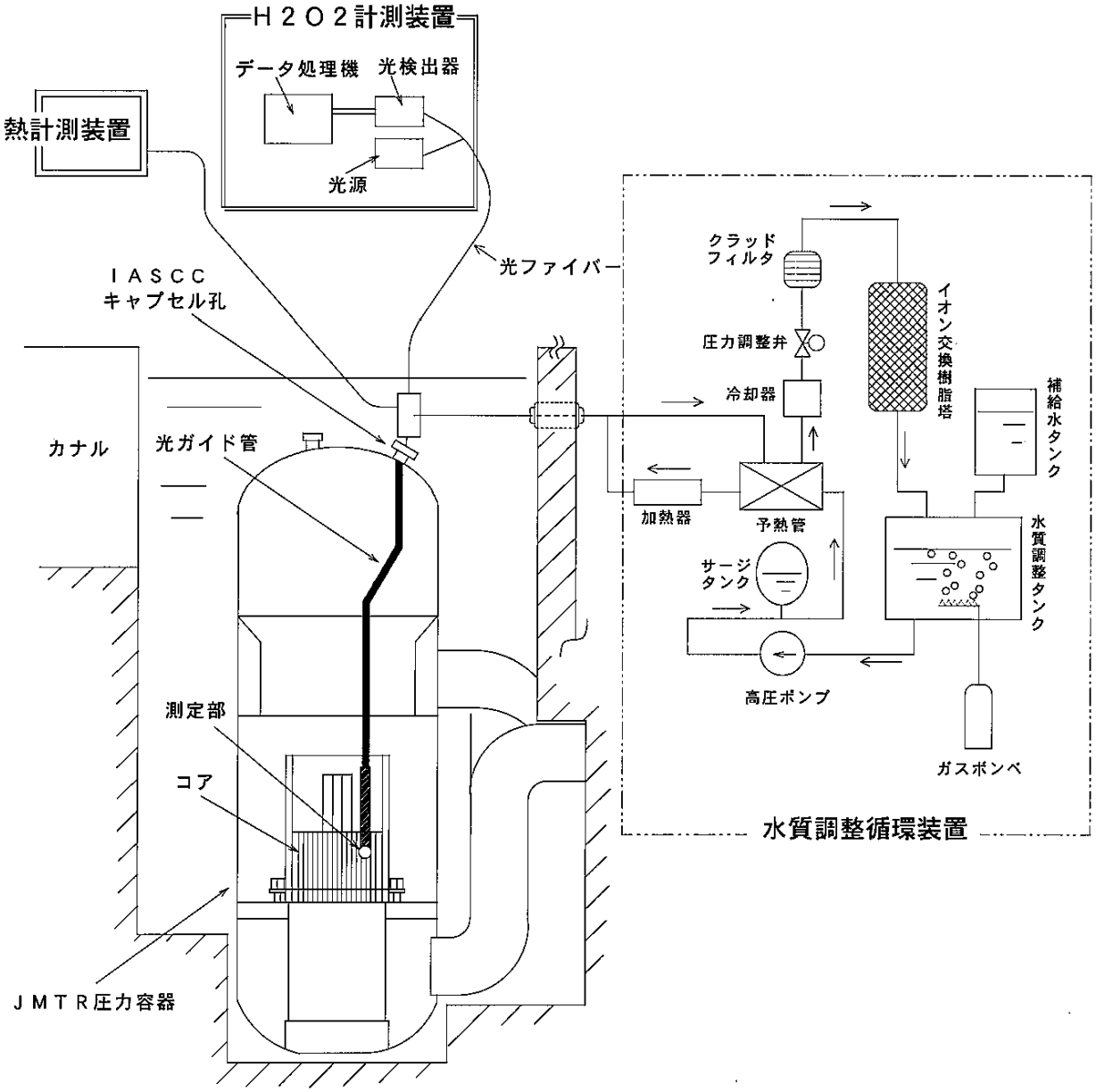


図 A1-1　装置構成の概略図

2. 主要機器の放射線照射損傷検討

放射線場で使用されるモニタリング装置の部材は、予め耐放射線特性を確認しておく必要がある。JMTR の IASCC 照射キャプセルの実績では、9×10^{16}n/m^{2}s(>1MeV)のとき、γ線の線量率は約 7700Gy/s であるため、長時間曝露する条件とすると極めて高線量となる[A1-2)]。以下、高線量下で使用する部材について検討した。

(1) 光ガイド管端窓材

光ガイド管端窓材には、石英またはサファイアを利用することが考えられる。石英は、放射線に長時間曝露すると、照射損失による紫外領域の吸収が大きくなるため、リファレンスと比較した計測が必要である。しかしながら、照射キャプセルの構造上リファレンスの設置が不可の場合は、照射データを参考にし、吸収のない方法を検討しなければならない。

(2) 光ガイド管端窓のシール材

光ガイド管端窓材は、光ガイド管内に炉水を侵入させないための耐熱性、耐圧性及び耐放射線性シールが必要である。光学材料と光ガイド管の材質が異なるため、コバールによる接合を行うと、熱応力がかかり、光学材料が破損することが考えられる。このため、弾性のある材料を検討する必要がある。有効なシール材としては、耐放射線性ポリイミド(図 A1-2)が考えられる。

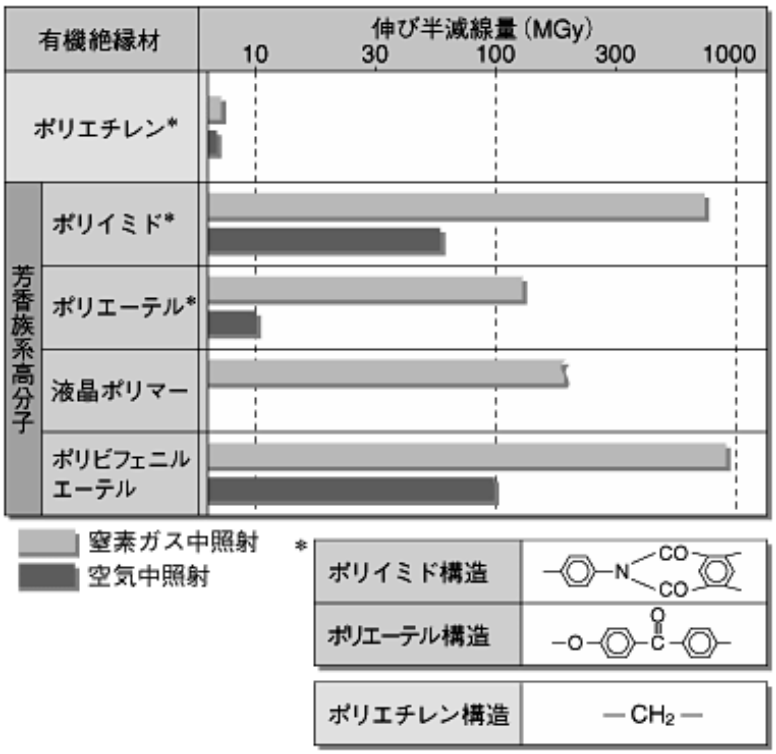


図 A1-2　耐放射線性高分子材料（ＪＡＥＡホームページより）

(3) 炉内光ガイド(グラスファイバ)

照射キャプセル内の光伝播は、ステンレス製の光ガイド管を用いることが考えられる。しかしながら、光伝播が十分でない場合は、光ガイド管内に大口径のグラスファイバもしくは複数本のグラスファイバを挿入する必要がある。この光ファイバーとしては、純粋石英ガラス(SiO_2)をコアに用いたものが考えられる[A1-2]。この光ファイバーは、光ガイド管端窓材と同様の問題があるために、リファレンスの扱いについて解決する必要がある。

3.各構成機器の仕様

以下に光源、光検出器、データ処理装置、照射キャプセル、光ガイド(光伝播管)、測定部の各基本性能を示す。

3.1　光源

光源は、過酸化水素の光吸収が測定可能な紫外線を放出するキセノンランプとする。キセノンランプの発光特性を図 A1-3 に示す。狭帯域バンドパスフィルタを用いることにより 254nm の光を得ることができる。光源の性能は、光ガイドの光減衰率、光出力及び安定性交換の容易さなどを考慮して選定する必要である。キセノンランプは、光出力の減衰が 50%となるのに凡そ 1000 時間とされている。光源の基本性能を表 A1-2 に示す。

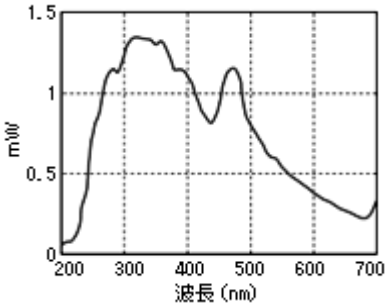


図 A1-3　キセノンランプの発光特性

表 A1-2　光源の基本性能

項目	性能
光源の種類	キセノンランプ
出力波長(紫外線バンドパスフィルタ使用時)	235nm～740nm　(254nm)
光出力	620mW(装置出口、ﾊﾞﾝﾄﾞﾊﾟｽﾌｨﾙﾀ無し)
ON/OFF 制御	RS232C による PC 制御
光量フィードバック制御	あり

3.2　光検出器

光検出器は、光学系が明るく高分解能であるファスティエバート型マウント採用のマルチチャンネル分光器とする。光検出器の基本性能を表 A1-3 に示す。

表 A1-3　光検出器の基本性能

項目	性能
分光方式	ファスティエバート型
波長範囲	200nm～400nm
検出器	裏面照射型 CCD
分解能	1.2nm
波長精度	±0.5nm
インターフェイス	USB

3.3　データ処理装置

光検出器で測定した光量は、USB インターフェイスを介してパソコンでデータ処理する。データの測定頻度を任意に設定することが出来るとともに、自動で取得したデータを CSV 形式で指定のフォルダに保存する。光強度信号は、予め求めた係数により過酸化水素濃度に変換される。光源電源の ON／OFF は、データ測定頻度にあわせて制御できるようにする。また、光ガイド端窓等の放射線損傷により生じる吸収率の変動については、リファレンスデータから補正できる機能を付加する。データ処理装置の基本性能を表 A1-4 に示す。

表 A1-4　データ処理装置の基本性能

項目	性能
データ処理機	PC
データ収集頻度	1データ毎時
データの種類	カウント／回(積算平均値)
データ保存形式	CSV
グラフィックユーザーインターフェイス(GUI)	VB
光源 ON／OFF 制御	データ収集頻度に同期

3.4　照射キャプセル

JMTR 原子炉水環境あるいは BWR、PWR 炉水環境を模擬して過酸化水素濃度(OH ラジカル)を計測するためには、IASCC 照射キャプセルと同様のキャプセルを製作し、その中に水質調整循環装置から供給される高温・高圧水を導く給水管及び排水管、熱電対、ならびに光ガイド管を収納する。照射キャプセルのコア近傍には、過酸化水素の計測部及び反射板を配する。圧力容器の外には、枝管となる容器を配し、それぞれ水質調整循環装置、過酸化水素計測装置、熱計測装置に信号線や配管を導く。

照射キャプセルの概念図を図 A1-4 に示す。照射キャプセル下部は、後述の第 5 装置メンテナンスの項で示す部材の交換可能なフランジ構造とする。照射キャプセル上部枝管は、IASCC 照射キャプセル仕様に準拠し、図 A1-5 に示す光ガイド管を付加する。光ガイド管(光伝播管)の基本設計を表 A1-5 に示す。

表 A1-5　光ガイド管の基本設計

項目	基本設計
数量	1 本
材質	SUS316
寸法	約 6m×3/8inch　1^t
内面仕上げ	電解研磨　Ry：0.5μm 以下
管内圧力調整	窒素ガス封入方式
光ガイド端窓処理	合成石英、人口サファイアなど

3.5　光ガイド

（１）炉内光ガイド

光源からの光を JMTR コア中心部近傍の測定対象に導く光ガイド管は、耐圧性、耐放射線性、耐熱性を考慮し、SUS316 管を選定する。光ガイド管内圧力は、光ガイド管端窓材である光学材料(石英、サファイア等)から光ガイド管へ模擬炉水が浸入しないよう、模擬炉水の圧力以上で窒素ガスを加圧充填する。光ガイド管測定部の窓材は、放射線によって 420，690，860nm 及び 700～1200nm の波長帯のチェレンコフ光が発生する[A1-3]。しかしながら、対象測定波長が十分に低いため、チェレンコフ光の影響は少ないと考えられる。光ガイド管端窓の構造に関しては、図 A1-5 に示す。

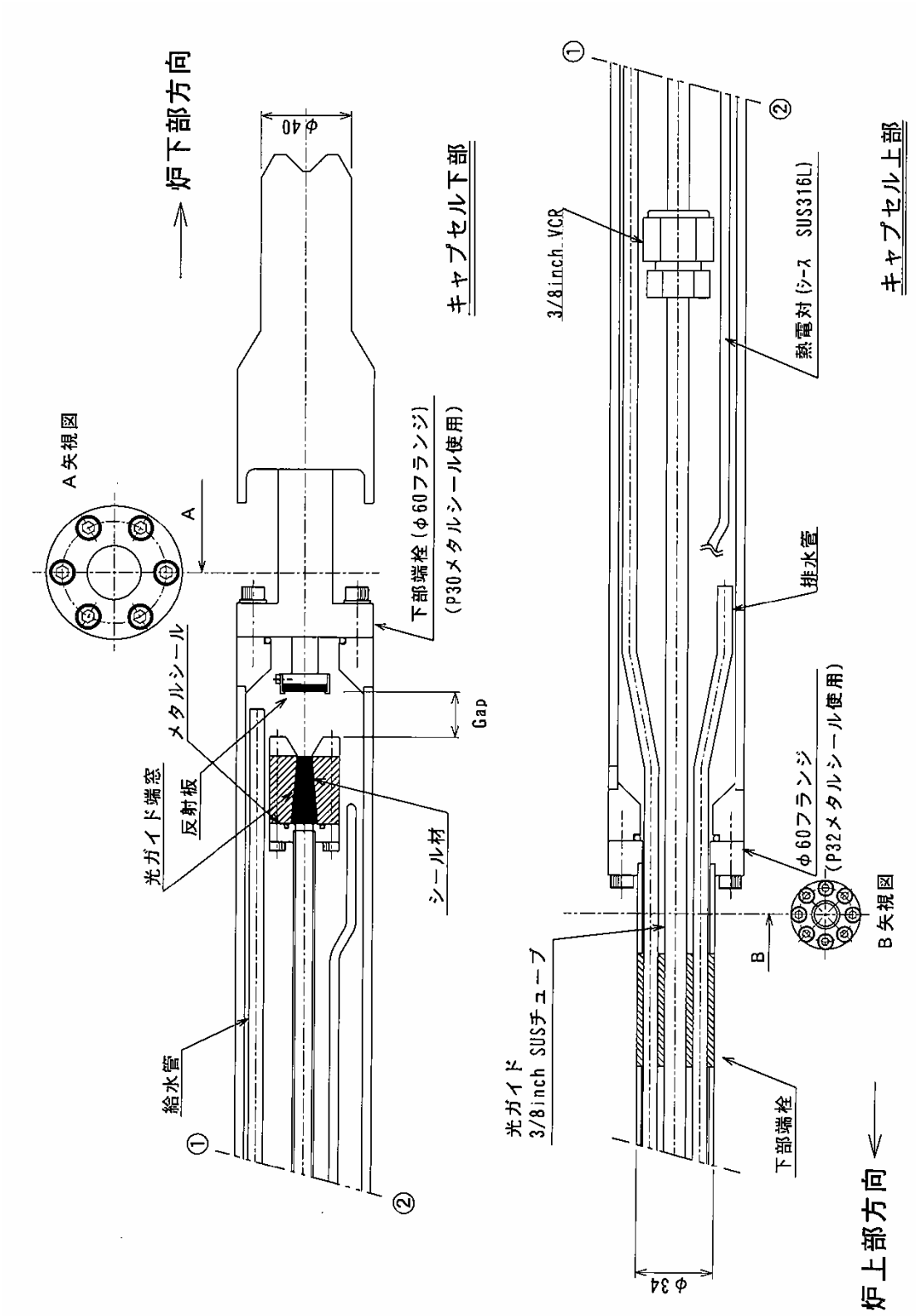


図 A1-4　照射キャプセルの概念図

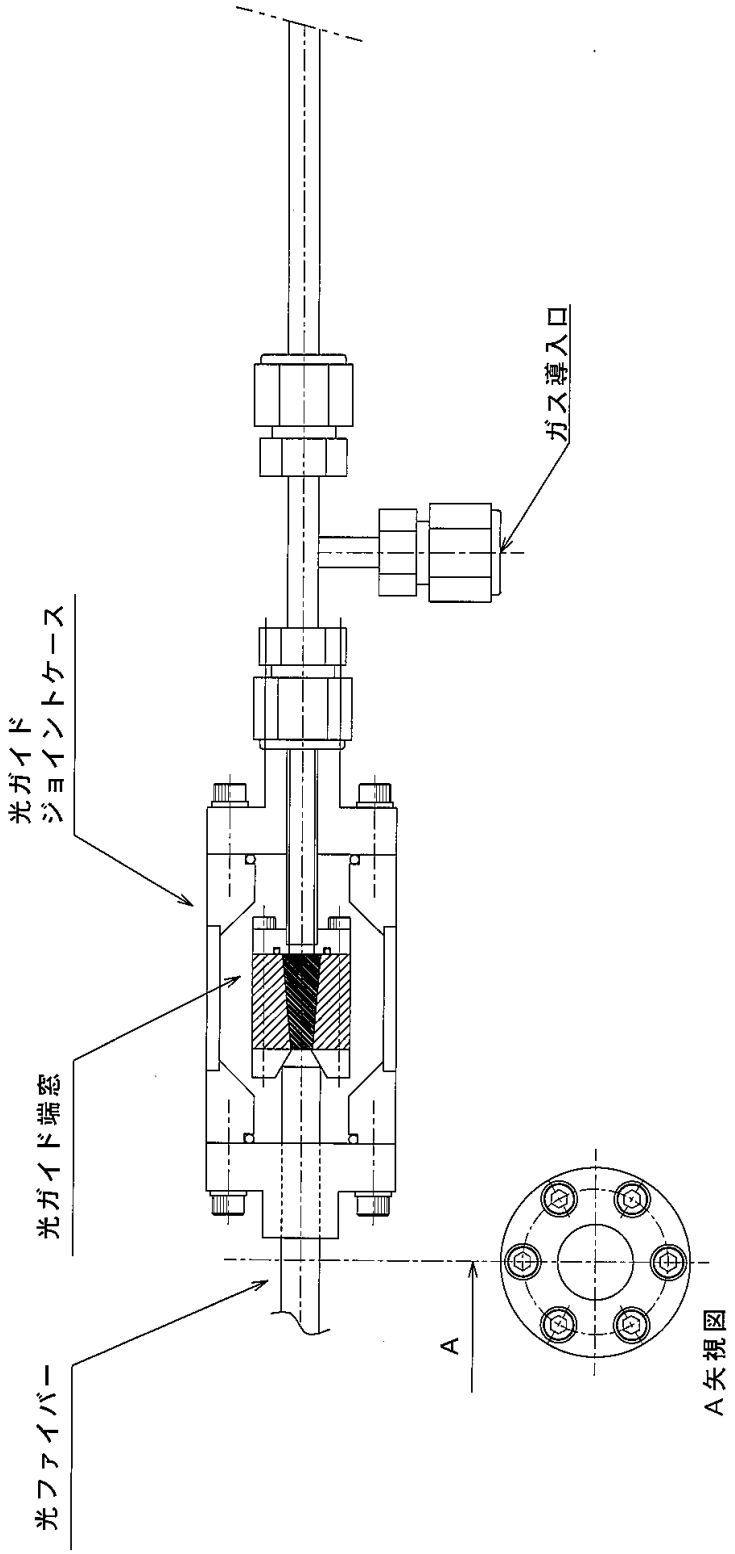


図 A1-5　光ガイド管の概念図

（２）炉外光ガイド

光源・光検出器側は、石英（SiO_2）製の光ファイバーを接続するため、測定部同様の構造とする。光ファイバーは、チェレンコフ光による発光があるが、原子炉より十分に離れているため、影響は少ないと考えられる。

3.6　測定部

測定部では光ガイド管の対向にミラーを設置し、そのギャップ間で過酸化水素の吸光量を測定する。チェレンコフ光の影響が少ないと考えられるため、光遮蔽は設けない。また、反射率低下が考えられるため、ミラーは定期的に交換する必要がある。測定部の基本設計を表 A1-6 に示す。

表 A1-6　測定部の基本設計

項目	基本設計
測定ギャップ	10mm
反射板	アルミ円形平面ミラー(λ/10) 反射率：約 80(250)nm、φ12.5
光ガイド管端処理	合成石英、人口サファイアなど
材質	SUS316L
寸法	φ25.4×40mm

4.　モニタリング装置のユーティリティ及び設置環境

各機器に必要なユーティリティ及び設置環境を表 A1-7 に示す。光学装置は、ミラーなどの光軸調整を必要とする機器が組みこまれているため、振動と湿度に注意が必要である。また、光ガイド管、光ファイバー及び計測部は、熱、圧力、放射線の影響を受けることを考慮する必要がある。特に、光ファイバーについては、プール水に浸漬させるために、防水処理が必要である。

表 A1-7　モニタリング装置のユーティリティ及び設置環境

項目	ユーティリティ及び設置環境
光源、光量フィードバック制御	AC100V、860VA 以下
光検出器	AC100V、50VA 以下
データ処理装置	AC100V、100VA 以下

5.　装置メンテナンス

メンテナンスの必要な装置、部位及びその頻度を表 A1-8 に示す。

表 A1-8　装置メンテナンス

項目	メンテナンス事項及び頻度
光源ランプ	ランプ交換、1000 時間毎
反射板(検出部)	検出部一式交換、定検時
光ガイド端窓	光ガイド端窓一式交換、定検時
光ファイバー	光ファイバー交換、定検時

6.　キャプセル移送方法

IASCC 照射キャプセルの移送方法同様、キャプセルは、カナルを介して JMTR ホットラボのコンクリートセル内へ移送し、必要なメンテナンスを実施する。なお、炉外の光ガイド、熱電対、給水管等は、予め取り外して閉止しておく必要がある。

参考文献

A1-1) 石川　和義 他, IASCC 研究用飽和温度キャプセルの製作,
JAERI-Tech2002-061(2002)

A1-2) 角田　恒巳 他, 耐放射線光ファイバーの開発, JAERI-Conf 95-002, pp.28-31

A1-3) 四竈　樹男, 光による原子炉内照射下オンライン計測 -原子炉を用いた材料・燃料の照射効果研究における光ファイバーを用いた光学的炉内計測の可能性-, JAERI-Conf 95-002, pp.43-49

付録2　OHラジカルによる発光検出予備試験

1.目的

放射線環境下では、水の放射線分解によりH_2O_2等が生成する。また、構造材料である鋼材からFe^{2+}が炉水中に生成する。このため、フェントン反応によるOHラジカル発光が起こっていると考えられる。この発光を光信号として取り出すことが出来れば、炉水中の過酸化水素の検出が可能になる。この系内のOHラジカルの発光量が測定できれば、測定光を入射せずに測定可能な炉水モニターを実現することができる。

本予備試験は、腐食生成物が付着したSUS材に過酸化水素溶液が接触した際に、OHラジカルが生成し、生成時の発光が検出できるかを発光法により調べた。

2.試験方法

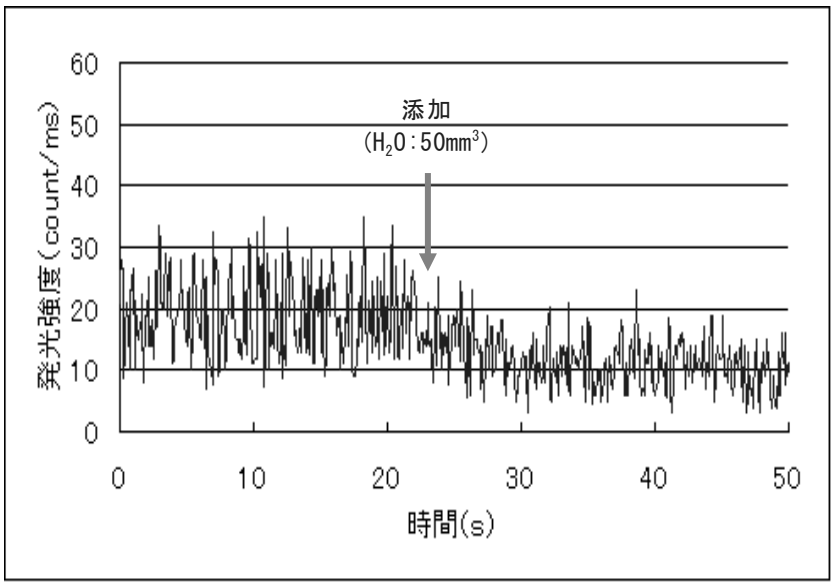
発光検出器と逆側のセルの一方の内壁面にSUS材（SUS316L　:SUS材20×25×0.1mm表面をガスバーナーで焼成）を固定し、還元雰囲気するために（1+1）塩酸溶液 1cm^{3}を添加した。ここで濃度既知の過酸化水素溶液が添加したときに生じる発光をフォトンカウンターで測定した。なお、試験は、SUS材の腐食環境を模擬するためにHClを入れ、純水（H_2O）を50mm^{3}添加した場合（試験1）、過酸化水素溶液（H_2O_2）50mm^{3}を4回添加した場合（試験2）、過酸化水素溶液（H_2O_2）50mm^{3}を3回添加した場合（試験3）の3回行った。

3.試験結果及び考察

試験1～3の結果を図A2-1～3に示す。

(1)試験結果1

HCl+H_2O添加(50mm^3)

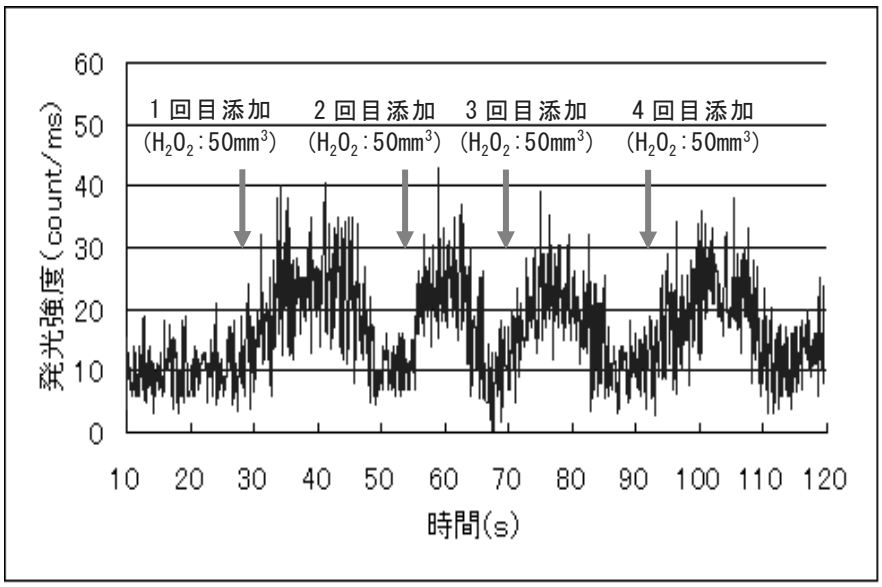


Base	19.0

図A2-1　試験結果1（Baseデータ）

(2) 試験結果 2

HC 1 +H_2O_2 ; 1000ppm-200mm^3 添加 (50mm^3×4 回)

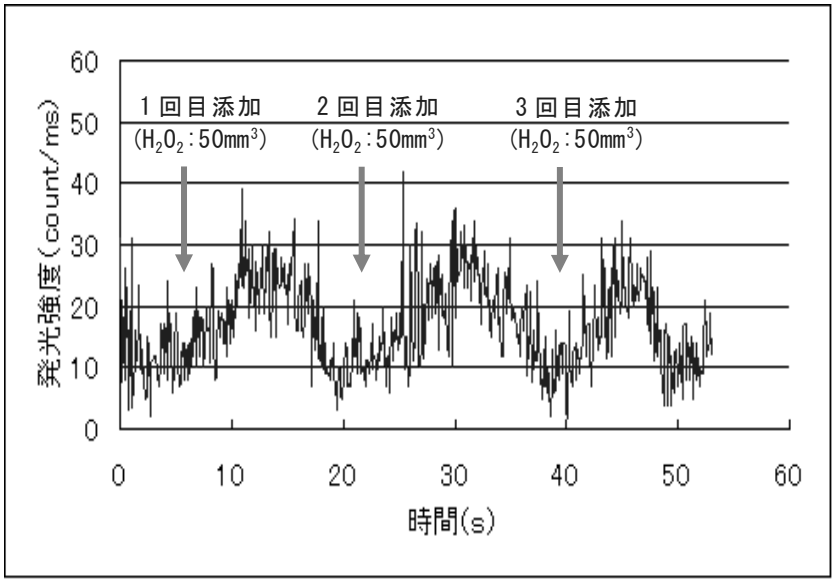


Base	9.93
Peak-1	23.6
差	13.7
Peak-2	21.9
差	12.0
Peak-3	23.3
差	13.4
Peak-4	23.5
差	13.6

図 A2-2　試験結果 2 (H_2O_2 濃度 ; 167ppm)

(3) 試験結果 3

HC 1 +H_2O_2 ; 1000ppm-150mm^3 添加 (50mm^3×3 回)



Base	13.0
Peak-1	24.4
差	11.4
Peak-2	26.1
差	13.1
Peak-3	22.1
差	9.1

図 A2-3　試験結果 3 (H_2O_2 濃度 ; 130ppm)

SUS 材表面に過酸化水素溶液を接触させた場合、微弱ではあるが発光が確認された。この結果、SUS 材と接触する溶液中では、フェントン反応により OH ラジカルが発生することが分かった。

今回の試験条件では、1 回の添加に対する発光強度のピークの再現性はあることが分かった。しかしながら、添加量から算出した過酸化水素濃度と発光量の相関性は認められなかった。これは、OH ラジカルの寿命が短いため、ラジカルの生成・消滅に伴い過酸化水素が消費され、添加量を増加しても過酸化水素濃度が比例して高くならなかったためであると考えられる。ただし、本試験結果は、試験及び測定条件を最適化しておらず、条件等を整備することにより、感度を向上させることが可能であると考えられる。

4. まとめ

軽水炉内では炉水中に過酸化水素が含まれる場合、構造材料である SUS 材表面でフェントン反応による OH ラジカルが発生し、発光が起こると考えられる。本試験により、SUS 材表面にフェントン反応による OH ラジカル発光を確認した。また、定量の過酸化水素濃度における発光強度のピークの再現性があることを確認した。今後、過酸化水素濃度と OH ラジカル発光量の相関性を確認できる方法と、炉内の SUS 材表面の発光を測定することにより、炉水中の OH ラジカル量及び間接的に過酸化水素濃度を測定できる方法を検討していく。

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	立法メートル	m^3
速さ，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	毎メートル	m^{-1}
密度，質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m^3
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m^2
比体積	立方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
量濃度[a]，濃度	モル毎立方メートル	mol/m^3
質量濃度	キログラム毎立法メートル	kg/m^3
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率[b]	（数字の） 1	1
比透磁率[b]	（数字の） 1	1

(a) 量濃度（amount concentration）は臨床化学の分野では物質濃度（substance concentration）ともよばれる。
(b) これらは無次元量あるいは次元１をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の１は通常は表記しない。

表３．固有の名称と記号で表される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	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン[b]	rad	1 [b]	m/m
立体角	ステラジアン[b]	sr[c]	1 [b]	m^2/m^2
周波数	ヘルツ[d]	Hz		s^{-1}
力	ニュートン	N		$m\ kg\ s^{-2}$
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2	$m^{-1}\ kg\ s^{-2}$
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N m	$m^2\ kg\ s^{-2}$
仕事率，工率，放射束	ワット	W	J/s	$m^2\ kg\ s^{-3}$
電荷，電気量	クーロン	C		s A
電位差（電圧），起電力	ボルト	V	W/A	$m^2\ kg\ s^{-3}\ A^{-1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^4\ A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2\ kg\ s^{-3}\ A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	$m^{-2}\ kg^{-1}\ s^3\ A^2$
磁束	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2\ kg\ s^{-2}\ A^{-1}$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2	$kg\ s^{-2}\ A^{-1}$
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	$m^2\ kg\ s^{-2}\ A^{-2}$
セルシウス温度	セルシウス度[e]	℃		K
光束	ルーメン	lm	cd sr[c]	cd
照度	ルクス	lx	lm/m^2	$m^{-2}\ cd$
放射性核種の放射能[f]	ベクレル[d]	Bq		s^{-1}
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2\ s^{-2}$
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト[g]	Sv	J/kg	$m^2\ s^{-2}$
酸素活性	カタール	kat		$s^{-1}\ mol$

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
(b)ラジアンとステラジアンは数字の１に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。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である数字の１は明示されない。
(c)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
(d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
(e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
(f)放射性核種の放射能（activity referred to a radionuclide）は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
(g)単位シーベルト（PV,2002,70,205）についてはCIPM勧告2（CI-2002）を参照。

表４．単位の中に固有の名称と記号を含む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	$m^{-1}\ kg\ s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^2\ kg\ s^{-2}$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg\ s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m\ m^{-1}\ s^{-1}=s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m\ m^{-1}\ s^{-2}=s^{-2}$
熱流密度，放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	$kg\ s^{-3}$
熱容量，エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}$
比熱容量，比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2\ s^{-2}\ K^{-1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2\ s^{-2}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	$m\ kg\ s^{-3}\ K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m^3	$m^{-1}\ kg\ s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m\ kg\ s^{-3}\ A^{-1}$
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m^3	$m^{-3}\ sA$
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m^2	$m^{-2}\ sA$
電束密度，電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	$m^{-2}\ sA$
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3}\ kg^{-1}\ s^4\ A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m\ kg\ s^{-2}\ A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2\ kg\ s^{-2}\ mol^{-1}$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2\ kg\ s^{-2}\ K^{-1}\ mol^{-1}$
照射線量（X線及びγ線）	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1}\ sA$
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2\ s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4\ m^{-2}\ kg\ s^{-3}=m^2\ kg\ s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2\ sr)$	$m^2\ m^{-2}\ kg\ s^{-3}=kg\ s^{-3}$
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m^3	$m^{-3}\ s^{-1}\ mol$

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}	ゼプト	z
10^{1}	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表６．SIに属さないが、SIと併用される単位

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=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	’	1’=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	”	1”=(1/60)’=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	$1ha=1hm^2=10^4m^2$
リットル	L，l	$1L=11=1dm^3=10^3cm^3=10^{-3}m^3$
トン	t	$1t=10^3$ kg

表７．SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.602\ 176\ 53(14)\times10^{-19}J$
ダルトン	Da	$1Da=1.660\ 538\ 86(28)\times10^{-27}kg$
統一原子質量単位	u	1u=1 Da
天文単位	ua	$1ua=1.495\ 978\ 706\ 91(6)\times10^{11}m$

表８．SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	$1\ bar=0.1MPa=100kPa=10^5Pa$
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	$1\ Å=0.1nm=100pm=10^{-10}m$
海里	M	1 M=1852m
バーン	b	$1\ b=100fm^2=(10^{-12}cm)2=10^{-28}m^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベル	B	
デジベル	dB	

表９．固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	$1\ erg=10^{-7}\ J$
ダイン	dyn	$1\ dyn=10^{-5}N$
ポアズ	P	$1\ P=1\ dyn\ s\ cm^{-2}=0.1Pa\ s$
ストークス	St	$1\ St=1cm^2\ s^{-1}=10^{-4}m^2\ s^{-1}$
スチルブ	sb	$1\ sb=1cd\ cm^{-2}=10^4cd\ m^{-2}$
フォト	ph	$1\ ph=1cd\ sr\ cm^{-2}\ 10^4lx$
ガル	Gal	$1\ Gal=1cm\ s^{-2}=10^{-2}ms^{-2}$
マクスウェル	Mx	$1\ Mx = 1G\ cm^2=10^{-8}Wb$
ガウス	G	$1\ G=1Mx\ cm^{-2}=10^{-4}T$
エルステッド[c]	Oe	$1\ Oe \hat{=} (10^3/4\pi)A\ m^{-1}$

(c) ３元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 $\hat{=}$ 」は対応関係を示すものである。

表10．SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	$1\ Ci=3.7\times10^{10}Bq$
レントゲン	R	$1\ R = 2.58\times10^{-4}C/kg$
ラド	rad	$1\ rad=1cGy=10^{-2}Gy$
レム	rem	$1\ rem=1\ cSv=10^{-2}Sv$
ガンマ	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フェルミ		1フェルミ=1 fm=10-15m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	cal	1cal=4.1858J（「15℃」カロリー），4.1868J（「IT」カロリー）4.184J（「熱化学」カロリー）
ミクロン	μ	$1\ \mu=1\mu m=10^{-6}m$

（第8版，2006年改訂）

この印刷物は再生紙を使用しています