

JN 241 76-33

配布限定

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

2001. 7. 31'

[技術情報室]

分置

ナトリウム、カバールガスのサンプリングおよび分析の現状

——ナトリウム技術専門委員会講演集——

1976年12月

動力炉・核燃料開発事業団

この資料は動燃事業団の開発業務を進めるため限られた関係者だけに配布

この資料は動燃事業団の開発業務を進めるため限られた関係者だけに配布

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

NOT FOR PUBLICATION

SN241 76-33

December 1976



Sampling and Analysis of Sodium and Cover Gas
- Proceedings of the Sodium Technology Committee -

Abstract

Meetings on sampling and analysis of sodium and cover gas were held by the Sodium Technology Committee of PNC on July and September 1976.

In the meetings, Japanese reactor components manufacturers and PNC reported their sampling and analytical methods and the results of sodium and cover gas.

The papers and discussions by the participants are compiled as the proceedings of the meetings. In the appendix, analytical methods of Japanese sodium manufacturers are also described.

The proceedings appears to show the present status of sampling and analysis of sodium and cover gas in Japan.

目 次

は じ め に	1
1. ニッケル膜型水素計のナトリウム中応答試験	3
2. 東芝におけるナトリウムおよびカバーガス分析の経験	9
3. 石川島播磨におけるナトリウムのサンプリング法と酸素分析法	25
4. 三菱グループにおけるナトリウムおよびカバーガス分析	33
5. 動燃大洗工学センターにおけるナトリウムおよびカバーガスの サンプリング法と分析法	53
6. 動燃大洗工学センターにおけるナトリウム純度管理技術	75
委員会出席者名簿	89
Appendix : ナトリウムメーカーの分析法現状	91
1. 日曹におけるナトリウムのサンプリング、分析の現状	93
2. 東曹におけるナトリウムのサンプリング、分析の現状	107

はじめに

金属ナトリウムを冷却材とする高速炉の材料、機器開発に当っては、さまざまなナトリウム環境下で繰返し試験を行ない、機器系統にとって好ましい状態を設定し、その状態のもとで長時間の使用に十分耐えられるものが設計、製作される。

従って高速炉においてはナトリウムの純度をその好ましい状態に保っておくことが不可欠である。そのため高速炉および試験施設は絶えずナトリウムを純化しながら運転され、純度の評価はナトリウムの一部をサンプリングして化学分析するか、プラグ計、水素計等のオンラインモニターで監視して行なわれる。

第63回および第66回ナトリウム技術専門委員会では高速炉の設計、機器開発に携られる国内の機器メーカーにナトリウムおよびカバーガスのサンプリング、分析について今迄の経験、方法について発表していただき、動燃事業団も高速実験炉「常陽」の開発および運転管理さらには高速増殖原型炉「もんじゆ」に向けて行った試験研究の成果を発表した。

本書はその発表要旨と討論内容を発表資料および議事録に基づいて編集させていただいたのである。

また席上では発表されなかったが、金属ナトリウムを製造し高速実験炉をはじめとする施設に納入されている金属ナトリウムメーカーからも資料を出していただき Appendix に掲載させていただいた。

本書は我国における高速炉開発に関連したナトリウム、カバーガスの分析についてほぼ網羅しているので、関係者の参考になれば幸である。

末尾ながら資料の発表を快く了承された各社および討論をしていただいた専門委員各位に心から謝意を表す。

昭和51年12月

高速増殖炉開発本部

望 月 恵 一

1. ニッケル膜型水素計のナトリウム中応答性試験

(株)日立製作所

坂口晴一郎^{*}，桜間直樹^{*}

佐川 憲彦^{*}，藍 光郎^{**}

1. 概 要

ナトリウム加熱蒸気発生器で生じた水漏洩事故を早期に検出するために用いるニッケル拡散膜型水素計の応答性は、ニッケル中の水素拡散現象に律速される。ナトリウム中に浸漬したニッケル膜の水素拡散係数のデータを得るためにはナトリウム中の水素濃度をステップ状に変化させ得る流動ナトリウムループ中にニッケル膜を入れ、膜を透過する水素流束の過度変化から拡散係数を求める実験を行なったので、その結果を紹介する。

2. 実験装置

(1) 水素計(図1)

水素計は、厚さ0.25 mm、外径8.6 mmのニッケル製円管を4本、U字型に曲げアセンブルしたもので、管内を流束約1.5 m/s、温度450~500℃のナトリウムが流れ、ナトリウム中から解離した水素がニッケル膜中を透過して真空側に移動する。水素の透過量は質量分析計で測定した。

(2) ナトリウム実験ループ(図2)

ナトリウムループは水素溶解ループ(図左)と水素検出ループ(図右)から成り、隔離弁で両ループが離されている。約500℃のナトリウムを循環させながら、溶解タンク内のノズルから水素ガスをバブリングし、溶解ループ中の水素濃度を高め、他方、低水素濃度の検出ループも溶解ループと等しい温度で循環させておく。隔離弁を操作して溶解ループと検出ループを直列に接続し、高水素濃度のナトリウムを水素計ニッケル膜部に導き、質量分析計の時間的变化を記録する。水素濃度の変化量およびナトリウム量を表1に示す。

3. 実験結果(図3, 図4, 図5)

(1) 水素透過流束の過度変化

ナトリウム温度を固定して、水素濃度をステップ状に変化させたときの、水素計の応答性をみたのが図3である。水素計を透過した水素の流束は、指数関数的に増加し、100秒程度で平衡に達することがわかる。(1)式により、水素流束を無次元化し、図3の結果を整理すると、図4のようになる。

* 日立研究所

** 那珂工場

$$q^* \equiv \{ q(t) - q(0) \} / \{ q(\infty) - q(0) \} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$q^*(t) = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \{ -n^2 \pi^2 D t / \delta^2 \} \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)式から求めた計算値と実測値との偏差が最小になるように拡散係数Dを求めると、
 2.87×10^{-6} (cm^2/s) なる実測値が得られ、この値を用いて(2)式により計算したのが図
 4 中の実線である。

(2) 水素透過流束の温度依存性

水素濃度を変化させずに、ナトリウム温度を $450^\circ \sim 500^\circ C$ の間で変化させ、水素透
 過量を温度に対してアレニウスプロットしたのが図5である。ほぼ直線的に変化すること
 がわかり、(1)項で得られ拡散係数の値を含めて式で表示すると、ナトリウム中に浸漬され
 たニッケル膜中の水素拡散係数Dは

$$D = 8.04 \times 10^{-3} \exp (- 1.17 \times 10^4 / RT) \quad \dots\dots\dots (3)$$

と表わされる。

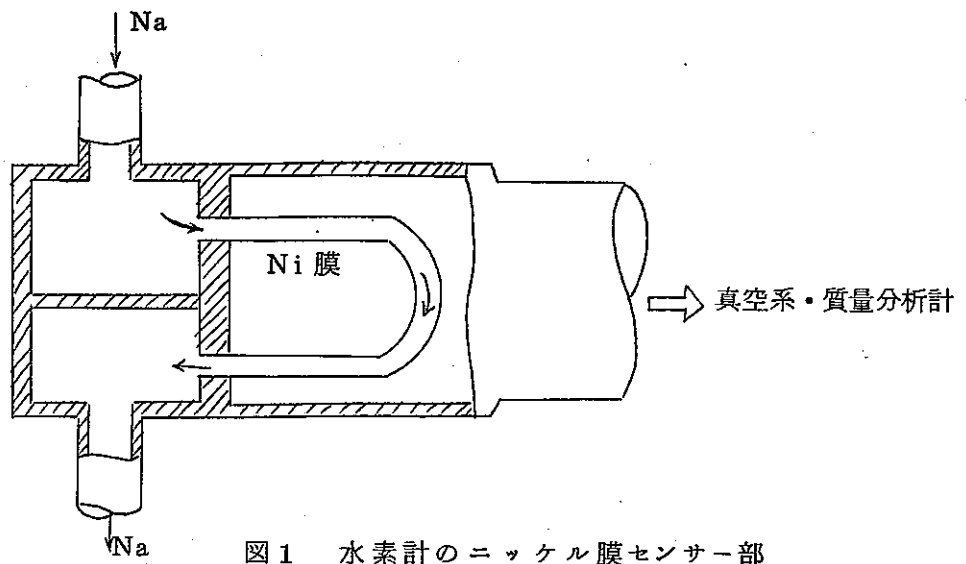


図1 水素計のニッケル膜センサー部

表1 実験条件

Run No.	Temperature (°C)	Concentration Increase (ppm)	Velocity (m/s)
1	479	4	1.25
2	495	6	1.25
3	478	10	1.37
4	475	4	1.31
5	475	1.5	1.31
6	475	6	1.25
7	473	10	1.31
8	450 - 500	10	1.25
9	450 - 500	6	1.25

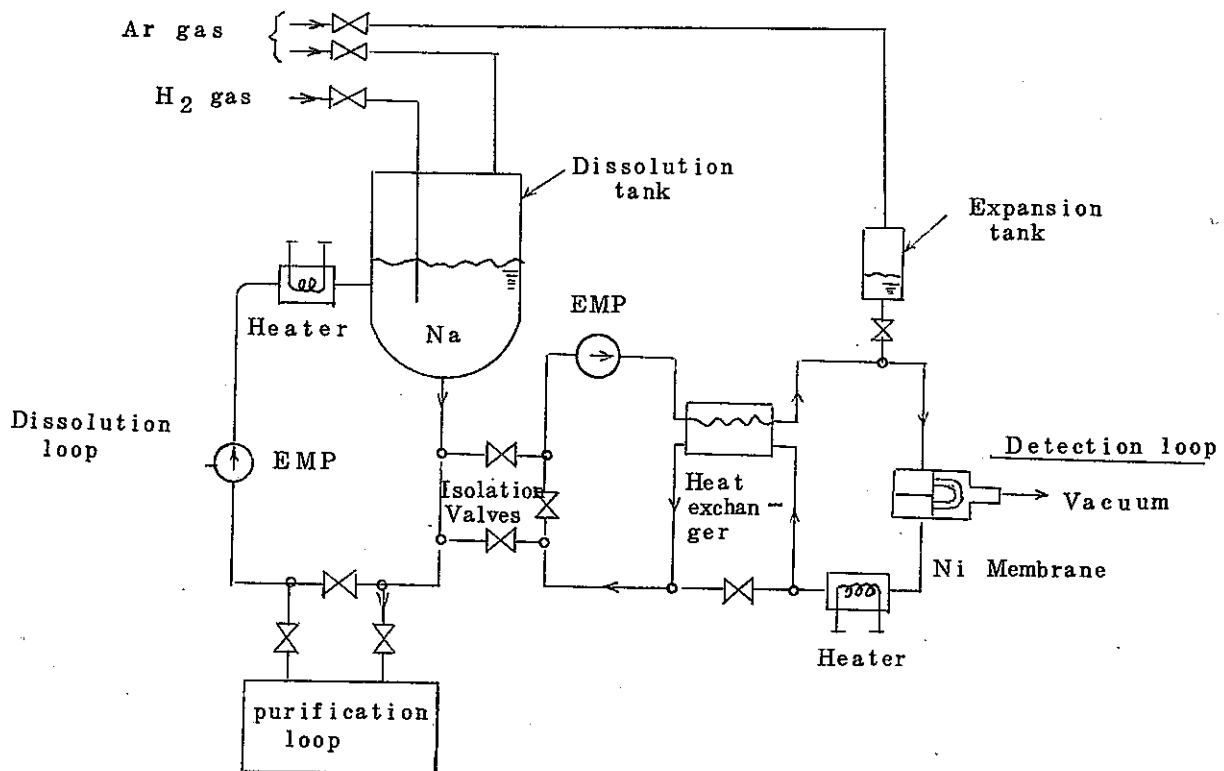


図2 ナトリウム実験ループ

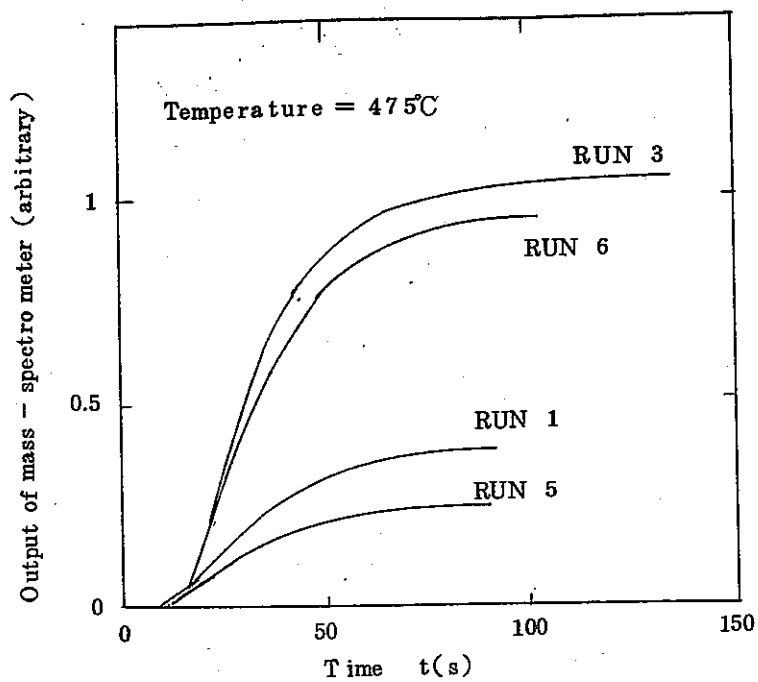


図3 水素計のステップ応答

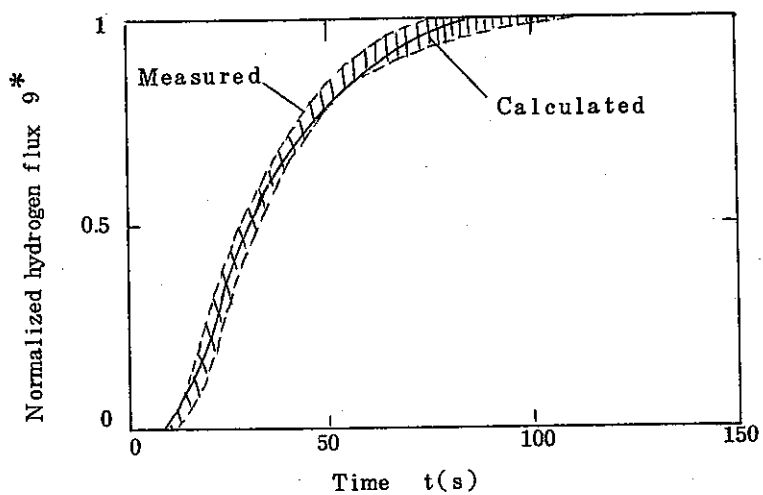


図4 計算値と実測値の比較

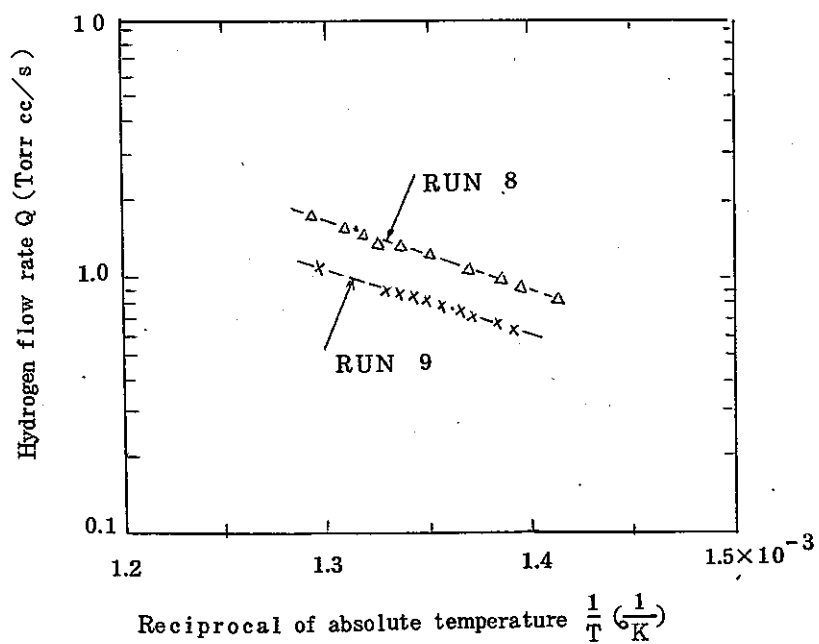


図5 水素透過量の温度依存性

討論議事録

木下：ニッケル膜の厚さによる影響は

坂口：第2式で δ がニッケル膜の厚さであるので、その効果を考慮して計算した。

望月：水素の拡散速度が米国の値に比べ約1/3と遅い。その原因は何であろうか。

坂口：ナトリウム側，真空側については各々検討しているが，その中間にあたるニッケル表面がいわばBlack Boxになっている。表面について検討を加えていないのでその結果であろう。

亀井：Na中の水素の濃度はどのようにして求めたか。またその誤差は

坂口：Na中に注入した水素ガス量から推定した。バックグラウンドレベルは，コールドトラップの最低温度から求めた。

カバーガス系への水素化物のトラップ等により，濃度に誤差を生ずるので，本報告では(1)式に示したように濃度の変化割合でデータを整理した。

山崎：水素計の耐圧はどのように設定したか。

坂口：大規模Na-水反応時のS-Gシエルの設計圧力と同じ圧力10 Kg/cm² Gになるようにした。

2. 東芝におけるナトリウムおよびカパーガスの分析経験

東京芝浦電気(株) 宮 地 延 吉*

大 野 正 剛*

1. ナトリウムの分析

(1) サンプリング法

ガラス管による吸い上げ法を行っている。10~12 mm φ，長さ1000~1800 mmのバイレックス管を使用し，サンプリング時のナトリウム温度は200~250℃である。ガラス管の長さ方向の濃度分布を検討した結果，有意の差は認められていない。

(2) 酸素の分析

次の4法につき，検討および実施している。

(イ) 水銀アマルガム法

ブラギング計の校正試験，当社のループNa中の酸素分析，Naの分析技術専門部会配布の共同資料の分析等に使用した方法である。図1に本法による酸素濃度の測定結果とブラギング温度との関係を示す。検出下限は2 ppmである。

本法は水銀の精製および取扱いが困難なため1973年に中止し真空蒸留法に切替えた。

(ロ) 真空蒸留法

1973年に分析法として確立した。Ni ルッポを使用し蒸留温度300~400℃，熱源には400 KHzで出力2 kwの高周波加熱炉を使用した。図2には蒸留装置の構成をまた図3には蒸留管の形状，寸法を示す。同一試料を用いた水銀アマルガム法との比較実験ではほぼ等しい分析結果を得ている。検出下限は2 ppmである。

(ハ) バナジウムワイヤー法

1974年に開発に着手し，装置の開発は完了している。

実験条件

Na 流量	1 ℓ/min
Na 温度	バナジウムワイヤー試験片部で750±3℃
浸漬時間	10 ~ 12時間
バナジウムワイヤー	0.25 mm φ

図4，図5，図6には試験装置の構成，バナジウムワイヤー浸漬装置およびバナジウムワイヤーホルダーを示す。また図7にはコールドラップ温度と本法による酸素分析結

* 総合研究所エネルギー機器研究所

果の関係を示す。

分析精度および信頼性評価は今後検討の予定である。

(二) 電気化学式の酸素計

1970～1971年にUNCの酸素計を購入し、使用の経験はあるが、当時に於てはあまり好ましい結果を得られないうちに中断し現在酸素計の実験再開の準備中である。

(3) 水素の分析

Ni 隔膜式水素計

1975年から開始した。

Ni 隔膜を透過した水素をイオンポンプを用いて検出する方式のものを中心に開発中である。測定領域は50 ppb ～ 4 ppmと思われる。

水素計の較正試験では水素計の特性の経年変化、等の検討の他にコールドトラップPI特性試験等を含めて3台の水素計を使用している。図8には平衡圧測定法により求めた水素計の較正曲線をまた図9には水素計により求めた水素濃度とコールドトラップ温度との関係を示す。

(4) 炭素の分析

乾式酸化法

1973年～1974年

アルミナボードに約1gの試料を入れ酸素、ヘリウム混合ガスを流しながら1100℃の温度で燃焼させ発生したCO₂をモレキュラーシーブ吸着トラップにて捕集後昇温脱着しガスクロマト分析計にて測定する装置を試作し検討をすすめていたが、都合により中断している。

(5) 金属元素の分析

原子吸光法でFe, Cu, Mn, Ni, Cr, Co⁺等の分析を行った経験はあるが現在は研究の過程でこれからの元素の分析の必要性が生じないためほとんど行なわれていない。

(6) 放射性核種の測定

γ線スペクトロメトリ-特にFPLによるNa中の核分裂生成物の挙動の研究を中心にして行っており主としてGe(Li)検出器によりループの配管等の外から測定する方法を用いている。

2. カバーガス分析

(1) 水素の分析

金属隔膜式水素計として1972年にPd膜を用いるカバーガス中の水素計を開発したがさらに現在はNi膜を用いるカバーガス中の水素計を開発中である。

測定領域 1～600 Vppm

検出感度 上記の測定領域において水素濃度が10%のステップ状の変化が生じたときに30秒内に変化を検出できること。

を目標にすすめている。

蒸気発生器の水漏洩検出用を考えている。

(2) 希ガスの分析 (Ne Kr Xe)

ガスクロマト分析法を1973～1974年に開発した。

Na中の希ガス溶解度の測定手段として開発したものでありNa中に溶解しているNe, Kr, Xe等の希ガスをHeで抽出し, このHeをサンプリングしヘリウムイオン化検出器(HID)付のガスクロマト分析計にて測定する。図10には希ガス溶解度測定装置の構成を示す。

(3) ナトリウム蒸気の測定

ナトリウム蒸気をコールドトラップしたのち, 水に溶解して原子吸光法でナトリウムを定量する。

1970年からペーパートラップの性能試験の手段として開発した。ナトリウム蒸気を含むカバーガスをドライアイスにより冷却されている捕集トラップを通じてナトリウム蒸気を集めた後に, 水に溶解し原子吸光分析計にて測定する。測定下限は $0.01 \mu\text{gNa}/\text{nl}$ である。

(4) 酸素分析

電気化学式酸素計を特にグローブボックス内のArガスの純度管理の目的に使用している。検出下限は0.1ppmである。

(5) 水蒸気の測定

露点計を酸素と同様に特にグローブボックスを対象にArの純度管理に使用している。検出下限は0.5 Vppm H_2O である。

(6) 放射性希ガス

γ 線スペクトロメトリーをFPLにおける放射性希ガスの挙動研究の手段として用いて

いる。カパーガスを液体窒素冷却した容器内に凝縮させた後，外側からGe(Li)検出器により測定する方法を用いている。

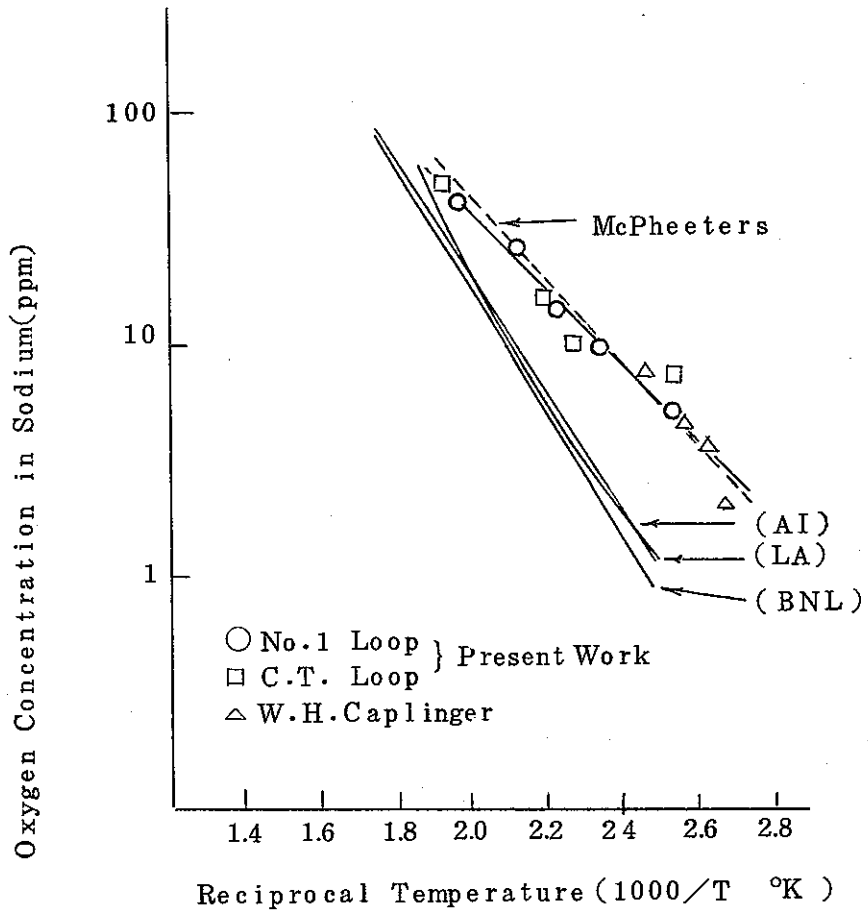


図1 酸素濃度とプラグ温度との関係

Recorder
(Temperature vs. Time)

Ionization Vacuum
Gauge Control

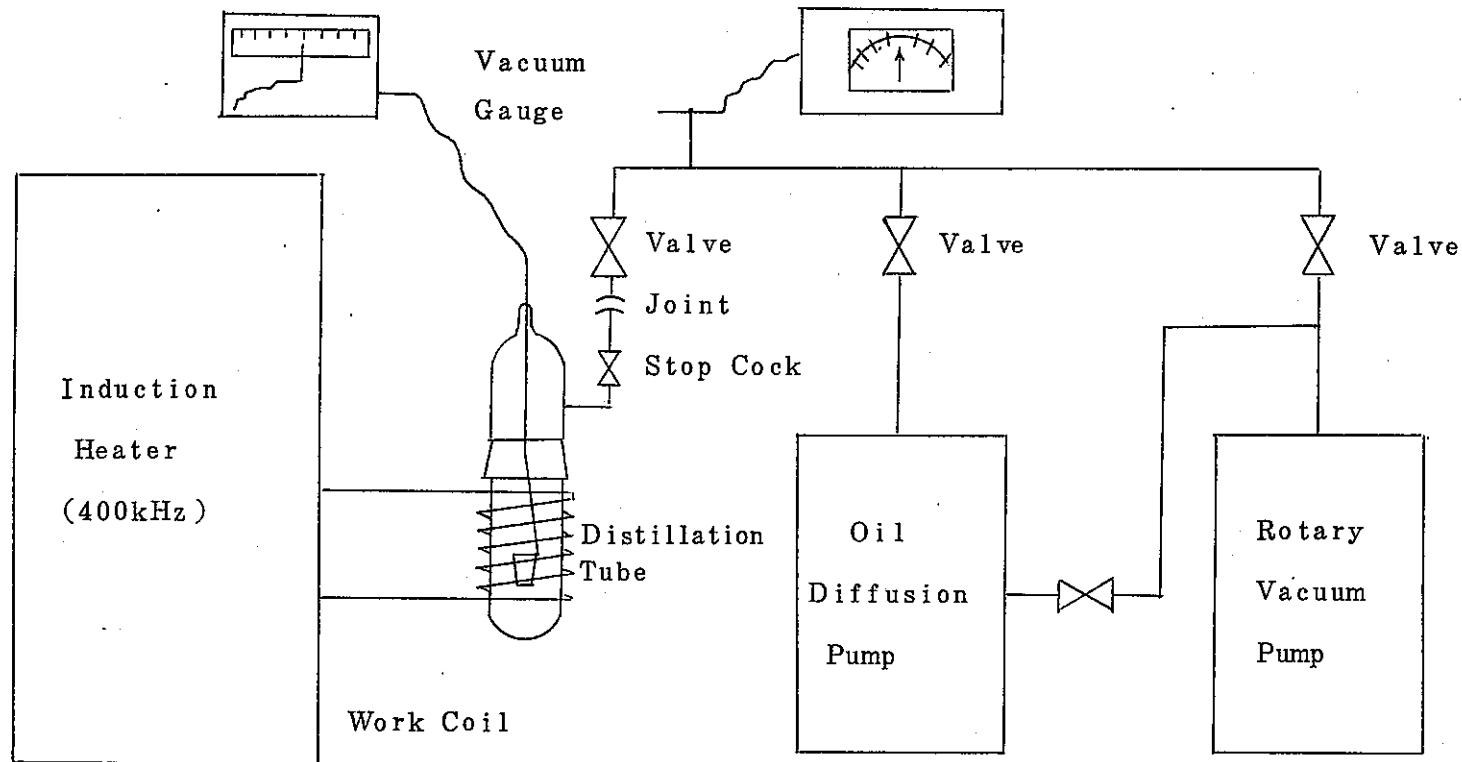


图2 真空蒸馏装置

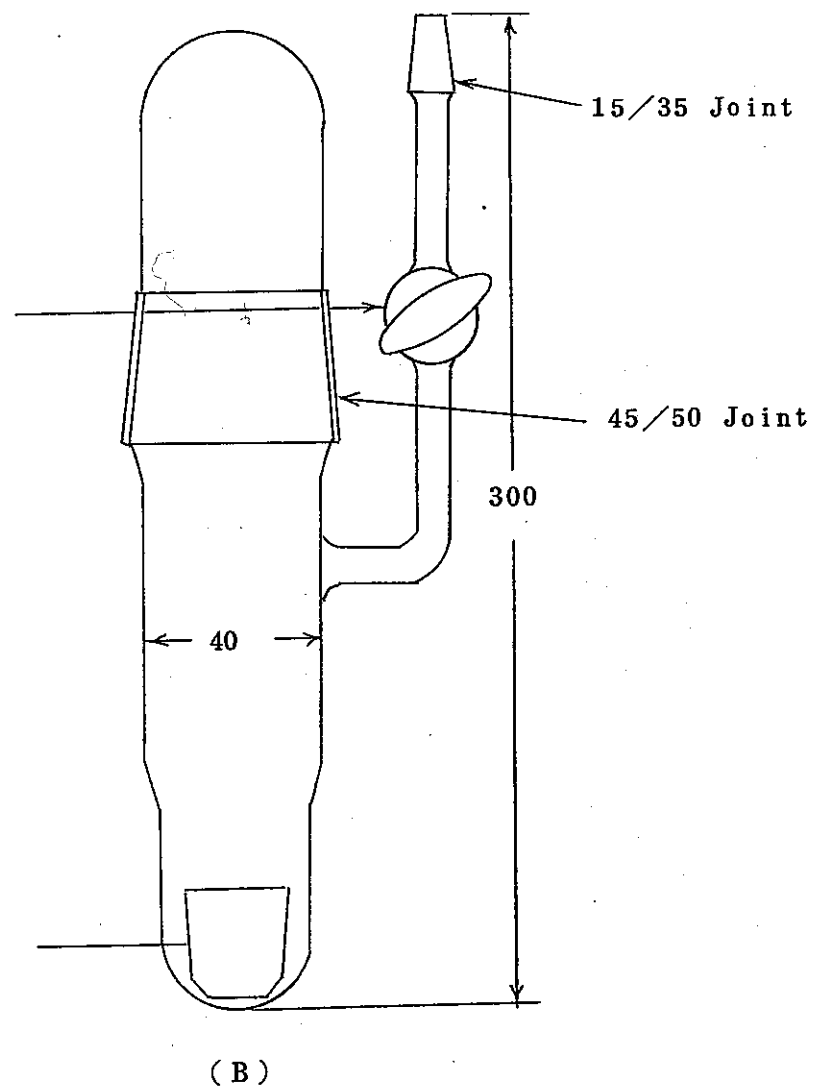
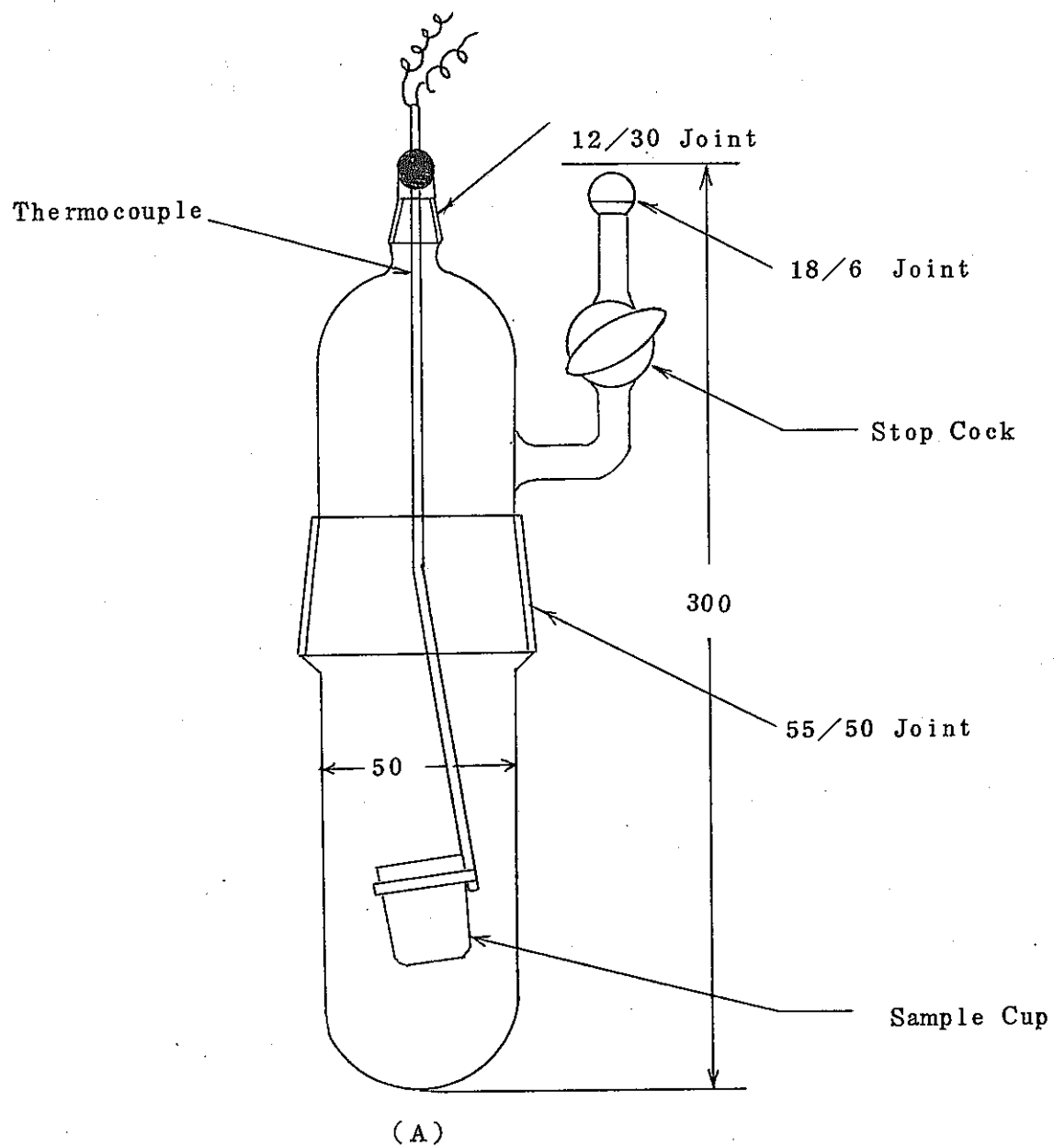


图 3 蒸 留 管

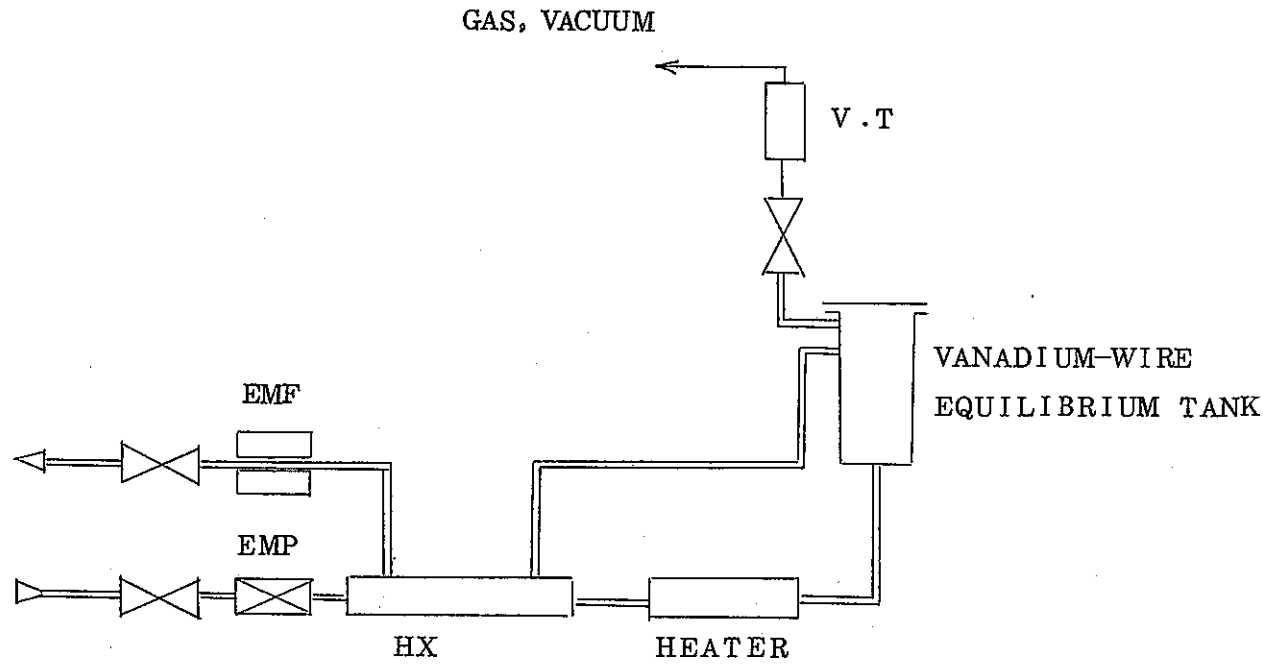


図4 試験ループの構成

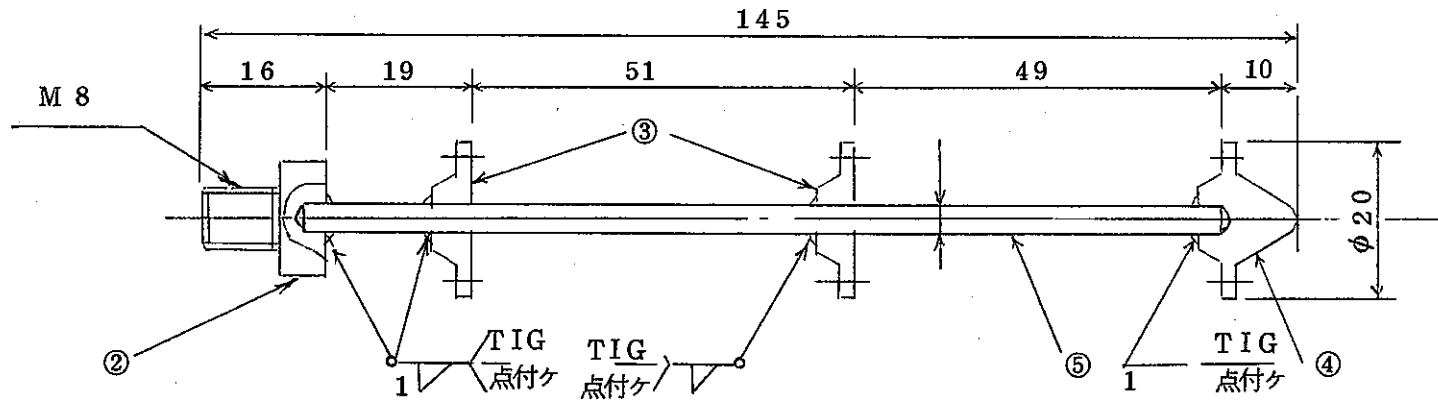


図6 バナジウムワイヤーホルダー

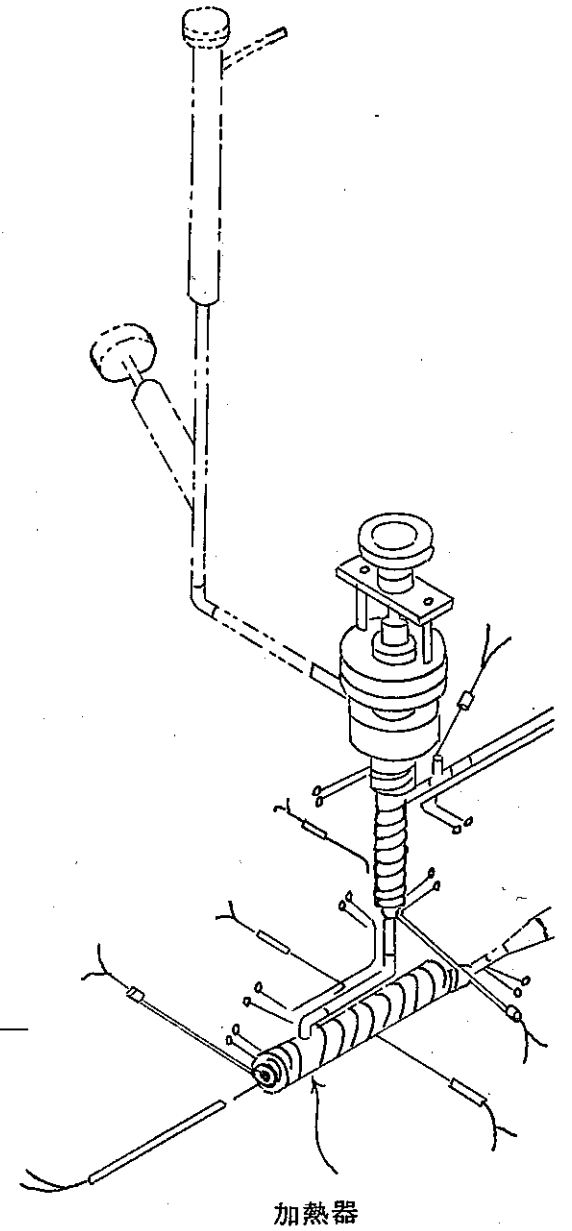


図5 バナジウムワイヤー浸漬装置

TEMPERATURE (°C)

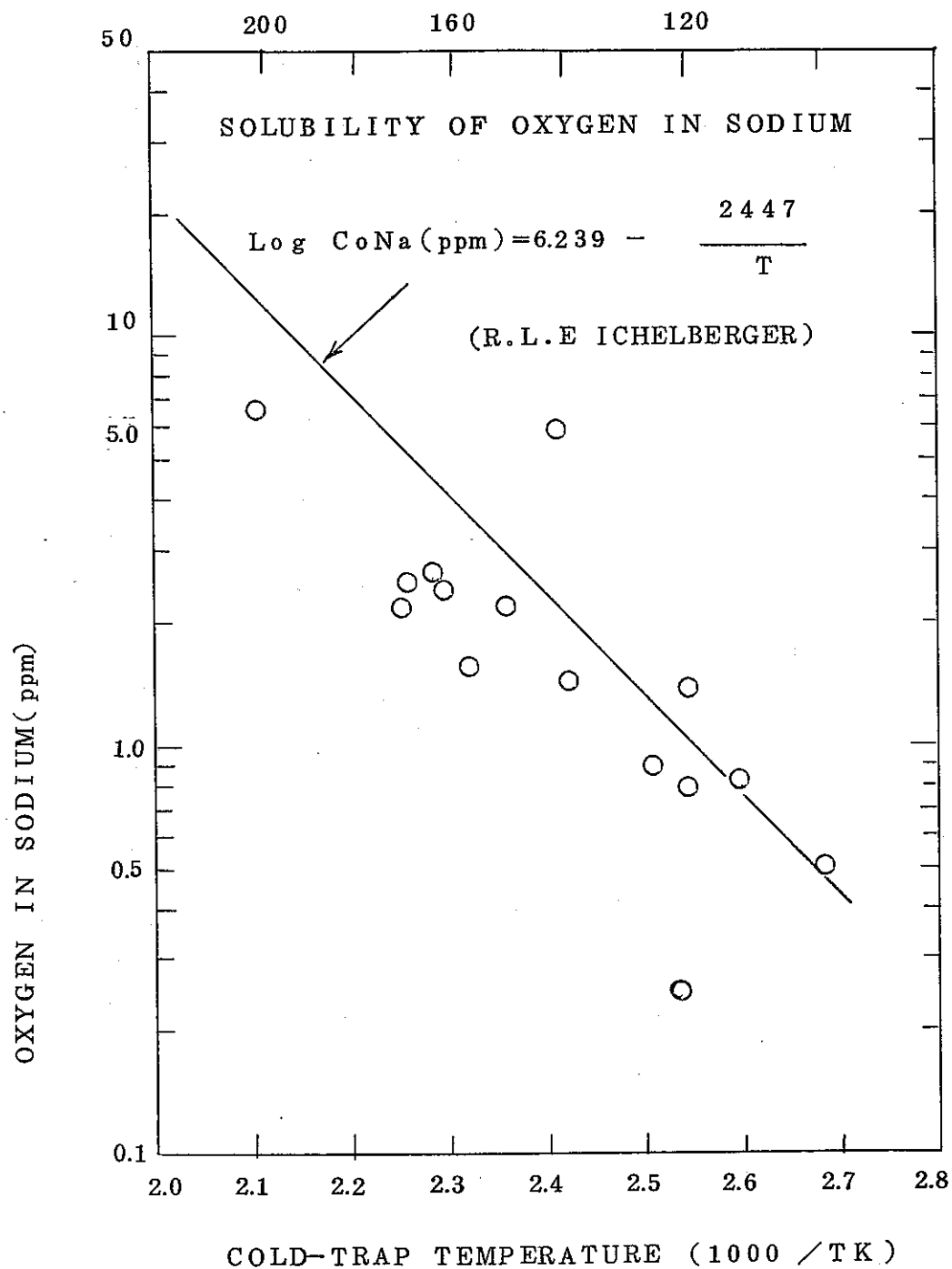


図7 コールドトラップ温度と酸素濃度の関係

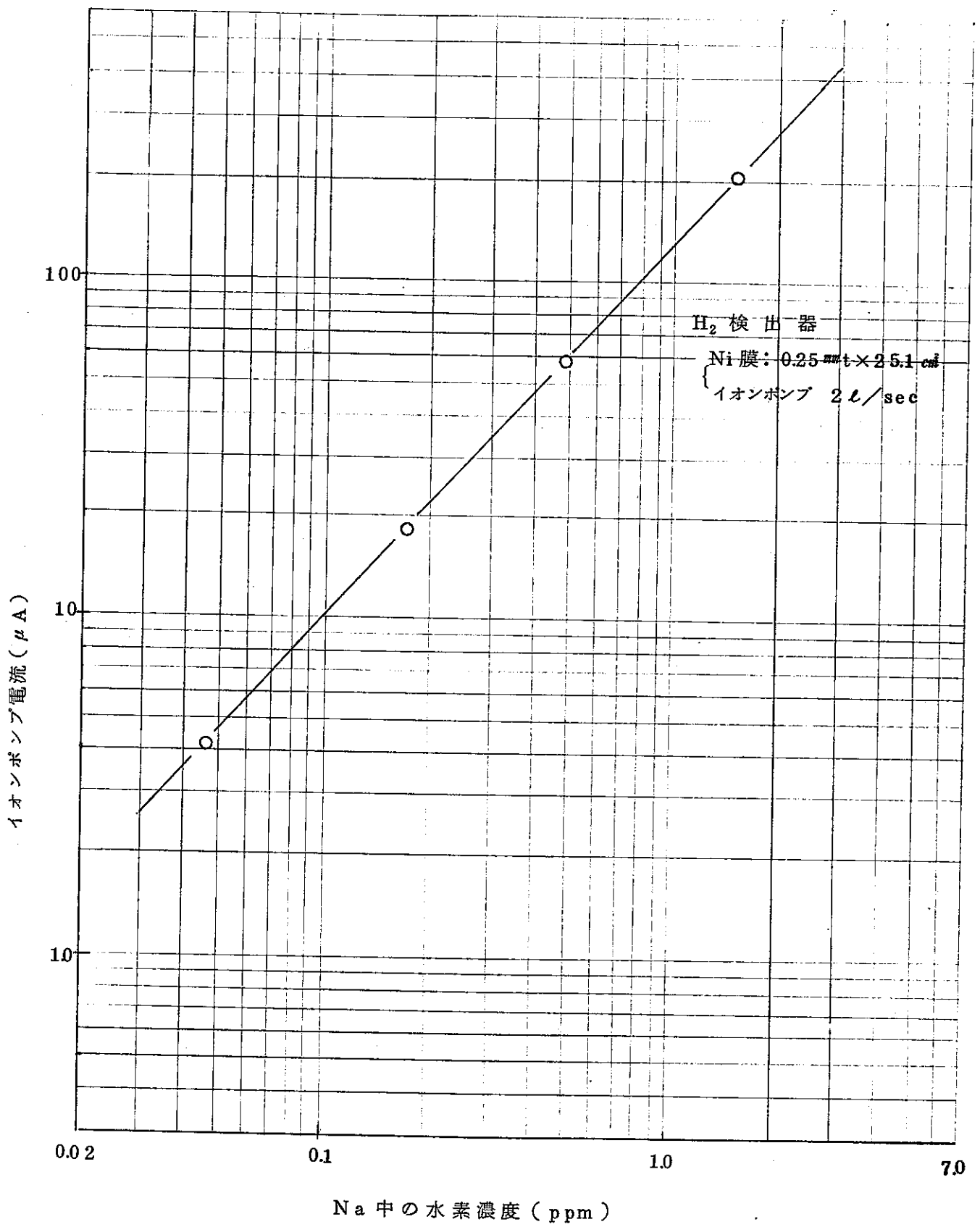


図8 水素計較正曲線

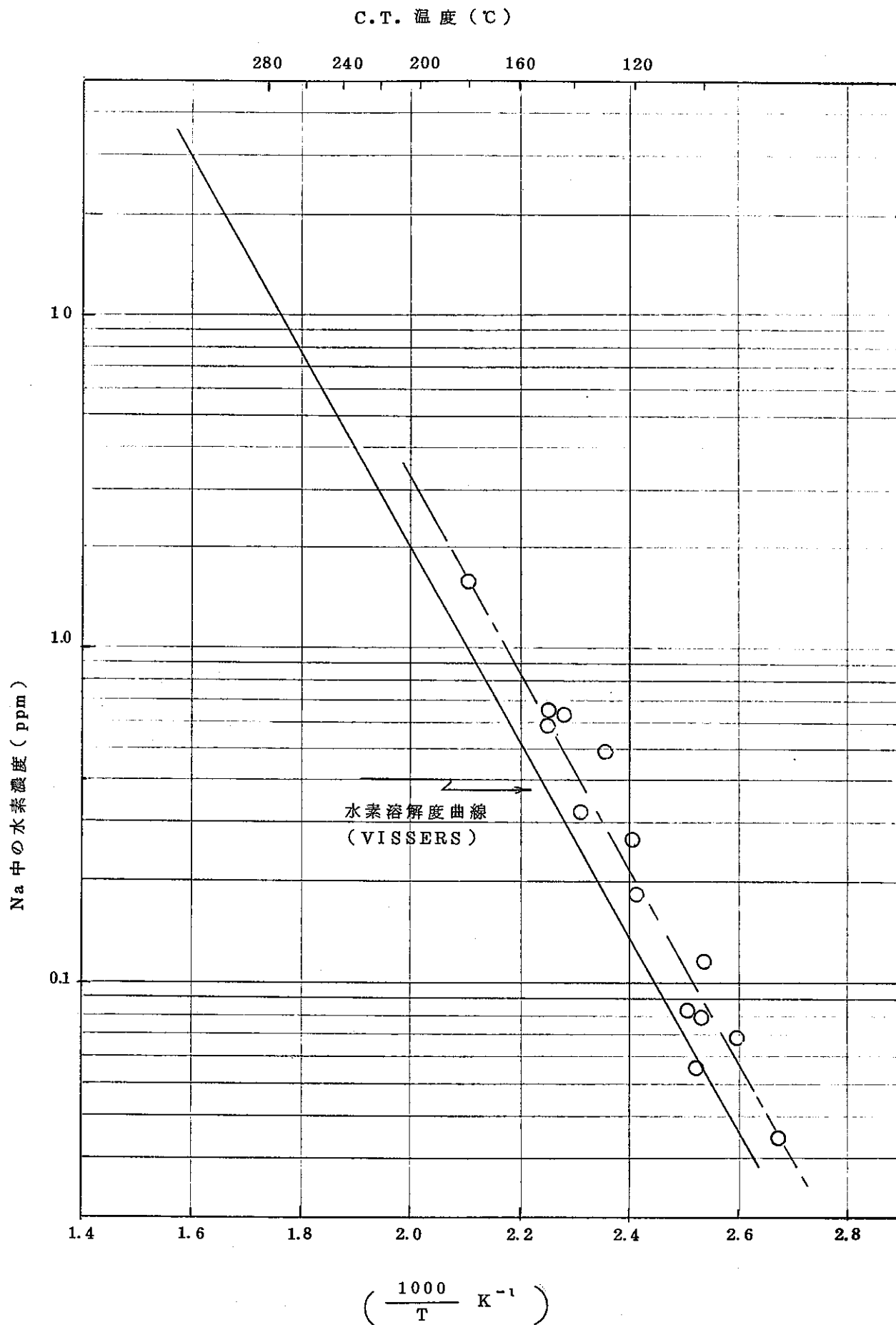


図9 水素計により求めたNa中水素濃度とコールドトラップ温度との関係

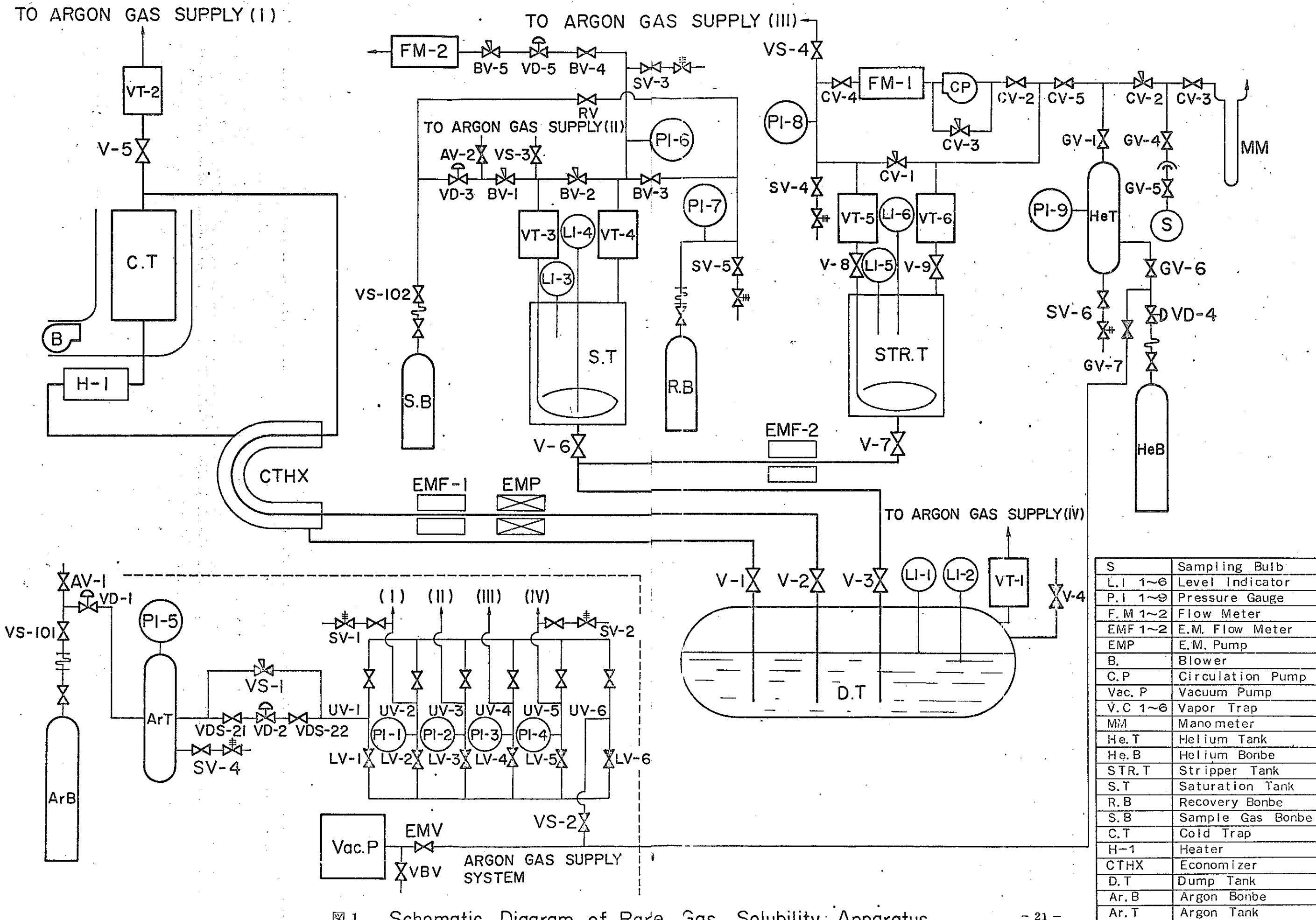


图 1. Schematic Diagram of Rare Gas Solubility Apparatus.

討論議事録

高荷：使用したバナジウムワイヤーのメーカーを教えてください。

宮地：米国マテリアルリサーチ社（代理店ミドリヤ電気）である。

高荷：プラグング温度とバナジウムワイヤーによる分析値の対比を行っているが、コールドト
ラップ温度との対比はしなかったか。

宮地：それもやっている。ここでは一例として発表した。どの方法が一番よく一致するかを検
討している。

望月：動燃でもバナジウムワイヤー法には興味をもっている。プラグング温度が低いところは
プラグング計のバラツキが大きいのでその影響で、対比しにくいようだ。

大野：今年の原子力学会には発表できると思う。

3. 石川島播磨におけるナトリウムのサンプリング法と酸素分析法

石川島播磨重工(株) 鈴木勝美*

1. ナトリウムのサンプリング

ナトリウムループで使用されているナトリウムの試料採取法は、①吸い上げ法 ②汲み上げ法 ③バイパス法 ④ドレン法の4つに大別されるが 当社においては吸い上げ法を採用してナトリウムを採取している。

サンプリング器具

① サンプリング保護管

材質はSUS-304で内径23φのものを作製した。管の中の穴はナトリウムの混入口とアルゴンガスの抜口である。

② サンプリング硝子管

材質はパイレックスで、管内をアルカリ洗浄、酸洗浄した後乾燥し、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torrに真空引後、一端を溶封して作製した。ただし、ナトリウムに浸漬させる先端は、細く引き伸して、破壊しやすくする。

実験操作

材料試験用ナトリウムループをサンプリング運転用に設定後、膨張タンクより硝子管吸い上げ法により、ナトリウムを採取する。

サンプリング条件 (図-1 表1,2)

① 膨張タンクのナトリウム温度：330℃

② サンプリング硝子管の挿入からナトリウム採取までの放置時間：5分

2. ナトリウム中の酸素分析

ナトリウム中の酸素分析法には、アマルガム法、蒸留法、バナジウムワイヤー法などがあるが、当社に於ては蒸留法を採用し、ブランク値、酸素濃度とPI温度との関係について検討した。

装置

希ガス循環精製装置 MBNN-R-3型 (日本純水素株式会社)

NGK酸素分析計 KII型 (日本硝子株式会社)

湿度計 (Shaw Moisture Meter社)

高周波誘導加熱装置 LK-5型 (日本高周波株式会社)

* 技術研究所 原子力機器部

実験操作

蒸留筒を排気系に取付け、ルツボと蒸留筒を脱ガスした後 グローブボックスに搬入し、ナトリウムをルツボに採取する。ルツボを蒸留筒にセットした後、グローブボックスより搬出し、排気系に取付け 真空引をする。 10^{-5} torr 以下になったら、高周波誘導加熱装置を使って、ナトリウムを蒸留する。蒸留後ルツボを洗浄し、洗浄液を 1/200N. HCl で中和して、ナトリウム中の酸素を定量する。

実験条件

① 蒸留筒の脱ガス条件

蒸留筒 : 200 (°C) × 40 (分)

ルツボ : 400 (°C) × 30 (分)

真空度 : $\sim 10^{-5}$ torr

② ナトリウム採取量

ナトリウム : ~ 5 g

③ グローブボックス中のアルゴンガス

H₂O : ~ 0.9 ppm

O₂ : 0.1 ppm 以下

④ 蒸留条件

蒸留設定温度 : 350°C

蒸留後の設定温度 : 400 (°C) × 30 (分)

真空度 : $\sim 10^{-5}$ torr

結果

- ① SUS-304, チタン ニッケル製の各ルツボについて、ナトリウム量と酸素量との関係を調べた。その結果、ニッケル製ルツボを使用した場合は、比例性が認められ、SUS-304, チタン製るつぼに関しては、その値がバラツいていた。(図-2 参照)
- ② ニッケル製ルツボを使って、ナトリウム中の酸素濃度の異なる2試料について、ナトリウム量と酸素量との関係は、ほぼ比例性が認められ、各プロットを結ぶ直線を外挿すると原点を通る。(図-3 参照)
- ③ PI 温度と酸素濃度との関係を調べた結果、その直線は Eichelberger Recommended Curve によく一致している。

$$\log S = 6.239 - \frac{2447}{T^{\circ}\text{K}} \quad (\text{Eichelberger Recommended Curve})$$

$$\log S = 6.208 - \frac{2441}{T^{\circ}\text{K}}$$

— 以 上 —

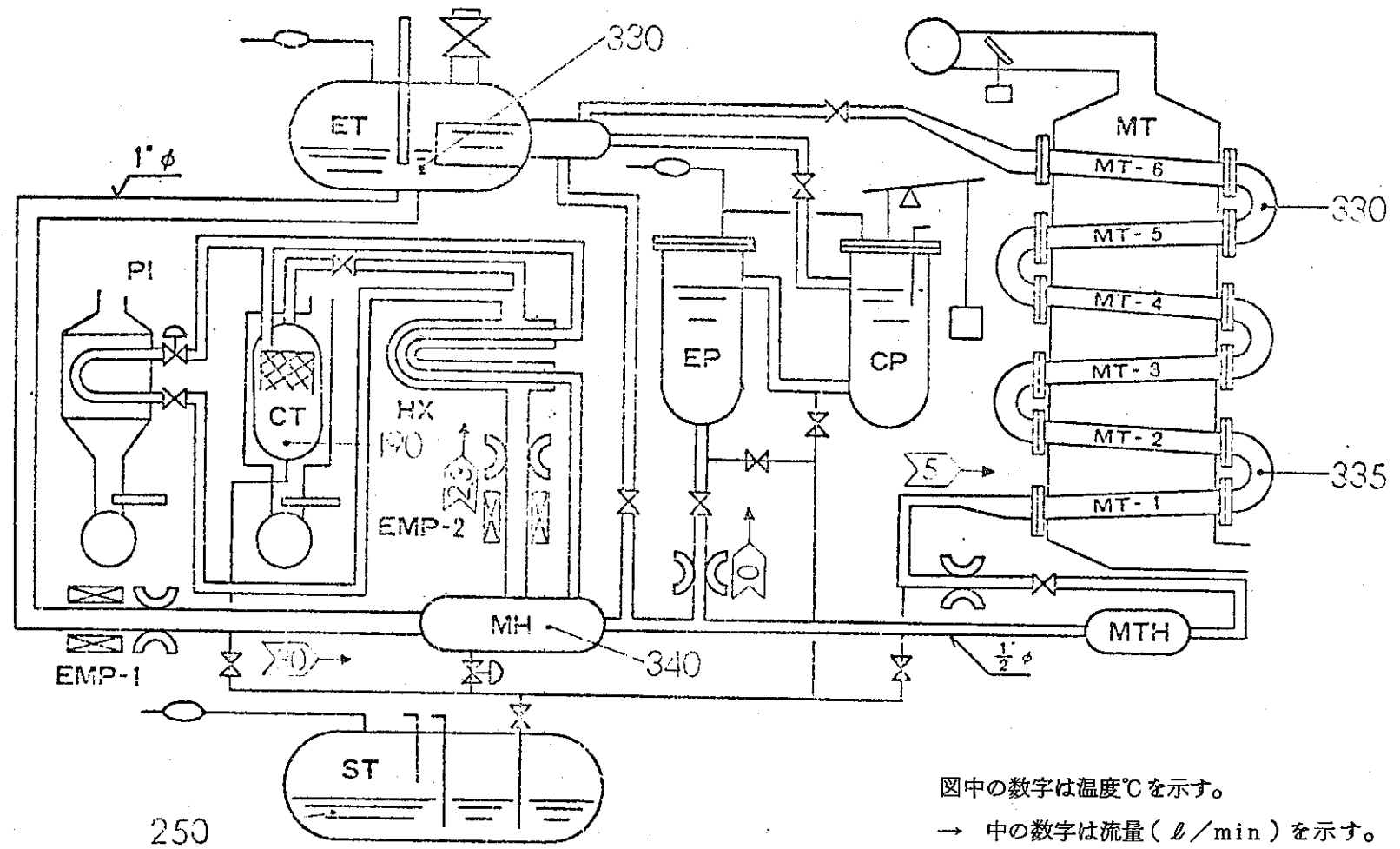


図1. 材料試験用ナトリウム
 ループフローシート

表-1 材料試験用ナトリウムループの容積と流量

	容 積(ℓ)	流 速 (流 量)
ダ ンプ タ ン ク	320	—
膨 張 タ ン ク	103	—
コールドトラップ	37.5	— (2~4 ℓ /min)
曝露試験用ポット	17.3	0.2~0.4 cm/sec (2~4 ℓ /min)
クリープ試験用ポット	5.6	0.4~0.8 cm/sec (2~4 ℓ /min)
質量移行試験用ライン	11.5	1.0~6.0 cm/sec (4~20 ℓ /min)

表-2 定格運転時とサンプリング運転時との設定条件の比較

	定格運転	サンプリング運転
メ イ ン ラ イ ン 流 量	50 ℓ /min	30 ℓ /min
質 量 移 行 試 験 用 ラ イ ン 流 量	10 ℓ /min	5 ℓ /min
曝露, クリープ試験用ライン流量	3 ℓ /min	—
浄 化 系 ラ イ ン 流 量	3.5 ℓ /min	2.3 ℓ /min
コールドトラップ温度	190 $^{\circ}C$	190 $^{\circ}C$
カ バ ー ガ ス 圧	0.7 Kg/cm^2	0.05 Kg/cm^2

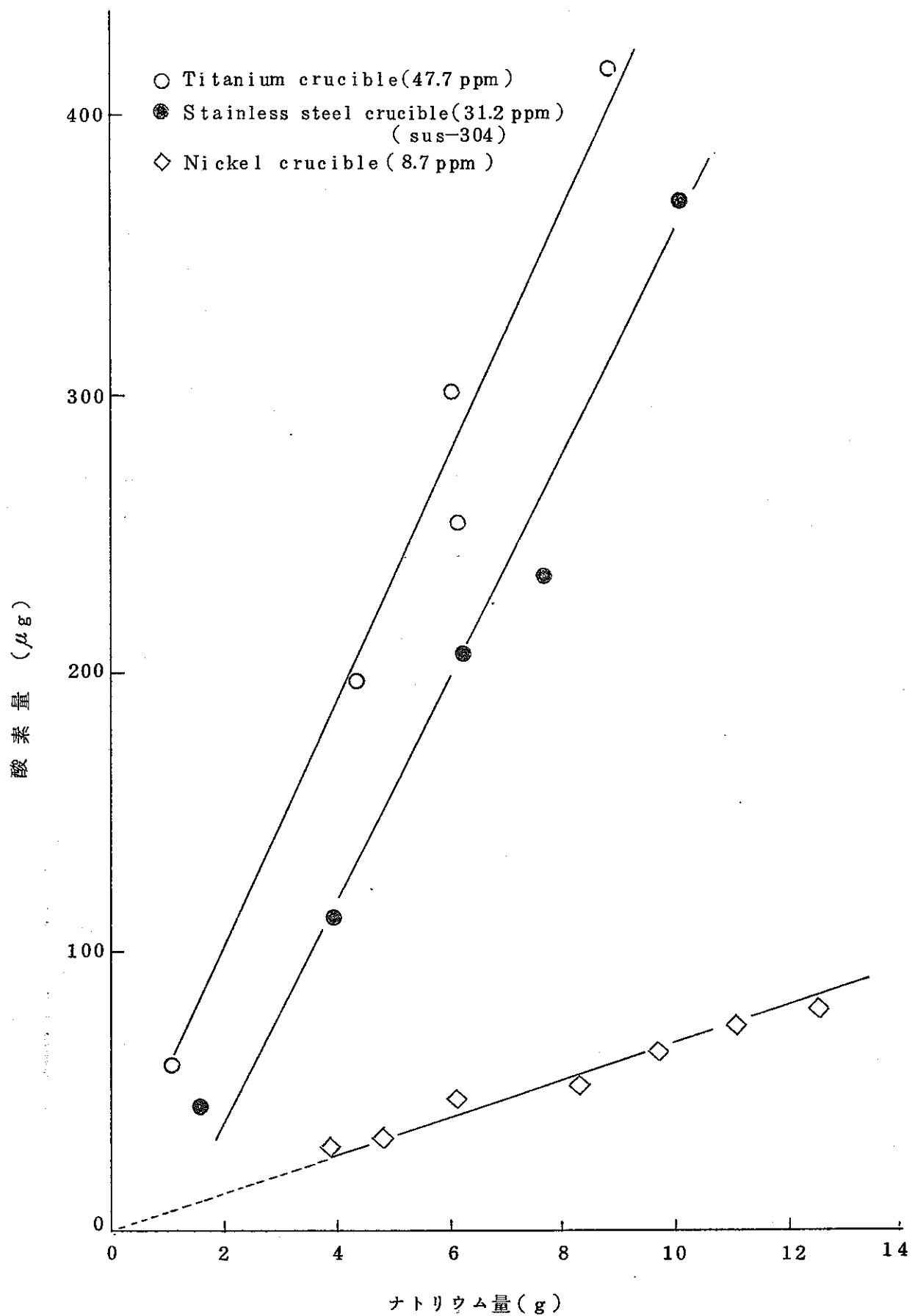


図-2 Na 中の酸素の測定

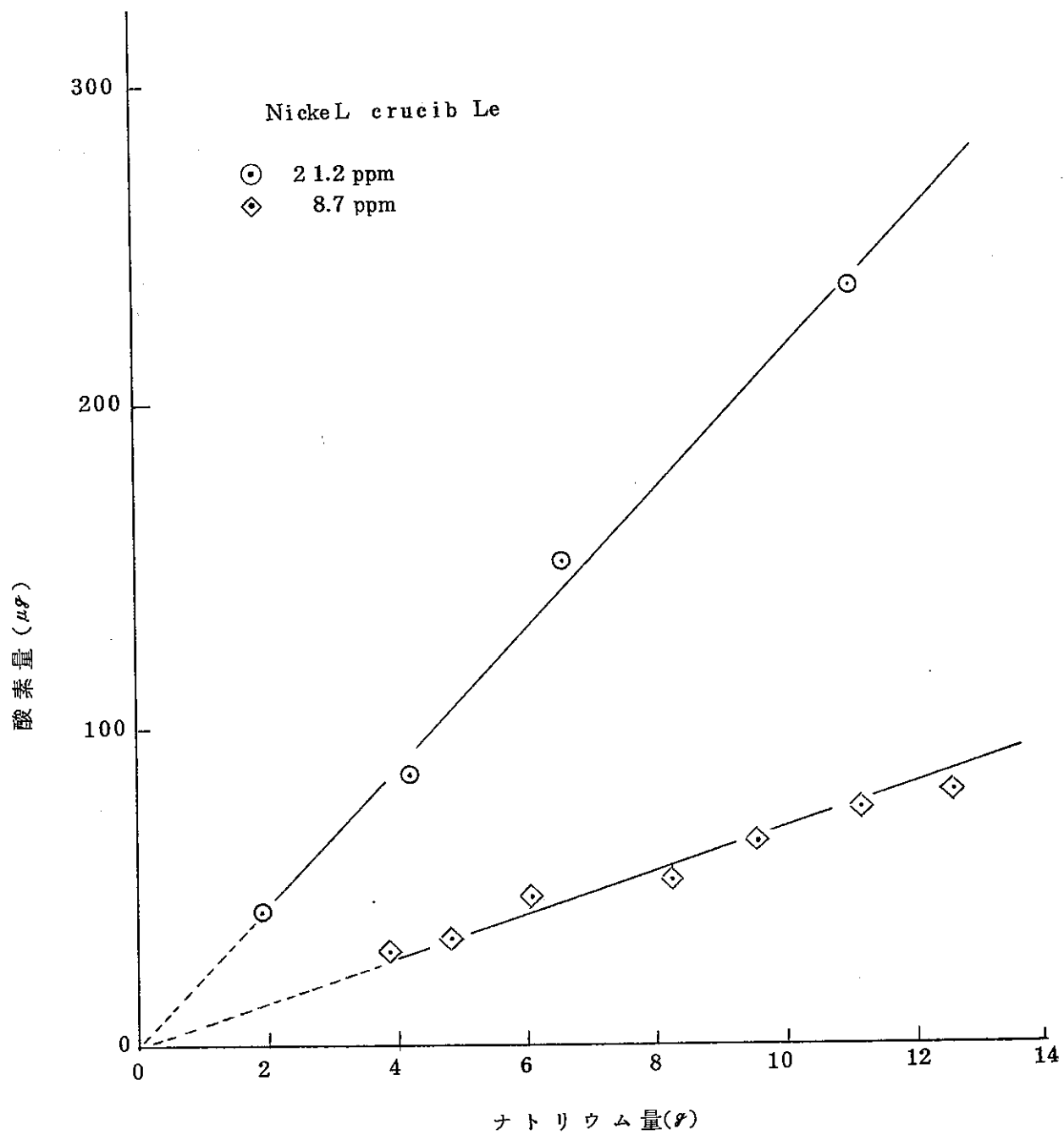


図-3 Na中の酸素の測定

討論議事録

宮 地 : ガラス管でサンプリングする際、300℃のナトリウムだと割れることはないか。

鈴 木 : 50回以上行ったが割れたことは一度もなかった。初めはくびれた部分の熱衝撃を心配した。

宮 地 : ガラス管の最上部がつき抜けてしまった経験がある。

高 荷 : シール部の焼鈍が不十分であった為ではないか。歪が残っていると割れる。歪を十分とれば300℃でも使える。

宮 地 : 300℃という高温だとガラス管による汚染が心配されるが、どう対処しているか。

高 荷 : 出来るだけガラス管と触れてない内部のナトリウムを使用して分析するようにしている。

4. 三菱グループにおけるナトリウムおよびカバースの分析

三菱重工業(株) 土居 将能* 阿部 義人*
 黒 寄 一 英*
 三菱原子力(株) 大沢 安隆** 羽田 晃治**
 神田 富男**

1 概 要

弊社は、昭和43年に発足した原研-核燃料・材料分析委員会 ナトリウム分析専門部会に参画し、Na分析法の開発、共同分析ならびに部会審議を行い爾来 放射化学分析法を含めた分析法の改良、開発ならびにFBR関連諸機器 試験装置等のNa分析を鋭意実施してきた。

また、昭和48～50年には、フェルミ炉器材研究調査委員会SG専門部会およびIR専門部会に参加し、Naの分析および放射化学分析を実施してきた。

2 実施している化学分析法

(1) Na 分解法

- (1) 水蒸気分解法***
- (2) アルコール分解法***

(2) Naの化学分析法

非金属元素***

- (1) 酸素 …… アマルガム法 () は定量限界 (1 ppm) } 中和滴定法
原子吸光法
- (2) 炭素 …… 乾式酸化法 → 湿式酸化法(5)
- (3) 水素 …… アマルガム法 (0.1) (付録1参照のこと)

金属不純物

2-(1)項の水分解 —— 酸溶液としたのち

		(定量限界) ppm
(1)	Li, Mg, Ca …… 直接	(5) (0.5) (5)
(2)	Fe, Ni, Cr …… 水酸化ランタ共沈	(1) (1) (1)
	Mn, Co, Cu	(1) (1) (1)
(3)	Zn, Cd …… 同上 要 PH調整 1 1.5	(0.1) (0.1)
(4)	Pd …… キレートイオン交換分離	(1)

* 技術本部高砂研究所

** NDCセンター研究所

(5) Mo …オキシノークロホルム抽出—比色法 (02)

(3) 放射化学分析法

(1) 全 α 核種 …… 溶媒抽出—ガスフロー計測法

(2) β 核種

(i) ^{90}Sr — ^{90}Y , (^{89}Sr) ……沈澱法—GM計測法

(ii) ^{91}Sr , ^{92}Sr …… ” — Ge(Li) r 線計測法

(iii) ^3H (トリチウム) ……蒸留精製—液シン計測法
イオン交換

(3) r 核種

(i) 迅速法 ……水蒸気分解—Ge(Li) r 線計測法

(ii) 放射化学分離法 …… ” —個別分離— ”

3 分析実績

(1) サンプルング方法

Na 系統

イ PNC「常陽」Na冷却系機器耐久試験装置コールドラップ中Naサンプルング(昭和49年~昭和51年)

(i) Na中の酸素, 炭素, 鉄, クロム, ニッケル, マンガン, モリブデン等の含有元素の分析

(ii) 金網の表面検査および断面半径方向の成分検査
方法(図1参照)

(i) C/T内部は㉔に示す様になっており, Naは全体に入っている。又, 金網は打ち込み方向に平行に配置している。

(ii) まずC/T胴にホールソーで孔をあける。

(iii) 次に㉕に示すサンプルング管を㉖の様に, ハンマーで打ち込みサンプルング管内にNaおよび金網を採取する。

(iv) サンプルング管を回しながら引き抜く,

ロ 同耐久ループNaサンプルング(昭和49年~)

*** 「JAERI-1225: 原研・核燃料・ナトリウムの分析」に分析方法の詳細が記載され
炉材料等分析委員会

ている。又, 弊社内分析方法も別途取まとめられている。

目 的

- (i) 純度管理 (C/T) 純度監視 (PL計) 機器の性能調査のため Na サンプルングを行う。
- (ii) 耐久ループは Cr-Mo 鋼を使用している。そのため、Na 中に溶出する金属元素の定量を行うため、Na サンプルングを行う。

方 法 (図 2 参照)

- (i) 所定時間サンプルングチューブ中に Na を流し、チューブのクリーニングを行う。
- (ii) その後 出入口バルブを閉じ、チューブ中に Na をサンプルングする。
- (iii) 強制空冷により、サンプルングチューブを常温まで冷し固体化する。
- (iv) SWAGELOK 継手はずし、サンプルング完了となる。

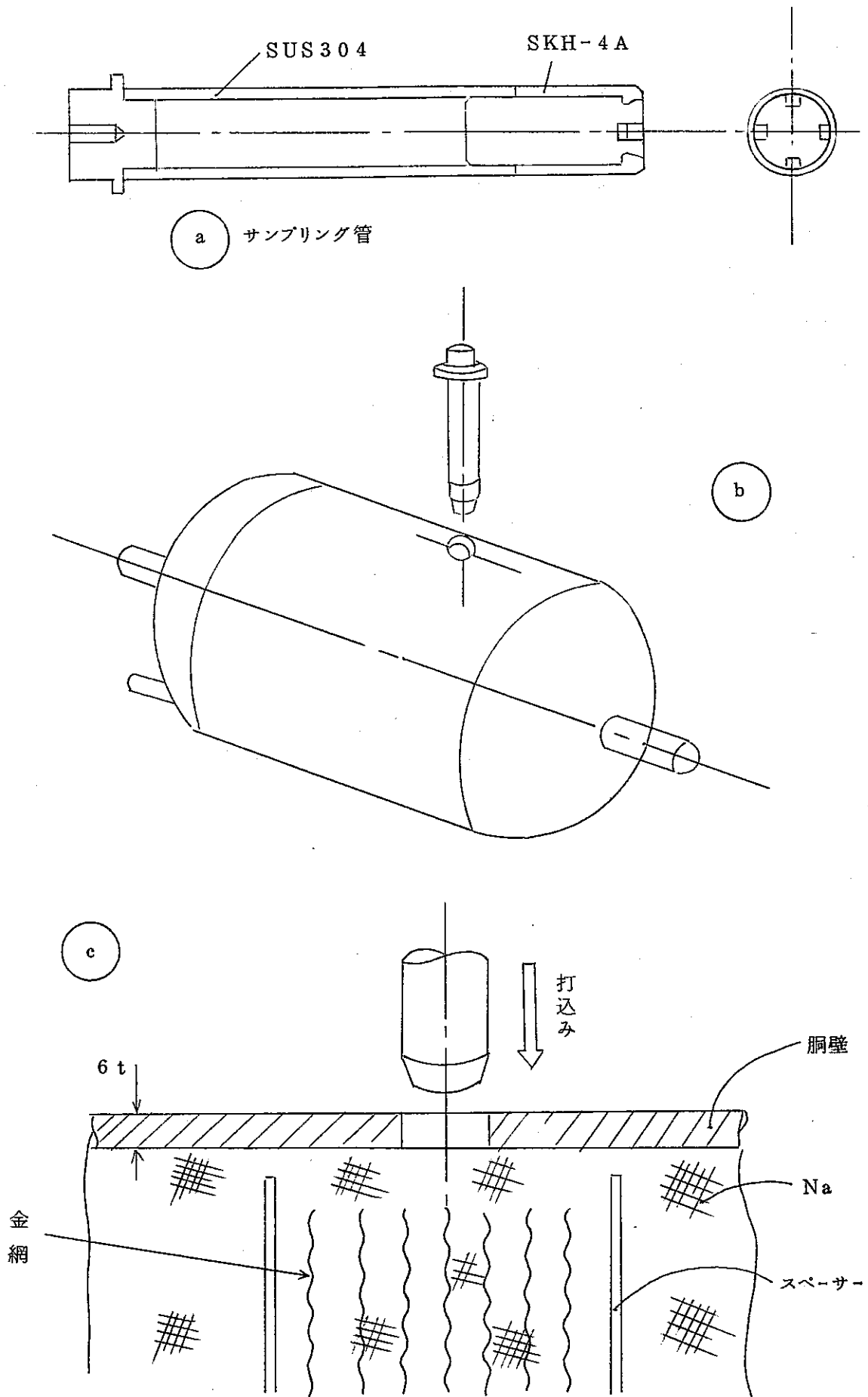


図1 コールドトラップ中Na サンプルング方法

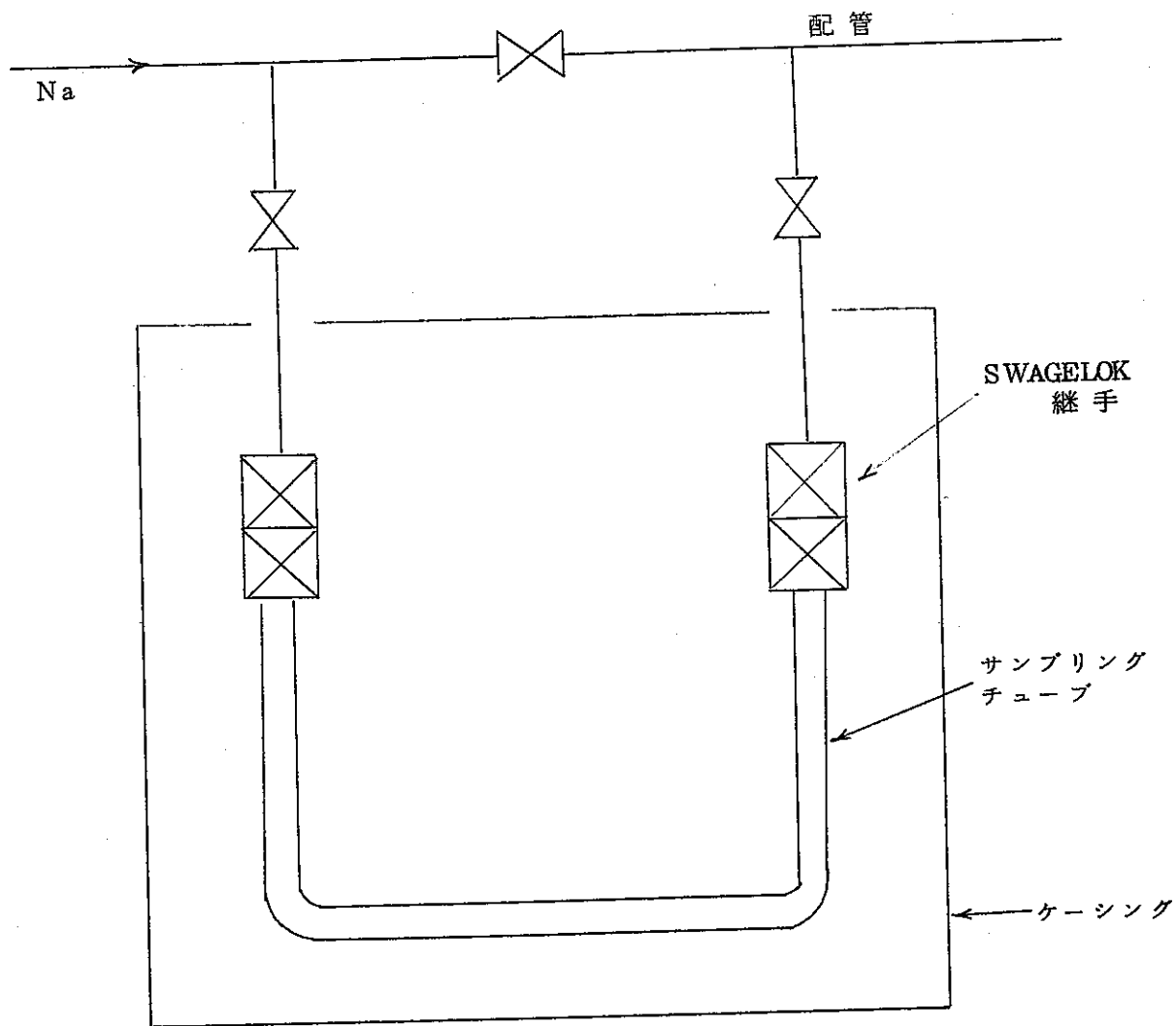


図 2 耐久ループ サンプリング装置

ハ Na - FP ループ

目 的

- (i) Na 中に投入した CP 及び FP のループ中挙動を研究するために C/T, H/T 前後の Na をサンプリングする。
- (ii) 気相中に移行しやすい FP について 気相, 液相間における分配および移行の挙動を研究するために, バブリング後の Na をサンプリングする。

方 法 (図 3.4 参照)

系統配管又は, 分配タンクより熔融ナトリウムをグローブボックス内に導かれたサンプリングノズルを通して, 冷し金に入れ, 冷却し, サンプリング完了となる。

ニ ガラス管採取試料の酸素偏析調査

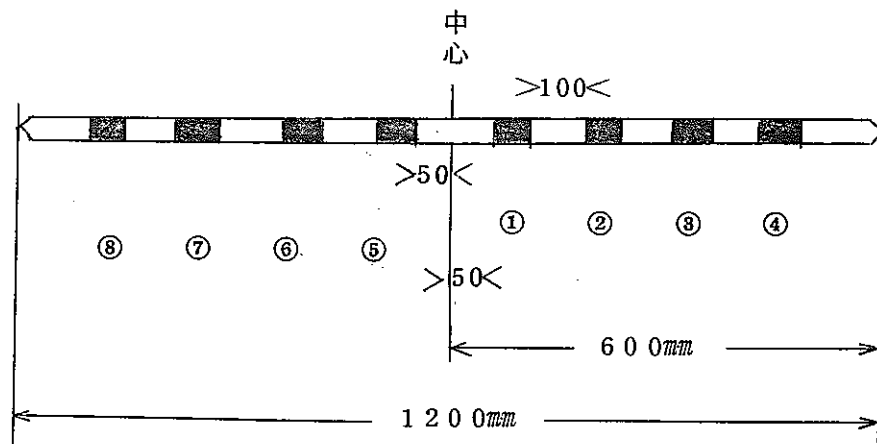
KL-1 ループ D-3 サンプリングポット (内径 305 mm , 胴の長さ 800 mm) よりガラス管で吸引採取したナトリウム試料につき, つぎに示す酸素偏析調査を行った。

供 試 試 料

ガラス管 (外径 $10\text{ mm } \phi$ 肉厚 1 mm パイレックス製) に吸引採取したもの

二次サンプリング位置

次に示す各位置より採取



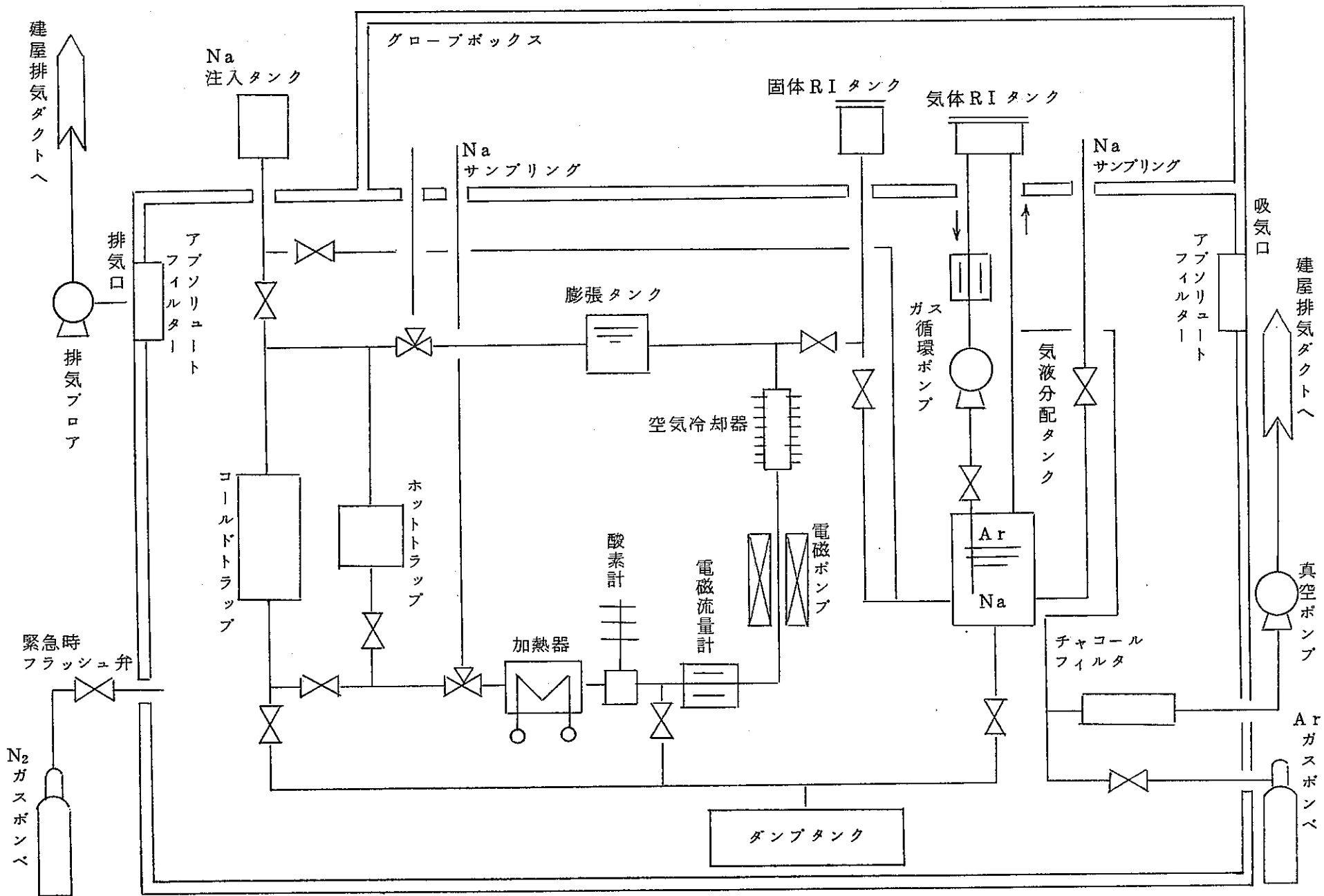


図3 FPループフローシート

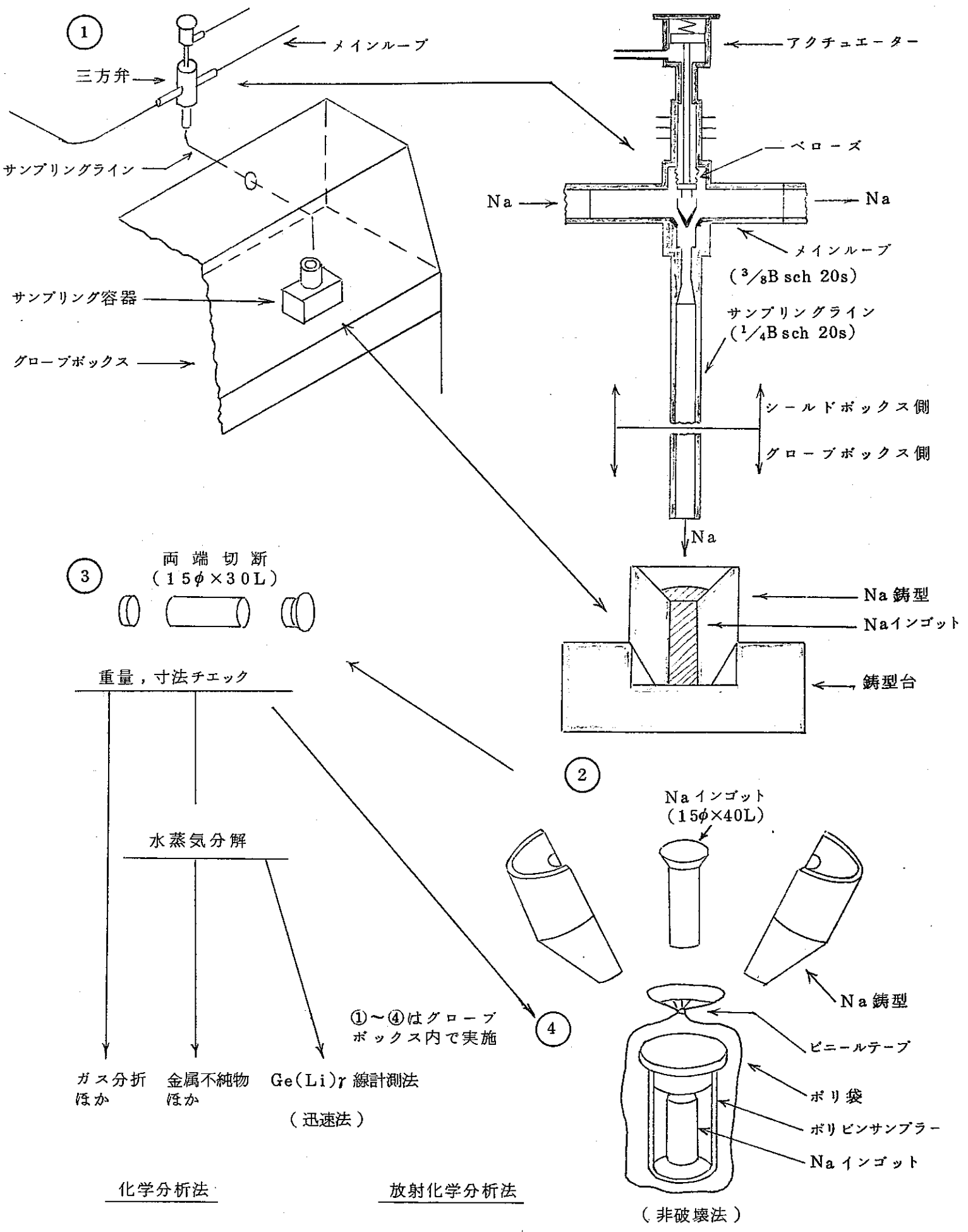


図4 Na FPループ Na サンプリング法

酸素分析結果

長さ方向各位置の酸素測定結果は下記に示す通りであった。

試料	⑧	⑦	⑥	⑤	①	②	③	④
測定値 (O _{ppm})	37	56	47	45	48	46	53	37

この値は 測定回数が1回だけのものであるが 偏析の傾向は、概して試料の両端に大きく 中心部に均一な値を示している。又、両端が最低値となっている原因は明らかでない。今後の機会を利用して後述の点と併せ検討したい。

又、水平方向（同一レベルの横方向）の分布偏析を調査するため 同時に数本のサンプリングチューブを束ね、一括してサンプリングしたものについて、および時間のズレによる測定値のバラツキを調査する目的で同一位置で連続して採取した試料について それぞれ分析を行い、これらの諸点を明らかにする予定である。

カバーガス系統

(1) 目的

気相中に移行しやすいFPについて 気相、液相間における分配 移行挙動を研究するために気相（カバーガス）をサンプリングする。

(2) 方法

ベーパートラップ出口配管にサンプリング部分より、カバーガスを分取する。

（図5参照）

(3) 分析

弊社で実施して来たNaおよびカバーガス分析実績を表1, 2に示す。

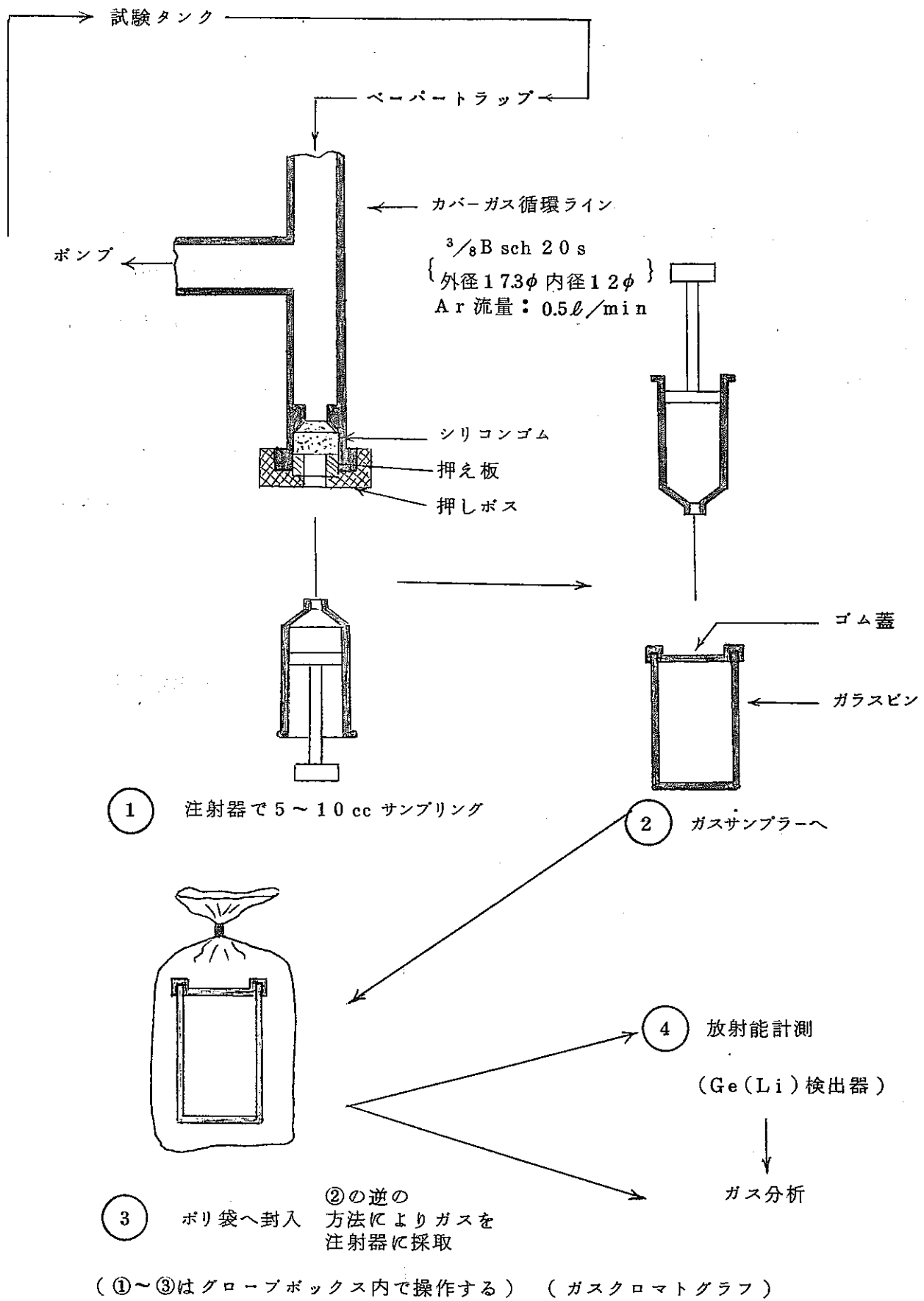


図5 FPループカバーガスサンプリング法

表1 Na分析実績

分 析 年 月	依 頼 元	件 名	分 析 項 目	分 析 方 法
s 43~46	原研・ナトリウム 分析専門部会	Na 共同分析	C, Li, Ca, Mg (三菱金属: Fe, Ni Cr, Cd, U, V)	*
s 46~48	弊 社 内	核燃料-材料-Na の 共存試験 UO ₂ -(SUS304) (UC)-(SUS316)-Na	O C	アマルガム法 乾式酸化法
s 47/5	弊 社 内	ML-1 改造ループ	O, C	同 上
s 48/4 }	蔽 社 内	KL-1, KL-2 KL-3 ループ	O C Ca, Mg	アマルガム法 湿式酸化法 原子吸光法
s 49/4 } 50/4	フェルミ炉 器材研究 調査委員会 RI 専門部会	フェルミ炉1次系Na 及び配管材料内部	r 核種 β核種 ⁹⁰ Sr, ³ H r 核種 ¹³⁷ Cs, ²² Na 配管材料: ⁵⁴ Mn, ⁶⁰ Co ¹¹⁰ Ag, ¹²⁵ Sb, ¹³⁷ Cs, ⁶⁵ Zn	当委員会資料 「FNa-133」 P. 4 参照のこと
s 49/4 } 50/4	フェルミ炉 器材研究 調査委員会 SG 専門部会	フェルミ炉SG, Na 洗浄 解体工事	O Fe, Cr	アマルガム法 原子吸光法
s 50/12 } 51/2	PNC 受託研究	回転プラグ固着防止 試験 (I) (II)	Total C Free C Fe, Ni, Cr } Mn, Ca }	乾式酸化法 湿式酸化法 原子吸光法
s 49/6 } 50/7	PNC 大 洗	「常陽」Na 冷却系機器 耐久試験装置コールド ラップ 分析検査	O C Fe, Ni, Cr, Mn Mo	アマルガム法 湿式酸化法 原子吸光法 オキソ抽出-比色法
s 51/4 } 52/3	弊 社 内 (PNC 受託研究)	Na - FP ループほか	¹ H および ³ H O, C ほか	アマルガム法 3.1.1 項に記載

表2 カバーガス分析実績

分析年月	依頼元	件名	分析項目	分析方法
S49/4 } 51/3	PNC 受託研究	汚染Naの水蒸気処理法の研究	$^{24}\text{Na}, ^{134}\text{Cs}, ^{131}\text{I}$	Ge(Li)r線計測
S49/6 } 51/2	PNC 受託研究	回転プラグ固着防止試験 (I) (II)	Ar中 H, O, N CH ₄ , CO	オンラインーガスクロ法
S49/4 } 51/3	PNC 受託研究	汚染Na中の水蒸気処理法の研究	(水蒸気+N ₂)中 $^{24}\text{Na}, ^{137}\text{Cs}, ^{131}\text{I}$ ^1H	ケミカルトラップー Ge(Li)r線計測 オンラインーガスクロ法
S51/4 } 現在	弊社内	Na-FPループカバーガス系	$^{133}\text{Xe}, ^{131}\text{I}, (^{134}\text{Cs})$ $^3\text{H}, ^1\text{H}$	3.1.2項に記載

4 分析方法の研究

(1) Na分析法

酸素分析法 …… 真空蒸留法を検討中

窒素分析法 …… 方法について調査検討中

炭素分析法 …… 全炭素定量法として“ボンブ燃焼法”について検討したが 種々の問題点があり、現在中断しているが、今後更に検討していく予定。

(方法については、付録2参照のこと)

発光分光定性分析法 …… 共沈分離発光分光分析法

水分解、塩酸酸性後、ランタンによる共沈物 (PH ≒ 10 に調整) について 直流アーク励起、2900~5000Å のアークスペクトルをとり定性分析する。

対象元素：Cu, Co, Zn, Pb, Cd, Ti, V, Ba, Sr および 希土類元素

：その他 特に放射性的の1次系Naを対象に分析法の検討を行う予定

(2) 放射化学分析法

α核種 …………… サーフフェイスバリア半導体検出器による
核種同定法を検討中

β 核種

トリチウム分析 …………… アマルガム法—(H₂O置換—液シン計測)検討中

r 核種 …………… 非破壊法 検討中(図4参照)

(3) カバーガス分析法

水素(トリチウム) …………… サンプリング法検討中(図5参照)

(4) オンラインモニター

酸素計 …………… NaFPループに電気式酸素計を取付けており、その諸性能について検討する予定

仕様

メーカー : ウェスチングハウス

型式 : 本体 Model LM-Ⅲ

Display 2430/2432 Digital Panel Meter

原理 : 酸素活量差による電位測定

固体電解セル : ThO₂ + 7.5^W% Y₂O₃ - 白金 reference

以上

付 録 1

アマルガム還流法によるNa中の全水素分析法

1 要 旨

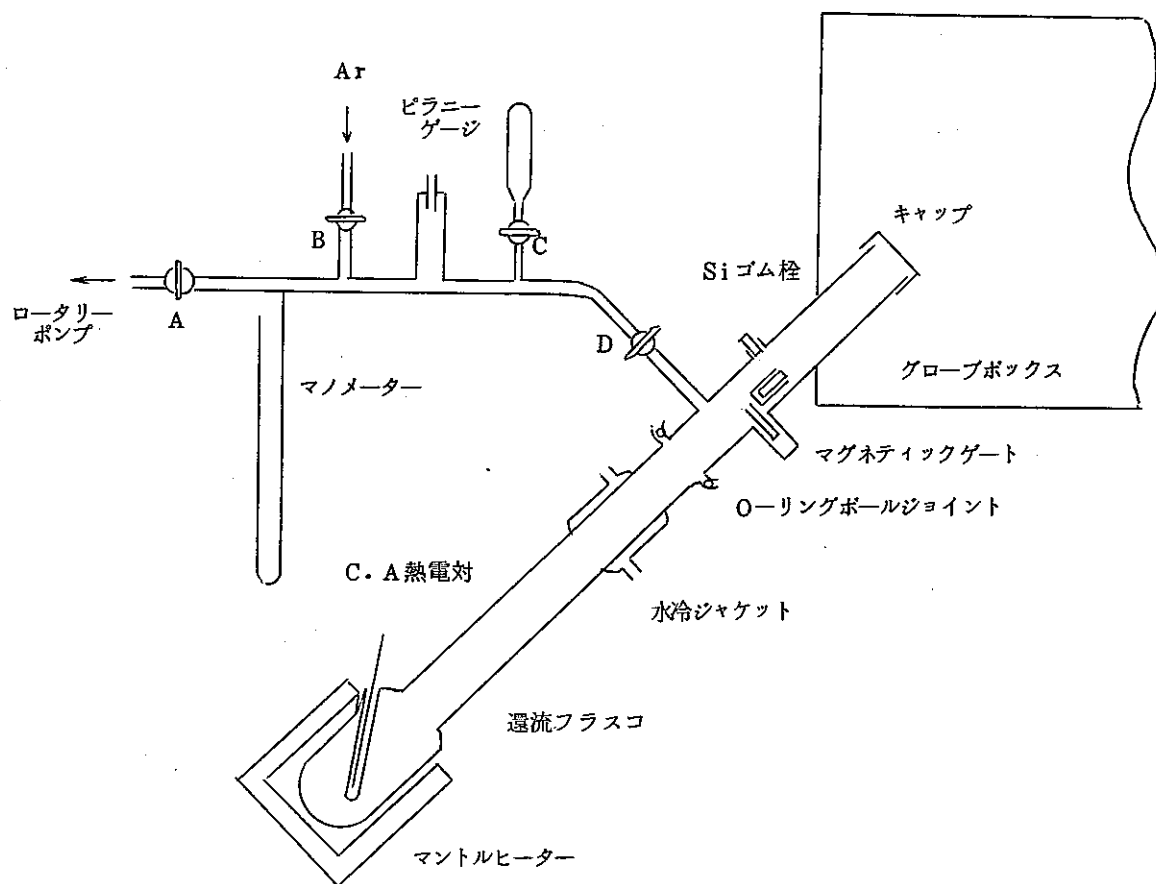
Na-Hgアマルガムを入れてある還流容器にグローブボックス内から Na試料を入れ、Ar下で370℃に加熱、還流し、全水素を分解・放出させ、放出水素をガスクロマトグラフで測定して水素量を求める。

2 適用範囲

本法は、金属Na試料2~3g 0.1ppm以上の全水素の定量に適用できる。

3 試薬および装置

- 1) 高純度不活性雰囲気グローブボックス : Ar雰囲気、水分、酸素ともに1ppm以下に保持したもの
- 2) 水 銀 : 真空蒸留を3回行ったもの
- 3) アルゴン : 99.999%, 水分 : 2ppm以下
- 4) 金属ナトリウム : 原子炉級ナトリウム
- 5) 還流装置 : パイレックスガラス製 付図-1参照注1
- 6) ガスクロマトグラフ



付図-1 還流装置

4 操 作

4-1 ブランク測定

- 1) グローブボックス内で水銀 50 ml に金属 Na 1g を入れてアマルガムを作り、冷却後還流フラスコに挿入し、密閉する。
- 2) フラスコ内を真空にした後、フラスコ内の圧力をアルゴンで、 614 mm Hg ^{注2} に調整する。
- 3) マントルヒーターでフラスコを 370°C に温度をあげて、15 分間加熱還流して水素を放出させた後室温まで冷却する。
- 4) 冷却後 フラスコ内の圧力をアルゴンで大気圧まで戻し、このガスをシリコンゴムを介して、ガスシリンジで 2 ml 採取してガスクロマトグラフで水素量を測定し、フラスコ内の水素量を求める。
- 5) フラスコ内の水素量が $0.15 \mu\text{g}$ 以下になるまで、2), 3), 4) の操作を繰り返す。

4-2 ナトリウム中の水素測定

- 1) フラスコ内の水素量が $0.15 \mu\text{g}$ 以下になったら、グローブボックス内で分析用試料を $2 \sim 3 \text{g}$ 秤量し、所定のガラス容器に入れる。
- 2) 分析用試料をフラスコ内に挿入し、マグネティックゲート上に置き、フラスコのキャップをしめる。
- 3) フラスコ内を真空にした後、フラスコ内の圧力をアルゴンで 614 mmHg とする。
- 4) マグネティックゲートをあけて、分析用試料をアマルガム中に落とす。
- 5) マントルヒーターで 370°C に温度を上げて、15分間加熱還流して水素を放出させた後、室温まで冷却する。
- 6) 冷却後フラスコ内の圧力をアルゴンで大気圧まで戻し、このガスをシリコンゴムを介してガスシリンジで 2ml 採取して、ガスクロマトグラフで水素量を測定し、フラスコ内の水素量を求める。
- 7) フラスコ内の水素量が $0.15 \mu\text{g}$ 以下になるまで、3), 4), 5) の操作を繰り返す。
- 8) フラスコ内の水素量が $0.15 \mu\text{g}$ 以下になるまでに検出された水素を総計して Na 中の水素量を求める。

注 1. コック A・B・C・D 内および還流フラスコ内の容量は既知のものとする。

注 2. 370°C で還流を行うために必要な室温での圧力で、この条件においてフラスコ内の圧力は約 1 気圧となり還流が始まる。

参 照 文 献

- 1) S. A. Meacham, E. F. Hill : APDA-183 (1966)
- 2) R. F. Keough : BNWL-MA-76 (1970)

付 録 2

ポンプ 燃焼法による金属ナトリウム中の炭素分析法

1 要 旨

試料を密閉耐圧容器中で爆発燃焼させ、試料中の“C”を“ CO_2 ”に変換し、 Na_2O 中に吸収させる。酸を加えて酸性とし、発生する“ CO_2 ”をコールドトラップで捕集したのち、ガスクロマトグラフで定量する。

2 本法の特色

- (1) 金属ナトリウムに含まれる全炭素の定量が可能である。
- (2) 他の方法に比べ極めて短時間で定量できる。
(Na 秤量後 1 時間以内で“C”の分離が行える。

- (3) 装置が簡単で小型化できる。
- (4) 特殊試薬を必要とせず 試薬の調整も容易である。

3 試薬および装置

3.1 試 薬

- (1) 重クロム酸カリウム硫酸溶液

硫酸(1+1)500ml中に特級重クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)2.5gを溶解する。

- (2) 液体酸素

3.2 装 置

- (1) CO_2 ガス浄化 捕集装置

つぎに示す各部分により構成され、その組立系統図を付図2に示す。

- ① キャリアガス浄化用KOH充填U字管 1本
- ② 発生ガス脱水用Conc H_2SO_4 充填洗气瓶 1本
- ③ 発生ガス浄化,脱水用U字管 2本
(MnO_2 , 及び $Mg(ClO_4)_2$ 充填)
- ④ スパイラル型コールドトラップ(冷却材は液体酸素)
- ⑤ 真空マンメータ
- ⑥ 真空ポンプ

- (2) ナトリウム燃焼用ポンプ

付図3にその形態及び概略寸法を示す。

- (3) ガスクロマトグラフ(島津 GC-3BT)

熱伝導形, 活性炭カラム内蔵

- (4) 電極架電装置(内作)

出力端子電圧15~25V, 容量1Aで架電可能なもの

4 分析操作

- (1) 金属ナトリウム試料1~2g秤量し, 点火用ニッケル線(0.1mm ϕ)の中央部を埋め込んだのち, その両端を電極に接続し, ポンプに格納 ポンプの蓋を閉じる。
(以上 Ar またはHe 充填グローブボックス中で操作する。)
- (2) ポンプに酸素を25~30Kg/cm²G充填し, 電極に通電してナトリウムを爆発燃焼させる。
- (3) 大部分の過剰酸素を大気へ放出したのち 付図2の装置に連結し, 真空吸引を行う。
- (4) ポンプ内に重クロム酸カリウム硫酸溶液を注入し, 生成された Na_2O と反応させ CO_2 ガ

スを発生させる。

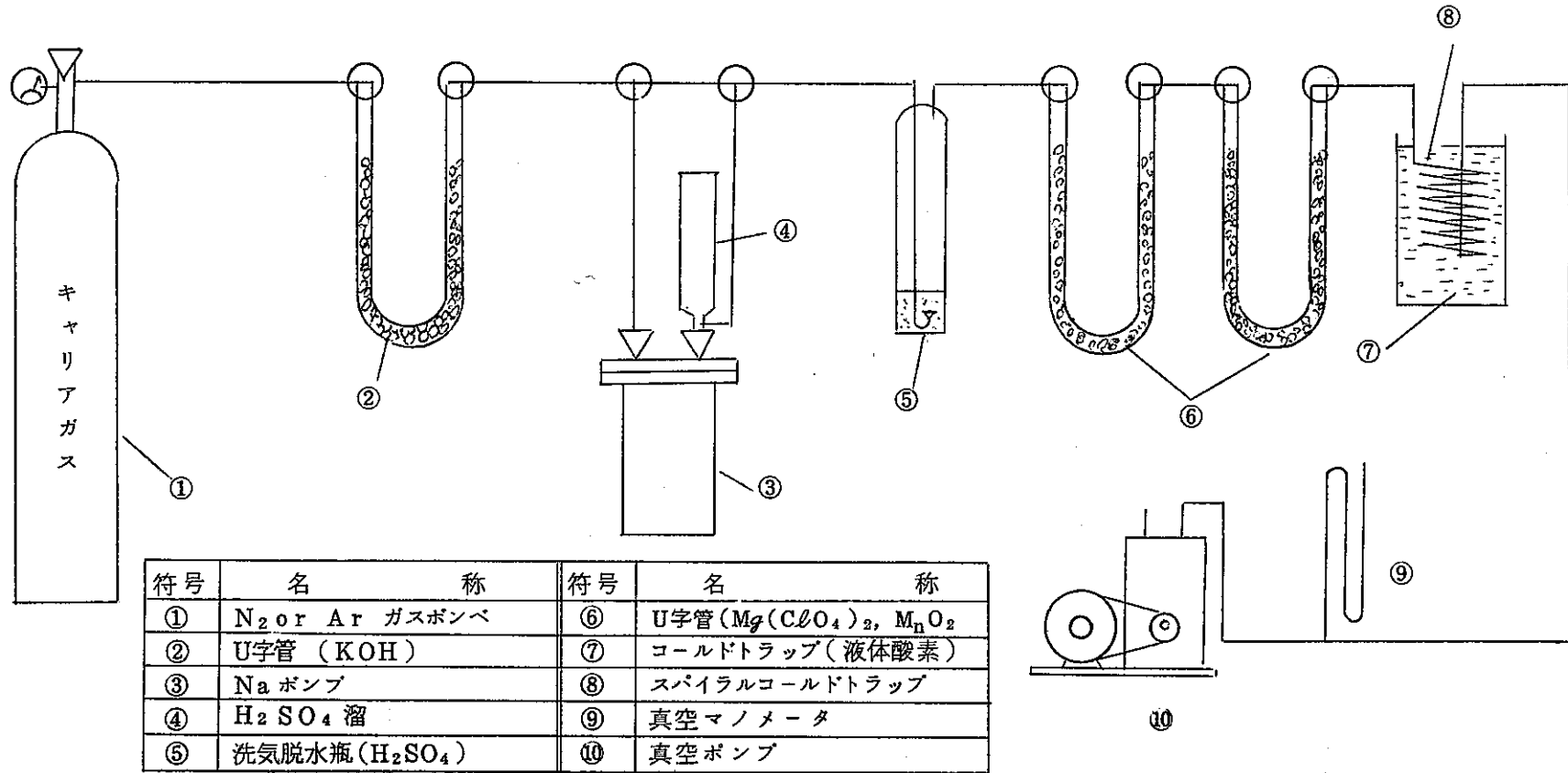
- (5) ポンプ内に発生した CO_2 ガスを N_2 ガスをキャリアとしてコールドトラップに送りこみ、凝縮捕集する。
- (6) ポンプ内及び系統内に残存する CO_2 ガスはコールドトラップを通して真空吸引をくり返し完全に回収する。
- (7) コールドトラップをガスクロマトグラフに接続し、捕集された " CO_2 " を定量し " C " 量を算出する。

4 検討結果

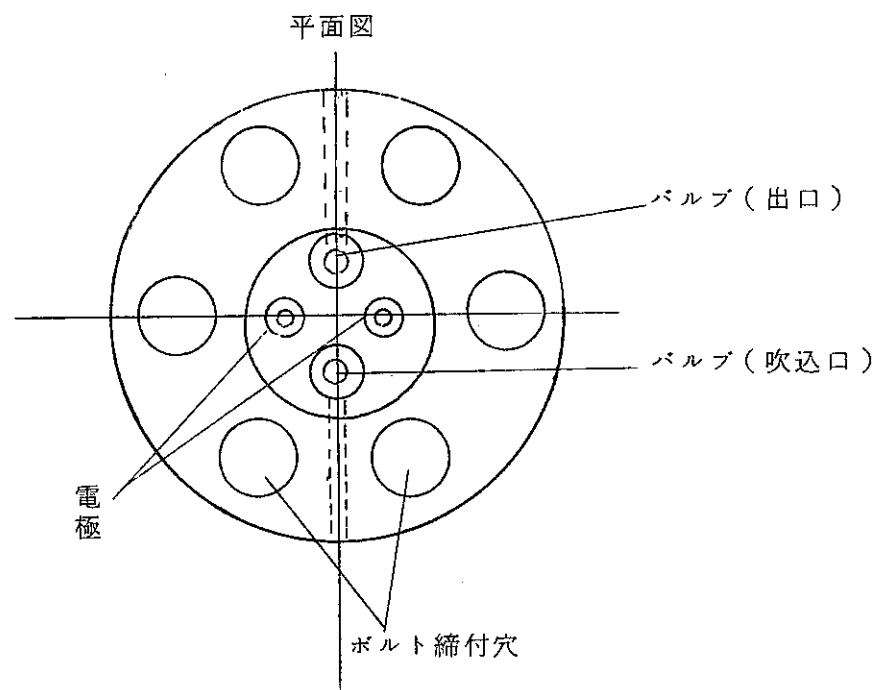
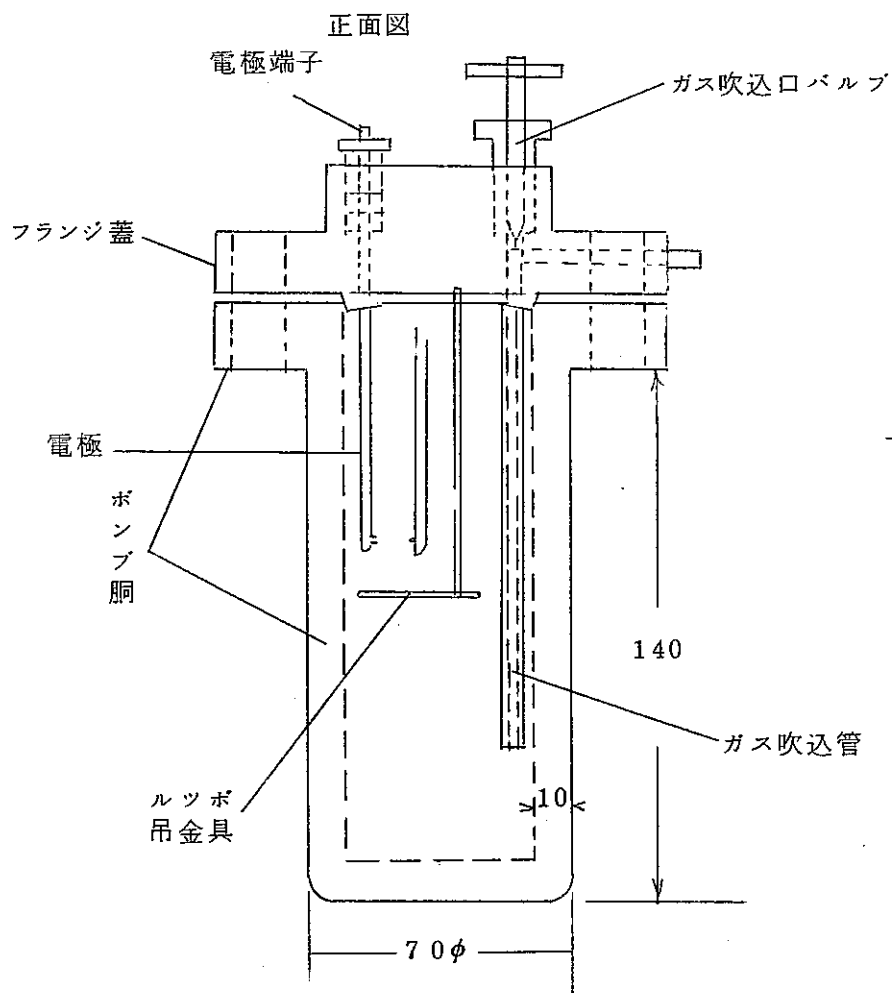
種々検討の結果、つぎの点が明らかとなった。

- (1) 金属ナトリウムはポンプ内でほぼ完全に燃焼し、 Na_2O に変換される。
- (2) ナトリウム中に含まれる炭素は定量的に " CO_2 " に変換され、その 98% 以上は Na_2O 中に吸収される。
- (3) ポンプ内で Na_2O に吸収された " CO_2 " は硫酸 (50%) の過剰量添加により定量的に気化し、回収し得る。
- (4) 本法による分析精度は くり返し標準偏差率として 13% である。

付図2 CO₂ ガス捕集装置系統組立図及び各部の名称



付図3 ナトリウムポンプ詳細図



討論議事録

- 鈴木 : アマルガム法による限界は1ppmということであるが、標準偏差はどの位か。
- 神田 : 試料量を変化させて外挿してブランク値を求め、同ロットのNaを分析した時の平均誤差は概略±10%であった。最も酸素の少なかったロットのNaの分析では、平均誤差±1.5%で標準偏差は0.1であった。
- 高荷 : 第5図のF・Pループでカバーガスサンプリング時にカバーガスへ放射性核種はきているか。
- 神田 : 現在Xe, Krについて気液分配率を求める実験を行っている。これは循環ラインからサンプリングし、グローブボックスの中で注射器からガラス瓶に移し、ガスクロにかけるときは、このガラス瓶から注射器で採取している。
- 望月 : 注射器で採取する方法はEBRⅡでタグガスを燃料に入れるときに同じような方法をとっていたと思う。
- 鈴木 : コールドトラップからサンプリング管で採取するときの成功率は。
- 中島 : 最初の5本は失敗した。その後Meshの切り方を工夫したところ28本中1本が失敗したのみであった。成功率は96%程度。

5. 動燃大洗工学センターにおけるナトリウムおよびカバーガスの サンプリング方法および分析方法

動燃 高 荷 智*

1. サンプリング方法

1.1 ナトリウムのサンプリング方法

高速実験炉および各種のナトリウム試験施設があり、これらからの試料はナトリウム分析棟にて分析を実施する。したがってサンプリング法としてはループの運転条件下で試料採取が可能であり、かつ密封保存試料が採取可能であるバイパスフロースルー法が主として使用されている。

バイパスフロースルーサンプラーが設置されていないループについては膨張タンクの自由液面から真空吸い上げ式サンプラーを用いて試料を採取している。

特殊なものとしては、不純物溶解度あるいは、その挙動を正確にしらべるためループに直結した汲み上げ式真空蒸留装置も使用されている。

サンプリングポイントは、純化系コールドラップの入口または出口ラインに設定されているほか、サンプラーによっては膨張タンクがサンプリングポイントとなっている。

各種ナトリウム施設で使用されているサンプラーの型式、サンプリング点および目的などを表1に示す。

また、ナトリウム系統内におけるサンプリング装置設置位置を図1～図14に示した。

1.2 カバーガスのサンプリング法

サンプリングポットにカバーガスを流通させて採取する方法が主として用いられている。

高速実験炉一次系では炉容器上部ガスを破損燃料検出計に導くラインの一部にサンプラーを設置してとる。

一次系カバーガスのため遮蔽がほどこされているのでポット着脱操作は遠隔取扱できるようになっている。

その他の施設においては膨張タンク、オーバーフロータンク および蒸気発生器上部のカバーガス空間から試料を採取している。

高速実験炉一次系からのサンプリングラインを図15に示す。

2. 分 析 法

高速実験炉におけるナトリウムおよびカバーガスの購入規格および純度管理値、分析方法

* 大洗工学センターナトリウム技術部

分析精度などを表 2 に示した。

2.1 ナトリウムの分析法

先の表 1 に示した分析方法の内容をフローチャートで図 1 6 に示した。

放射性核種およびプルトニウムを除いてここに示した元素はナトリウム購入時に分析され、全てが規格値以内であることを確認した。

不純物の化学的性質により約半数の元素は、個々に分析しなければならないが、酸素および金属不純物、放射性核種の一部は真空蒸留法によりナトリウムを分離することにし、同一手順、装置により種々の元素の粗分離が行なえるようにしてある。

例えば、真空蒸留後、その残渣を中和滴定して酸素を定量し、その残溶液から金属成分を原子吸光法により定量している。

金属成分はいずれも ppb オーダーであり酸素定量の妨害にならない。

トリチウム、沃素 131、セシウム 137 を除く放射性核種は真空蒸留残渣を溶解して γ 線計測する。

実験炉一、二次系ナトリウムについては表 2 にかかげた成分のうち放射性核種を除いたものについて純度管理分析を実施中である。

2.2 カバーガスの分析

主要不純物成分は全てがガスクロマトグラフ法により分析される。

カラム温度、カラム長、キャリアーガス圧などを詳細に検討し、短時間で高感度の測定が可能のように条件設定を行なっている。

ナトリウムループは、ヘリウム漏洩検査をしばしば行なうことがあるので微量のヘリウムがループ内に残留していることがあり、注意しないと水素ピークと重複して正誤差を与えることがある。動燃ではこれをさけるため低温カラムにて水素、ヘリウムを分離して測定している。

高速実験炉一次系カバーガスは、サンプリング装置設置スペースの関係でサンプリング量は約 85 c.c に限定されている。

少量試料で多成分を分析する必要から図 1 7 のようなフローに従い試料を分取しつつ分析を実施している。

高速実験炉では現在一、二次系カバーガスについて放射性核種を除く不純物成分の管理分析を実施中である。

表1 大洗工学センターNa施設サンプリング設備

施設名	図番	型式	付帯設備	サンプリング位置	目的
常陽一次系	-1, -2	バイパス (水平コイル)	鉛遮蔽体, 空冷ライン 真空耐圧グローブボックス(GB)	オーバーフロータンク汲上げ →C/T入口ライン	純度管理
"二次系	-1, -3	バイパス (垂直U字管)	空冷ライン 簡易型ボックス	D/T汲上げ→C/T入口 ライン	同上
50MW SG	-4, -5	バイパス (水平直管)	真空耐圧グローブボックス	一, 二次系共C/T入口& STタンク汲上げライン	純度管理, 不純物挙動試験
総合試験ループ	-6, -7 -8	バイパス (水平U字管)	空冷ライン 簡易型ボックス	補助タンク汲上げ→ C/T出入口ライン	純度管理, 不純物試験, 常 陽模擬試験
耐久試験ループ	-6, -9	バイパス (垂直U字管)	空冷ライン, 簡易型ボック ス, 管内真空引きライン	IHX 2次側ドレンライン	純度管理, 常陽模擬試験
技開ループ	-10	バイパス (水平U字管)	真空耐圧グローブボックス	専用サンプリングライン (C/T入口ライン)	不純物挙動, 溶解度測定, オンライン計試験, その他
		汲み上げ- 真空蒸留	誘導加熱装置, Arガス, 真空ライン	不純物注入ポット (C/T出口ライン)	
炭素移行ループ	-11, -12	バイパス (水平U字管)	真空耐圧グローブボックス	C/T入口ライン	純度管理, 不純物挙動
ホットスチールループ	-13	ディップチューブ	-	膨張タンク	同上
1MWSG	-14	バイパス (水平U字管)	-	メインラインより分岐 C/T入口ライン	純度管理
その他	-	真空吸い上げ	サンプリング保護管	膨張タンク	同上
常陽一次系(Ar)	-15	フロースルー ポット(SUS)	鉛遮蔽, 遠隔着脱機構 チャンバ内ガスフラッシング系	炉上部空間ガス→FFD ライン循環ポンプライン	同上
"二次系(Ar)	-	同上(硝子)	-	ダンプタンク, オーバーフ ロータンク, Ar供給タンク	同上

表 2 常陽，純度管理値と分析方法など

1. ナトリウム分析法

成分	1 次 系		2 次 系		分 析 方 法	下 限 (ppm)	精 度 (ppm)
	購入規格 (ppm)	管 理 値 (ppm)	購入規格 (ppm)	管 理 値 (ppm)			
O	30	10	30	20	真空蒸留・滴定法	1	±10
C	30	30	30	50	湿式酸化・ガスクロ法	2	±5
H	5	5	5	10	アマルガム環流法	0.05	±27
N	—	50	—	—	マイクロキルダール法	0.2	±10
Cl	30	30	30	50	塩化銀比濁法	0.1	±3
Fe	5	10	—	10	真空蒸留・原子吸光法	0.005	~±20
Ni	1	5	—	5	" "	0.008	±10
Cr	1	5	—	5	" "	0.003	±10
Mo	1	—	—	—	" "	0.015	±10
C, P*	—	—	—	—	真空蒸留・γ線計測法	10 ⁻⁴ μCi/g	±10
¹³¹ I	—	—	—	—	γ線計測法	10 ⁻⁵ μCi/g	±5
¹³⁷ Cs	—	—	—	—	"	10 ⁻⁶ μCi/g	±10
³ H	—	—	—	—	液体シンチレーション計測法	10 ⁻⁵ μCi/g	±10

* ⁵¹Cr, ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁵⁸Co,

2. カバーガス分析法

分析成分	購入規格 (ppm)	1 次 系 管 理 値 (ppm)	2 次 系 管 理 値 (ppm)	分 析 方 法	下 限 (ppm)	精 度 (%)
N ₂	10	2500	5000	ガスクロマトグラフ法 (MS, Ar, 100°C)	1	±4
O ₂	2	30	50	(" ")	"	±3
CO	5	10	20	(" ")	3	±5
CH ₄	10	10	20	(" ")	1	±1
CO ₂	5	20	30	(A.C.Ar, 100°C)	"	±5
H ₂	10	20	30	(MS, Ar, -80°C)	"	"
He	—	—	—	(" ")	"	"
⁸⁵ Kr	—	—	—	γ線計測法	10 ⁻³ μCi/cc	±50
¹³³ Xe	—	—	—	"	10 ⁻⁶ "	±50
³ H	—	—	—	液体シンチレーション計測法	10 ⁻⁷ "	±10

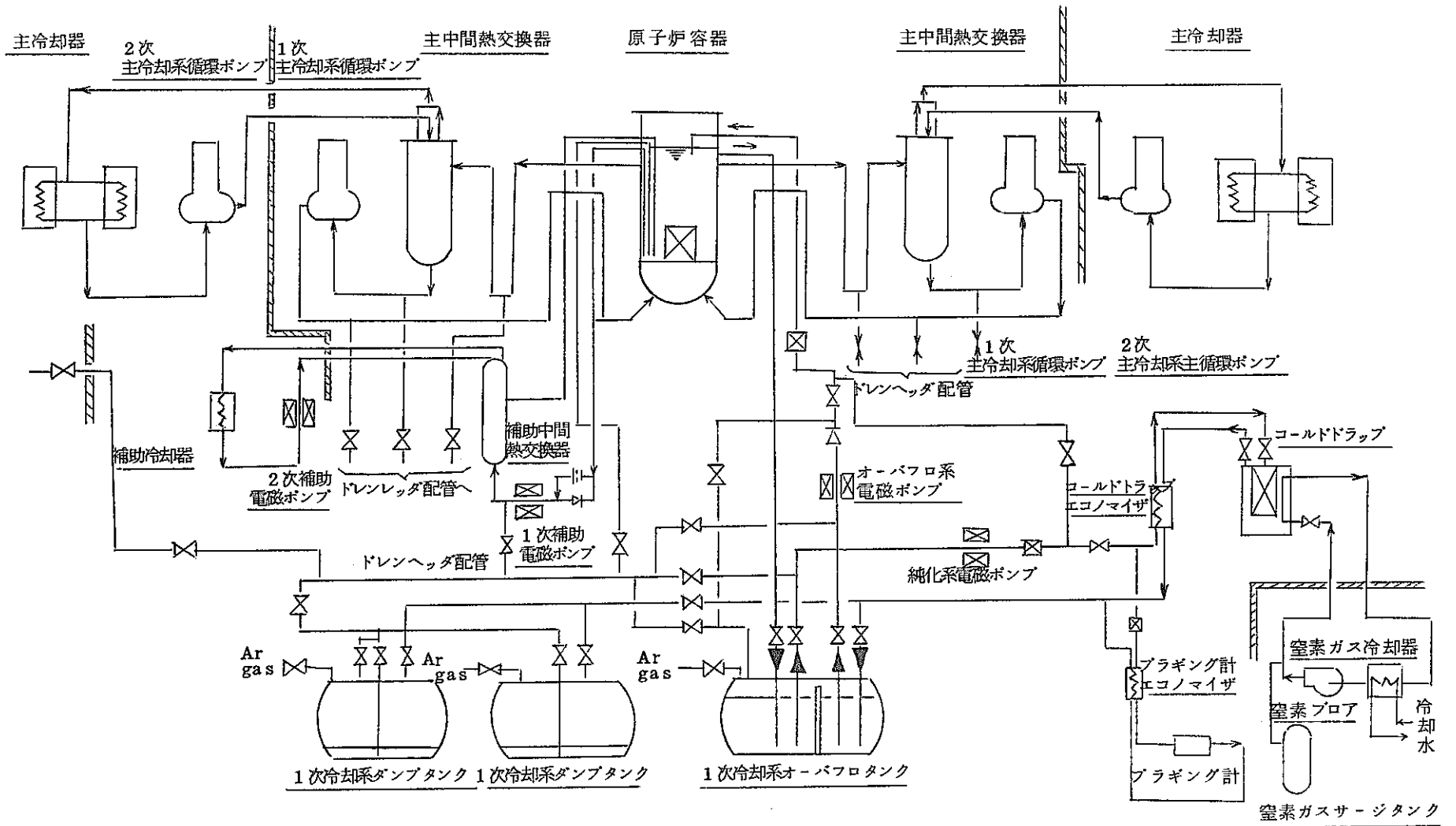


図1 「常陽」原子炉冷却系統図
 (矢印は原子炉通常運転時の流れ方向を示す)

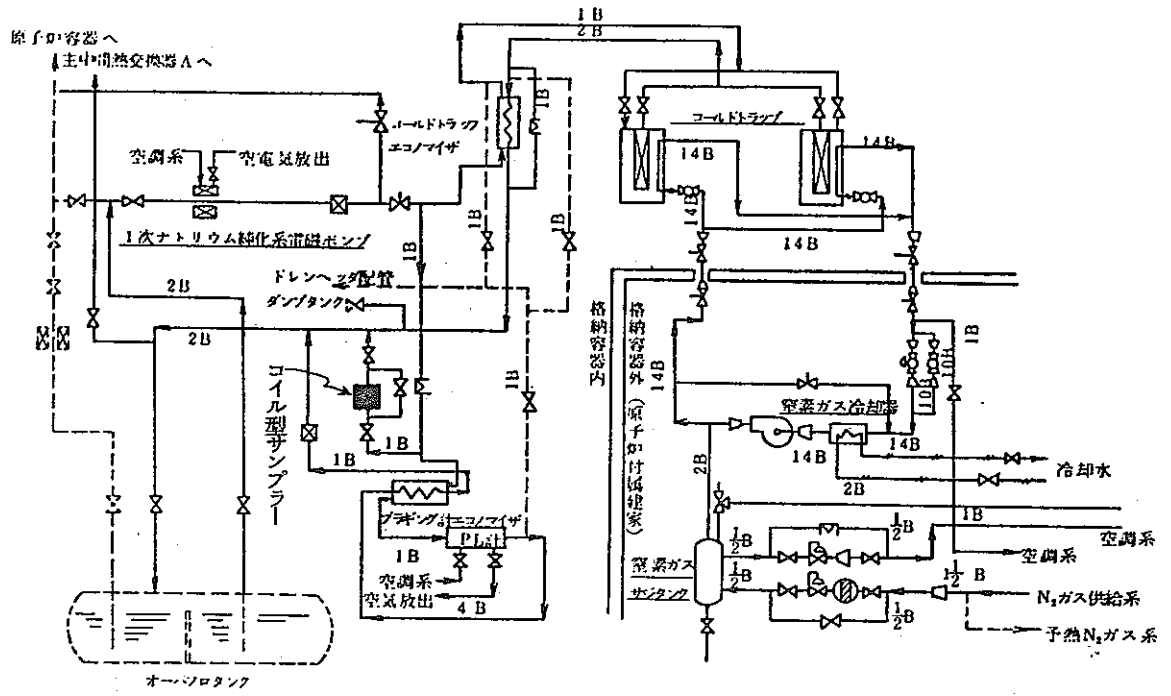


図 2 実験炉「常陽」一次ナトリウム純化系系統図

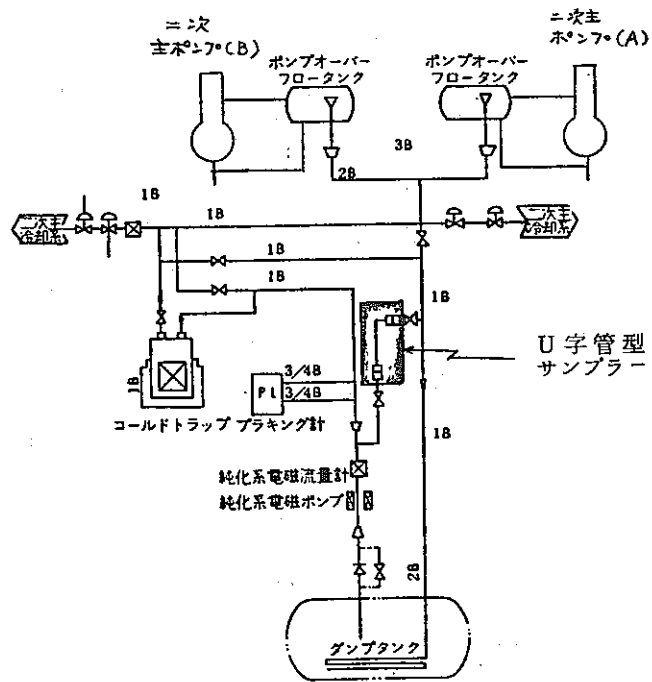
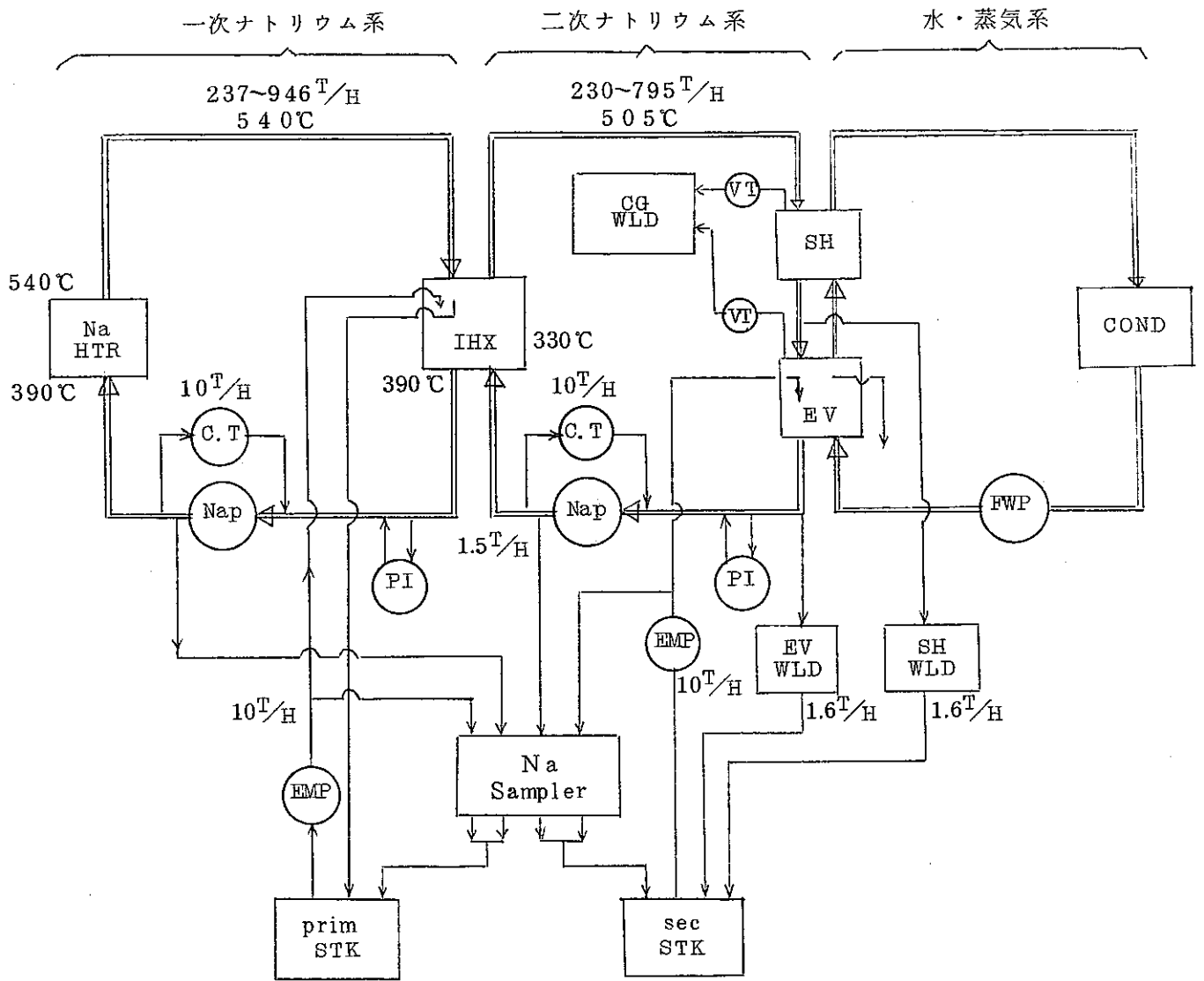
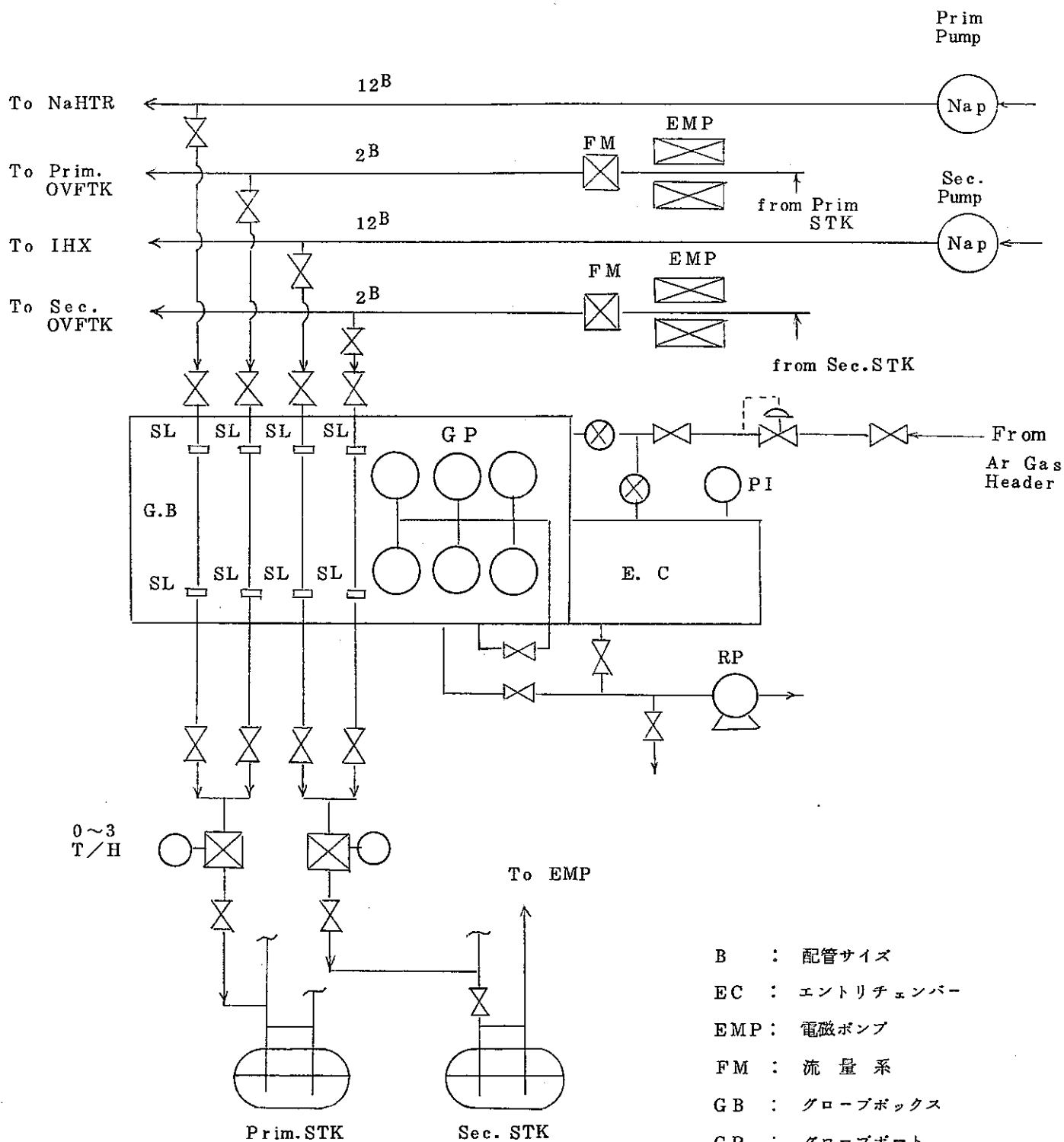


図 3 実験炉「常陽」二次純化系系統図



- | | | | |
|--------|-------------|------------|--------------|
| CG WLD | : カバーガス用水素計 | IHX | : 中間熱交換器 |
| COND | : 復水器 | Na HTR | : 主加熱器 |
| CT | : コールドトラップ | Na P | : ナトリウム循環ポンプ |
| EMP | : 電磁ポンプ | Na Sampler | : Naサンプリング装置 |
| EV | : 蒸発器 | PI | : プラグ計 |
| EV WLD | : // 用漏洩検出器 | Prim. STK | : 一次Naタンク |
| FWP | : 給水ポンプ | Sec. STK | : 二次Na " |
| | | SH | : 過熱器 |

図4 50MW 蒸気発生器試験施設概略図



PI : 連成計

RP : 真空ポンプ

SL : スエージロック

サンプリング管寸法 : 16φ×1.6t×880ℓ, SUS 304

B : 配管サイズ

EC : エントリチェンバー

EMP : 電磁ポンプ

FM : 流量系

GB : グローブボックス

GP : グローブポート

HTR : 加熱器

IHX : 中間熱交換器

Nap : Na ポンプ

OVFTK : オーバーフロータンク

図5. サンプリング装置概略図

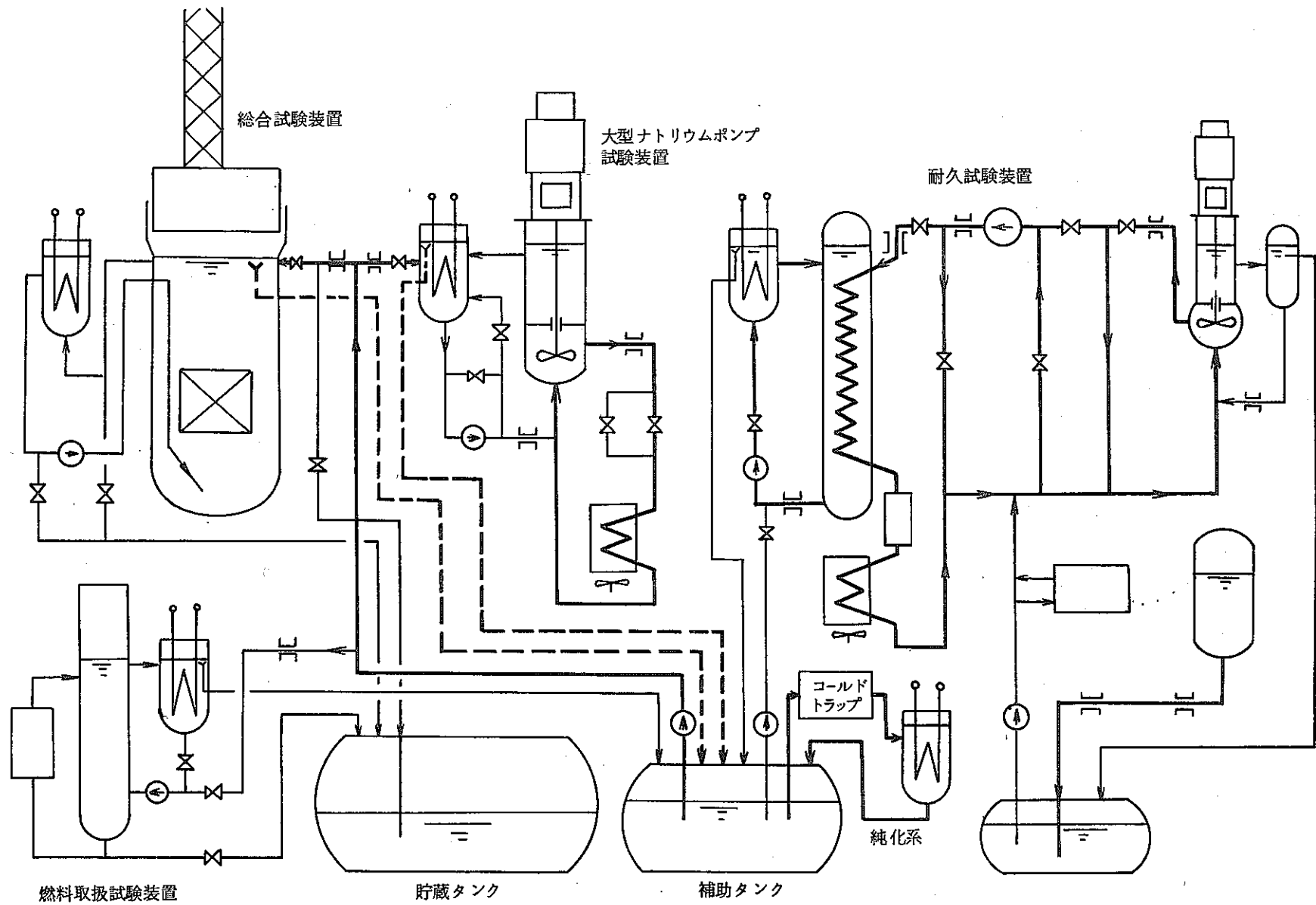


図6 総合試験ループ，耐久試験ループ純化系

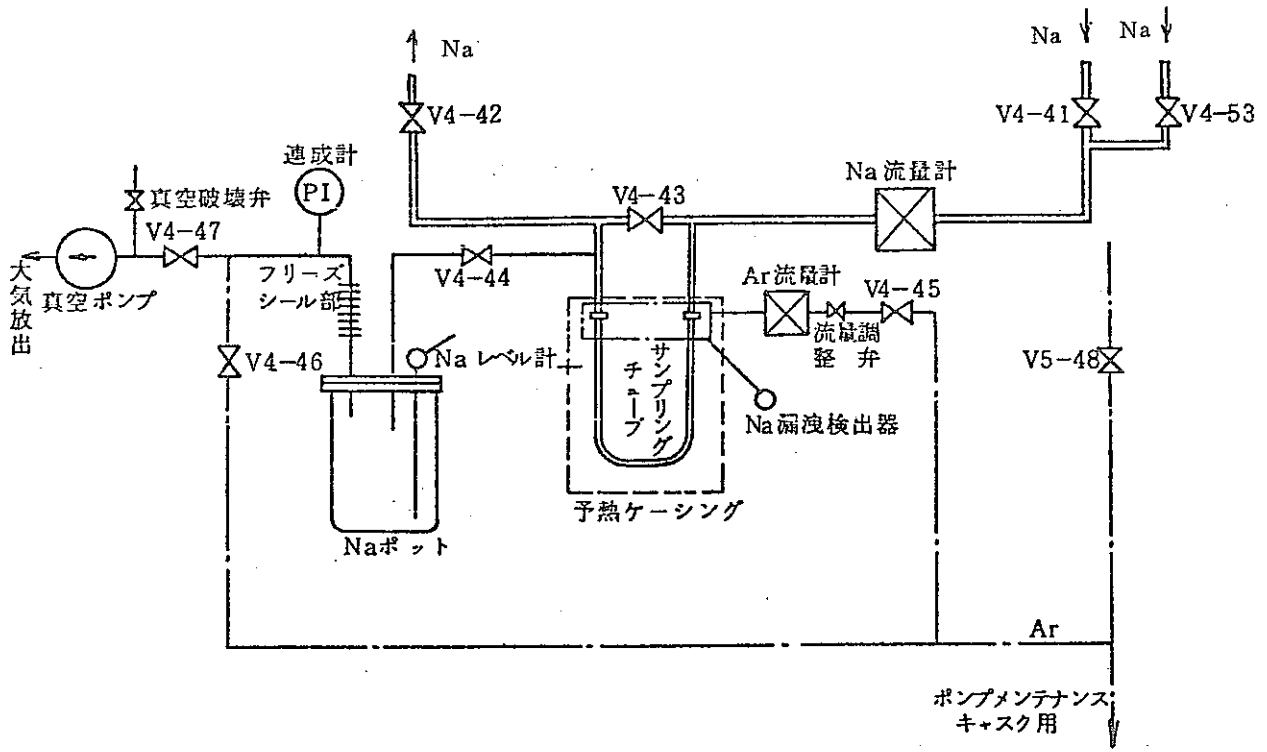


図8 総合試験ループサンプリング装置フローシート

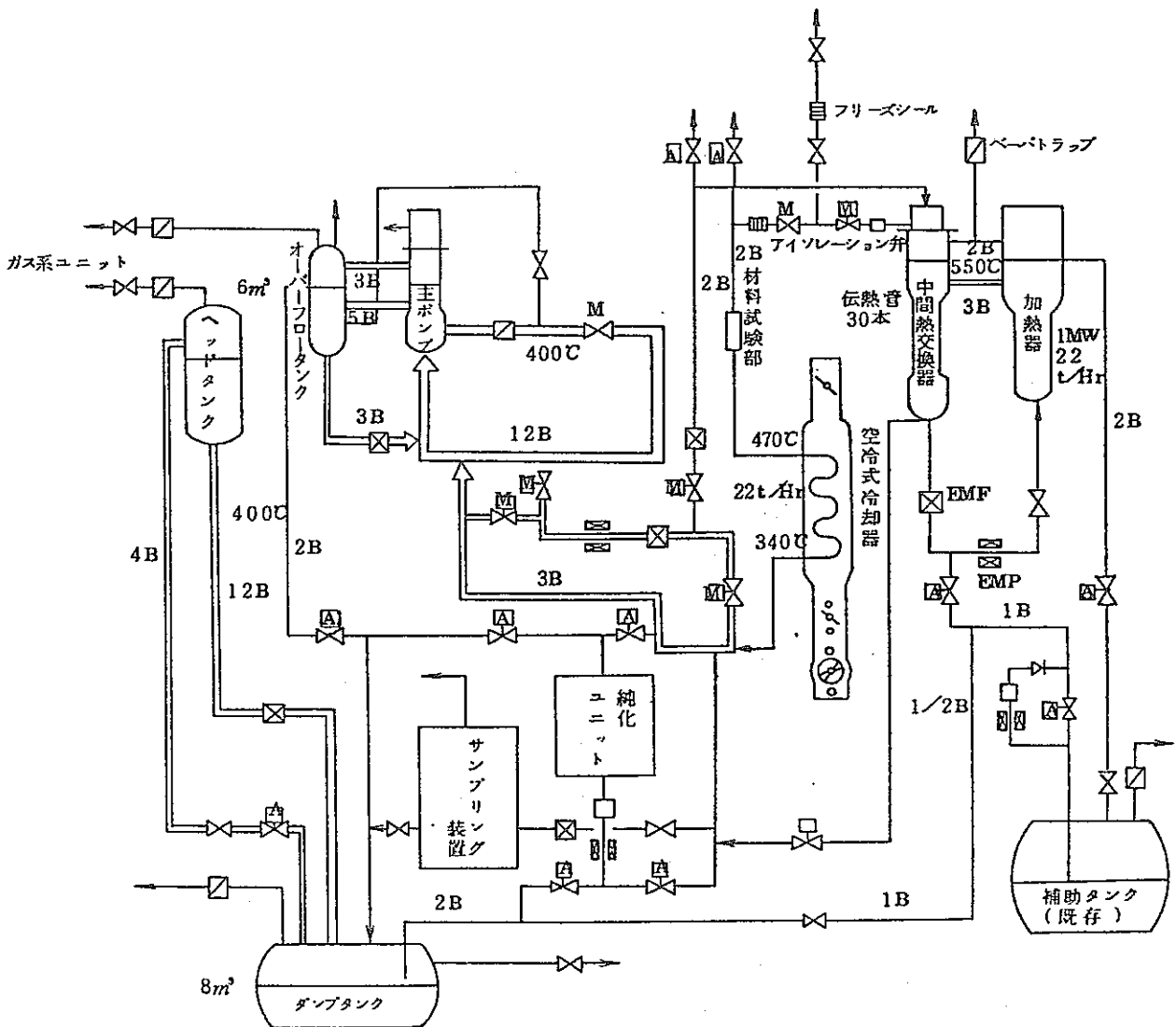


図9 「常陽」2次冷却系機器耐久試験装置

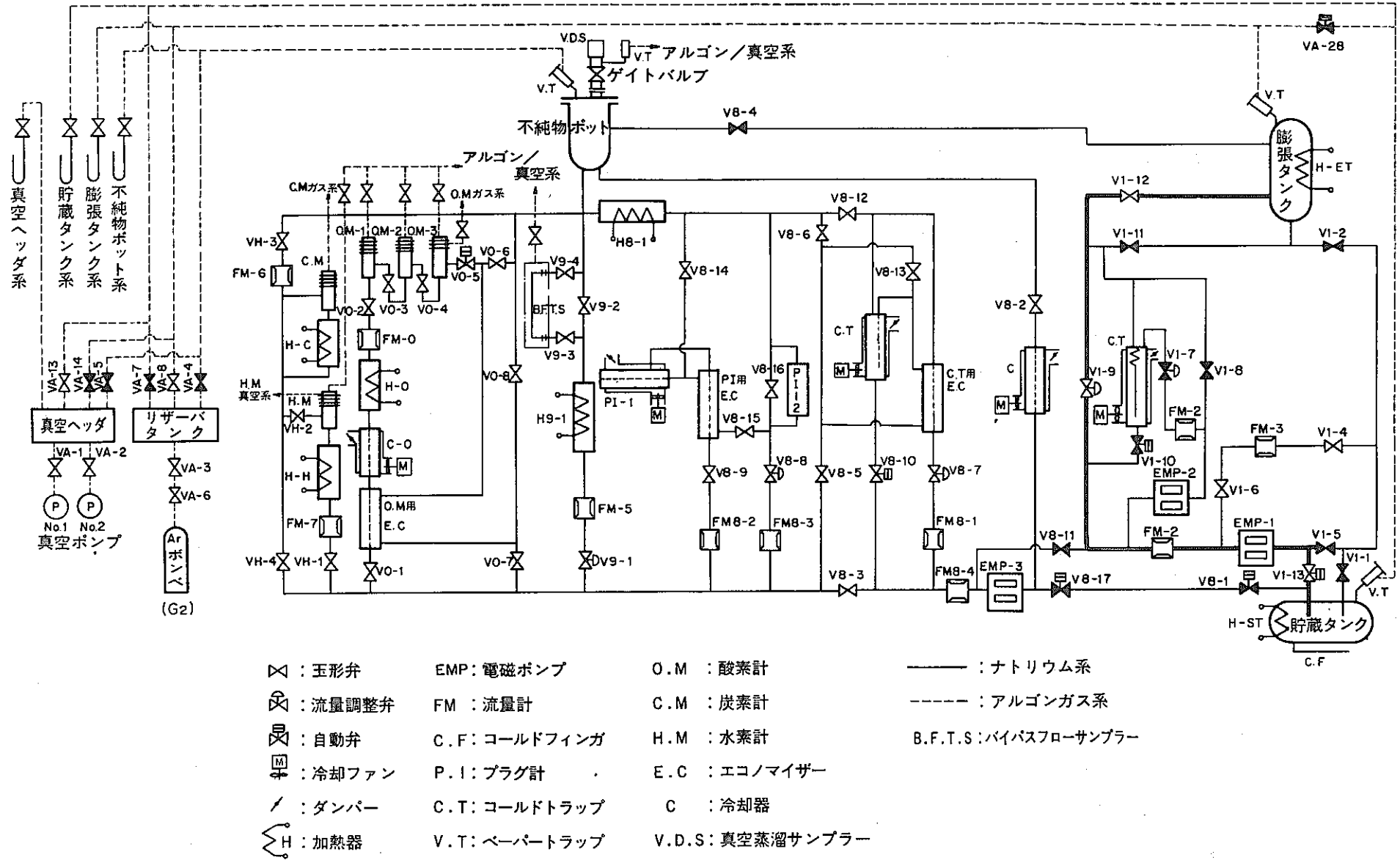


図 10 ナトリウム技術開発ループ(純度管理試験ループ)

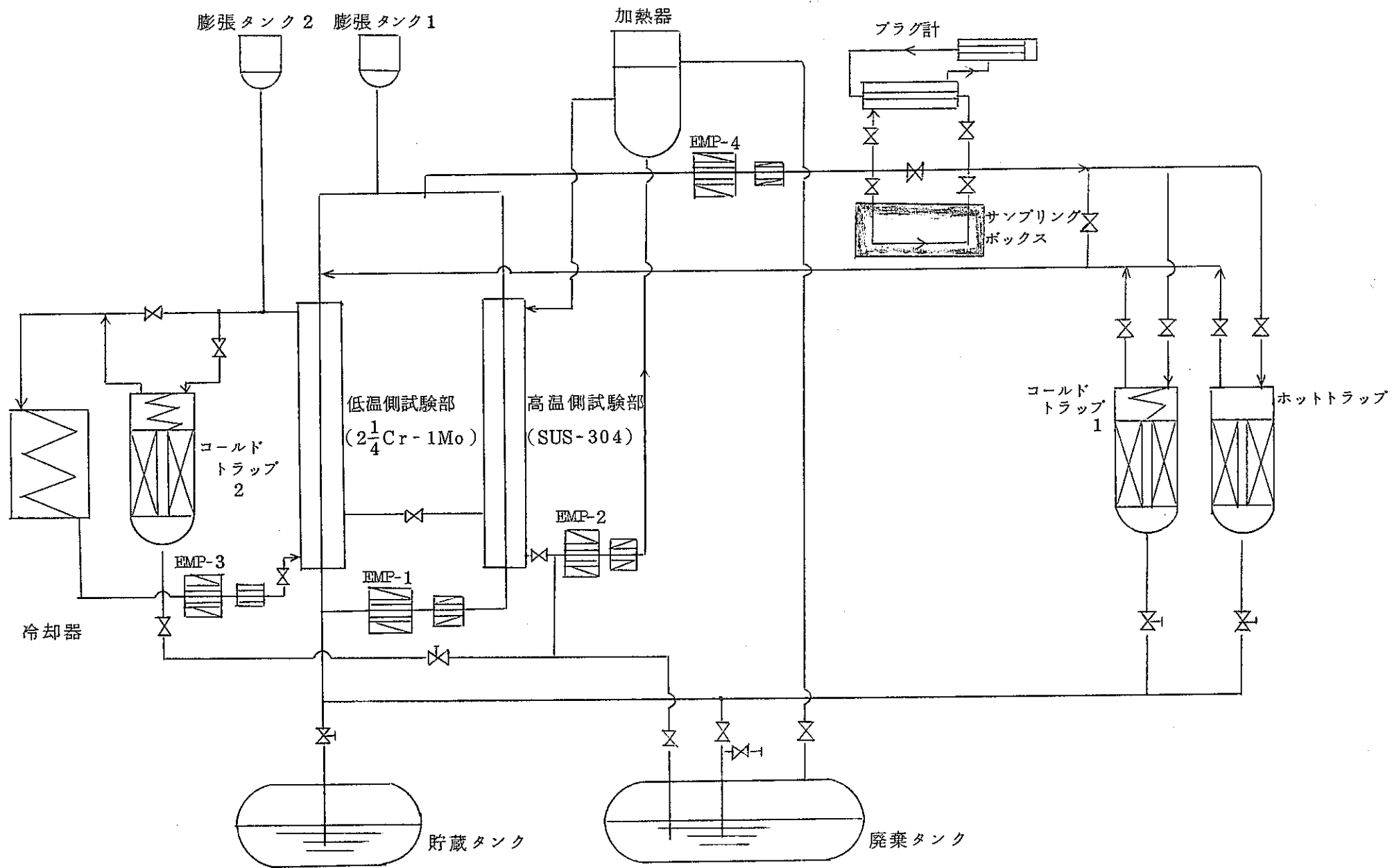


図11 炭素移行試験ループフローシート

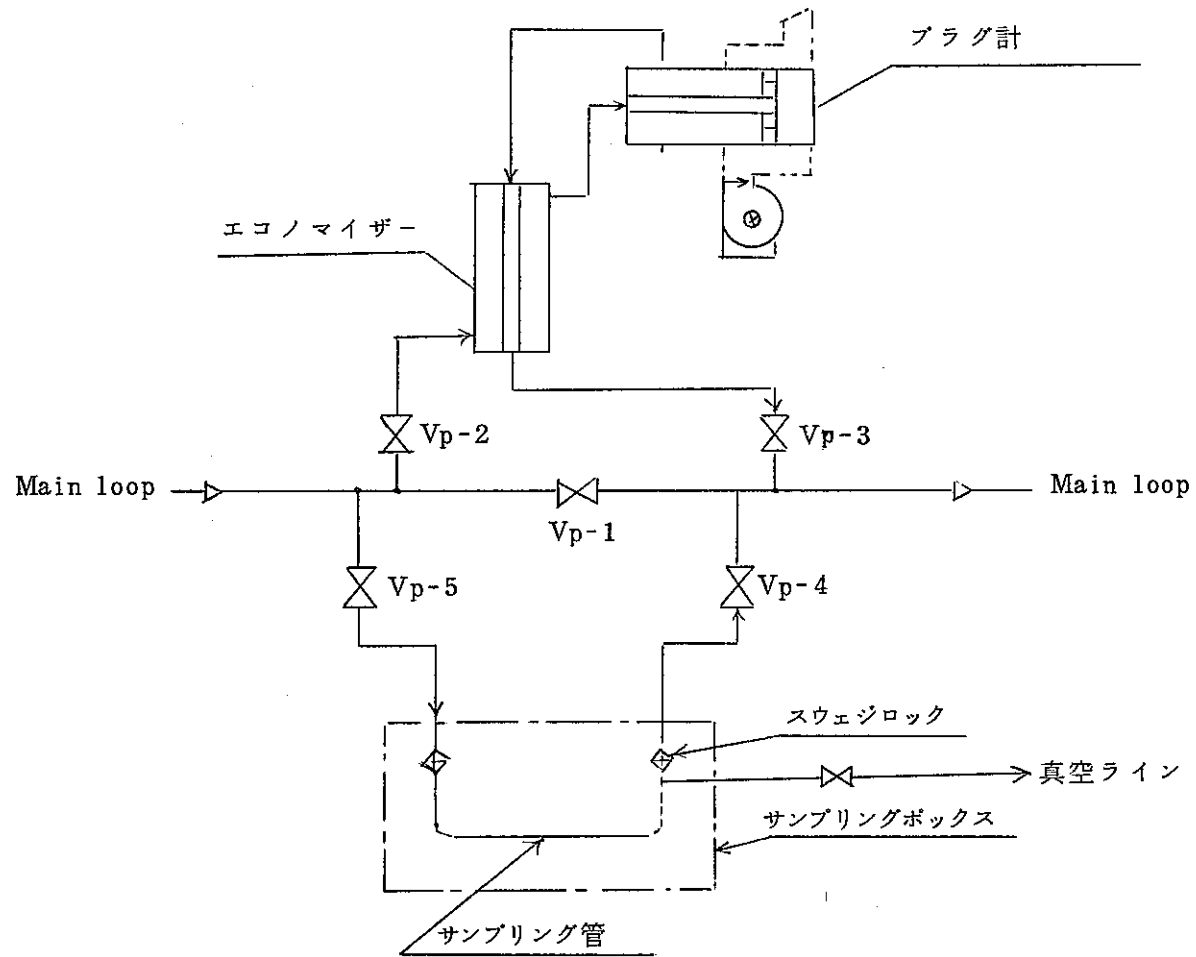


図 1 2 炭素移行試験ループ サンプリング・プラグ計ラインのフローシート

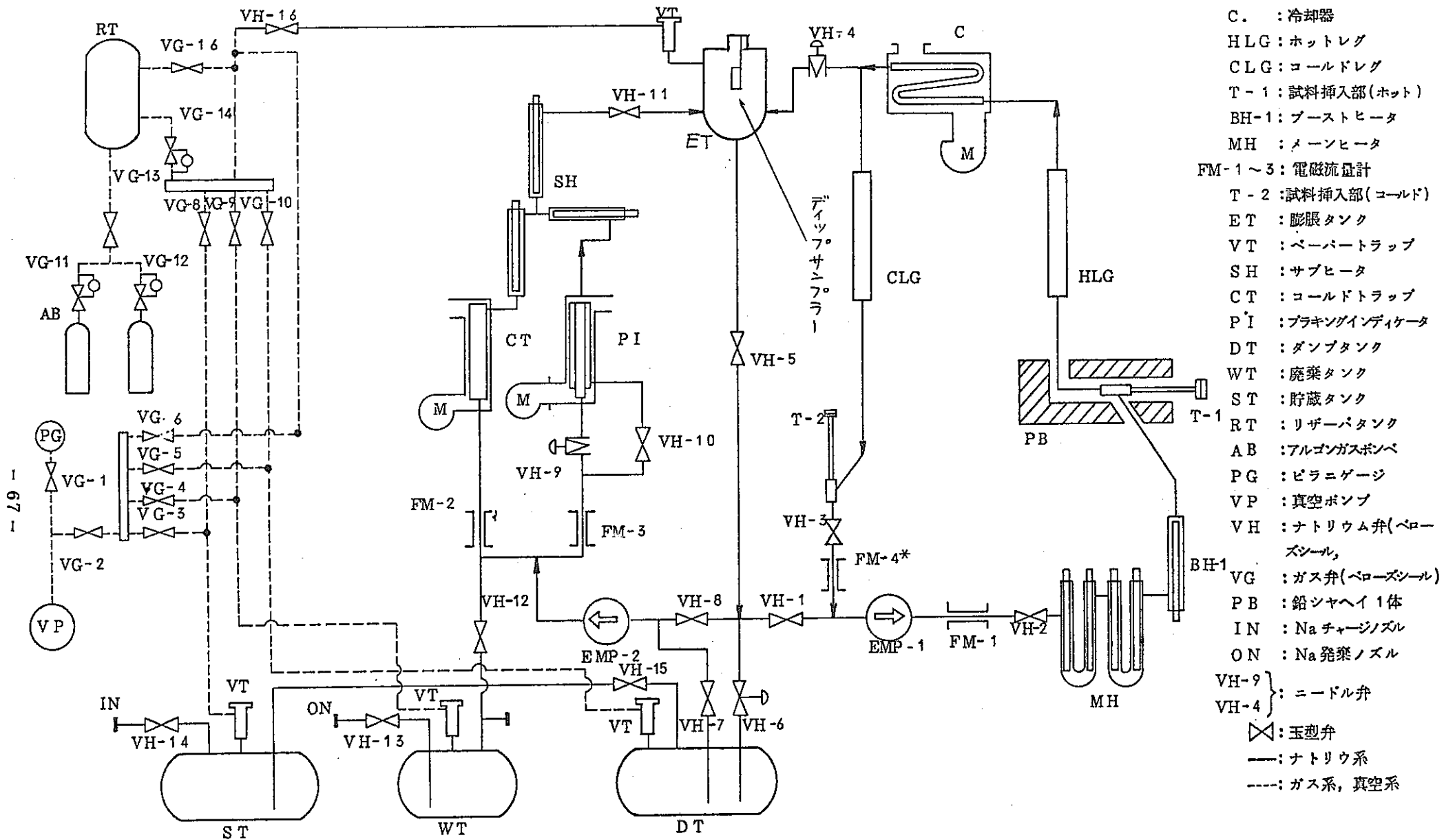
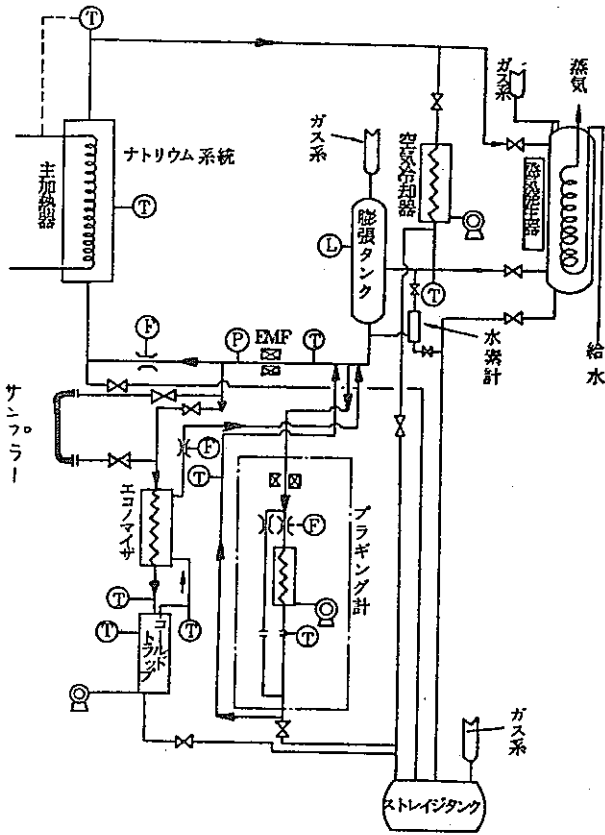


図13 AMTL-II フローシート



小型蒸気発生器試験装置ナトリウム
ループ側系統図

- (a) 主加熱器 型 式 電気抵抗加熱
熱出力 1.2 MW
入口ナトリウム温度 350℃

- 出口ナトリウム温度 540℃
ナトリウム流量 18000kg/hr
設計圧力 5 kg/cm²G
設計温度 600℃
- (b) 主循環ポンプ 型 式 電磁ポンプ
定格流量 370 ℓ/min
定格揚程 30 m (ナトリウム)
設計圧力 5 kg/cm²G
設計温度 400℃
- (c) 冷却器 型 式 フィン付冷却多管式
交換熱量 150 kW
ナトリウム入口温度 540℃
ナトリウム出口温度 350℃
空気入口温度 30℃
空気出口温度 250℃
ナトリウム流量 2.24 × 10³ kg/hr
- (d) プラギング計 型 式 自動連続式強制空冷
定格入口温度 350℃
定格流量 1 ℓ/min
- (e) コールド 型 式 金充填, 外周強
トラップ 制空冷
- 主要部材質 SUS304
- (f) ストレージ 型 式 密閉型横置
タンク 主要部材質 SUS304
容 積 8.8 m³

図 14 1 MW S G, Na サンプラ設置位置

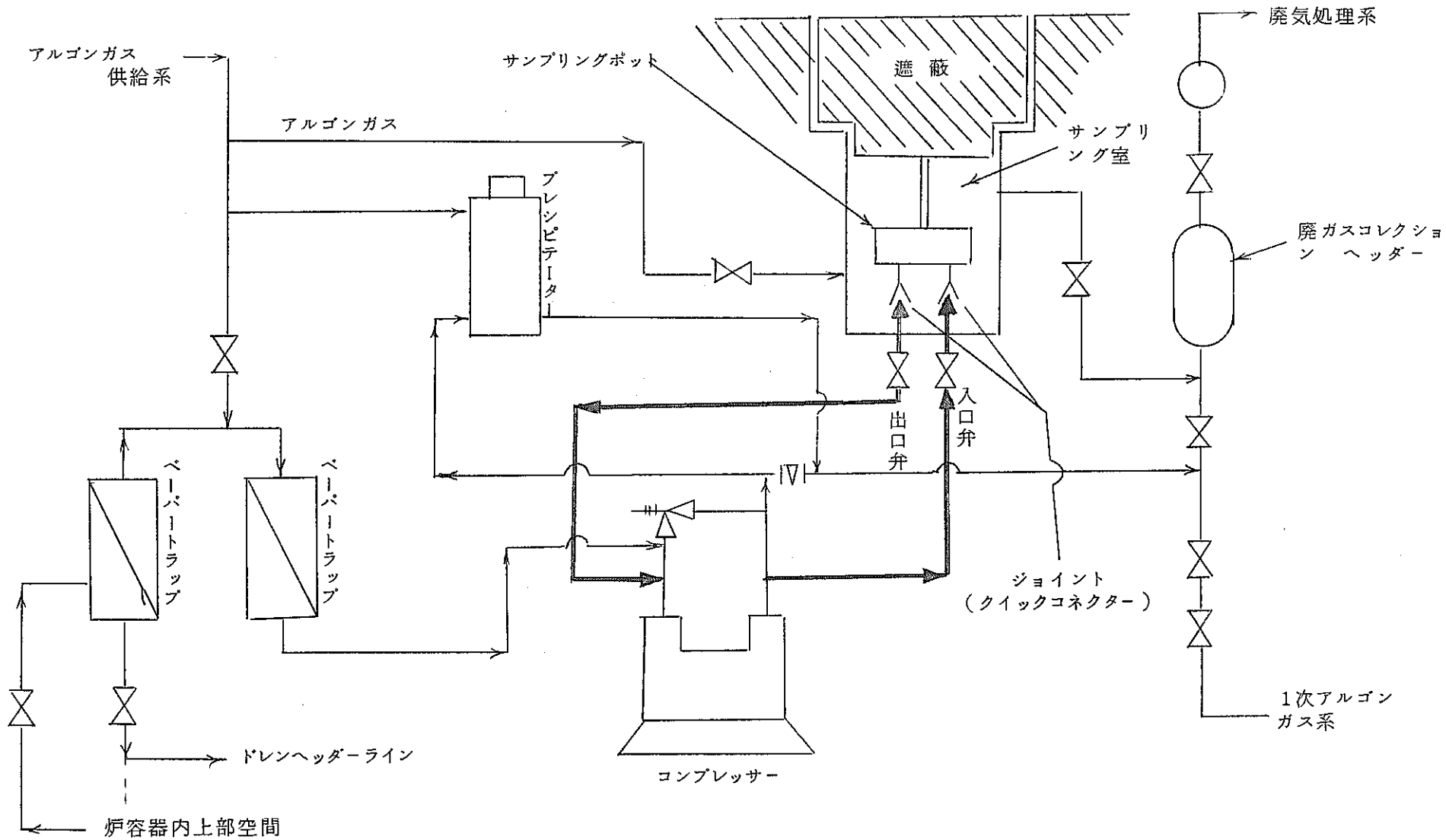
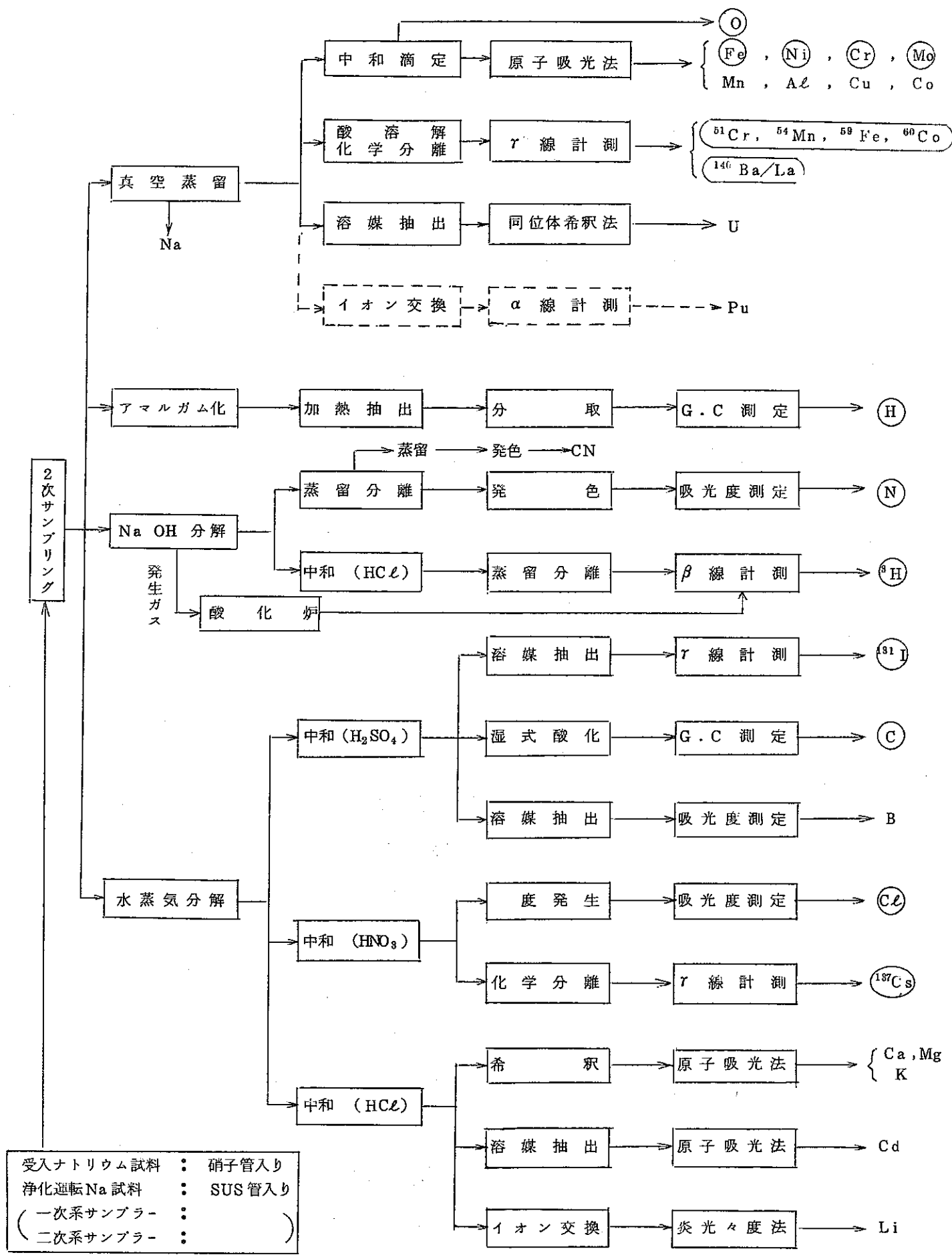


図15 1次アルゴンガスサンプリング系統図



○ : 純度管理項目 (運転中)
 ... : その他元素中 Pu を除いて Na 受入分析項目
 : 分析法検討中

図 16 常陽ナトリウム純度管理分析法

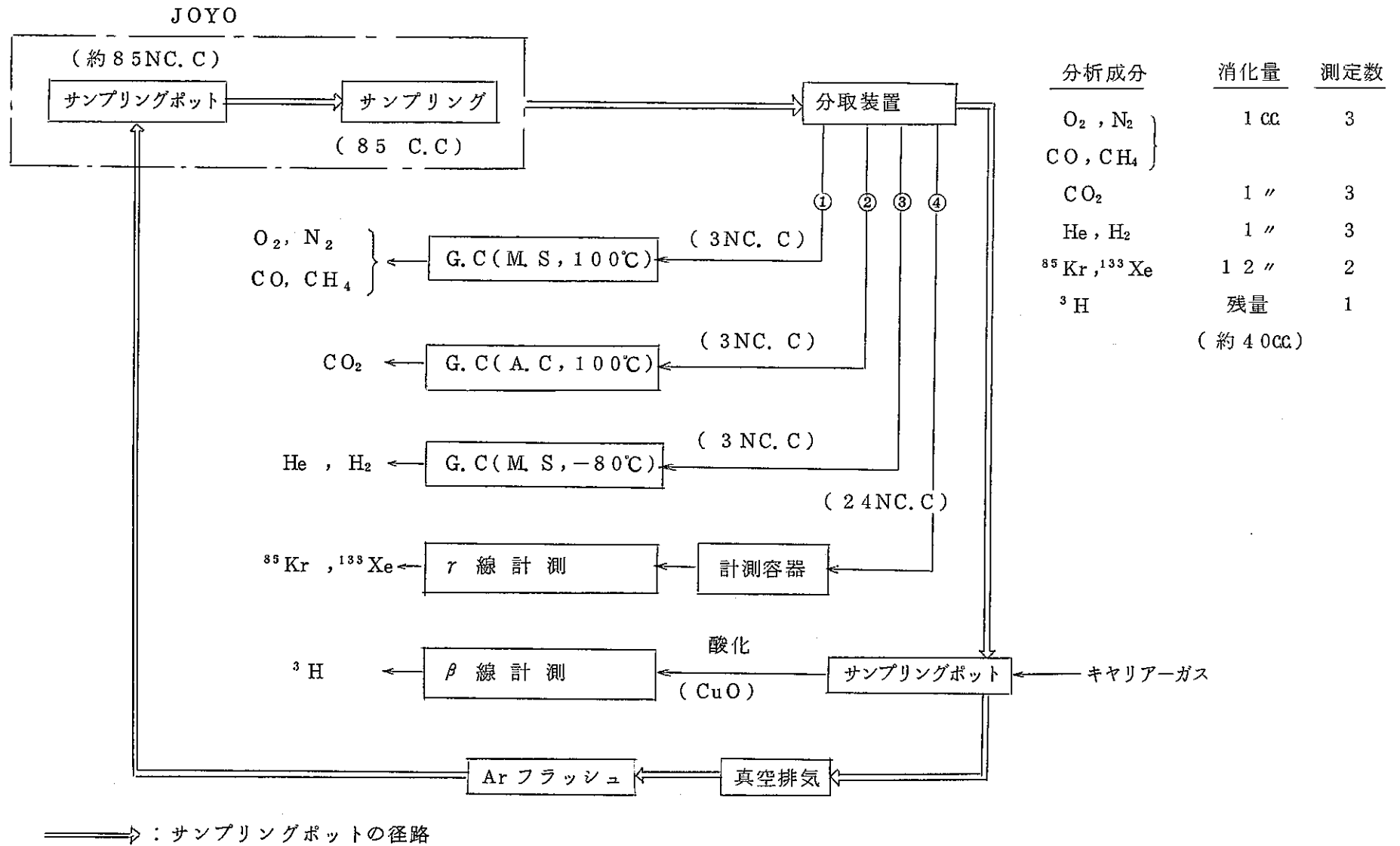


図17 常陽カバ-ガス純度管理分析法

討論議事録(1)サンプリングについて

宮地：P. 9のディップカップサンプラーでは，そのまま蒸留するのか？ またこなせる数は

高荷：その通りでナトリウムを汲み上げて真空チェンバーへ移動し，ゲートバルブを閉じて真空に引いて蒸留する。こなせる数は真空排気に時間がかかるので，それ程多くはない。

木下：いろいろなサンプラーがあるが，放射性のものについてはどれが適当か。

高荷：分析目的が何であるかによって方法が異なる。また施設側からの制約，操作性，スペース，費用の面なども考慮して決めねばならないので一概にこれがよいとは言えない。動燃では今の所，ラボに持って来て分析するため，バイパス法を採用している。外国ではオーバーフロー法も用いている。オーバーフロー法は設備がやや大がかりになりそうである。

花木：実験炉ではコイル型のバイパス法を使用している。両端のスエージロックをグローブボックス内で締めるのに苦労する。

仲村：実験炉一次系では放射性ナトリウムからの被曝制限を行なう必要があり，これに対して作業性の問題があるように思う。

望月：オペレーターが操作しやすく，安全であるサンプリング法の開発が強く望まれる。

討論議事録(2)分析法について

岡田： ^3H の酸化条件は また完全に酸化されたか

高荷：CuOのペットを600℃に保持し、ドライアイスのコールドトラップで $^3\text{H}_2\text{O}$ をキャッチした。完全に酸化されたかどうかは $^3\text{H}_2\text{O}$ を電解して ^3H をさせ、電解液中に残った $^3\text{H}_2\text{O}$ と発生ガスを酸化してえた $^3\text{H}_2\text{O}$ とのバランスを確認することにより確かめた。

岡田：酸化時の ^3H 濃度はうすいと思うが下限ほどの程度であったか

高荷：覚えていないので、のち程お知らせする。

(10^{-4} μCi まで実験した—後日記載)

佐々木：フェルミ炉のNa中にあった粒状物はどのような元素であったか。

高荷：Na 20~30 gを真空蒸留してみたところ、金属粒、箔状物、黒い破片等が肉眼で観察された。150 ppmといったのはコールドトラップ入口側配管中に固化したNaを真空蒸留後残渣を水分解し1 μ のメンブランフィルターでろ過した時の量で、これを顕微鏡観察したものである。

宮地：常陽でも見られるか

高荷：常陽ではやっていないが、ナトリウム採取量が少ないのでサンプルがない。しかしナトリウム中の金属成分を分析しているとき、時々鉄の分析値が突然異常に高く出ることがあるので可能性はあると考えている。購入ナトリウム中の鉄は0.0 nppm程度である。

宮地：粒子の大きさは大体どの程度か。

高荷：Fermi 炉一次系Naの例では最大長径1 μm 、小さいものは顕微鏡でないと見えない。

岐美：化学分析の精度、下限は方法に固有と考えてよいか

高荷：固有のものもある、空試験値の安定性等にも依存する。

岐美：常陽の管理値は炉のどこかの値か。

高荷：ゆりなれば採取したサンプルの値である。本来ならここぞという所の値であるべきだが、いろいろな制約から今のところ炉容器からのオーバーフローNaがくるオーバーフロータンクから純化系に汲み上げるラインから試料をとっている。

木下：配管内に浸透した核種はメンテナンス時に問題となる量か

高荷：Fermi 炉の例では放射能としては ^{22}Na 、 ^{24}Na の方が圧倒的に多く浸透放射能の強度は弱かった。

木下：配管材に浸透したCsを除去するテストはしなかったか

高荷：分析材料として配布されたので少量で時間もなかったので行っていない。配管材内壁は

硝酸フッ化水素酸で一定量づつ腐食し、えられた溶液についてγ線計測をして測定した。

岡田：常陽を運転してみて、カバーガス中にmoistureはないか。EBRⅡでは若干あるようであったが。

高荷：moistureを正しく分析するのは難しいので測定していない。するとすればオンラインで行うことになるだろうが、空気の混入が問題なら、moisture，酸素はNa系へ移行してしまいが窒素，水素が残るので、それらの変化を追えば推定がつく。

6. 動燃大洗工学センターにおけるナトリウム純度管理試験

動燃 武田 邦雄*

1. 概要

Na 冷却高速炉の運転管理のためには、Na 中の不純物濃度を常時監視し、純度管理目標を決定して、その範囲に純度を制御しなければならない。酸素、炭素や水素などは材料の性質に悪影響をおよぼしたり、流路閉塞などを引き起す恐れがあり、特に酸素は腐食に対して重要な作用をおよぼすことが判っている。

Na 中不純物濃度の定常的な監視には、現在主にサンプリングによる化学分析が採られているが、連続性、経済性および放射能からの防護などの点でオンライン方式が好ましい。このため実験炉の定常的純度監視にはブランギング計が設置されているが、プラグ特性には未だ解明すべき点が残っており、ブランギング計は、個々の不純物を精度良く測定する事が出来ず、計器自体も個有性や測定法の差があり、その規格化が要求されている。したがって、実験炉に使用されるブランギング計などの校正を行うとともに、原型炉の純度監視システムを有効なものにするためブランギング計の規格化を図るとともに原型炉に使用できる可能性のある連続測定式の酸素計、炭素計、水素計などの特性を調べ、その利用の可能性を評価してゆく必要がある。

以上の理由から、動燃事業団大洗工学センターでは純度管理に必要な、サンプリング技術オンライン不純物計、不純物の挙動解明、に関する開発試験を行っている。以下にその概要を述べる。

表 1 には実験炉，原型炉等で正常運転時予想されるナトリウム中の酸素水素濃度が示されている。これは図 1 に示すように溶解度曲線に基づいて、予想されるレベルである。

図 2 には実験炉，原型炉等で正常時，異常時等に予想される各種不純物レベル域を示す。

この領域の不純物濃度を対象として各種オンラインモニター及び不純物計が試験，開発されている。これを表 2 に示す。

これらの不純物計は図 2 に示すような純度管理試験ループ (Sodium Impurity Measurement Test Loop) に設置され、ナトリウム中特性試験が行なわれている。

現在、酸素計、水素計の特性試験が行なわれており、又バナジウムワイヤ平衡法試験装置の製作、据付が進行中である。

* 大洗工学センターナトリウム技術部

2. プラグ計特性試験

オリフィス型プラグ計 (PI-1) の冷却, 加熱速度, ナトリウム流量および不純物飽和温度によるプラグ計指示温度への影響が調べられた。またプラグ計の連続測定を行なうための温度制御方式についても試験され, その結果は;

- (1) オリフィスに不純物が析出していない状態からのプラグ開始には過冷却が生じ, その開始温度は冷却速度, ナトリウム流量および不純物飽和温度の影響をうける。
- (2) 不純物飽和温度 120-250°C で手動測定が可能で, このときの校正曲線が得られた (図-4)
- (3) 多重現象 (2重のプラグ) が観察される場合がある。
- (4) 不純物濃度の定常および過度状態での飽和温度の連続測定が行なえた。(図5, 図6) 尚, 別のプラグ計 (PI-2 ~ 実験炉 2次系のものと同型) については特性試験中であり, PI-1 と比較する予定である。

3. 真空蒸溜法による液体ナトリウム中の酸素溶解度の測定

真空蒸溜サンプラーにより液体 Na 中の酸素溶解度を求めた。その結果 $\log_{10} S(\text{ppm}) = 6.118 - 2.383/T(\text{K})$ が得られた。この結果は従来用いられてきた Claxton の溶解度よりかなり低く, Noden, Eichelberger 等の推奨式とよい一致を示した。

又大洗工学センターの各種ループの酸素濃度を測定比較し, 本試験酸素溶解度とはほぼ一致した結果を得た。

4. バナジウムワイヤー平衡法によるナトリウム中酸素濃度測定予備試験

平衡法開発の一環として, バナジウムワイヤー平衡法の予備試験を行い, バナジウムワイヤー平衡法による酸素濃度測定法を実証し, 実用化装置設計製作の知見を得た。

この結果を下図に示す。

コールドトラップ温度 120, 145, 165°C

バナジウムワイヤー 0.25φ, 温度 700°C

$$\text{換算式} \quad \ln K_A = \frac{N_{Ov}}{N_{O\text{Na}}} = -19.79 + 30.90(1 - N_{Ov})^2$$

これより, Na の化学分析法で誤差の影響が大きいとされていた, C/T 温度 150°C 以下の低酸素濃度領域でもバナジウムワイヤー法により良好な結果を得た。

表 1

実験炉，原型炉の酸素，水素濃度

(系外からの不純物混入がないと仮定した場合の計算値)

炉	Na 系	コールド トラップ 温度℃	酸素濃度 wppm		水素濃度 wppm
			Eichelberger の 溶解度による	Claxton の 溶解度による	Visser's の 溶解度による
実験炉	1 次	150	2.8 注1)	10 注1)	0.18
	2 次	150	2.8 注1)	10 注1)	0.18
原型炉	1 次	140 ^{注2)}	2.1 注3)	—	0.12
	2 次	120 ^{注2)}	1	—	0.05 ^{注4)}

注 1) 実験炉では出力運転時コールドトラップ温度 150℃でClaxtonの溶解度で計算して10 ppmとしている。この値はEichelbergerの溶解度で計算すると，2.8 ppmとなる。

Na 機器構造設計指針 (S. 47. 3) によると1次系15 ppm，2次系25 ppmである。運転目標値は各々10 ppm，20 ppmである。

注 2) 調整設計(II)で1次140℃，2次120℃である。

注 3) 設計基準は10 ppmである。

注 4) SGからの定常的な水素の拡散とコールドトラップ効率より計算すると調(II)で0.15 ppmである。

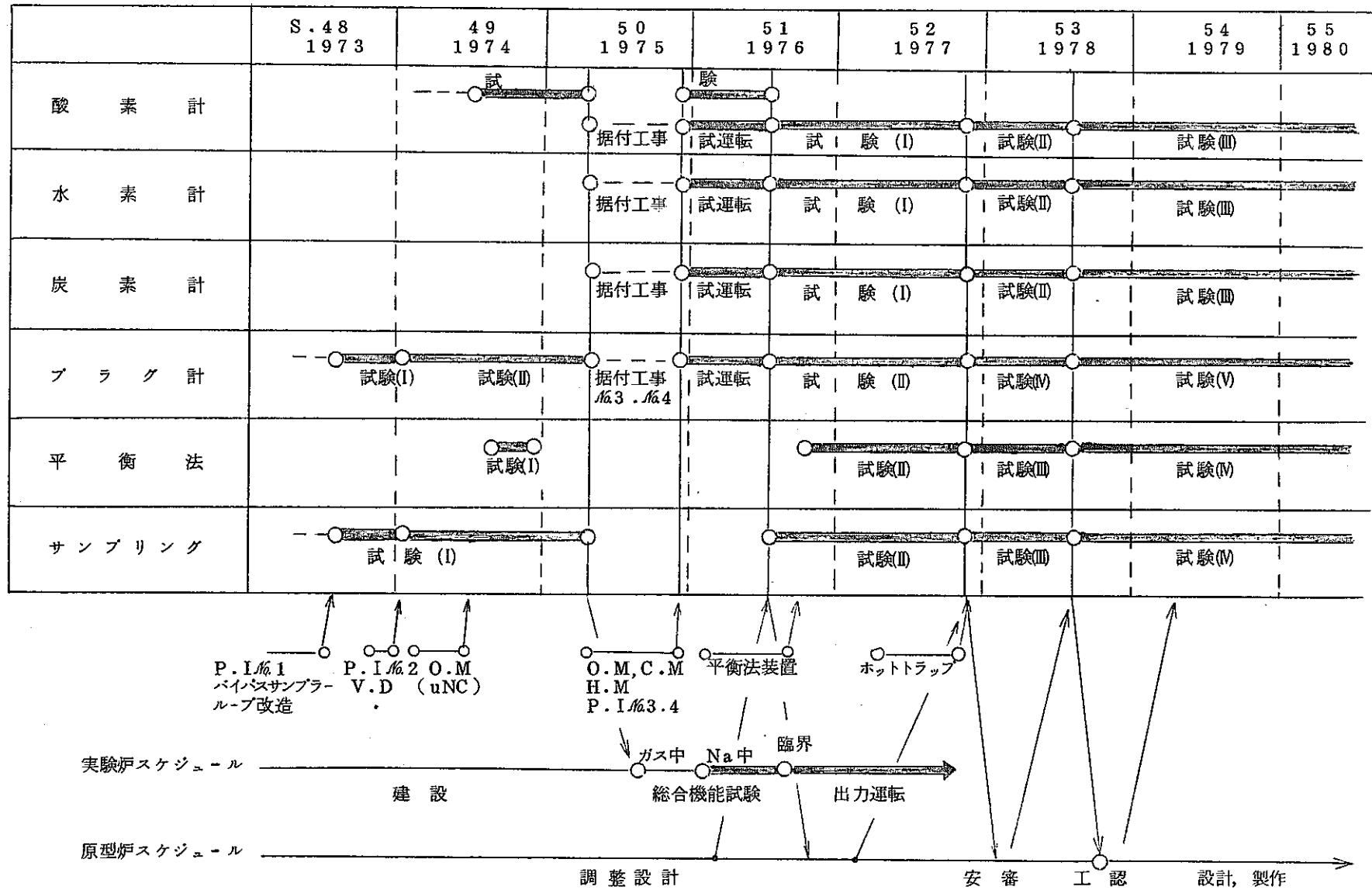


表3 純度管理試験タイムスケジュール

(コールドトラップ) 温度 (°C)

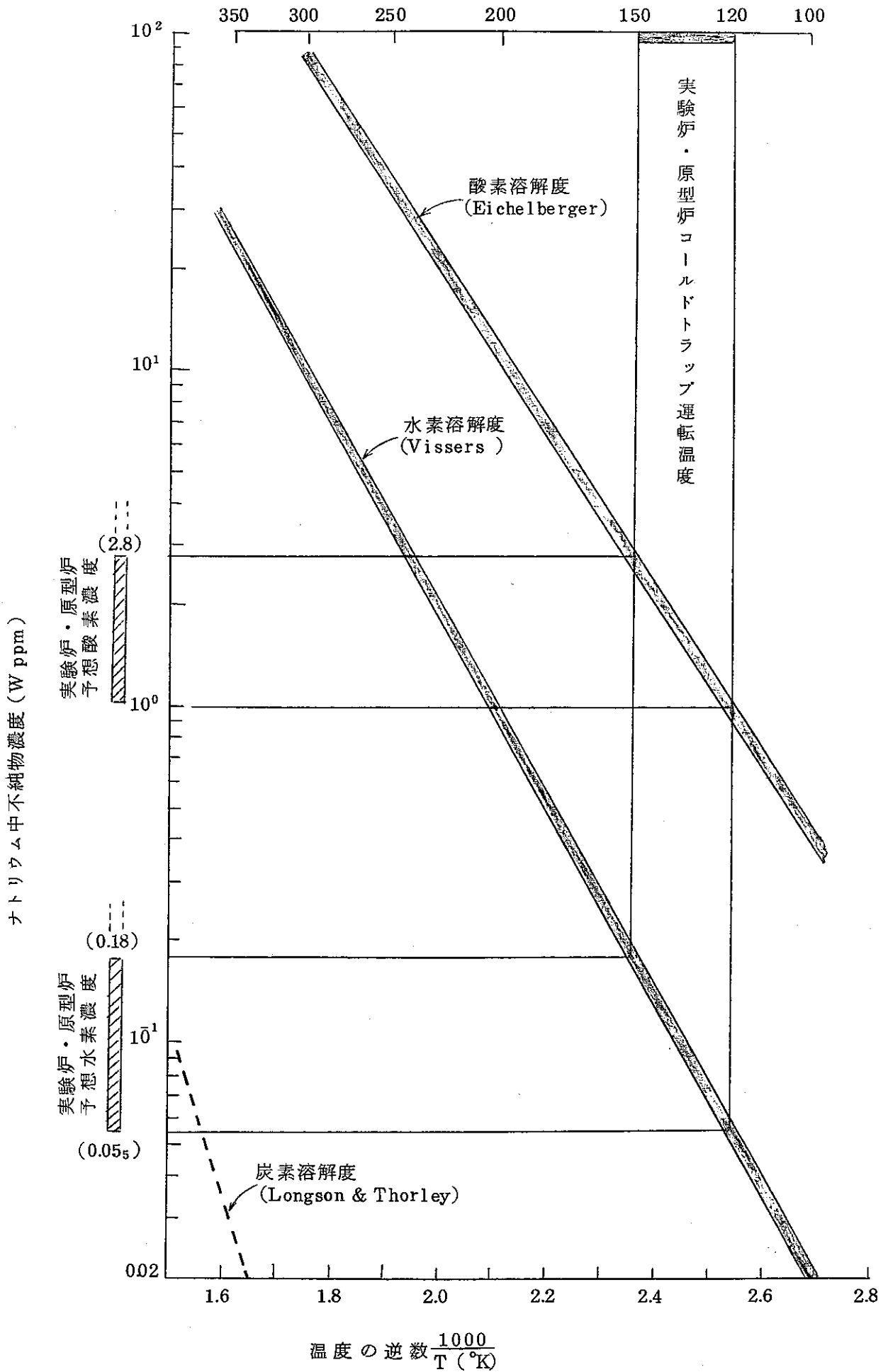


図1 ナトリウム中、O.H.C溶解度の温度依存性

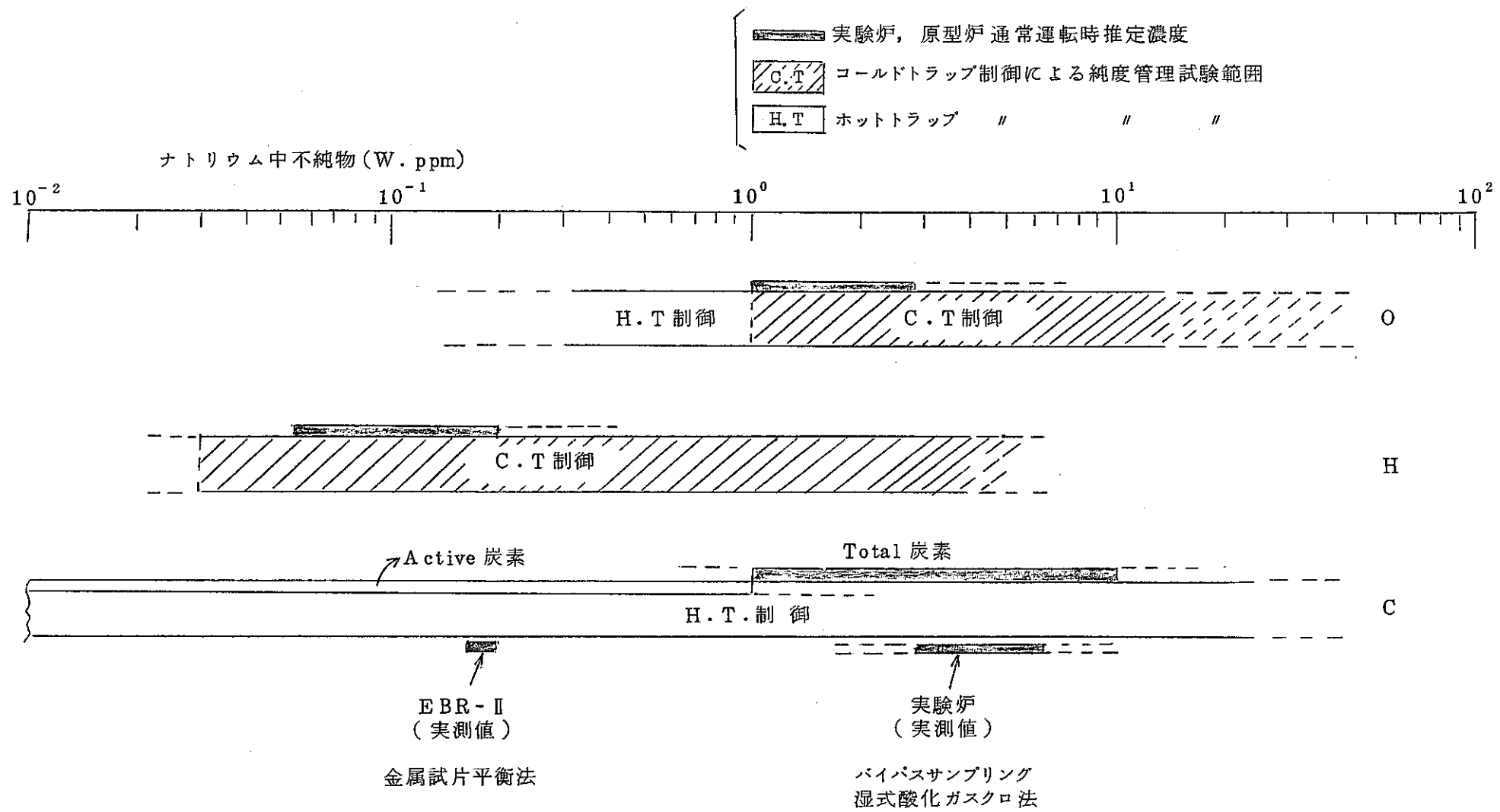


図2 実験炉, 原型炉通常運転時推定不純物濃度と純度管理試験範囲と濃度制御方法との関係

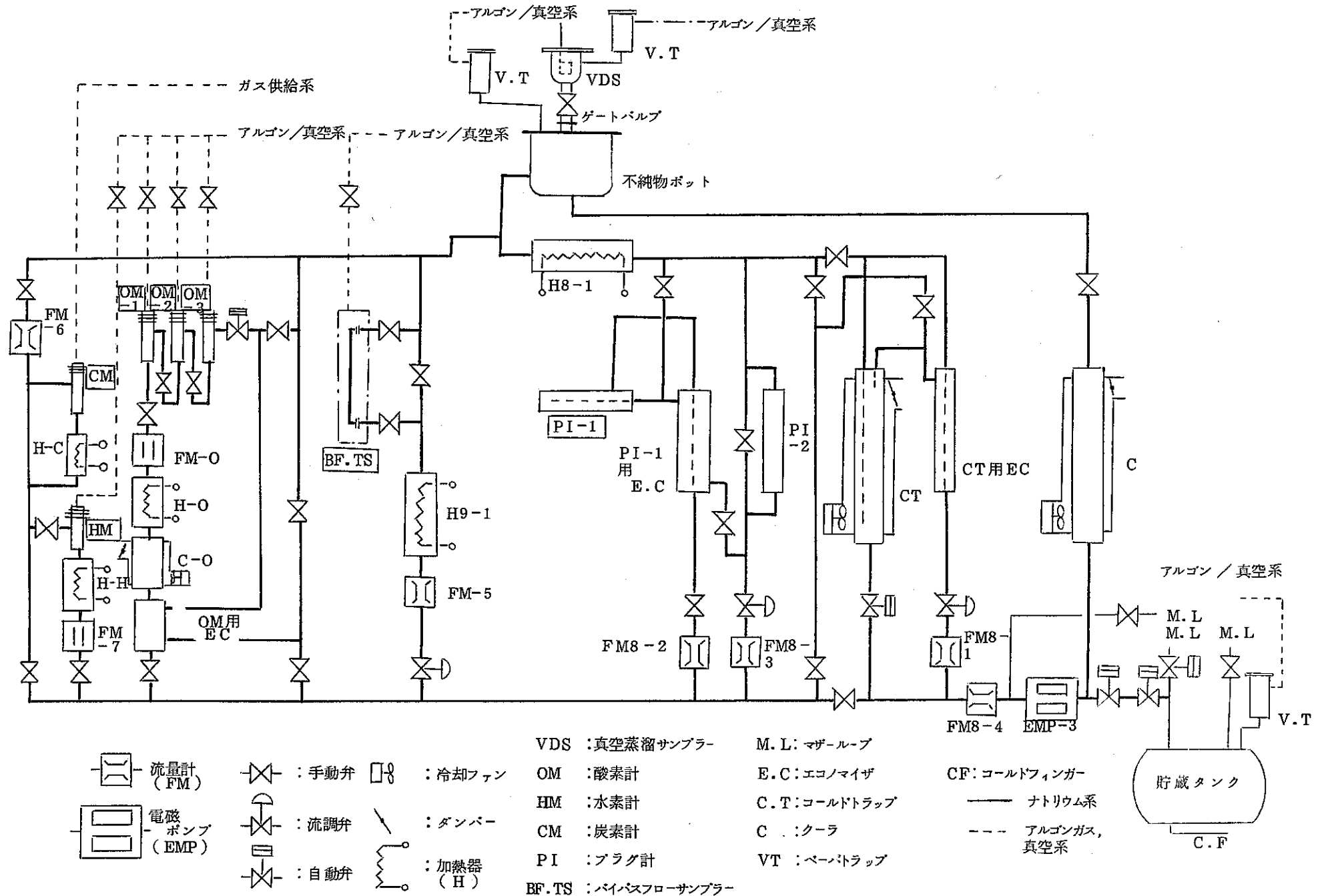


図3. ナトリウム純度管理試験ループ

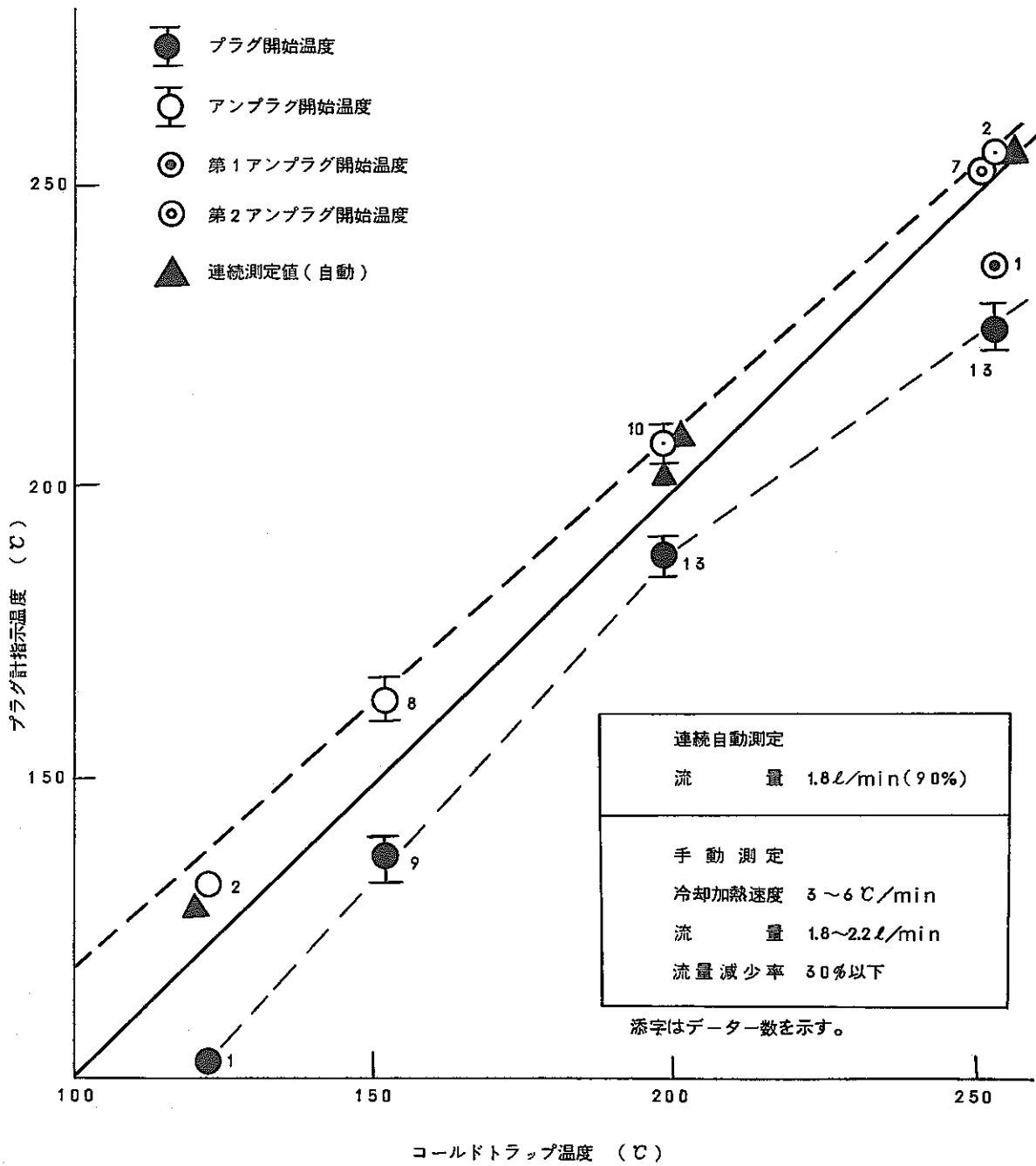


図-4 コールドトラップ温度とプラグ計指示温度の関係(定常状態)

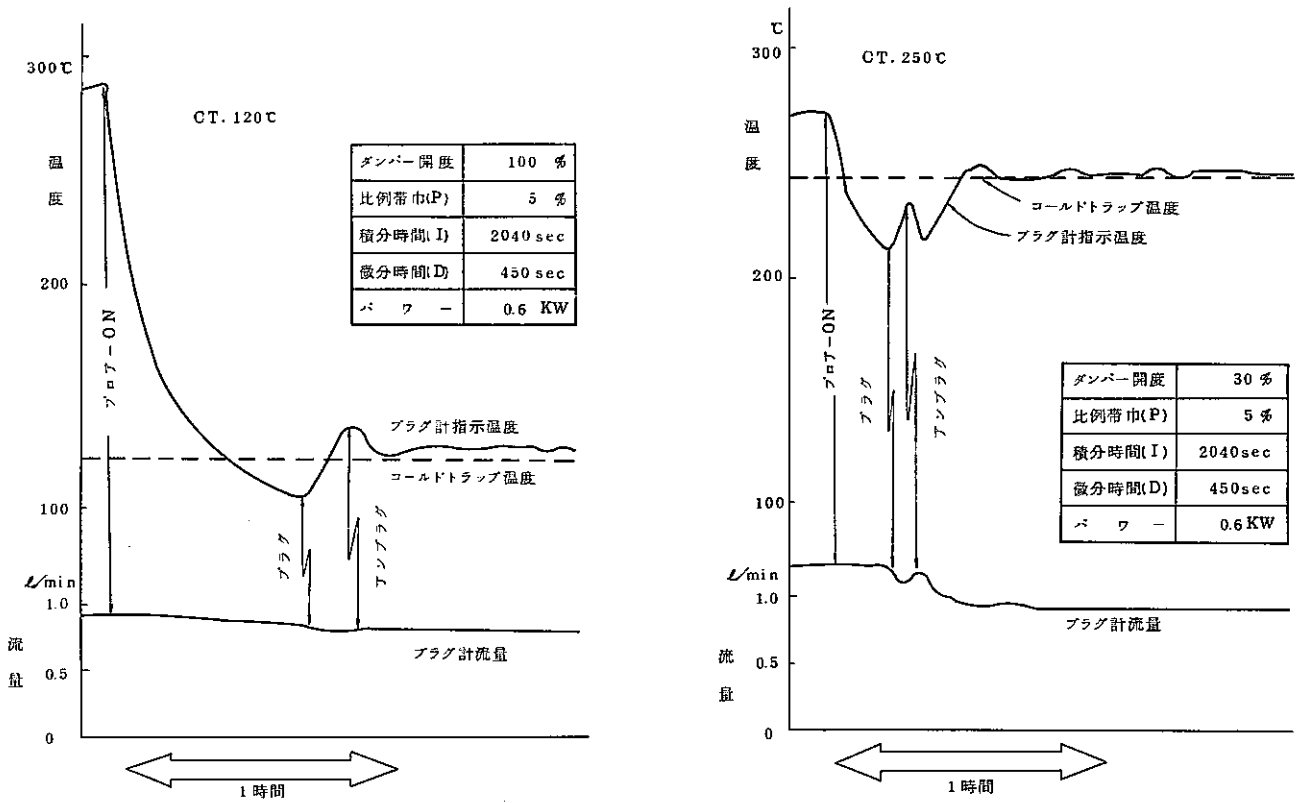


図-5 不純物濃度定常状態での連続測定開始

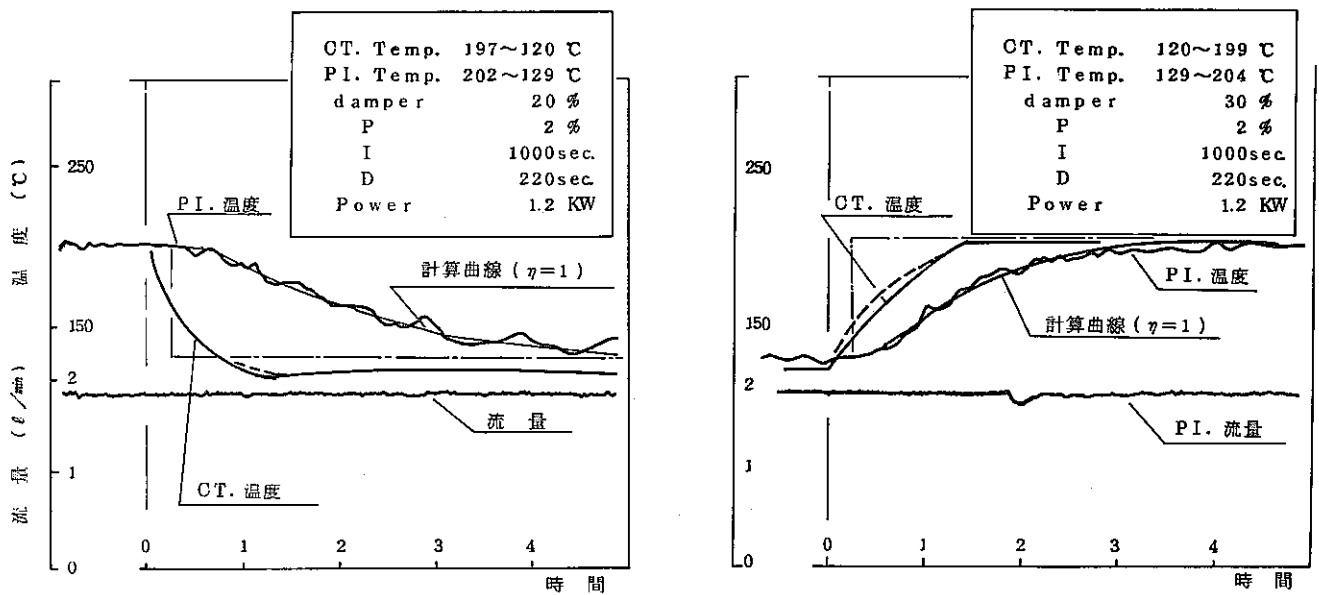


図-6 不純物濃度過渡状態での連続測定

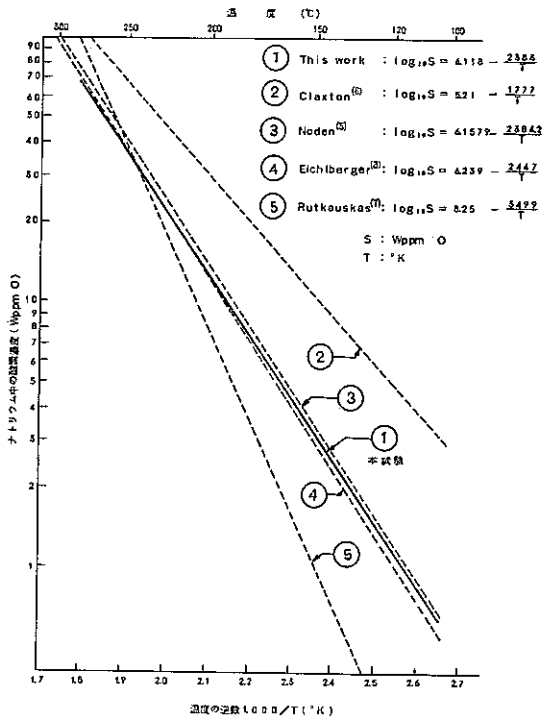


図7 ナトリウムに対する酸素の溶解度曲線

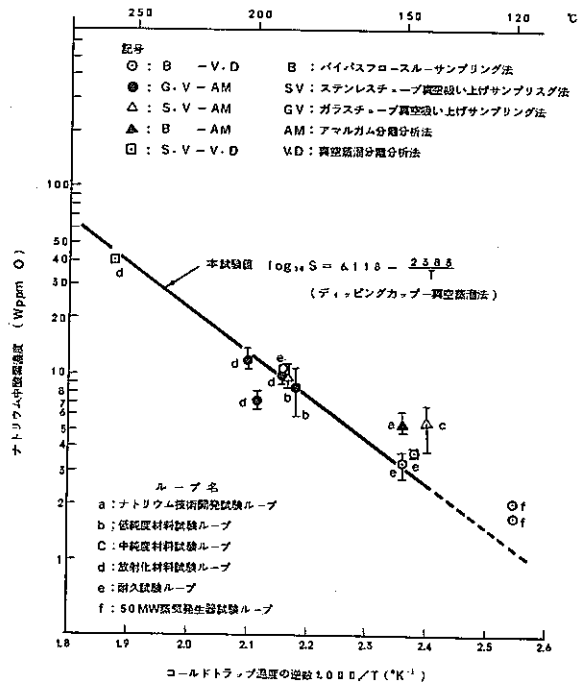


図8 大洗工学センターにある種々のループにおけるコールドトラップ温度とナトリウム中酸素分析値の対応

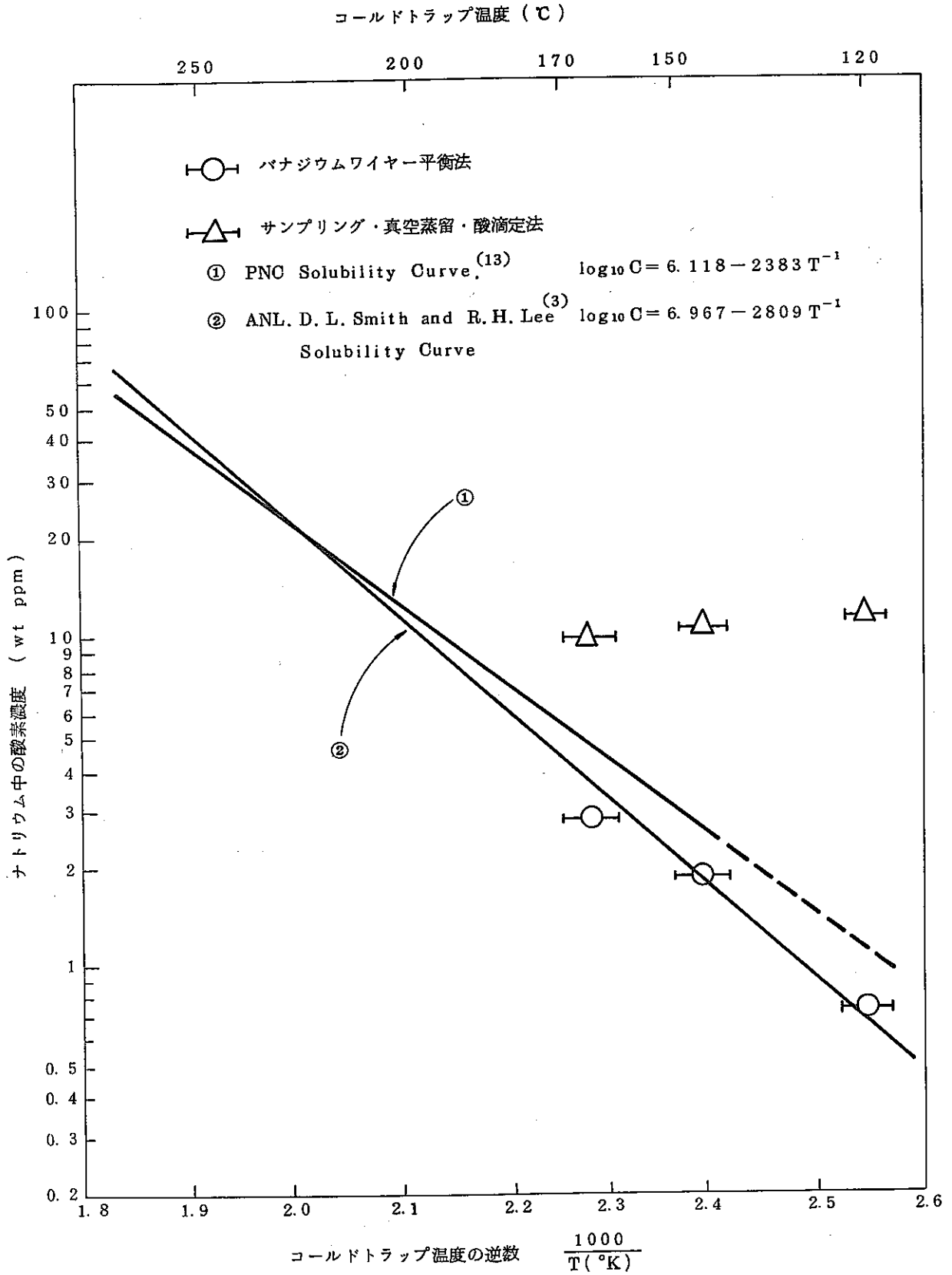


図9 バナジウムワイヤー平衡法による酸素濃度測定値とコールドトラップ温度との関係

討論議事録

岡田：V-ワイヤ法の換算式は何に基づくか

武田：ANLのSmithが発表した式で、Na中の酸素とV-ワイヤ中の酸素の分配に関する式である。

木下：V-ワイヤの浸漬時間はどれ程か

武田：750℃、0.25φで4時間で平衡に達する。この予備試験では19時間浸漬した。

木下：実用装置に対して、どのような知見が得られたか

武田：例えばV-ワイヤは脆くなるので、0.5φ位が使いやすいであろう。しかし平衡に達する時間はかかる。

合志：700℃を選んだ理由は

武田：材料試験ループを借りて行ったので、これ以上温度を上げられなかった。750℃迄可能な装置を開発すべきだと考える。

木下：不純物が例えばスタグナントな部分にたまるとかいうことはないか。

武田：Naを循環している時は酸素、水素についてはないと思う。

高荷：質問の答えになるかどうか、わからないが、大洗の経験ではダンプタンクの底の方にNaのへドロ状のものが溜っていたことがある。またコールドトラップの底には非常に濃度の濃い不純物があり、これを解体してみると、色のついたNaが溜っていた。この問題に対する取組みとしては、特にテーマを立てて実施はしていない。いろいろな施設について個々に調べているのが現状である。

木下：その溜っていたものについて得られた知見は？

高荷：相当高い濃度の酸素があった例がある。しかし残念ながら底の方からサンプリングするのが難しいので、まづ道具と方法から試みている。

大野：Fig 9のガラス管吸い上げ法によるサンプルにはバラツキが大きいようだが？

武田：初期の頃には、自由液面から吸い上げてサンプリングしていたので、汚染によるものであろう。Na中にある酸素化合物でnon-activeのものもあるので、平衡法の検討を始めた。

高荷：吸い上げ法では、どうしても上の方のナトリウムをサンプリングしてしまうので、その影響もある。さらに化学分析においては酸素はすべてNa₂Oとして計算するので平衡法との間に差が生ずる。

合志：non-activeな化学種があるらしいとのことであるがどんなものがあるか。

武田：実験的には特に化学種として同定したことはないが，理論的には例えばCaO等が考えられる。

山崎：純度管理試験は常陽，もんじゅ，いづれを目標にしているか。

武田：もんじゅである。

山崎：常陽の純度管理との対応をつけていくべきと思うが。

望月：もっともな御指摘である。おいおい付加していきたい。現段階では実験を開始したところであるので，今しばらく時間がかかる。

宮地：カバーガス中の H_2 ，CO， CH_4 等についてはサンプリング時に組成が変わると思う。このため組成が変わらないサンプリング方法の研究が必要と思われるが？

高荷：確かに変わる。一つの方法としてベーパートラップの研究と一対にして扱うのがよい。その意味では東芝での研究を期待したい。オンラインGC開発においては動的系での実験は仲々難かしいので固体Naに不純物ガスを接触させて試験することを考えている。

委員会出席者名簿 (敬称略)

第63回 昭和51年7月23日 開催

委員：岐美(京大)，山崎(原研)，岡田(昭電)，大野(東芝)，桜間(日立)，木下
(富士電機)，笠原(MAPI-花輪代理) 小野田(東電-大森代理)

動燃：望月，山本，永瀬(以上本部)

高荷，武田，伊藤，佐々木(以上大洗)

オブザーバー：阿部(三菱重工)，林(原電)，佐々木(三菱電機)，島津(石川島播磨)
下島，合志，宮地(以上東芝)

以上 22名

第66回 昭和51年9月4日 開催

委員：山崎(原研)，木下(富士電機)，坂口(日立-桜間代理)，岡田(昭和電工)，
大野(東芝)，大森(東電)

動燃：望月，山本，富岡，永瀬(以上本部)

高橋(淳)，高荷，亀井，高橋(克)，向，仲村，花木(以上大洗)

オブザーバー：林(原電)，佐々木(三菱電機)

下島，宮地，増田，足立，小橋(以上東芝)

鈴木，島津，(以上IHI)，神田，中島(以上MAPI)

野口(富士)，南雲(東曹)

以上 30名

APPENDIX

ナトリウムメーカ-の分析法

Appendix-1

日曹におけるナトリウムのサンプリング、分析の現状

日本曹達株式会社 井戸原 満*

遠藤 主計*

1. サンプリング

(1) ガラス管吸引法

液体ナトリウムを真空吸引法によって採取する方法である。真空加熱脱ガスを施したパイレックスガラス製サンプラーを真空のまま溶封し、液体ナトリウム中にサンプラーと破碎治具を入れ、サンプラー 下端を破碎して吸引採取したのち放冷して固化する。

分析試料はA球より採取するが、グローブボックス内でガラス管(A球)を破碎して内部より供試料を切りとる。

なお、B球は真空吸引時にA球を洗浄したナトリウムで原則として分析には使用しない。

(2) ブロック法

ブロック状ナトリウム試料を採取する方法で、不活性気体で置換されたシールボックス内にステンレスパットを設置し、液体ナトリウムを注入したのち、放冷して固化する。

分析試料の採取はグローブボックス内でブロックの内部から切りとる。

(3) オーバーフロー法(図1 オーバーフローサンプリング器具)

蒸留カップに直接ナトリウム分析試料を採取する方法である。不活性気体で置換されたサンプリング容器内にセットされている蒸留カップに液体ナトリウムを流下してオーバーフローせしめて採取したのち放冷して固化する。

グローブボックス内でサンプリング容器から蒸留カップを取り出して蒸留筒にセットする。

但し、本法はウランなどの金属元素の濃縮に用い、酸素分析法には適用していない。

2. 分析法

(1) 酸素

水銀アマルガム一滴定法または真空蒸留一滴定法による。

水銀アマルガム法

(i) 概要

金属ナトリウムの試料を不活性ガスAr雰囲気中アマルガムとなし、酸素を含む不溶解

* 理化学研究所

残分（ Na_2O など）と水銀アマルガムを比重差によって分離し、アマルガムを抜き出す。この不溶解残分を水にとかし、メチルレッドを指示薬として硫酸規定液で滴定して酸素を定量する。

本法は試料1gを用い、定量下限は10ppmである。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a 水 銀： 精製品
- b 抽出フラスコ： パイレックス製60ml
- c グローブボックス： 三英製作所製RD-V特殊型、高真空排気装置付
- d アルゴン精製装置： 日本純水素製MBNN-R-07型
- e 水銀洗浄装置： 島津製作所製MW-2型
- f 水銀蒸留装置： 島津製作所製MD-2型

真空蒸留法（4カップ法）

(イ) 概 要

不活性ガス（Ar）雰囲気中で4ケの蒸留カップにはほぼ同量の金属ナトリウム試料を採取して蒸留筒のカップ架台にセットする。蒸留筒を確実に密閉して大気中に取り出し、真空蒸留系に組込んで高真空排気する。高周波誘導加熱によって4カップの金属ナトリウムを同時に留出せしめ、夫々の残査を溶出し、塩酸規定液で滴定して酸素を定量する。本法は試料約10gを用い、定量下限は1ppm程度である。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a 真空蒸留装置：（図2真空蒸留装置）
- b 蒸留筒（4カップ）：（図3酸素分析用蒸留筒）
- c 高周波誘導加熱装置： 5KW、東京高周波電気炉製SPF-305W型
- d 自動滴定装置： 平沼産業製RAT-1P型
- e グローブボックス： 三菱製作所製RD-V特殊型、高真空排気装置付

(ハ) 備 考

水銀アマルガム法の定量下限の不足および水銀使用による公害の問題などから、現在は真空蒸留法を採用している。なお、当初は1カップ法を採用していたが、時間的、経済的に有利な4カップ法を常行法として用いている。

(2) 水 素

真空加熱抽出一定容測圧法による。

(1) 概 要

金属ナトリウムの試料を鉄カプセルに入れ、アルゴンアーク溶接によって完全に密閉する。これを高真空中で加熱して、カプセル壁を透過した水素を真空系へ拡散させる。加熱酸化銅で水素を水にかえ、過塩素酸マグネシウムで脱水し、全ガス圧と残ガス圧の差を測定し、これから水素分圧を求め、水素を定量する。

本法は試料 3～5 g を用い、定量下限はほぼ 0.1 ppm である。

(2) 主なる試薬および装置

- a 純鉄カプセル： 極軟鋼製 (25.5φ×38mm 肉厚 0.4～0.5mm)
- b グローブボックス： 三英製作所 RD-V 型、極低温精製系、高真空排気装置付
- c ガス分析装置： 真空融解ガス分析装置
(National Research Corp. 製 09-1240 型)
- d 高周波誘導加熱装置： 5KW、東京高周波電気炉製 SPF-305W 型

(3) 備 考

現在、真空融解ガス分析装置を転用しているが、金属ナトリウムの水素を定量するための専用装置の試作を検討中である。

(3) 炭 素

乾式燃焼—ガスクロマト法または湿式酸化—ガスクロマト法による。

乾式燃焼法

(1) 概 要

金属ナトリウムの試料を窒素で希釈した酸素雰囲気中で燃焼分解させ、生成した二酸化炭素を液体酸素で冷却して捕集したのちヘリウム気流中に二酸化炭素を気化させ、ガスクロマトグラフ法により二酸化炭素量を求め、炭素を定量する。

本法は試料 1 g を用い、定量下限は 5 ppm である。

(2) 主なる試薬および装置

- a 炭素分析装置： (図 4 炭素分析装置 (乾式法))
- b 試料ポート： 透明石英製
- c ガスクロマトグラフ： 柳本製作所 G1800-T 型 (熱伝導度型検出器)
- d グローブボックス： 三英製作所 RD-V 型、極低温精製系、高真空排気装置付

湿式酸化法

(1) 概 要

試料を水蒸気分解したのち硫酸で中和する。溶液を蒸発乾固したのち、これに湿式酸化剤を加えて炭素を酸化し、発生する二酸化炭素を液体窒素で冷却した捕集管に捕集する。二酸化炭素をガスクロマトグラフで測定して炭素を定量する。

(ロ) 主なる試薬および装置

a 湿式酸化剤：硫酸（特級）200 ml にリン酸（特級）50 ml を混合し、これに重クロム酸カリウム（特級）11 g を加えて溶解する。この溶液を140℃で6時間加熱して脱水して作る。

b 炭素分析装置：（図5 炭素分析装置（湿式法））

ガスクロマトグラフ：柳本製作所G1800-T型（熱伝導度型検出器）

(ハ) 備考

原子炉級金属ナトリウムのユーザーとメーカーの分析法を統一する申合せにもとづいて湿式酸化法（動燃法）について現在実験検討中である。

(4) 塩素

塩化銀比濁法による。

(イ) 概要

金属ナトリウム試料を水蒸気分解して、水酸化ナトリウムとしたのち、硝酸（1+1）で中和する。これに硝酸銀溶液（10%）を加えてよく振りまぜ塩化銀の白濁を生成させ、生成した白濁を390 nmの波長で分光々度計で測定する。

本法は試料約2 gを用い、定量下限はほぼ1 ppmである。

(ロ) 主なる試薬および装置

a 塩素標準溶液：塩化ナトリウムを用いてC010 μg/ml水溶液を調整する。

b 分光々度計：島津製作所製デジタル ダブルビームUV-210型（50mmセル使用）

(ハ) 備考

原子炉級金属ナトリウムの塩素の定量には従来電位差滴定法を採用していたが、定量下限、精度が塩化銀比濁法より若干劣ること、および原子炉級金属ナトリウムのユーザーとメーカーの分析法を統一する申合せによって上記の塩化銀比濁法（動燃法）に切替えた。

(5) ホウ素

エチルアルコール抽出—クルクミン比色法による。

(イ) 概要

金属ナトリウムの試料を窒素気流中で水に溶解したのちの塩酸で中和して蒸発乾固する。

次に残留物を塩酸酸性にしエチルアルコールでホウ素を抽出する。ホウ素を抽出したエチルアルコール溶液を水酸化ナトリウムで中和し蒸発乾固する。のちクルクミンおよびしゅう酸溶液を加え $60 \pm 1^\circ\text{C}$ で蒸発乾固する。残留物をエチルアルコールで溶解し吸光度を測定して、ホウ素を定量する。

本法は試料 1 g を用い、定量下限は 0.5 ppm である。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a ほう素標準溶液： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を用いてホウ素 1mg/ml の水溶液を調製する。
- b クルクミン溶液：クルクミン 0.1 g を 9.9.5% エチルアルコール 100 ml に溶解する。
- c 光電光度計：平間 6 B 型、20 mm セル

(6) ケイ素

モリブデンブルー比色法による。

(イ) 概要

金属ナトリウムの試料を窒素気流中で水に溶解し、塩酸で pH を 1.2 に調節し、モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%) を加えて黄色を発生させ、つぎに酒石酸溶液と還元試薬を加えて青色とし、吸光度を測定しケイ素を定量する。

本法は試料 5 g を用い、定量下限は 1 ppm である。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a 還元試薬：無水重亜硫酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウムおよび 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸を水に溶解する。
- b 光電比色計：日立光電光度計 139、セル厚 20 mm

(7) リチウム

アルコール抽出-原子吸光度法による。

(イ) 概要

金属ナトリウムの試料を窒素気流中で水に溶かし、塩酸で中和する。蒸発乾固しイソプロピアルアルコールとエチルアルコール混合液 (1+3) でリチウムを抽出する。抽出液を蒸発乾固した後残分を水に溶かし、原子吸光度法によりリチウムを定量する。

本法は試料 1 g を用い、定量下限は 0.5 ppm である。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a リチウム標準溶液： 110°C で乾燥した特級塩化リチウムを用いて $\text{Li } 10\text{ }\mu\text{g/ml}$ の水溶液を調製する。

b 原子吸光分光光度計：日立207型Liホローカソードランプ、水冷式標準バーナー付

(8) カリウム

炎光光度法による。

(i) 概要

金属ナトリウム試料を窒素気流中で水に溶かし、塩酸で中和した後、炎光光度法によりカリウムを定量する。

本法は試料1gを用い、定量下限は30ppmである。

(ii) 主なる試薬および装置

a カリウム標準溶液：試薬特級塩化カリウムを用いてK10μg/mlの水溶液を調製する。

b 炎光光度計：日立EPU-2A型分光光度計および炎光付属装置

(9)(10) カルシウム、マグネシウム

原子吸光光度法による。

(i) 概要

金属ナトリウムの試料を窒素気流中で水に溶かし、塩酸で微酸性にする。水で定容としたのち原子吸光光度法によりカルシウム、マグネシウムを定量する。

本法は試料1gを用い、定量下限はカルシウム1ppm、マグネシウム0.5ppmである。

(ii) 主なる試薬および装置

a カルシウム標準溶液：特級炭酸カルシウムを110℃にて乾燥し、水で希釈してCa 1μg/ml水溶液を調製する。

b マグネシウム標準溶液：金属マグネシウムを塩酸(1+1)に溶解し、水で希釈してMg 1μg/ml水溶液を調製する。

c 日立207型原子吸光分光光度計：Ca、Mgホローカソードランプ(複合管)水冷式高温バーナーおよび水冷式標準バーナー付

(11)(12) 鉄、アルミニウム

オキシソ抽出-原子吸光光度法による。

(i) 概要

金属ナトリウムの試料を窒素気流中で水に溶解し塩酸で微酸性にする。オキシソを加えアンモニア水でpH4.5~5に調整した後、クロロホルムで鉄およびアルミニウムの錯体を抽出し、クロロホルムをとばし、硝酸と過塩素酸で有機物を分解後塩酸(1+5)にとかし、原子吸光分光光度法により鉄、アルミニウムを定量する。本法は試料5gを用い、定量下限は鉄1ppm、アルミニウム1ppmである。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a 鉄標準溶液：純鉄を塩酸（和光 S. S. G.）にとかし硝酸を加えて煮沸し、冷後水で希釈して $\text{Fe } 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ の水溶液を調製する。
- b アルミニウム標準溶液：金属アルミニウムを、塩酸（和光 S. S. C.）で加熱溶解し、冷後水で希釈して $\text{Al } 100 \mu\text{g}/\text{ml}$ の水溶液を調製する。
- c 日立 207 型原子吸光分光光度計：Fe ホローカソードランプ、水冷式標準バーナーおよび Al ホローカソードランプ、水冷式高温バーナー付

(13)(14)(15) カドミウム、ニッケル、銅

D D T C 抽出—原子吸光光度法による。

(イ) 概要

金属ナトリウムの試料を窒素気流中で水に溶かし塩酸で微酸性にする。アンモニア水で pH9 に調節し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（D. D. T. C.）を加えて Cd, Ni, Cu の錯塩を生成させ四塩化炭素で同時に抽出し、四塩化炭素をとばし硝酸と過塩素酸で有機物を分解後塩酸（1+5）にとかし、原子吸光分光光度法によりカドミウム、ニッケル、銅をそれぞれ定量する。

本法は試料 5 g を用い、定量下限はカドミウム 0.1 ppm、ニッケル 0.2 ppm、銅 0.1 ppm である。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a カドミウム標準溶液：金属カドミウム（99.99%）を塩酸（和光 S. S. G.（1+1））に加熱溶解し、水で希釈して $\text{Cd } 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ の水溶液を調製する。
- b ニッケル標準溶液：金属ニッケル（99.99%）を塩酸（和光 S. S. G.（1+1））に加熱溶解し水で希釈して $\text{Ni } 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ の水溶液を調製する。
- c 銅標準溶液：金属銅を硝酸で溶解し、水で希釈して $\text{Cu } 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ の水溶液を調製する。
- d 日立 207 型原子吸光分光光度計：Cd ホローカソードランプ、Ni ホローカソードランプ、Cu ホローカソードランプ；水冷式標準バーナー付

(16) マンガン

D D T C 抽出—原子吸光光度法による。

(イ) 概要

金属ナトリウムの試料を窒素気流中で水にとかし塩酸で微酸性にする。アンモニア水で pH4 に調節した後ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（D. D. T. C.）を加えクロロホ

ホルムでマンガンの錯体を抽出する。クロロホルムをとばし硝酸と過塩素酸で有機物を分解後、塩酸(1+5)にとかし原子吸光分光光度法によりマンガン定量する。

本法は試料 2 g を用い、定量下限は 0.1 ppm である。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a マンガン標準溶液：和光純薬製原子吸光分光分析用標準溶液(1000 ppm)を水で希釈して Mn 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の水溶液を調製する。
- b pHメーター：東亜電波製 HM-5A 型
- c 日立 207 型原子吸光分光光度計：Mn ホローカソードランプ、水冷式標準バーナー付

(7) クロム

APDC 抽出—原子吸光光度法による。

(イ) 概要

金属ナトリウム試料を窒素気流中で水に溶かし、塩酸で微酸性にする。過マンガンカリを加えて酸化した後、pH3に調節してピロリジンジオカルバミン酸アンモニウム溶液を加えて 80℃ に加熱する。冷却後 M. I. B. K. を加えてクロムを抽出して原子吸光分光光度法により定量する。

本法は試料 5 g を用い、定量下限は 0.2 ppm である。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a クロム標準溶液：標準試薬重クロム酸カリを水に溶解し、更に希釈して Cr 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の水溶液を調製する。
- b 原子吸光分光光度計：日立 207 型原子吸光光度計 Cr ホローカソードランプ、水冷式標準バーナー付

(8) モリブデン

D. D. T. C 抽出—原子吸光光度法による。

(イ) 概要

金属ナトリウム試料を水に溶かし、塩酸で pH を 2 に調節した後、2% D. D. C. —クロロホルムで抽出する。クロロホルム層を硝酸と過塩素酸で分解、乾固した後、アルミニウムを含む 0.5N 塩酸溶液 (A1 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$) に溶かして原子吸光分光光度法によりモリブデンを定量する。

本法は試料 10 g を用い、定量下限は 0.2 ppm である。

(ロ) 主なる試薬および装置

- a モリブデン標準溶液：和光純薬製原子吸光用モリブデン標準溶液（ $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ ）
を水で希釈して $\text{Mo } 100 \mu\text{g}/\text{ml}$ の水溶液を調製する。
- b 原子吸光分光光度計：日立 207 型原子吸光分光光度計 Mo ホローカソードランプ、
水冷式高温バーナー

(9) ウラン

M. I. B. K 抽出—弗化物溶融—螢光法による

(1) 概要

金属ナトリウム試料を真空蒸留し、残分を硝酸に溶解した後、ウランを M. I. B. K. で抽出し、その一定量を分取する。蒸発乾固後、フッ化ナトリウム—2%フッ化リチウムと共に溶融し、得られたフッ化物の螢光を測定することによりウランを定量する。

本法は試料 50g を用い、定量下限は 0.01 ppm である。

- a 融 剤：特級フッ化ナトリウムと特級フッ化リチウムを 98：2 の割合で混合し、この粉末 0.8 g をペレットプレスでプレスし、ペレットを作製する。
- b ウラン標準溶液：八三酸化ウランを硝酸に加熱溶解した後、水で希釈する。更に、この溶液を 2N 硝酸で希釈し、 $\text{U } 1 \mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を調製する。
- c 蒸留装置：パイレックスガラス製、高真空排気装置（大亜真空技研製）付（第 4 図）
- d 蒸留容器：チタン製カップ（第 2 図 蒸留カップ）
- e 高周波加熱装置：東京高周波電気炉製 SRF-305W 型 出力 5 kW 、 435 kC
- f 螢光光度計：島津製自記分光光度計 SV50A 型、螢光付属装置一式（励起光源：ウシオ電気製 500 W クセノンランプ UXL500D）
- g グローブボックス：三英製作所製 RD-V 型、高真空排気装置（佐藤真空機械製）付

サンプリング容器
(材質: SUS304)

蒸留カップ (ウラン蒸留濃縮用)
(材質: チタン)

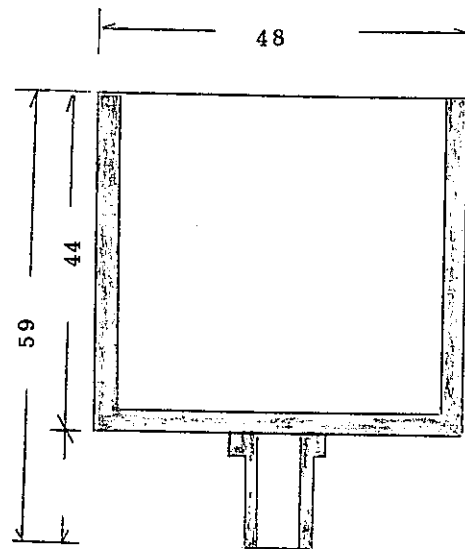
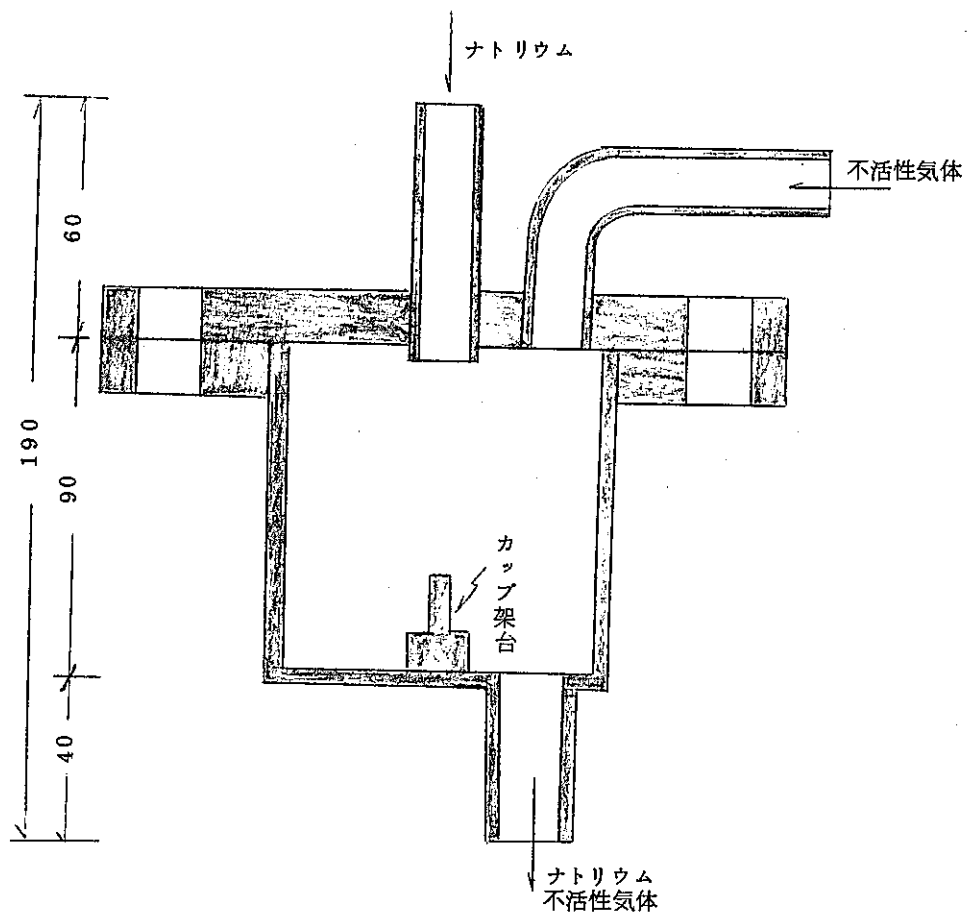
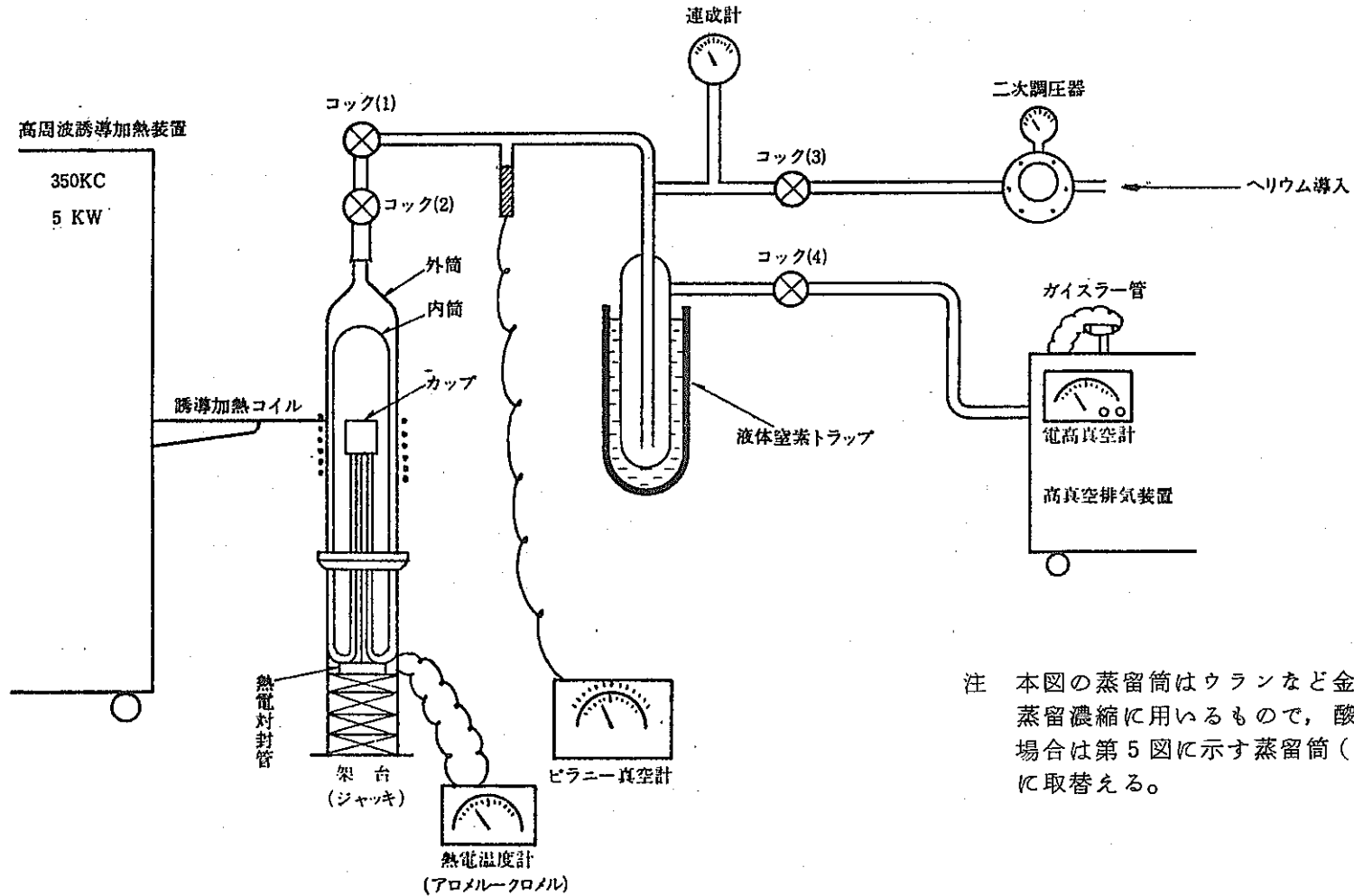


図1. オーバーフローサンプリング器具 (単位: mm)



注 本図の蒸留筒はウランなど金属元素の蒸留濃縮に用いるもので、酸素分析の場合は第5図に示す蒸留筒(4カップ)に取替える。

図2 真空蒸留装置

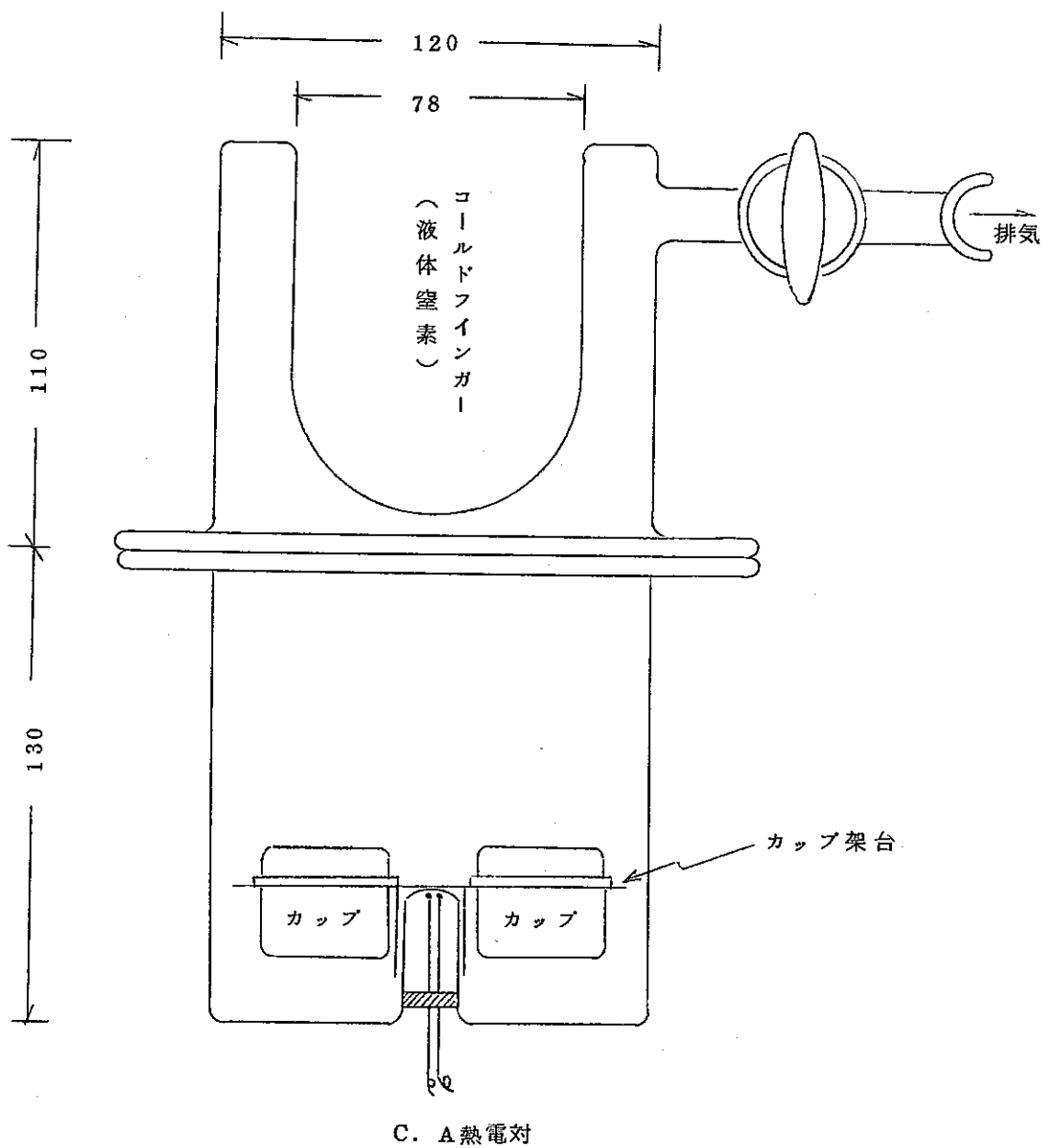
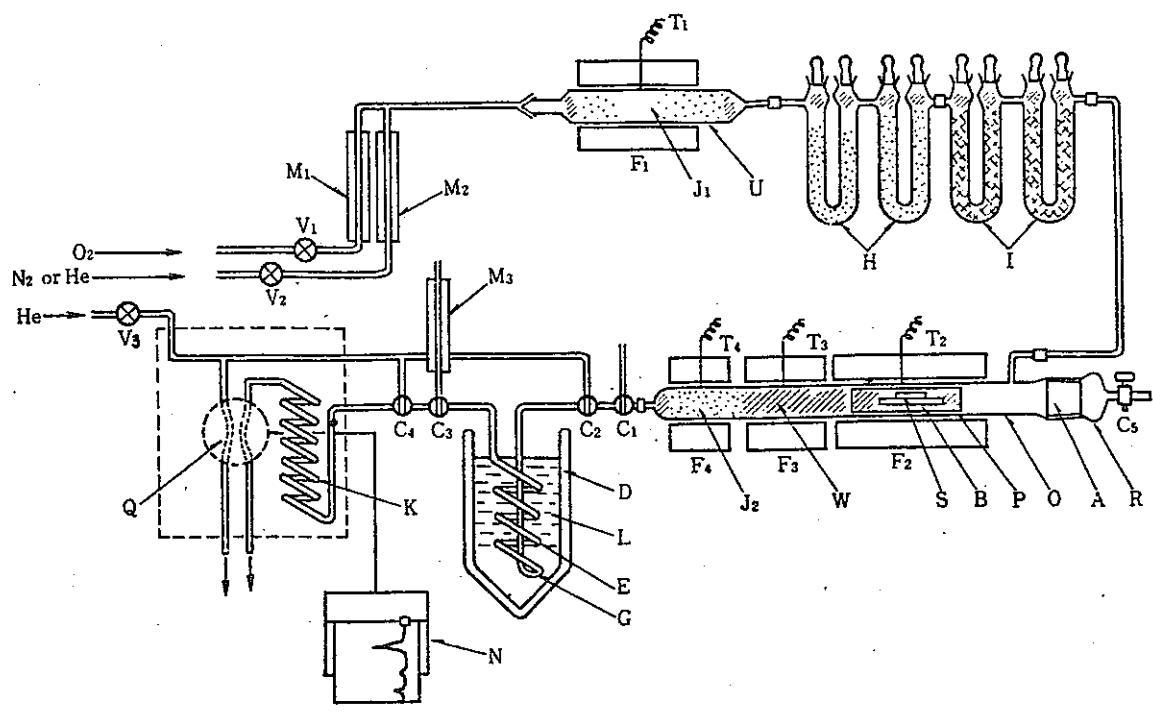


図3. 酸素分析用蒸留筒(4カップ)(単位: mm)



- | | | | |
|---|----------------|---|----------|
| A | テフロンスリーブ | B | 試料ポート |
| C | ストップコップ | D | デュワー瓶 |
| E | 二酸化炭素トラップ | F | 電気管状炉 |
| G | ガラスビーズ, ガラスウール | H | ソーダアスベスト |
| I | アンヒドロン | J | 酸化銅(線状) |
| K | カラム | L | 液体空気 |
| M | フローメーター | N | 記録計 |
| O | 石英燃焼管 | P | 石英試料管 |
| Q | TCD | R | ガラスキャップ |
| S | 試料 | T | 熱電対 |
| U | 石英管 | W | 石英ウール |

図4 炭素分析装置(乾式法)

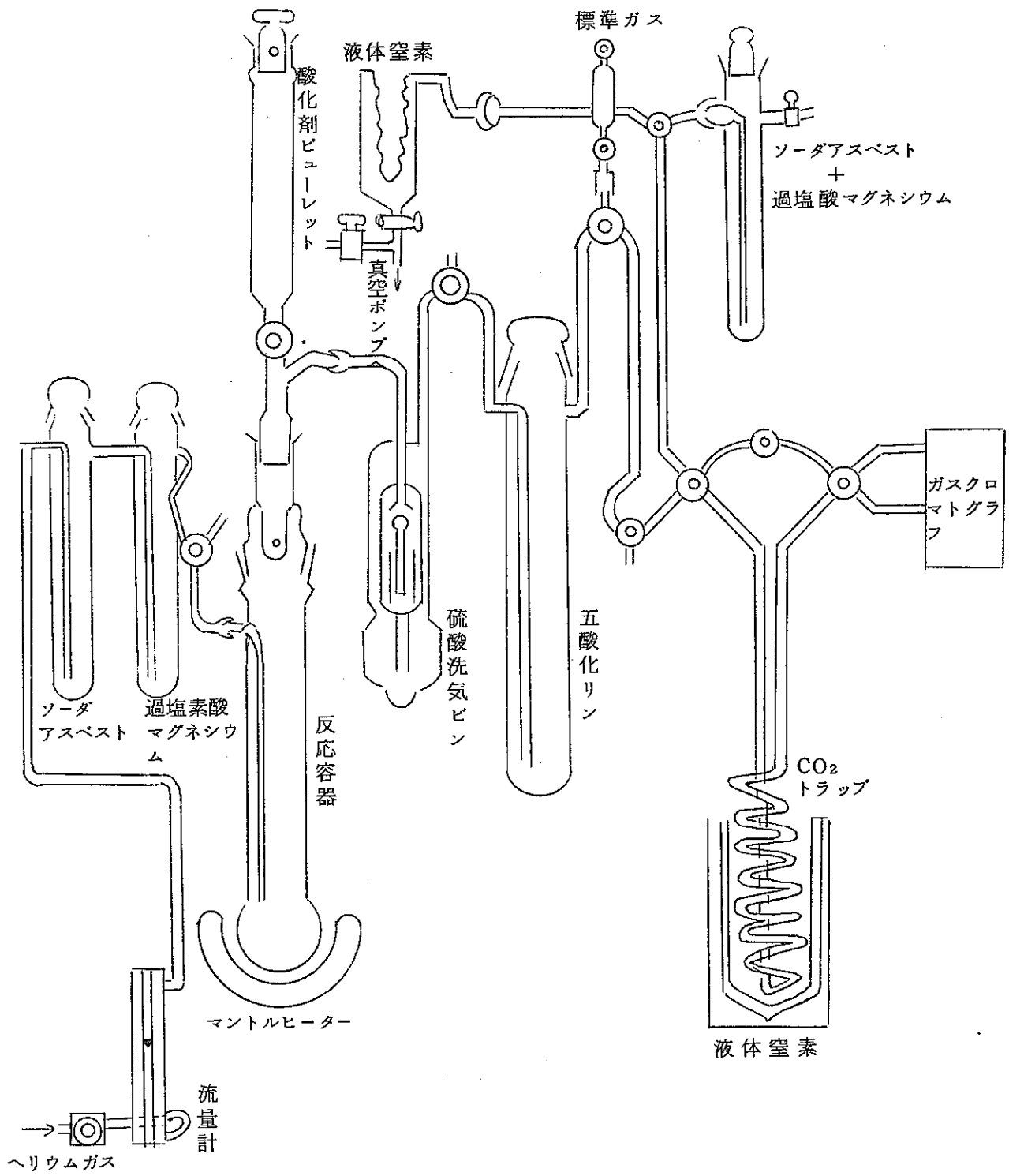


図5 炭素分析装置（湿式法）

Appendix-2

東曹におけるナトリウムのサンプリング、分析の現状

東洋曹達工業（株） 富樫繁太郎*南雲信光*

手塚敏広*

1. まえがき

ナトリウム分析関係技術は機会あるごとに見直され検討されて現行法に至っているが、現在なお検討がつづけられている。

分析方法は、供試料と分析目的の関連で決定されるべきもので一義的には決定できないが、ここでは原子力関連部門で使用される金属ナトリウム中の微量成分の分析方法について、ここ1～2年間の間に採用した標準的現行法の概要を紹介する。

なお、当社分析方法の経過の一端は、JAERIレポート¹⁾中に記載されている鉄興社^{注1)}関係の部分参照頂きたい。

注1) 鉄興社は現在東洋曹達工業株式会社となっている。

2. サンプリング

(1) 一次サンプリング

イ 吸い上げ法

(i) ガラス管吸い上げ法^{注2)}

ドラム缶やタンク内から融解しているナトリウムを採取する方法で、ガラス管内部を予め真空に引き、これをナトリウム中に任意の深さまで挿入し、管の一端を破壊し、管内にナトリウムを採取する。

ガラス管にはくびれのついたものと、くびれのない直管のものがある。

注2) 管の形状、使用例などは文献1) pp8～9参照

(ii) 金属製管吸い上げ法

金属製（主としてSUS製）の管の両端をガラス管で溶封したもので、使用例はガラス管の場合に準ずる。

ロ 打込法

ドラム缶やタンク内にあるナトリウムおよび、太い管の中に充填されているナトリウムなどを常温で採取する方法で、アルゴンガス雰囲気中で金属製試料管を打込み、引き抜い

*東京研究所

て、ナトリウムをコア状に採取する。

ハ その他

アルゴンガス雰囲気中で、汲み上げ法および塊状切り出し法を行う。

バイパスサンプリングされた試料についても、受託分析の形で実施している。

(2) 二次サンプリング

試料により荷姿が異なり、また分析により取扱いが異なる。

アルゴンガス雰囲気中で行うが、大気中で行っても良い場合がある。

イ 圧縮押し出し法

吸い上げ法やバイパスサンプリング法などで、金属製管に採取したナトリウムを圧縮器で管の一端から順次押しつぶし、ナトリウムを押し出し、ナトリウムを採取する。

ロ 切り出し法

塊状で一次サンプリングされた試料などの場合には、ナイフ、はさみなどを用いて分析用試料を採取する。

ハ 加熱溶かし出し法

真空中でナトリウムを融解させ流し出して試料を採取する方法で、ガラス管吸い上げ法で一次サンプリングされた試料に適用する。

酸素分析の場合には、くびれのついたガラス管で一次サンプリングする。大気中で試料管の切断ができるのでグローブボックスを必要とせず、簡便である。注3)

酸素および水素以外の成分を分析する場合には、くびれないガラス管で一次サンプリングし、真空中でナトリウムを融解させ、一定の形に流し出して試料を採取する。

注3) 使用例などは、文献1) pp 34～36 参照

ニ 加熱押し出し法

試料管を適当な長さに切断後、熱風で加熱し、ナトリウム試料管接触部をやわらかくする。管の一端からナトリウムを円筒状に押し出す方法。

水素分析時に適用する。

ホ その他

大塊あるいは太い管の一部切断などの方法により一次サンプリングされた場合には、コアサンプリング後所定の位置から分析用試料を採取するなど、サンプリングの手法は必要に応じて組み合わせて採用する。

(3) アルゴンガス雰囲気グローブボックス

つぎの2台を所有している。

イ 真空置換型グローブボックス

現在はあまり使用していない。内容については文献1) 注4)を参照されたい。

注4) 文献1) pp22~25, TABLE 1V 中, 事業所Kの項参照

ロ 常圧循環精製型グローブボックス

現在主として使用している型である。主な仕様は下記のとおりであるが、ボックス内ではナトリウムの金属光沢が長時間保たれる。

ボックス	材質	ステンレス
	{	
	窓	ホムライト991

グローブ	ブチルゴム
------	-------

グローブポート	片側一対
---------	------

ポート	形	円筒
	{	
	寸法	38φ×61

循環ガス量	1.12m ³ /min
-------	-------------------------

循環アルゴンガス純度	酸素, 水分ともに1ppm以下
------------	-----------------

精製系	2系列
-----	-----

再生所要時間	12時間
--------	------

3. 微量不純物の分析方法

(1) 試料の前処理

酸素および水素以外の成分を分析する場合、試料の分解にはほとんどの場合、減圧水蒸気分解法^{注5)}を採用している。

注5) 文献1), p26

(2) 非金属不純物

イ 酸素(真空蒸留分離-中和滴定法)

サンプリングの方法により、つぎの二つの方法に分けて行う。蒸留過程を肉眼で観察できることは特長の一つである。

(i) グローブボックス内でサンプリングする方法

常圧循環精製型グローブボックスの設置により可能となった方法である。

アルゴンで置換したグローブボックス内で、試料をタンタルまたはニッケルポートに

はかりとり、真空蒸留器 (Fig 1) にセットしたのちグローブボックスから出す。真空系に接続し装置内を真空にし、るつぼを加熱してナトリウムを蒸留分離したのち、残存するナトリウム酸化物を水で溶出し、ガラス電極 pH メーターを用いて中和滴定法により、酸素量を求める。

(ii) 真空中で加熱溶かし出しサンプリングする方法

グローブボックスを使用しなくともよい方法であるが、一次サンプリング時の試料管に形状の制約がある。内容については文献 1) ^{注6)} を参照されたい。

注6) 文献 1) P P 35, 36

ロ 水素 (アマルガム化-加熱抽出-ガスクロマトグラフ法)

アルゴンで置換したグローブボックス内で、試料を石英製水素抽出器にはかりとり、セットしたのち、グローブボックスから出す。分析装置を真空にしたのちアルゴンガスを導入して常圧とし、アマルガム化させ加熱して水素ガスとして抽出し、ガスクロマトグラフで定量する。

当初の方法 ^{注7)} と骨子は同様であるが、現行法の主な変更点を述べる。

i) 常圧加熱方式、加熱抽出温度 500°C

ii) 反応容器中の水分の除去と空試験値の測定のためにカルシウム入りナトリウムアマルガムによる。常圧加熱前処理を行いバックグラウンドを測定する。

iii) 反応容器のコック部は、耐真空、耐加圧型とする。

注7) 文献 1) , P 49 参照

ハ 炭素 (水蒸気分解-湿式酸化-ガスクロマトグラフ法)

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。硫酸を加えて微酸性とし、炭素分析用フラスコに移して蒸発乾固する。

硫酸-りん酸-重クロム酸酸化剤溶液を加えヘリウム気流中で加熱し、発生した炭素ガスを液体窒素で冷却したトラップに捕集する。常温に戻して炭酸ガスを気化させ、ガスクロマトグラフに導入し炭素量を求める。

ニ ほう素 (水蒸気分解-メチレン青-ジクロロエタン抽出吸光光度法)

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。硫酸で中和後ふつ化水素酸を加え、ほう素-ふつ化水素錯体をつくり、メチレン青溶液を加えジクロロエタンで抽出し、波長 652 nm 附近における吸光度を測定し、ほう素量を求める。

ホ 塩 素

(i) 水蒸気分解—塩化銀—比濁法

試料を石英製ビーカーにはかり、減圧水蒸気分解する。硝酸(1+1)で中和し、さらに過剰にその3mlを加え水で液量を約45mlとする。

硝酸銀溶液を加えて白濁させ、水で50mlにうすめ、波長390nm付近における吸光度を測定し、塩素量を求める。

(ii) 水蒸気分解—チオシアン酸第二水銀—吸光光度法

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。硝酸で中和し、硫酸第二鉄アンモニウムおよびチオシアン酸第二水銀を加えて発色させ、460nm付近の吸光度を測定し塩素量を求める。

(3) 金属不純物

イ アルミニウム(水蒸気分解—クロムアズロール—S吸光光度法)

試料を石英製ビーカーにはかりとり減圧水蒸気分解する。塩酸を加えて微酸性とし、クロムアズロールS、塩酸ヒドロキシルアミンおよびアンモニア水を加えて、pH5.9~6.1で発色させ、波長550nm付近における吸光度を測定し、アルミニウム量を求める。

ロ カルシウム(水蒸気分解—原子吸光光度法)

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。硝酸を加えて微酸性溶液とし、硝酸カリウムを加え、422.7nmにおける吸光度を測定し、カルシウム量を求める。

ハ クロム(水蒸気分解—ジフェニルカルバジド—吸光光度法)

試料を石英製ビーカーにはかり、減圧水蒸気分解する。硫酸で中和後硫酸—硝酸—りん酸の混酸を加え、過マンガン酸カリウムでクロムを酸化し、ジフェニルカルバジドを加えて発色させ、波長532nm付近に於ける吸光度を測定しクロム量を求める。

ニ 鉄、ニッケルおよびマンガン(水蒸気分解—水酸化ランタン共沈分離—原子吸光光度法)

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。ランタンを含む硝酸溶液に、先に水蒸気分解して得られた試料溶液の大部分を加える。さらに試料溶液の残りの全量を加えて沈殿を生成させ、遠心分離により分離する。

沈殿を硝酸で溶解し、波長2483nm、232.0nmおよび279.5nmにおける吸光度を測定し、鉄、ニッケルおよびマンガン量を求める。

ホ カリウム（水蒸気分解－原子吸光光度法）

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。硝酸で中和し波長 768 nm における吸光度を測定し、カリウム量を求める。

ヘ マグネシウム（水蒸気分解－原子吸光光度法）

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。硝酸を加えて微酸性溶液とし、硝酸ストロンチウムを加え 285.2 nm における吸光度を測定しマグネシウム量を求める。

ト モリブデン（水蒸気分解－オキシソ抽出－吸光光度法）

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。塩酸で中和後オキシソ溶液を加える。酢酸アンモニウムおよびアンモニア水を加えて pH を調整し、クロロホルムを加えてふりまぜ抽出する。抽出液について波長 380 nm 付近における吸光度を測定しモリブデン量を求める。

チ けい素（水蒸気分解－モリブデン青－吸光光度法）

試料をポリエチレン製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。分解液を水で白金皿に洗い移し、湯浴上で加温する。冷却後、再びポリエチレン製ビーカーに移し、塩酸（1+1）で中和し、その 1 滴を過剰に加える。

硫酸、モリブデン酸アンモニウム、酒石酸および 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸を加えて溶液を発色させ、波長 800 nm 付近における吸光度を測定しけい素量を求める。

リ チタン（水蒸気分解－TOPO抽出－吸光光度法）

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。塩酸で中和し、塩酸、鉄（Ⅲ）、塩化第一すずおよびチオシアン酸アンモニウムを加えてふりまぜる。

これに TOPO (Tri Octyl Phosphine Oxide) を加えてふりまぜ抽出する。抽出液について、波長 420 nm 付近における吸光度を測定しチタン量を求める。

ヌ 重金属（Pb）（水蒸気分解－硫化水素比色法）

試料を石英製ビーカーにはかりとり、減圧水蒸気分解する。塩酸で中和し、湯浴上で加熱して溶液をほとんど乾固させる。

酢酸ナトリウムおよび水を加えて溶解後、酢酸および硫化水素水を加えて溶液を発色させる。

別に同様に操作した鉛標準溶液と比色し、重金属量(Pbとして)を求める。

文 献

- 1) 日本原子力研究所：“ナトリウムの分析”JAER1 1225(1973)

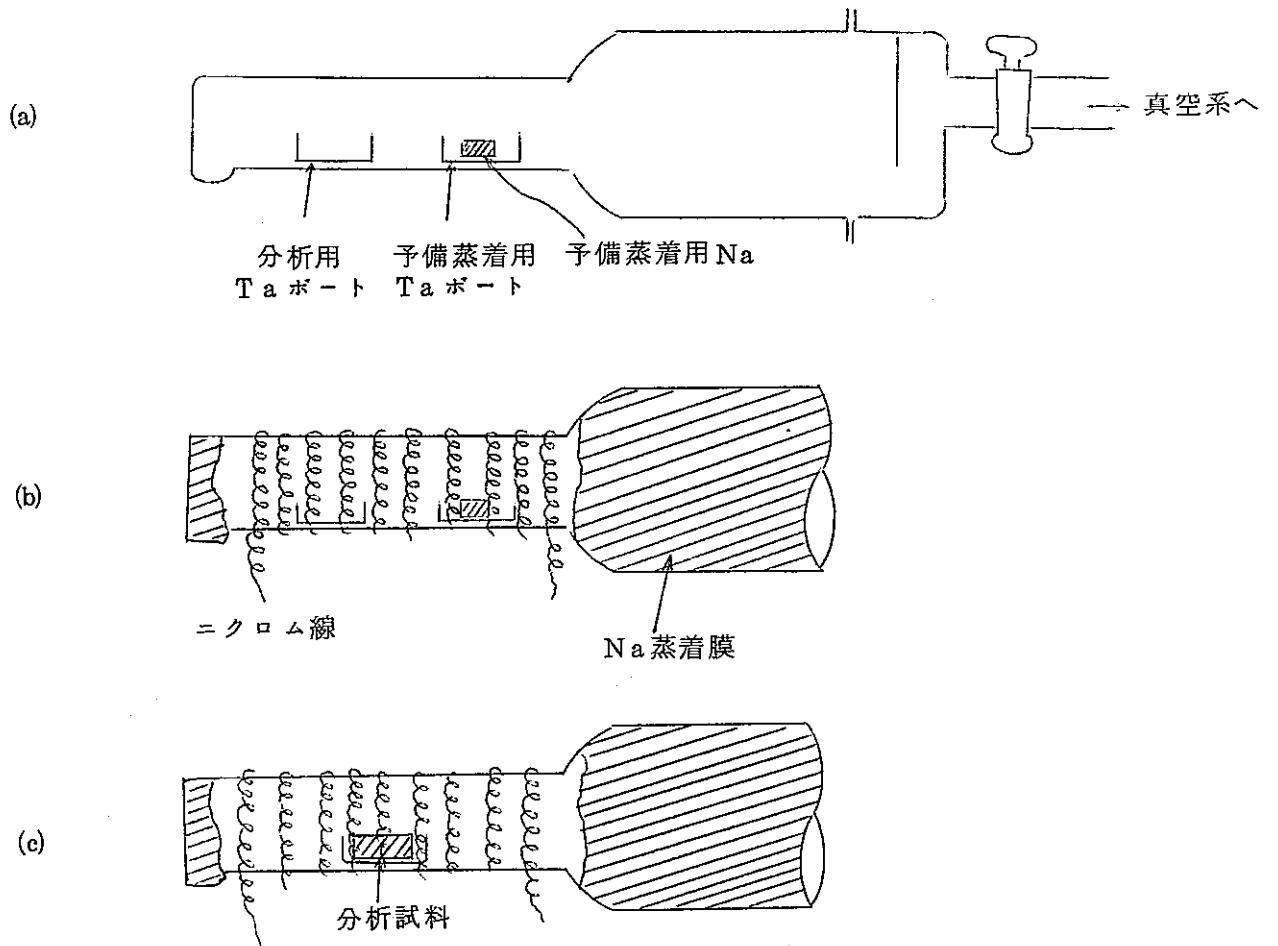


Fig.1 真空蒸留容器と蒸留操作 (酸素)