

分 置

PNC PJ1609 97-001

社内資料

本資料は 年 月 日付けで登録区分
変更する。 01.10.-4 [技術情報室]

微量生成物のプロセス内挙動に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1997年2月

埼玉大学工学部応用化学科

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)

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示または内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所
技術開発推進部・技術管理室



社 内 資 料

PNC ~~J~~ J1609 97-001

1997年 2月

微量生成物のプロセス内挙動に関する研究

本間 俊司*、田嶋 靖憲*
古閑 二郎*、松本 史朗*

要 旨

再処理プロセスの運転において生成、消滅する微量成分、特にアジ化水素酸のプロセス内挙動について数値シミュレーションによる検討を行った。また、アジ化水素酸のモニタリングに必要な分析方法について文献調査を行い、気相および水相で測定可能な方法について検討を行った。さらに、再処理プロセスの運転時に生ずるアジ化水素以外の微量生成物について文献調査を行った。

アジ化水素酸のマスフローシミュレーションコードは、昨年度までに開発されたコードに、アジ化水素酸のTBPへの分配係数推算式を組み込み、抽出器の各ステージごとの物質収支式を解くように改良を行った。また、シミュレーションに使用するモデルプラントについても、より現実に近い条件を設定した。シミュレーションの結果、アジ化水素酸がプロセス全体に拡散する可能性が示唆され、その防止策を明らかにした。

アジ化水素酸に関する既往の分析方法について調査し、それらの特徴をまとめ比較検討を行った。アジ化水素酸は非常に不安定な物質であり、再処理プロセスの抽出工程に存在する妨害成分によって分析の精度が左右されるため、複数の方法を使用することが望ましいと結論された。

アジ化水素以外の微量生成物については、溶媒劣化生成物および硝酸に由来する微量成分について調査を行った。

本報告書は、埼玉大学工学部応用化学科が、動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：080D0138

事業団担当部課室および担当者：東海事業所 安全管理部 安全技術課 武田伸荘

* 埼玉大学工学部応用化学科

目 次

1 緒 言	1
2 アジ化水素のマスフローシミュレーション	3
2.1 WAKフローシートにおけるアジ化水素酸の挙動	4
2.2 計算コード	8
2.2.1 計算モデル	8
2.2.2 アジ化水素酸の生成および消滅反応	12
2.2.3 アジ化水素酸の分配係数	14
2.3 モデルプラントの設定	17
2.4 結果と考察	23
3 アジ化水素酸の分析方法	28
3.1 KfK法	28
3.2 Ain Shams大学法	31
3.3 OSHA法	35
3.4 分析法の比較	36
4 その他の微量成分	39
4.1 硝酸の放射線分解	39
4.2 溶媒劣化により生成する微量成分	40
4.2 分解性有機化合物	41
5 結言	43
参考文献	44
付録	47

図、表、目次

図2-1	WAK再処理プラント抽出工程フローシート	7
図2-2	アジ化水素酸の物質収支	11
図2-3	水相中の硝酸濃度に対するアジ化水素酸の活量係数の変化	16
図2-4	モデルプラントのフローシート	19
図2-5	抽出器のスペック	20
図2-6	入り口濃度の流量の設定	21
図2-7	COMPAS上に実現したモデルプラントのフローシート	22
図2-8	各ストリームにおける各成分濃度の計算結果	27
図3-1	KfK法の分析装置の概略図	29
図3-2	pH 8におけるアジ化水素酸濃度と電位差との関係	30
図3-3	センサーの構成および検出原理	33
図3-4	センサー内電解質の電位差変化	34
表2-1	WAK再処理プラントにおけるアジ化水素酸のマスバランス	6
表2-2	アジ化水素酸の濃度およびマスフローの測定結果とモデルプラントの シミュレーション結果との比較	26
表3-1	分析方法の比較	38

1 緒 言

Purex法再処理プロセスにおいては、原子炉で生成するTRU元素および核分裂生成物の他に、分離・精製に使用される抽出溶媒および種々の試薬から由来する微量生成物が存在する。これら微量生成物の蓄積は、プロセスの性能を落とすだけでなく、予期しない事故へとつながる恐れがあり、それらのプロセス内挙動を把握しておく必要がある。

これら微量生成物のうち、アジ化水素¹⁾については、1994年より3年間調査研究を行い、その物理的および化学的な性質についてまとめ、抽出工程内のアジ化水素酸のマスフローシミュレーションを実施した⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。その結果、アジ化水素酸が直接の原因となる事故は、通常の運転においては起り難いが、それが長期間の運転によって工程内に蓄積する可能性もあり、今後とも詳しく検討を進める必要があるとの結論に達した。

本研究では、昨年に引き続きアジ化水素酸のプロセス内挙動について数値シミュレーションによる検討を行った。また、アジ化水素酸のモニタリングに必要な分析方法について文献調査を行い、気相および水相で測定可能な方法について検討を行った。さらに、再処理プロセスの運転時に生ずるアジ化水素以外の微量生成物について文献調査を行った。

本報は5章から成り、1章では本研究の背景について記述した。2章では、KfKのWAK再処理プラントで行われたアジ化水素酸のマスフロー試験についてレビューし、現行プロセスの問題点および事故のシナリオを考察する。また、WAK再処理プラントをモデルとしたプロセスについて数値シミュレーションを行う。使用した計算コー

¹⁾本報において、アジ化水素はアジ化水素一般を示す場合に用いる。また、液相中のアジ化水素はアジ化水素酸と記述する。

ドの詳細も本章で記述する。また、今後のシミュレーションコード開発についての課題および問題点を考察する。3章では、アジ化水素の分析方法について既往の文献より調査し、それらの比較検討を行い、実際のプラントへの適用可能性を考察する。4章では、アジ化水素以外の微量成分について、その発生原因および予想される事故について考察する。5章では、本研究のまとめおよび今後の課題について記述した。

2 アジ化水素のマスフローシミュレーション

アジ化水素は、Purex法再処理プロセスにおいて主としてヒドラジンと亜硝酸との反応により生成する⁽⁴⁾。ヒドラジンは、U-Pu分配工程およびPu精製工程においてPu(IV)の還元時に生成する亜硝酸およびU(IV)の自己酸化によって生成する亜硝酸の除去剤として使用され、それらの工程を安定に運転するために不可欠な試薬である。そのため、Purex法再処理ではアジ化水素が必ず生成する。

このアジ化水素は、それ自身が爆発性を有するだけでなく、それと金属との反応で生成する金属アザイドもまた爆発しやすい化合物である⁽⁵⁾。そこで、このアジ化水素は再処理施設の火災・爆発事故の原因の一つとして考えられており、米国ではアジ化水素による爆発事故防止のための安全基準が設定されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

幸いにも、これまでにアジ化水素が直接の原因となった火災・爆発事故の報告はない。さらに、発生したアジ化水素のほとんどは有機溶媒に抽出され、溶媒洗浄工程において安全に除去されると考えられている⁽⁸⁾。故に、アジ化水素による爆発事故は、現在操業しているプラントの運転条件では、極めて起こり難い事象であると考えられてきた。

最近、WAK再処理プラントの解体時に、オフガス系統の配管より大量の硝酸アンモニウムが発見された⁽⁹⁾。硝酸アンモニウムは、爆薬の原料となる極めて危険な物質であり、この蓄積はプラントの爆発事故を招く可能性がある。レポート⁽⁹⁾によれば、硝酸アンモニウムはPurex法再処理プロセスに使用する試薬から直接生成するとは考えられず、アジ化水素から間接的に生成したのではないかと推定されている。

これまでも、アジ化水素が直接的あるいは間接的に原因となる事故のシナリオはいくつか考えられてきたが、WAK再処理プラント解体時の報告のように、アジ化水素

が今後新たな事故原因として具体化してくる可能性もあるため、アジ化水素の再処理プロセス内の挙動を十分把握しておく必要がある。そこで本研究では、アジ化水素のマスフローシミュレーションを通して、そのプロセス内挙動を解析する。

本章ではまず、WAK再処理プラントで行われたアジ化水素酸のマスフロー試験についてレビューし、抽出プロセス内のアジ化水素酸の一般的な挙動について考察する。次に、プロセス内のアジ化水素酸のマスフローをシミュレーションするための計算コードの詳細について記述する。また、WAK再処理プラントをモデルとして作成したプロセスフローシートについても説明を行う。最後に、シミュレーション結果について考察を行い、今後の課題等について述べる。

2.1 WAKフローシートにおけるアジ化水素酸の挙動

Ertelらは、KfKのWAK再処理プラントにおいてアジ化水素酸のマスフロー試験を行った⁽¹⁰⁾。彼らは、高燃焼度燃料を再処理し、この時のアジ化水素酸濃度をいくつかのサンプリングポイントにおいて測定している。

図2-1にWAK再処理プラントのフローシートを示す。図中の実線は有機相の流れを、点線は水相の流れをそれぞれ表わす。WAK再処理プラントのフローシートの特徴は、(1) 1B抽出器と2B抽出器が溶媒洗浄器 (joint solvent scrubber) を通して接続されていること⁽¹²⁾、(2) 1Bミキサセトラでは、Pu(IV)還元剤としてウラナスを外部から (BXXストリームより) 供給しているが、2Bミキサセトラでは電解還元を行っていること、の2つである。ヒドラジンは、BXX、BXSおよび2BXの各ストリームより供給され、その濃度はすべて0.4mol/lである。

⁽¹²⁾原報の図 (図2-1) において、joint solvent scrubberは明記されていないが、2BWとBSXストリームの中間にあるものと思われる。

表2-1に、WAK再処理プラントの各ストリームにおけるアジ化水素酸濃度の分析結果およびそのマスフローを示す。どのサンプリングポイントにおいても、アジ化水素酸の溶液における爆発限界濃度値である50mmol/l⁽⁶⁾⁽⁷⁾を超えてはいない。2BWを除くと、その濃度は10±5mmol/lである。1BUにおけるアジ化水素酸のマスフローが1000mmol/hであるのに対して、1BPでは、その10%程度であり、これはほとんどのアジ化水素酸が有機相に抽出されていることを示している。2BWにおけるアジ化水素酸濃度は高いが、そのマスフローは比較的小さい。1CUおよび1CXのアジ化水素酸のマスフローより、ウラン蒸発缶（1U）では期待したほどのアジ化水素酸の損失は見られなかった。1CWおよびCSWのアジ化水素酸のマスフローより、溶媒洗浄工程（1CS）における、アジ化水素酸の洗浄率は1／3程度（1CW/CSW）であり、この工程がアジ化水素酸の洗浄工程としてさほど機能していないことを示している。アジ化水素酸の生成量はそれぞれ、1Bが934mmol/h、2Bが270mmol/hであり、電解還元を組み込んだプロセスの方が、従来のウラナスを外部から供給するプロセスよりアジ化水素酸の生成が少ないようである。

これらの結果より、以下の点が指摘される。

（1）溶媒洗浄工程における、アジ化水素酸の洗浄率は1／3であること

これは、リサイクルされる溶媒にかなりの量のアジ化水素が含まれることを意味し、アジ化水素酸が共除染工程にまでも拡散し、決められた分配係数によって高レベル廃液側にアジ化水素酸が流出する可能性を示唆している。

（2）ウラン製品中にかなりの量のアジ化水素酸が含まれること

ウラン蒸発缶（1U）にかなりの量のアジ化水素酸が流入しているが、予想に反し、ここでアジ化水素酸は除去されなかった。これは、この先の精製工程までアジ化水素

酸が拡散することを示唆している。

以上の実験事実より、アジ化水素酸はプロセスの広範囲にわたり存在することが予想される。また、アジ化水素酸は気相へも移行しやすいことから、オフガス系におけるアジ化水素の移行挙動も調査する必要があると考えられる。

表2-1 WAK再処理プラントにおけるアジ化水素酸のマスバランス

Flow	HN ₃ concentration (mmole/l)		Flow rate (l/h)	HN ₃ mass flow (mmole/h)
BXX	9.0	(5) ^{b)}	10	90
1BP	5.8	(3)	16	93
1CU	5.8	(7)	100	580
1CX	5.0	(7)	100	500
CSW	15	(4)	20	300
1BU	11.8	(7)	100	1180
1CW	9.2	(9)	100	920
2BW	27.7	(6)	9	249

Table 3: HN₃ concentrations and mass flow in WAK solutions^{a)}

a) reprocessing of high-burned power reactor fuel;
initial hydrazine concentration in BXX, BXS and
2 BX 0.4 mole/l

b) number of samples analyzed

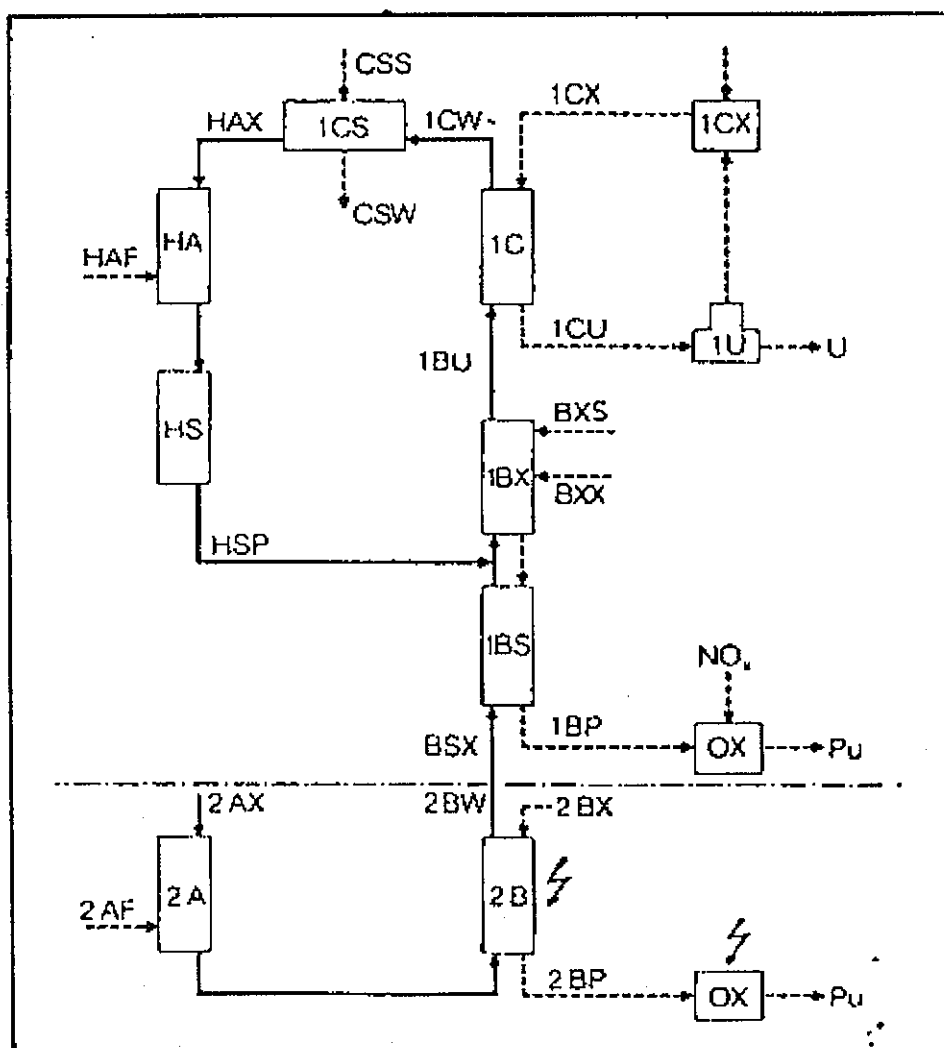


Fig. 2 WAK-1st cycle flowsheet and HN₃ sampling points

図2-1 WAK再処理プラント抽出工程フローシート

2.2 計算コード

Purex法再処理プロセスの抽出工程を解析するための計算コードが種々開発されてきたが、一般に公開されているものは少なく^{(11)~(16)}、さらにシミュレーションの対象としている成分もウラン、プルトニウム、硝酸、プルトニウム還元剤（硝酸ウラナスまたは硝酸ヒドロキシルアミン）およびヒドラジンに限定されており、これら公開されている計算コードではアジ化水素は取り扱えない。これは、従来ウランおよびプルトニウム製品の効率的な回収を目的とした研究・開発が中心だったためである。最近、館盛は再処理プロセス内のマイナー成分、特にNp、TcおよびZrを対象とした抽出シミュレーションコード、EXTRA-M⁽¹⁷⁾を開発したが、このコードでもアジ化水素はシミュレーションの対象成分として含まれていない。そこで本研究では、既存の抽出挙動評価コードであるRevised MIXSET⁽¹¹⁾をもとに、アジ化水素を取り扱うことができる計算コードを開発した。以下、本計算コードの詳細について記述する。

2.2.1 計算モデル

本研究で開発した計算コードは、ミキサセトラ型抽出器を対象とし、定常状態におけるアジ化水素酸濃度分布の計算を行う。本コードは、2つの部分から構成される。一つは、従来取り扱われてきた成分（U(IV)、U(VI)、Pu(IV)、Pu(III)、HNO₃、HAN、HNO₂およびN₂H₅）の抽出器内濃度分布を計算する部分であり、Revised MIXSET（以下、単にMIXSETと呼ぶ）を使用する。二つ目は、アジ化水素酸の生成および抽出挙動を計算する部分である。ここでは、MIXSETの計算結果より、各段で消費されるヒドラジンの物質質量を見積り、その量からアジ化水素酸の生成量を求め、さらに分配係数を各段の成分濃度の関数として求め、その物質収支式を解き、各段の出口における

水相および有機相それぞれのアジ化水素酸の濃度を計算する。

本節ではMIXSET部分の計算モデルについての説明は省略し、アジ化水素酸の生成および抽出挙動を計算する部分のみの説明を行う。なお、本計算モデルにおいてアジ化水素酸の抽出挙動は、他の成分の抽出挙動に影響しないと仮定している。

アジ化水素酸の生成および抽出挙動を計算する部分では、各段における物質収支式を解き、その水相および有機相それぞれの出口濃度を算出する。図2-2に、ミキサセトラ1段のアジ化水素酸の物質収支を示す。有機相および水相から流入したアジ化水素酸および抽出器内で生成したアジ化水素酸は、所定の分配係数に従い、有機相および水相出口へと流出する。この間、アジ化水素酸の気相側への移行は起こらないと仮定する。次に、ミキサセトラ1段のアジ化水素酸に関する物質収支式を示す。

$$Q_{aq, in} [HN_3]_{aq, in} + Q_{org, in} [HN_3]_{org, in} + \Delta R_{HN_3} = Q_{aq, out} [HN_3]_{aq, out} + Q_{org, out} [HN_3]_{org, out} \quad (2-1)$$

$$D_{HN_3} = [HN_3]_{org, out} / [HN_3]_{aq, out} \quad (2-2)$$

ここに、

Q	=	体積流量	(ℓ / hr)
$[HN_3]$	=	アジ化水素酸の濃度	(mol/ ℓ)
ΔR_{HN_3}	=	アジ化水素酸の発生量	(mol/hr)
D_{HN_3}	=	アジ化水素酸の分配係数	(-)

添え字：

in	=	入口
out	=	出口
aq	=	水相
org	=	有機相

アジ化水素酸の発生量 ΔR_{HN_3} の算出方法の詳細は、2.2.2節に記述する。また、アジ化

水素酸のTBPへの分配係数の算出方法は、2.2.3節に記述する。

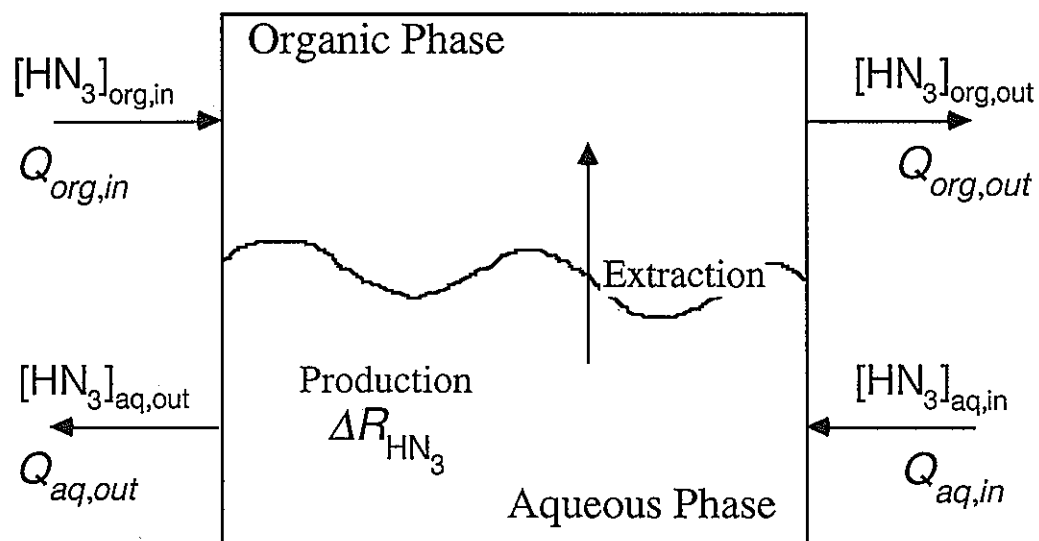
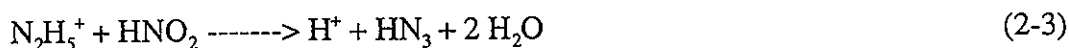


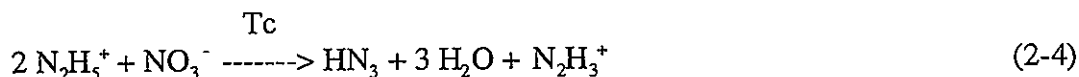
図2-2 アジ化水素酸の物質収支

2.2.2 アジ化水素酸の生成および消滅反応

式(2-1)の ΔR_{HN_3} は、アジ化水素酸の生成および消滅反応から見積もる必要がある。主としてアジ化水素酸は、ヒドラジンと亜硝酸との反応から生成する⁽⁴⁾。



また、Tcが存在するとヒドラジンと硝酸イオンとの反応からもアジ化水素酸が生成する⁽¹⁸⁾。



式(2-3)または式(2-4)で生成したアジ化水素酸の一部は、TBPに抽出され有機相側へ移行する。水相中に残ったアジ化水素酸は、亜硝酸と反応し N_2O および N_2 へと分解する。

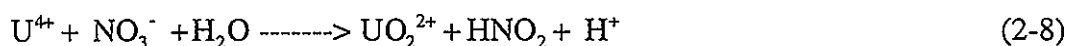


また、Tcが存在すると(2-4)で生成した N_2H_3^+ によってアジ化水素酸は、 NH_4^+ および N_2 へと分解する⁽¹⁸⁾。



ヒドラジンはTBPに抽出されないため、それがPurexプロセスの他の抽出工程に拡散することはない、硝酸ヒドラジン水溶液として供給される抽出工程にのみ存在する。すなわち、式(2-3)および(2-4)の反応はU-Pu分配工程およびPu精製工程においてのみ起こり、その他の工程においてアジ化水素酸が生成することはない。一方亜硝酸は、共除染工程からU-Pu分配工程さらに、UおよびPu精製工程まで広く存在するが、式(2-3)で反応する亜硝酸は、主にPu(III)およびU(IV)の再酸化反応である式(2-7)および

(2-8)によって生じるものである⁽¹¹⁾。



式(2-3)の反応は非常に速いため⁽⁴⁾、抽出器内に存在する亜硝酸の量、すなわち式(2-7)および(2-8)によって生成する亜硝酸および抽出器内に流入する亜硝酸の総量、に比べてヒドラジンが過剰に供給されているならば、式(2-3)の反応に従い抽出器内に存在する亜硝酸と等モル量のアジ化水素酸が発生することになる。一方、ヒドラジンの量が抽出器内に存在する亜硝酸の量に比べ十分に供給されていない場合は、抽出器内に存在するヒドラジンの量だけアジ化水素酸が生成することになる。以上まとめると、式(2-1)のアジ化水素酸の発生量 ΔR_{HN_3} は、

$$\Delta R_{\text{HN}_3} = \begin{cases} N, \dots \text{if } N \leq H \\ H, \dots \text{if } N \geq H \end{cases} \quad (2-9)$$

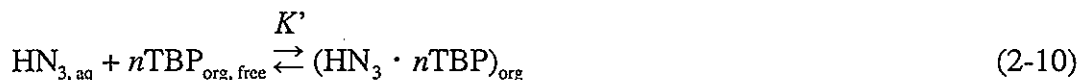
ここに、 N および H はそれぞれ抽出器内に存在する亜硝酸およびヒドラジンの量 (mol/hr)である。通常のU-Pu分配工程およびPu精製工程の操作条件においては、式(2-7)および(2-8)によって生成する亜硝酸の量に比べて、ヒドラジンが十分過剰に供給されているので、式(2-7)および(2-8)によって生成する亜硝酸はすべて式(2-3)の反応に消費されと考えられる。この場合、 $\Delta R_{\text{HN}_3} = H$ となる。

Tcが触媒として働く場合のアジ化水素酸の生成反応、式(2-4)、および消滅反応、式(2-6)、は、抽出器内のTcの挙動について計算できるコードが存在しないこと、および式(2-4)の生成反応でどれだけのアジ化水素酸が生成するか不明であること、の理由から本コードではこれらの反応を考慮しない。また、アジ化水素酸の分解反応、式(2-5)

も、その反応速度が不明であるため考慮しない。Tcが触媒として働くアジ化水素酸の生成および消滅反応および亜硝酸によるアジ化水素酸の分解反応の本計算コードへの実装は今後の課題とする。

2.2.3 アジ化水素酸の分配係数

アジ化水素酸のTBPとの分配平衡式は、一般に、



と表現できる。この反応のみかけの平衡定数は、

$$K' = \frac{[\text{HN}_3 \cdot n\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{TBP}]_{\text{org, free}}^n [\text{HN}_3]_{\text{aq}}} \quad (2-11)$$

また、アジ化水素酸の分配係数 D_{HN_3} は、

$$D_{\text{HN}_3} = \frac{[\text{HN}_3 \cdot n\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{HN}_3]_{\text{aq}}} \quad (2-12)$$

であるから、式(2-11)および(2-12)より、アジ化水素酸の分配係数は、みかけの平衡定数およびフリー-TBP濃度によって次式のように表現できる。

$$D_{\text{HN}_3} = K' [\text{TBP}]_{\text{org, free}}^n \quad (2-13)$$

アジ化水素酸とTBPとは1：1で抽出されることが明らかとなっているため⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、反応次数 n は1である。みかけの平衡定数は、25～55℃において5～10程度であり、溶質濃度の関数である。図2-3に水相中の硝酸濃度に対するアジ化水素酸の活量係数の変化を示す。約2.5Mの硝酸濃度においてその活量係数が極小値をとることがわか

る。また、硝酸濃度を 0 まで外挿することにより、真の平衡定数を求めることができ、その値は 9.0 l/mol である⁽²⁰⁾。図より、アジ化水素酸の活量係数を硝酸濃度の関数として表現すると、

$$\tilde{K}_{\text{HNO}_3}/\bar{K}_{\text{HNO}_3} = -0.0007[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}^3 + 0.123[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}^2 - 0.487[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} + 1.126 \quad (2-14)$$

ここに、 $\tilde{K}_{\text{HNO}_3}/\bar{K}_{\text{HNO}_3}$ はアジ化水素酸の活量係数、 $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ は水相中の硝酸濃度である。

以上の結果より、アジ化水素酸の分配係数は、以下の手順で求めることができる。まず、式(2-14)から水相中の硝酸濃度に応じたアジ化水素酸の活量係数を求め、これに真の平衡定数 (9.0 l/mol) をかけてみかけの平衡定数を求める。次にフリー-TBP濃度を次式で求める。

$$[\text{TBP}]_{\text{org, free}} = [\text{TBP}]_0 - \sum [\text{M}]_{\text{org}} n_{\text{M}} \quad (2-15)$$

ここに、 $[\text{TBP}]_0$ は有機相中の全TBP濃度 (30%TBPにおいては約 1 mol/l)、 $[\text{M}]_{\text{org}}$ は有機相中の抽出成分濃度および n_{M} は成分MへのTBPの配位数である。例えば、Mが HNO_3 の場合 $n_{\text{M}}=1$ 、Mが $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の場合 $n_{\text{M}}=2$ となる。また、 Σ は、有機相中の抽出成分すべての和をとることを意味する。最後に、求めたみかけの平衡定数および式(2-15)で求めたフリー-TBP濃度を式(2-13)に代入し、アジ化水素酸の分配係数を求める。なお、Kelmersら⁽¹⁹⁾の結果では、分配係数が温度に依存しているが、本コードでは、その温度依存性を無視した。またZil'bermanら⁽²⁰⁾の結果に従い、みかけの平衡定数は、硝酸以外の抽出成分濃度に依存しないと仮定した。

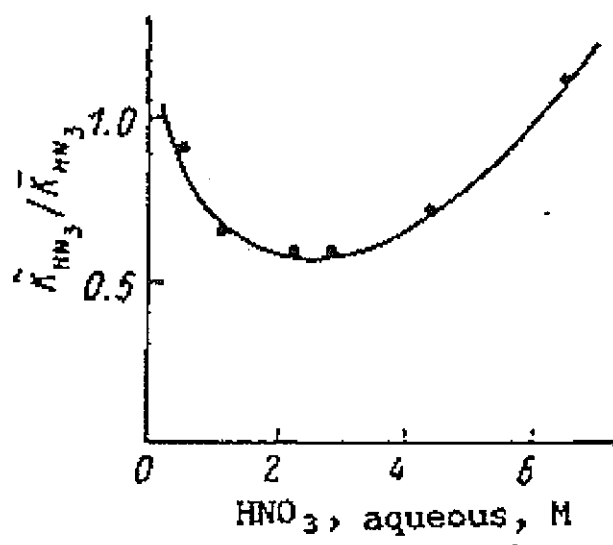


図2-3 水相中の硝酸濃度に対するアジ化水素酸の活量係数の変化

2.3 モデルプラントの設定

本研究では、2.1節で述べたKfKのWAK再処理プラントをモデルとしたプロセスフローシートを設定し、抽出工程全体におけるアジ化水素酸のマスフローシミュレーションを行う。図2-4に、設定したモデルプラントのフローシートを示す。図中の実線は有機相のストリームを、点線は水相のそれをそれぞれ表わす。本フローシートは、ほぼ図2-1と同様であるが、若干修正を加えた。

まず、WAK再処理プラントで用いられている電解還元プロセスを組み込んだミキサセトラはフローシートより除外した。すなわち、WAK再処理プラントの2Bおよび2Aサイクルをモデルプラントのフローシートから削除した。これは、MIXSETに電解還元反応を計算できる機能がないためである。

次に、ウラン蒸発缶 (1U) はフローシートより除外した。これは、蒸発缶の計算コードがないためであるが、アジ化水素酸のマスフローシミュレーションには欠かせない計算コードなので、今後開発の必要があると考えられる。

WAK再処理プラントのフローシート (図2-1) には、溶媒の排出ストリームが陽に示されていないが、2AXから供給された溶媒はどこかでパージしなければ抽出プロセス内に蓄積してしまう。そこで、モデルプラントでは、溶媒洗浄工程1CSと共除染工程HAとの間にパージ用のストリームを設け、一定の流量で溶媒を排出した。

図2-5に各抽出器の段数、ミキサおよびセトラの体積を示す。これらの値は実際のWAK再処理プラントの仕様とは異なるが、典型的な再処理プラントの仕様から推察して求めた。特に、ミキサおよびセトラの体積は、表2-1の各ストリームの流量をもとに推算した。

図2-6に各抽出器における入口濃度および流量の設定値を示す。各入口ストリームの流量は、表2-1からそのまま抜粋するかあるいは推算して求めた。また、各入口ストリームの硝酸濃度は、典型的な再処理プラントの仕様から推察して求めた。BXXのウラナス濃度およびヒドラジン濃度は、あらかじめ設定した同様のフローシート条件でMIXSETによる計算を行ない、1BXおよび1BS抽出器に流入するプルトニウムの量を求め、その3倍程度の量として設定した。BSXのアジ化水素酸濃度は、表2-1の2BWの値を使用した。HAFのウランおよびプルトニウム濃度は、典型的な再処理プラントの仕様から推察して求めた。

以上のフローシートを再処理プロセスフローシート解析システム、COMPAS⁽²¹⁾上に実現した。2.2.3節で説明した計算コードは、各抽出器の出口におけるアジ化水素、ウラン、プルトニウム、ヒドラジンおよび硝酸の各濃度を算出するために用いた。図2-7にCOMPAS上に実現したモデルプラントのフローシートを示す。図の点線が有機相のストリーム、実線が水相のストリームをそれぞれ表わす。また、各ミキサセトラ抽出器は直方体のアイコンで示されている。

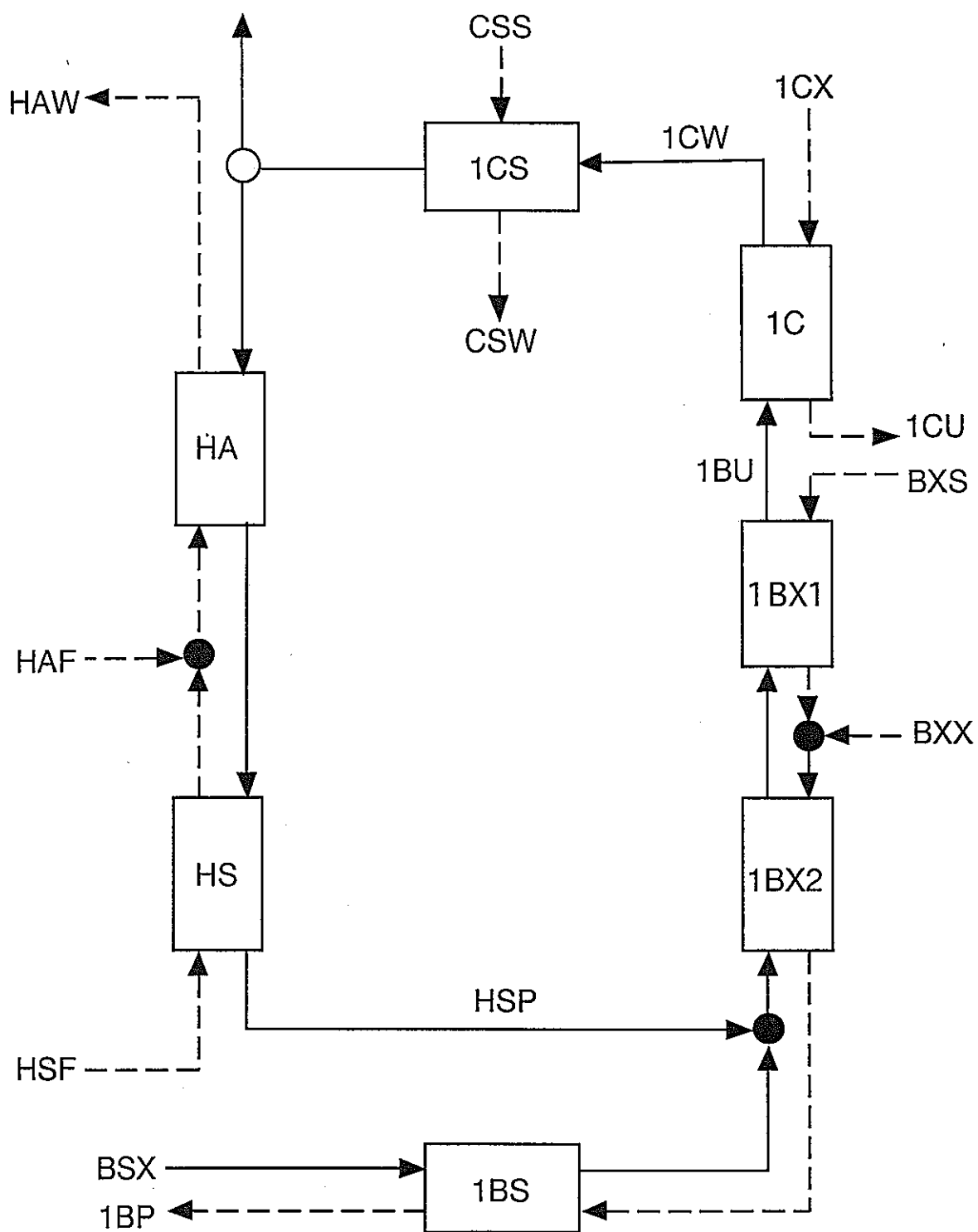


図2-4 モデルプラントのフローシート

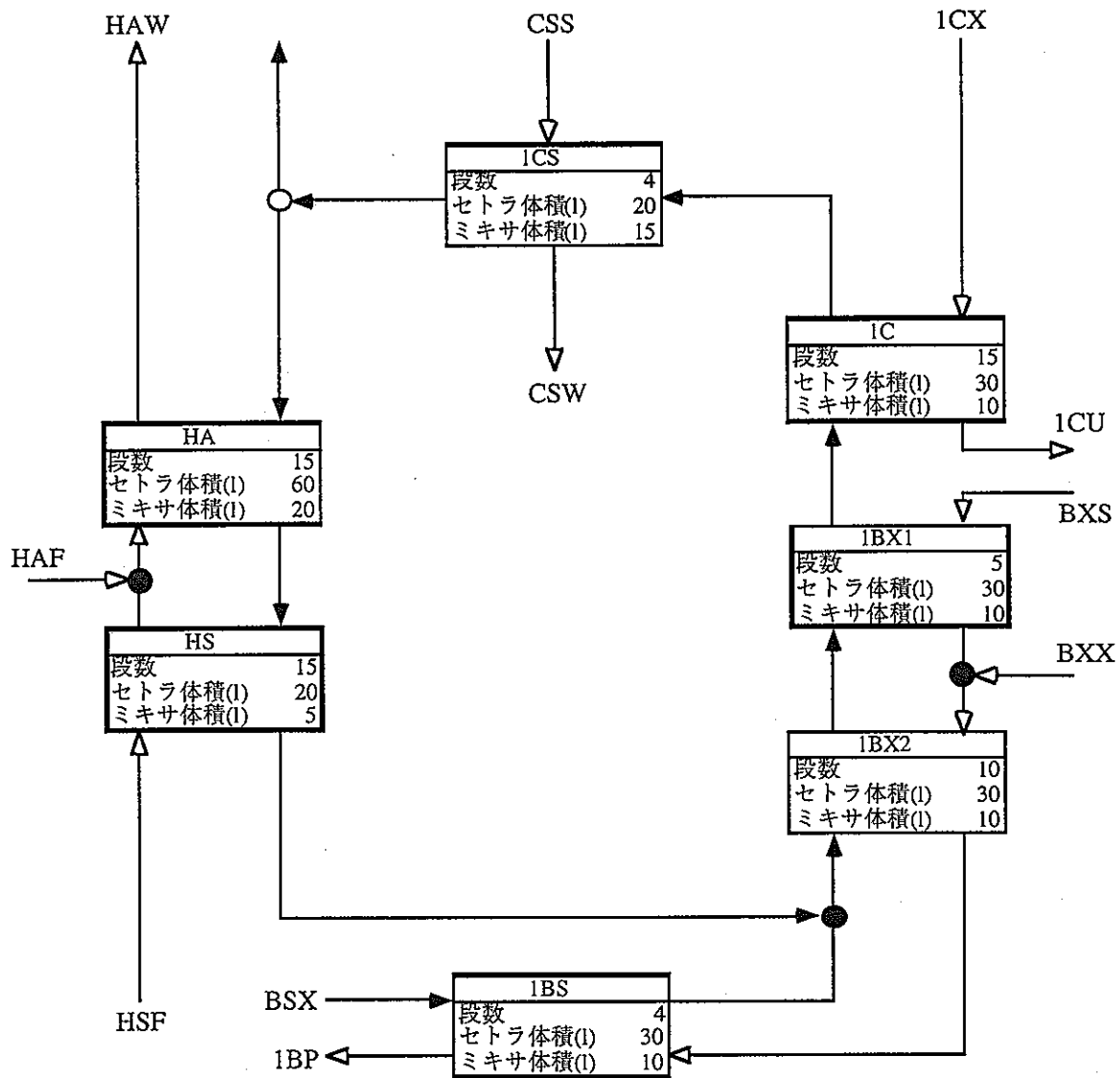


図2-5 抽出器のスペック

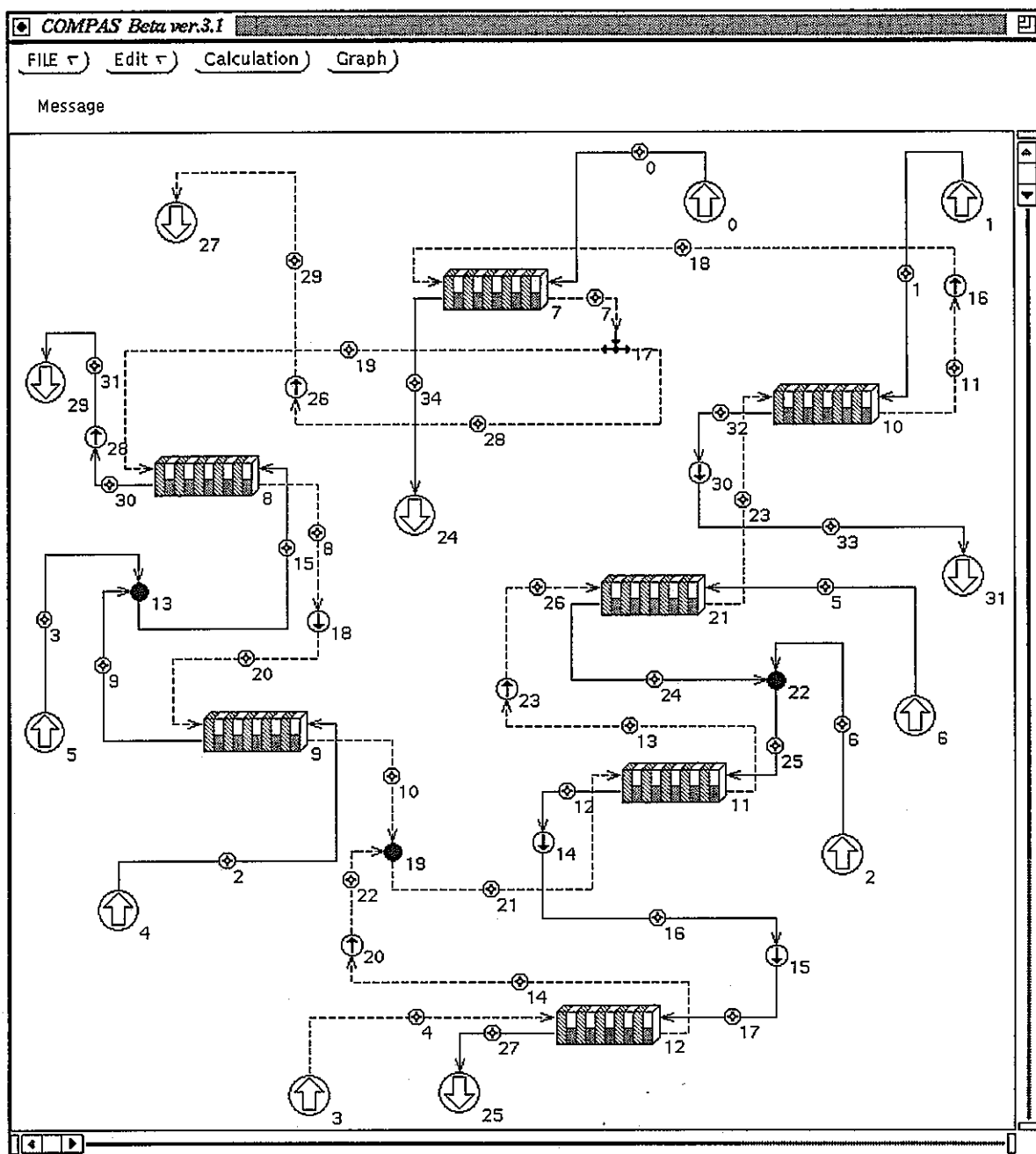


図2-7 COMPAS上に実現したモデルプラントのフローシート

2.4 結果と考察

モデルプラントにおける各ストリームの流量および各成分濃度の計算結果を図2-8に示す。また、アジ化水素酸の濃度およびマスフローのErtelらの測定結果とモデルプラントのシミュレーション結果との比較を表2-2に示す。

測定結果およびシミュレーションによる計算結果は、どのストリームも爆発限界濃度値の50mmol/lは越えてはいない。入口流量の違いによる各ストリームでのマスフローの差はあるが、1CWおよびCSWのアジ化水素酸のマスフローの実験値はそれぞれ920mmol/hおよび300mmol/hであり、溶媒洗浄工程（1CS）においてアジ化水素酸が、約30%しか洗浄されていない。一方、計算値はそれぞれ1552mmol/hおよび28mmol/hであり、ほとんど洗浄されていないことになる。これは、溶媒洗浄工程にCSSから供給される炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムとアジ化水素酸との反応がシミュレーションコードに組み込まれていないためである。

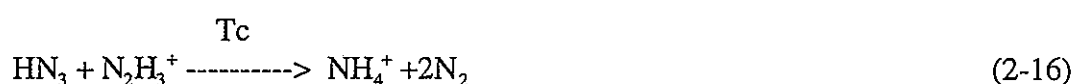
ウラン製品（1CU）でのアジ化水素酸の濃度は、実験値が5.80mmol/l、計算値が2.78mmol/lと、計算値の方が低い濃度である。これは、BXXおよびBXSからの供給流量の違いによるものだと考えられる。プルトニウム製品（1BP）でのマスフローは実験値が92mmol/hであるのに対し、計算値は757mmol/hとかなり高い値となっている。これは水相での消滅反応およびアジ化水素酸の気相への移行が考慮されていないことが原因であると考えられる。

このシミュレーション結果が示すように、仮に1CSでアジ化水素が溶媒から除去されないとすると、リサイクル溶媒（HAX）におけるアジ化水素酸のマスフローは1355mmol/hとなる。大部分のアジ化水素酸は溶媒中に留まるが、決められた分配係数

に従いHAWにも移行する。そのため、アジ化水素酸はリサイクル溶媒と共に共除染工程（HA）プロセスに供給され、再処理プロセス全体に拡散することになる。計算結果によれば、HAWにおけるアジ化水素酸のマスフローは186mmol/hであり、高レベル廃液中にアジ化水素酸が存在することになる。これは、安全管理上望ましくない。ただし、この値は水相中における消滅反応および気相への移行が考慮されていないこと、および共除染工程（HA）に存在する亜硝酸との分解反応が考慮されていないことから、実際のプラントの運転条件ではこれ以上の値になることはないと思われる。また、リサイクル溶媒の一部はパージされ中・低レベル廃液となるため、溶媒洗浄プロセス（1CS）におけるアジ化水素酸の除去が必要であると考えられる。アジ化水素酸が再処理プロセス内に蓄積する可能性は、本コードが定常状態のみを計算するものであるため、予想することができなかった。

アジ化水素酸は難溶性のアザイド（アジ化合物）を形成するが、特に、金属アザイドは激しい爆発を起こす可能性がある。共除染工程（HA）にはウラン、プルトニウム以外にも多くの金属元素が存在するため、金属アザイドの生成する可能性も高く、アジ化水素酸のHAXへの移行は望ましくない。これらのことから、溶媒洗浄工程（1CS）におけるアジ化水素酸の除去が必要である。

水相中のアジ化水素酸の沸点は極めて低く、室温ではジエチルエーテルと同程度の揮発性である。そのため、蒸発したアジ化水素酸が反応器の内壁に付着し、そこで濃縮される可能性も否定できない。また、アジ化水素酸の水相中での消滅反応では、Tcが存在すると NH_4^+ が生成し、さらに、この NH_4^+ が硝酸と反応して硝酸アンモニウムが生成する可能性がある。





硝酸アンモニウムは密閉容器中で強熱、または、他の爆発物によって誘発されると急激な分解反応を起こし爆発するため大変危険である。そのため、アジ化水素酸だけではなく、Tcや硝酸、ヒドラジンなど、他の成分との反応についても計算可能なシミュレーションコードの開発が必要である。

ウラン製品（1CU）およびプルトニウム製品（1BP）は、この先の蒸発缶による濃縮プロセスにつながるため、アジ化水素酸の濃度も濃縮されることが懸念される。そのため、濃縮プロセスも含めたアジ化水素酸の計算コードの開発も必要である。

以上の考察より、今後は、アジ化水素酸の水相中での消滅反応、溶媒洗浄工程での炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムとの反応、ウランおよびプルトニウムの濃縮プロセスを考慮した計算コードの開発、さらに、蓄積の可能性を予測するためには時間変化も考慮した計算コードの開発が必要である。また、アジ化水素酸が、溶媒洗浄工程において除去されない場合、リサイクル溶媒と共に共除染工程やウランおよびプルトニウム製品にも拡散してしまう。このことを考慮すると、再処理プロセスを安全に運転するためにはモニタリングによりアジ化水素酸やその他の成分についての濃度を知ることが重要かつ必要である。測定ポイントとしては溶媒洗浄工程（1CS）出口、共除染工程（HA）出口、ウラン製品（1CU）、およびプルトニウム製品（1BP）、の各ストリームが考えられる。

表2-2 アジ化水素酸の濃度およびマスフローの測定結果とモデル
プラントのシミュレーション結果との比較

記号	名称	実 験			シミュレーション		
		濃度 [mmol/l]	流量 [l/hr]	マスフロー [mmol/h]	濃度 [mmol/l]	流量 [l/hr]	マスフロー [mmol/h]
BXX	Pu還元剤	9.00	10	90.0	9.00	16	144.00
1BP	Pu製品	5.80	16	92.8	20.70	37	757.41
1CU	U製品	5.80	100	580.0	2.78	123	340.88
1CX	U逆抽出液	5.00	100	500.0	5.00	120	600.00
CSW	溶媒洗浄残液	15.00	20	300.0	1.43	20	28.59
1BU	U製品（有機相）	11.80	100	1180.0	12.40	104	1289.35
1CW	U逆抽出廃液（有機相）	9.20	100	920.0	15.30	101	1552.49
BSX	Puスクラブ液	27.70	9	249.3	27.70	9	249.30
HAW	高レベル廃液				5.04	37	186.33
HAX	リサイクル溶媒				14.89	91	1355.25
HSP	洗浄装荷溶媒				12.28	95	1168.19

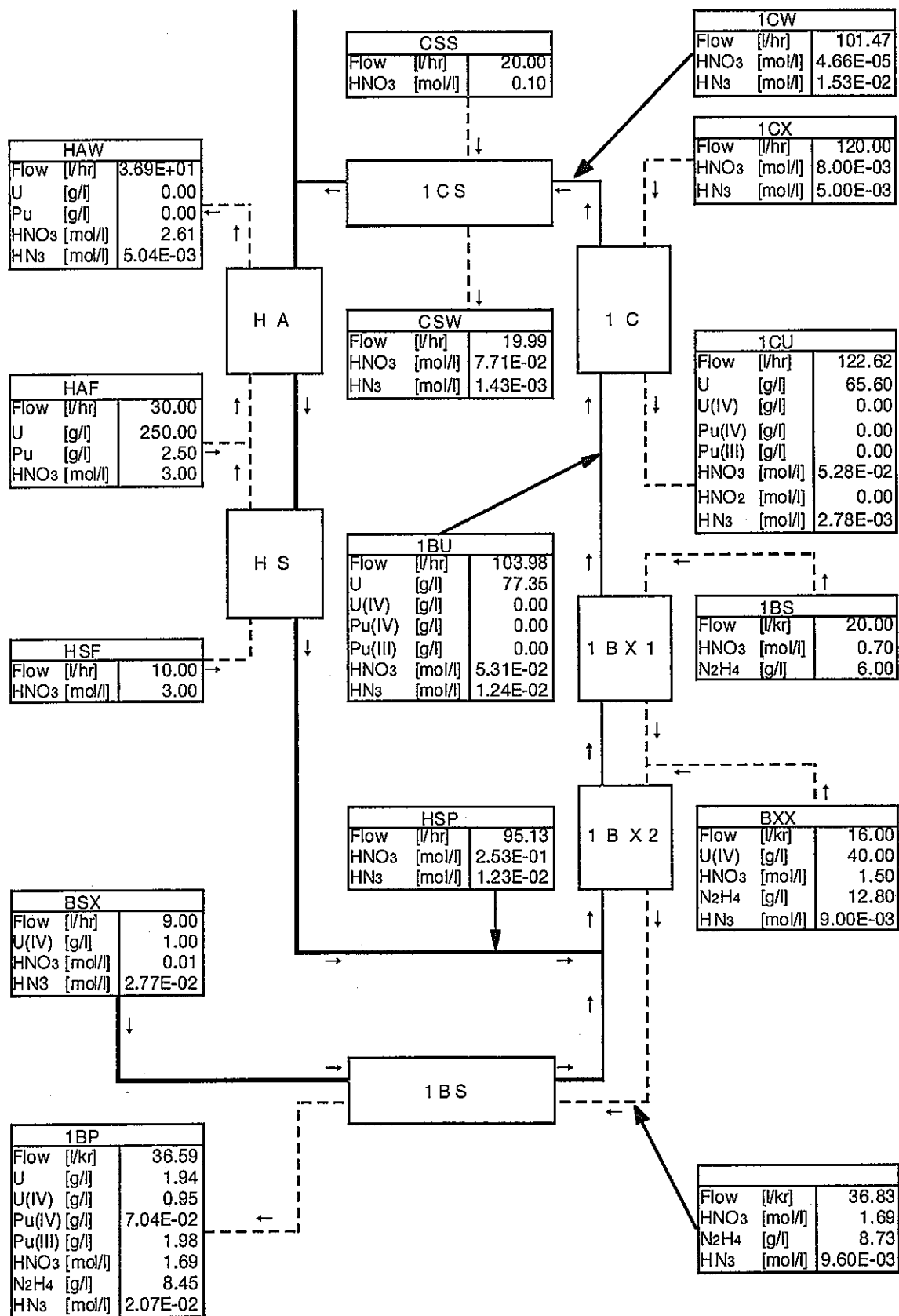


図2-8 各ストリームにおける各成分濃度の計算結果

3 アジ化水素酸の分析方法

再処理プラントにおいてアジ化水素の濃度をモニタリングする必要がある。これまでに、いくつかの分析方法が提案されている。その中でWAK再処理プロセス内のアジ化水素酸濃度測定に用いられた方法⁽²²⁾、エジプトのAin Shams大学、Hassanらによって開発された方法⁽²³⁾およびUSDOL（米国労働省）のOSHA（Occupational Safety and Health Administration）で定められた分析方法⁽²⁴⁾を紹介する。これ以後、それぞれの方法をKfK法、Ain Shams大学法、OSHA法と呼ぶ。

3.1 KfK法

この方法は、2章で述べたWAK再処理プラントのアジ化水素酸濃度の測定に使用された。本方法は、銀／アジ化銀電極と通常の参照電極との電位差を測定することによってアジ化水素酸の濃度を測定する。銀／アジ化銀電極は、銀線に N_3^- イオンを析出させることによって作成する。図3-1に分析装置の概略図を示す。銀／アジ化銀電極および銀／塩化銀参照電極は電位差計に接続し、pH測定用のガラス電極はpHメータに接続する。

図3-2に示すように、pH8における濃度と電位差との関係は、アジ化水素酸濃度が $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上で、傾き -58 mV/conc. の直線関係にある。溶液中にヒドラジン、ヒドロキシルアミンあるいはアンモニウムイオンが存在する場合、陰イオン交換によって前処理した後、測定を行う。

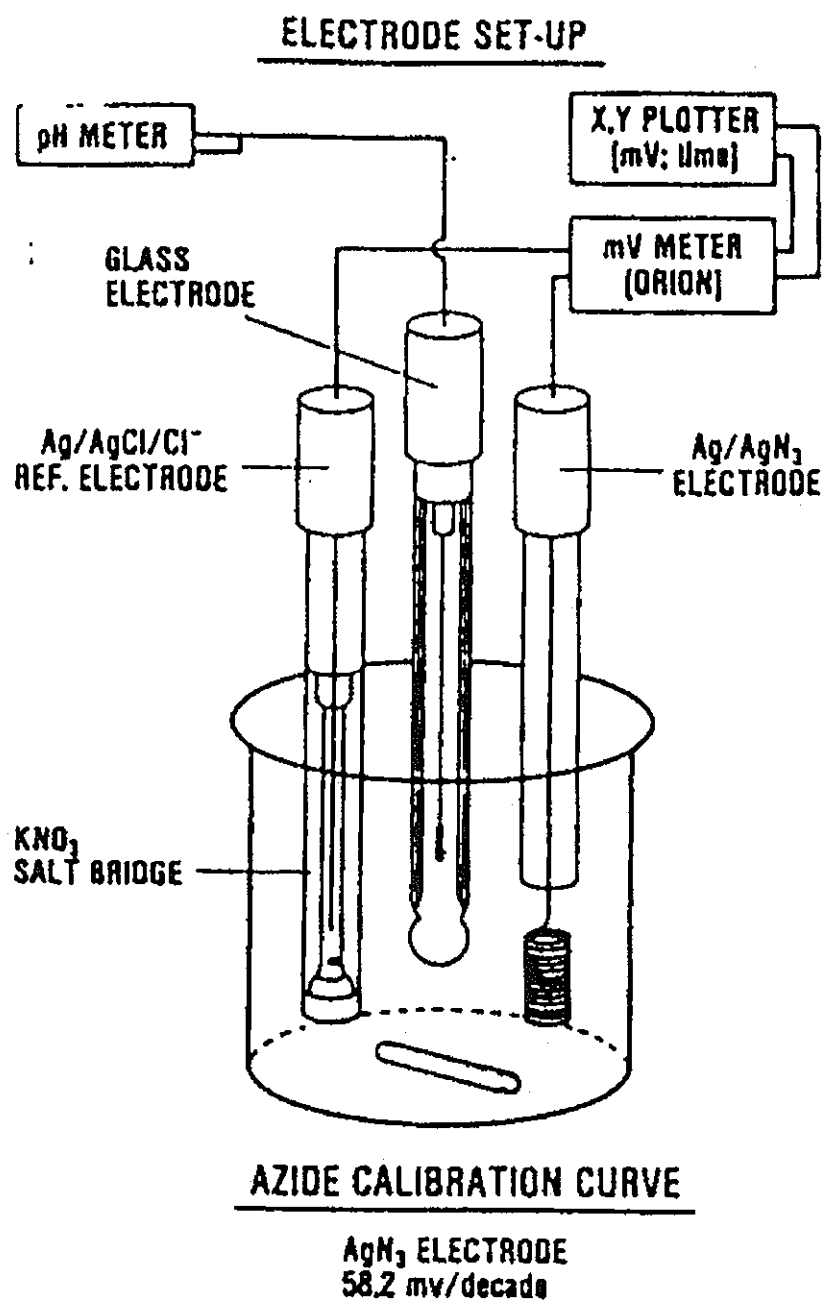


図3-1 KfK法の分析装置の概略図

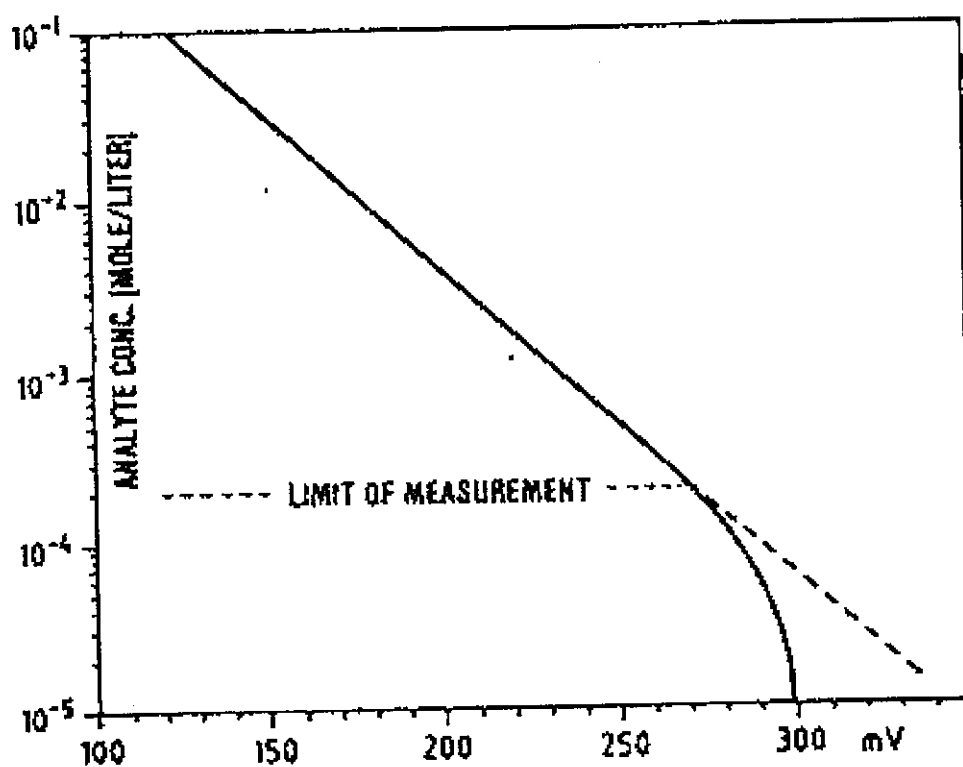


Fig. 4: HN_3 analysis

図3-2 pH 8におけるアジ化水素酸濃度と電位差との関係

3.2 Ain Shams大学法

Ain Shams大学のHassanらは、無機アザイドに対し高感度かつ高選択性を有するガスセンサーを開発した。図3-3にセンサーの構成および検出原理を示す。0.1M- NaN_3 -NaCl電解質をポリプロピレンの浸透膜とその後に設置された平底のガラス電極との間に封じ込め、その電解質のpH変化を検出することによってアジ化水素濃度を測定する。浸透膜には、0.02 μm の微細孔をもつ厚さ0.13mmのポリプロピレン膜（Celgard 4400、Celanese Fibers Marketing社製）を使用している。

0.1M- NaN_3 -NaCl溶液電解質内では、以下の平衡反応が起こる。



前段の水和反応の平衡定数および後段の解離反応の $\text{p}K_1$ はそれぞれ、9.7kcal/molおよび4.77である。被分析液中のアジ化水素は、ポリプロピレンの浸透膜を通して電解質中に拡散し、式(3-1)の平衡を変化させる。このとき電解質中のpHが変化するので、この変化から被分析液中のアジ化水素濃度を測定する。図3-4にセンサー内電解質の電位差変化を示す。図より、アザイドイオン濃度が $10^{-1} \sim 10^{-4}\text{M}$ の範囲において線形の応答を示し、その傾きは58.5mV/conc.である。また、検出限界は、図の切片より0.8~1.5 $\mu\text{g/ml}$ である。

彼等は、センサーの特性を、応答時間、膜の種類、共存物質の影響、温度の影響等について系統的に試験している。

応答時間は、膜の種類により、40秒から4分程度であり、応答時間に影響する因子としては、アジ化水素酸の膜内拡散速度、電解質内拡散速度、解離速度および電極の

応答速度である。

膜の種類については、ポリエチレンを支持体とした厚さ0.18mmのテフロン膜、シリコンゴムを支持体とした厚さ0.18mmのポリエステルメッシュおよび0.02 μ mの微細孔をもつ厚さ0.13mmポリプロピレン膜の3種類について試験を行っている。センサーの応答時間および回復時間のデータよりポリプロピレン膜が最も適した膜であると結論している。

共存物質の影響については、揮発性の弱酸塩 (NO_2^- 、 CN^- 、 SCN^- 、 CNO^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、)、その他の陰イオン (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 Cl^- 、 Br^-)、ヒドラジンおよびヒドロキシルアミンについて試験を行っている。揮発性の弱酸塩は、膜を通してセンサーに入り込み、pHを変化させる。特に、亜硝酸、亜硫酸および硫化物イオンの影響が大きい。被分析液を過酸化水素水で処理すると、亜硝酸、亜硫酸および硫化物イオンは、 $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ のように酸化され、これらイオンの妨害を回避できる。その他の陰イオンは、センサーの性能に影響を及ぼさなかった。従来、アジ化水素の分析において妨害物質とされているヒドラジンおよびヒドロキシルアミンについても、センサーの性能に影響を及ぼさなかった。なお、過酸化水素水による前処理によって種々の妨害物質の共存下でも0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ までの N_3^- が測定可能であることが示されている。

温度の影響については、22~32 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で試験を行っている。32 $^{\circ}\text{C}$ における測定では22 $^{\circ}\text{C}$ に比較して選択率が1.1~2.5倍低下している。

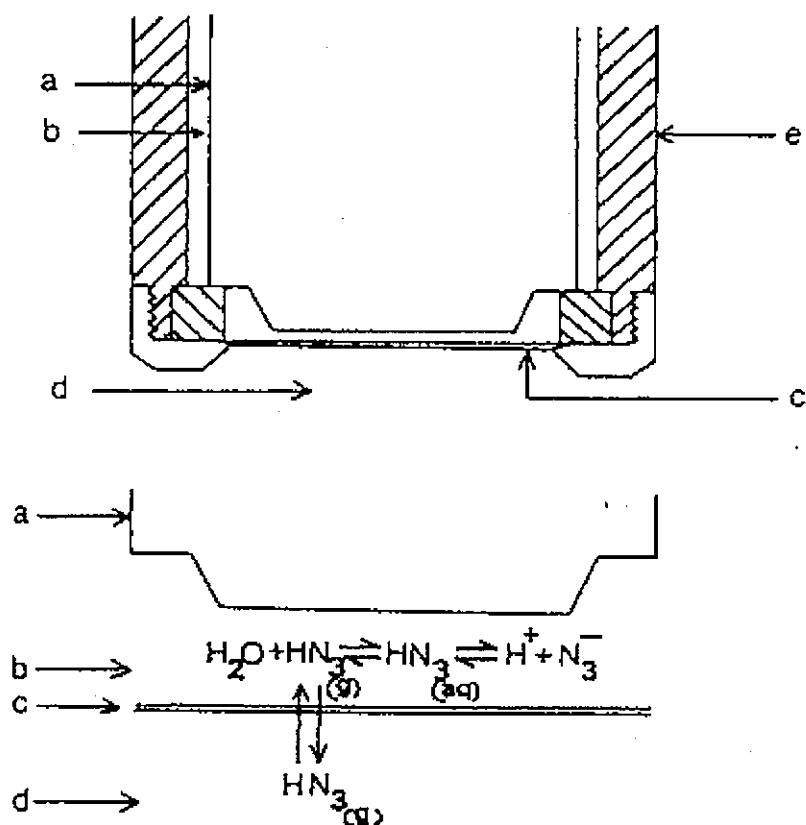


Figure 1. (A, top) Configuration of the azide gas sensor and (B, bottom) expanded view of processes taking place at sensing tip: (a) combination pH electrode; (b) internal electrolyte ($NaN_3 + NaCl$) solution; (c) polypropylene membrane; (d) HN_3 gas released from the test solution and (e) electrode housing.

図3-3 センサーの構成および検出原理

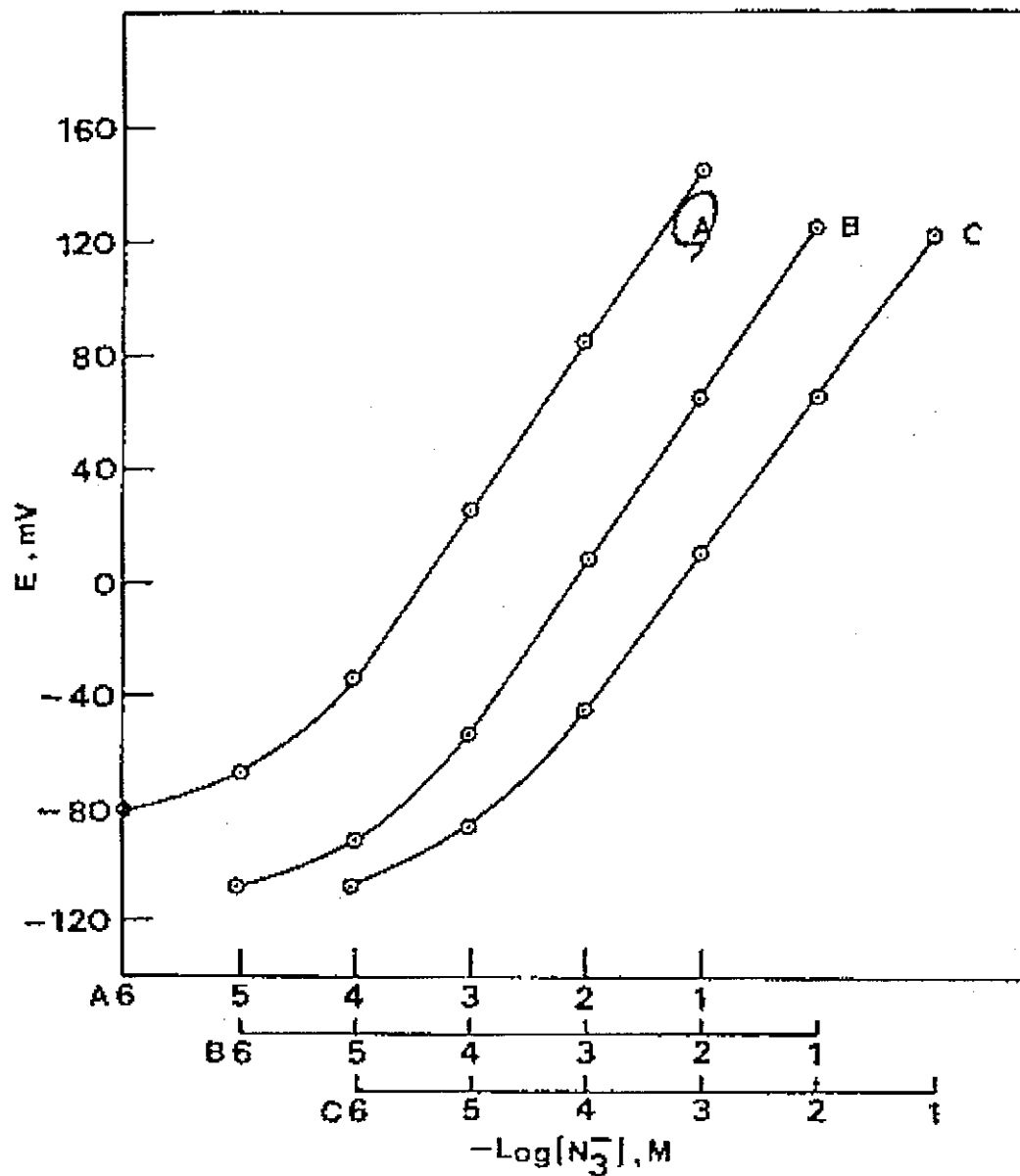


Figure 2. Potentiometric response of the azide gas sensor with (A) Teflon, (B) polypropylene, and (C) silicone rubber membranes.

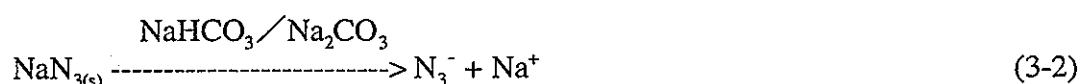
図3-4 センサー内電解質の電位差変化

3.3 OSHA法

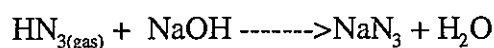
アジ化ナトリウムは、爆薬の原料（例えば鉛アザイド生成のための中間体など）として広く用いられている。近年は、自動車のエアバッグ用の起爆剤として盛んに生産されている。また、各種アザイドは呼吸停止剤や殺菌剤としてバイオ関連産業においても広く用いられている。OSHAでは、このようなアジ化ナトリウムを取り扱う工場や研究室において作業員の安全を確保するため、その作業環境中に存在する NaN_3 および HN_3 濃度の上限値、それぞれ $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ および 0.8ppm 、を定めている。本分析方法は、工場あるいは研究室内の NaN_3 および HN_3 濃度を分析するために開発されたものである。

分析方法は、作業環境中のエアーをサンプリングし、これをフィルターに通じ NaN_3 粒子を捕集した後、フィルターをバッファ溶液で洗浄し、その溶液中の N_3^- 濃度をイオンクロマトグラムによって測定するものである。 HN_3 ガスは、 NaOH を含浸させたさせたシリカゲルに通じ NaN_3 に変換した後に同様な方法で分析を行う。

捕集用フィルターには、PVC (Polyvinyl chloride) フィルターまたはグラスウールが用いられる。バッファ溶液には炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムの混合液が用いられる。



N_3^- イオンの検出には、 210nm の吸光度を用いる。 HN_3 ガスの NaN_3 への変換は、



で行う。

本分析方法における HN_3 の有効な分析濃度範囲は、 5 l のエアサンプルを約 $1\text{ l}/\text{min}$

の流量で操作した場合0.057～0.263ppmである。定性分析における検出下限は3mℓの溶液を用いた場合、0.00347μg/mℓまたは N_3^- 換算で0.0104μgであり、5ℓのエアサンプルの場合、0.001ppm- HN_3 あるいは0.004mg/m³- NaN_3 に対応する。また、定量分析における検出下限は3mℓの溶液を用いた場合、0.0116μg/mℓまたは N_3^- 換算で0.0348μgであり、5ℓのエアサンプルの場合、0.004ppm- HN_3 あるいは0.011mg/m³- NaN_3 に対応している。

なお本法のマニュアル原文は、付録にそのまま転載する。

3.4 分析法の比較

表3-1に、上記3種類の分析方法および従来よく用いられてきた鉄(II)イオンによる呈色反応を利用した比色分析法（以後、従来法と呼ぶ）の合わせて4件について、被分析相、検出原理、検出濃度範囲、前処理、および自動化やオンライン分析の可能性について比較した表を示す。どの分析方法も水相に対して用いることができるが、気相については、Ain Shams大学法およびOSHA法のみが利用できる。測定原理は、吸光度を測定するものと電位差を測定するものの2つに大別でき、従来法およびOSHA法が前者、KfK法およびAin Shams大学法が後者である。分析下限は、電位差を測定するものの方が、吸光度を測定するものにくらべ低く、 10^{-4}mol/l 程度である。

反応制御のための処理とは、アジ化水素が NO_x など、他の成分に変化することを防ぐための処理である。KfK法では、安定なアザイド化合物にすることによってこれを行っている。またOSHA法では、サンプルを冷却保存することによってこれを行っている。

再処理プロセスで扱う溶液には、種々の妨害成分が含まれており、この影響を無くすことが大きな課題となっている。KfK法では、イオン交換によってあらかじめ妨害

成分を取り除いている。またAin Shams大学法では、亜硝酸などの不安定な酸を過酸化水素によってあらかじめ酸化し、それを安定化した後測定を行っている。

電位差を測定する方法は、オンライン分析への適用が可能であると考えられる。また、どの分析法も自動化が可能である。

以上のことから、再処理プロセス内のアジ化水素のオンライン自動モニタリングを行う場合は、KfK法およびAin Shams大学法のような電位差を測定する方法が有利である。さらに、吸光度を測定する従来法およびOSHA法によってそれらを補完すれば、さらに効果が上がると考えられる。

表3-1 分析方法の比較

	従来法	KfK (Ertel.D.)	OSAH	Ain Shams Univ. (Hassan et al.)
相	水相	水相	水相、気相	水相、気相
原理	硝酸第2鉄による発色を利用	銀線に N_3^- を析出させ作成した銀アザイド電極 (Ag/AgN_3) と通常の参照電極 ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) との電位差を測定	N_3^- をイオンクロマトグラムで分析。気相の場合、 NaOH を含浸させたシリカゲルに通じた後バッファ溶液 ($\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3$) に溶出させ被分析液とする	アジ化水素酸の気液平衡および解離平衡を利用
検出方法	465nm	電位差	UV-210nm	センサー内電解液のpH変化
検出濃度範囲		$2 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 以上	最適範囲: $0.057 \sim 2.63 \text{ppm}$ (約 $0.001 \text{mmol/l} \sim 0.1 \text{mmol/l}$) 分析下限: 0.001ppm	$10^{-4} \sim 10^{-1} \text{M N}_3^-$ 0.8mg/ml (約 0.02mmol/l) まで妨害物質の影響なしに分析可
反応制御のための処理		アザイドを生成させ反応停止	サンプルを冷却保存	
妨害物質のための処理		陰イオン交換による		H_2O_2 による前処理
オンライン分析	不可	可 (pH調整必要)	不可	可
自動化	可	可	可	可
その他	亜硝酸による影響が大	他の分析方法と組み合わせ信頼性を向上させている。 ヒドラジン、HAN、アンモニウムイオンが共存する場合、イオン交換によってこれらを分離後分析を行う。	作業環境中のアジ化ナトリウムおよびアジ化水素の分析用。アジ化ナトリウムの微粒子はPVCフィルタ等で捕集後、バッファ溶液に溶出させ、その中の N_3^- を測定する。 アジ化ナトリウムおよびアジ化水素以外のアザイドが混在しているサンプルの場合、トータルの N_3^- が分析されるため、これら2つの濃度は特定できない。	アザイドの分析用に開発された。金属アザイドを酸化させアジ化水素を発生させる。気化したアジ化水素はセンサーの膜 (ポリプロピレン) を通過し、内部の電解質の平衡を変化させる。

4 その他の微量成分

アジ化水素以外の微量成分もまた、再処理プラントの事故を引き起こす原因として検討する必要がある。Purex法再処理プロセスの工程内に存在する微量成分は、硝酸に由来するものおよび抽出溶媒に由来するものの2つに大きく分類される。硝酸および抽出溶媒は、放射線によって分解し、様々な微量成分を生成する。また、抽出溶媒は共存する金属などにより化学的に劣化し、それに伴い種々の有機物が生成される。本章では、これらの微量成分について説明を行い、これまでの研究をレビューする。

4.1 硝酸の放射線分解

硝酸は、ウラン、プルトニウムをはじめ核分裂性生物などの放射性物質の共存下で使用されるため、放射線によって分解する。放射線分解によって水素が発生したり、各種ラジカル、イオンなどの活性種、さらには亜硝酸や過酸化水素などの反応性に富む分子生成物を与えるため、硝酸の放射線分解は、安全管理上重要な課題である。特に、硝酸の放射線分解によって生成する水素は、再処理工場の火災や爆発の原因となるため、安全管理上、慎重に検討すべき成分である。Kazanjianら⁽²⁵⁾は、0.01～10Mの硝酸について、 α 線 (Pu)、 β 線 (Sr^{90} - Y^{90}) および γ 線 (Co^{60}) を用い、 NO_2^- 、 H_2O_2 、 H_2 および O_2 の生成量を求め、その反応機構を考察している。また、Vladimirova⁽²⁶⁻²⁹⁾は、PuおよびNpの α 線および γ 線照射条件下における硝酸 (3M～) の放射線分解について速度論的な研究を進めている。硝酸の放射線分解に関する研究は、高レベル廃液貯蔵施設の安全性評価のためにも必要であり、今後とも精力的に推進すべきである。

4.2 溶媒劣化により生成する微量成分

溶媒劣化により生成する微量成分は、（１）それ自身が有機物であること、（２）硝酸の放射線分解によって生成した活性なラジカルまたはイオンと反応し、爆発性を有するニトロ化物を生成する可能性があること、の理由により極めて危険な成分である。さらに生成した微量成分は有機物であるため、抽出溶媒に分配する。そのためアジ化水素と同様に、溶媒洗浄工程においてこれらが十分に除去できない場合、微量成分が再処理工程内に蓄積し、事故に至る可能性も否定できない。ゆえに、これら微量成分の性質、プロセス内の挙動を十分に把握しておくことが安全管理上不可欠であるといえる。

再処理プロセス内における溶媒劣化は、硝酸や重金属との接触、加熱などによる化学的な劣化と、放射性物質との接触による放射線化学的な劣化に大別できる。放射線化学的な劣化は、放射線の線質、強度、吸収エネルギー量、系の状態（例えば、温度、共存物質の影響など）などに大きく依存する。

TBPは、放射線によってDBP、MBPおよびブタノールに分解されることは良く知られている。この他にも、ガスとして H_2 、 CH_4 、 C_3H_8 、 C_4H_8 などが生成し、このうち、 C_4H_8 などの不飽和結合を有する化合物は、その不飽和結合部にヨウ素の付加反応やニトロ化反応が起こり、硝酸エステルおよびカルボニル化合物等が生成する。また、これらのニトロ化物やカルボニル化合物等が高分子化した二次生成物（ RNO_2 、 RONO_2 、 RCOOH 、 RCOR ）は、再処理工程において $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 程度生成しており、抽出溶媒の界面張力を減少させたり、水相との相互分離性を著しく低下させるなど、抽出性能に大きく影響を及ぼすが、再処理プラントの事故の原因にもなりうる物質であ

ると考えられる。

TBPの劣化生成物に関する研究は、これまでにかなりの蓄積がある。 γ 線によるTBPの劣化挙動の最初の報告はBaldwin⁽³⁰⁾によるものである。この他にBurgerら⁽³¹⁾、Burr⁽³²⁾、Shedovら⁽³³⁾、Canvaら⁽³⁴⁾によって γ 線によるTBPの劣化に関する研究が行われてきた。最近は、 γ 線による劣化生成物の分析に関する報告⁽³⁵⁻³⁷⁾、放射線劣化に関する動力学的な研究⁽³⁸⁻⁴¹⁾がある。

ブタノールなどの水溶性有機物は有機相および水相に存在するため、そのTBPへの分配係数データが必要である。しかしながら、これらの有機物に関する分配係数データはこれまでに無く、再処理プロセスの安全性を検討するためにも、今後取得する必要があると考えられる。

4.2 分解性有機化合物

1953年のサバンナリバー再処理施設での蒸発缶の爆発事故以来、爆発の原因について解析が進められ、TBP、硝酸およびウランなどの重金属から生じるレッドオイルと称する物質が爆発の起因物質とされた。これ以後、蒸発缶へのTBPへの混入防止および蒸気温度135℃の制限値の設定が勧告された。1993年にはロシアのトムスク再処理施設で溶媒に起因する爆発事故があり、TBPの取り扱い条件の見直しが進められている。

これら事故の解析を進める上で必要なデータが原研の西尾ら⁽⁴²⁾によって報告されている。TBP/nDDと硝酸との熱分解反応で生じる劣化溶媒の分析結果から、硝酸n-ブチルなどの硝酸エステル類、亜硝酸エステル類、ブタノール、TBPやnDDのニトロ化合

物およびニトリル類が確認されている。これら分解性有機化合物に関するデータは少ないが、これらが、蒸発缶の爆発事故に密接に関係していると考えられるので、今後十分に検討する必要がある。

5 結言

Purex法再処理の抽出工程におけるアジ化水素酸のマスフローシミュレーションを行った。アジ化水素酸のマスフローシミュレーションコードは、昨年度までに開発されたコードに、アジ化水素酸のTBPへの分配係数推算式を組み込み、抽出器の各段ごとの物質収支式を解くように改良を行った。また、シミュレーションに使用するモデルプラントについても、より現実に近い条件を設定した。シミュレーションの結果、アジ化水素酸がプロセス全体に拡散する可能性が示唆された。また硝酸アンモニウム生成の可能性も示唆された。

アジ化水素酸に関する既往の分析方法について調査し、それらの特徴をまとめ比較検討を行った。電位差を測定する方法が、再処理プラントにおけるアジ化水素のオンライン自動モニターとして適用可能であるが、アジ化水素は非常に不安定な物質であり、再処理プロセスの抽出工程に存在する妨害成分によって分析の精度が左右されるため、複数の方法を使用することが望ましいと結論された。

アジ化水素以外の微量生成物については、溶媒劣化生成物および硝酸に由来する微量成分について文献調査を行った。

参考文献

- 1) 本間俊司、松本史朗、アジ化水素酸の工程内挙動に係わる研究：PNC PJ1609 94-001（社内資料）（1994）.
- 2) 本間俊司、松本史朗、アジ化水素酸の工程内挙動に係わる研究（II）：PNC PJ1609 95-002（社内資料）（1995）.
- 3) 本間俊司、松本史朗、アジ化水素酸の工程内挙動に係わる研究（III）：PNC PJ1609 96-001（社内資料）（1996）.
- 4) Perrott, J.R., Stedman, G., Uysal, N., Kinetic and Product Study of the Reaction between Nitrous Acid and Hydrazine, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 2058 (1976).
- 5) Bretherick, L., Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards, 4th Ed. (1990).
- 6) Dukes, E.K. *et al.*, Formation of Hydrazoic Acid From Hydrazine in Nitric Acid Solutions: *USAEC-REPORT DP-728*(1962).
- 7) Schlea, C.S. *et al.*, Uranium(IV) Nitrate as a Reducing Agent for Plutonium(IV) in the Purex Process: *USAEC-REPORT DP-808*(1963).
- 8) Benedict, M., Pigford, T.H., Levi, H.W., Nuclear Chemical Engineering, (1981), McGraw-Hill.
- 9)
- 10) Ertel, D., Schmieder, H., Stollenwerk, A.H., The Behavior of Hydrazoic Acid in PUREX Process Solutions under Safety Aspects, *Safety of the Nuclear Fuel Cycle*, Edited by K.Ebert *et al.*(1988), VHC Verlagsgesellschaft, Germany.
- 11) 権田浩三、岡紘一郎、福田章二、Purexプロセス分配計算コードRevised MIXSET：PNCT 84 -79 -26 (1979).
- 12) 権田浩三、松田照夫、パルスカラムにおけるPurexプロセス計算コード、PULCO：PNCT-841-82-19 (1982).
- 13) Groenier, W.S.: ORNL-4746 (1972).
- 14) Richardson, G.L. *et al.*, Plutonium Partitioning in the Purex Process with Hydrazine-Stabilized Hydroxylamine Nitrate : HEDL-TME75-31 (1975).
- 15) Watson, S.B. *et al.*, Modification of the SEPHIS Computer Code for Calculating the

Purex Solvent Extraction System : ORNL-TM-5123(1975).

- 16) Mitchell, A.D.: ORNL-TM-6565(1979).
- 17) 館盛勝一、EXTRA・M:再処理ピュレックス工程（ミキサセトラ）解析用過渡計算コードシステム：JAERI 1331(1994).
- 18) Garraway, J. *et al.*, The Technetium-Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid, *J.Less-Common Metals*, vol.97, pp.191-203(1984).
- 19) Kelmers, A.D., Browning, D.N., Hydrazoic Acid Distribution between Dodecane and Nitric Acid Solutions, *Inorg.Nucl.Chem.Letters*, vol.13, pp.505-510(1977).
- 20) Zil'berman, B.Ya., Lelyuk, G.A., Mashkin, A.N., Fedorov, Yu.S., Extraction of Hydrazoic Acid by Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions Containing Uranium, *Radiokhimiya*, vol.31, No.5, pp.53-57(1989).
- 21) Homma, S., Sakamoto, S., Takanashi, M., Nammo, A., Soejima, T., Sato, Y, Koga, J., Matsumoto, S., Development of COMPAS, Computer Aided Process Flowsheet Design and Analysis System of Nuclear Fuel Reprocessing, *J.Nucl.Sci.Technol*, vol.32, No.4, pp.357-368(1995).
- 22) Ertel, D., Analysis of Nitrogen-Containing Compounds in Purex Solutions, *Atomkernenergie Kerntechnik*, Vol.47, No.2, 87-90(1985).
- 23) Hassan, S.S.M, Ahmed, M.A., Marzouk, S.A.M., Elnemma, E.M., Potentiometric Gas Sensor for the Selective Determination of Azides, *Anal.Chem.*, 63, 1547-1552(1991).
- 24) OSHA Salt Lake Technical Center, OSHA Analytical Methods, Sodium Azide and Hydrazoic acid in Workplace Atmospheres,
(<http://www.osha-slc.gov/SLTC/methods.html>)
- 25) Kazanjian, A.R., Miner, F.J., Brown, A.K., Hagan, P.G., Berry, J.W., *Trans.Faraday Soc.*, 66, 2192(1970).
- 26) Vladimirova, M.V., Kulikov, I.A., Savel, Yu.I., *Khim.Vys.Energ.*, 3(6), 526(1969).
- 27) Vladimirova, M.V., Ryabova, A.A., Kulikov, I.A., Milovanova, A.S., *Khim.Vys.Energ.*, 11(2), 162(1977).
- 28) Vladimirova, M.V., Ryabova, A.A., Sosnovskii, O.A., *Radiokhimiya*, 22(5), 679(1980).

- 29) Vladimirova, M.V., *Radiokhimiya*, 23(3), 412(1981).
- 30) Baldwin, W.H.: ORNL-CF-57-4(1957).
- 31) Burger, L.L., McClanahan, E.D., *Ind.Eng.Chem.*, 50, 153(1958)
- 32) Burr, J.G., *Radiat.Res.*, 8, 214(1958).
- 33) Shedov, V.P., Rosyanov, S.P., *Zhurn.Neorg.Khim.*, 35, 569(1961).
- 34) Canva, J., Pages, M., *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 5, 909(1964).
- 35) Razvi, J., Merklin, J.F., *Nucl.Inst.Methods*, 169, 223(1980).
- 36) Adamov, V.M., Andreev, V.I., Lyubtsev, R.I., Markov, G.S., Polyakov, M.S., Ritari, A.E., Shil'nikov, A.Yu., *Proc. 6th Tihany Symp.Radiat.Chem.*, Vol.1, 347, (1987).
- 37) Andreev, V.I., Lyubtsev, R.I., Markov, G.S., *Proc. 5th Tihany Symp.Radiat.Chem.*, 565(1982).
- 38) Vladimirova, M.V., Kulikov, I.A., *Atomnaya Energiya*, 60(3), 195(1986).
- 39) Vladimirova, M.V., Kulikov, I.A., Bulkin, V.I., Sosnovskii, O.A., *Atomnaya Energiya*, 62(4), 195(1987).
- 40) Zaitsev, V.D., Kalasev, A.L., Egorov, G.F., *Atomnaya Energiya*, 63(1), 26(1987).
- 41) Kupry, A.A., Stolyarova, E.A., Kulikov, I.A., Vladimirova, M.V., *Proc. 7th Tihany Symp.Radiat.Chem.*, 179(1990).
- 42) 西尾軍治、小池忠雄、宮田定次郎、高田準一、渡辺浩二 : JAERI-Tech95-029(1995).

付録

OSHA Analytical Methods

Sodium Azide and Hydrazoic acid in Workplace Atmospheres

OSHA Salt Lake Technical Center

(<http://www.osha-slc.gov/SLTC/methods.html>)

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Method Number: ID-211

Matrix: Air

OSHA Permissible Exposure Limits:
Final Rule Limits: 0.3 mg/m³ as sodium azide (Ceiling)
0.1 ppm as hydrazoic acid (Ceiling)
Also Skin Designation

Transitional Limit: None

Collection Device: An air sample is collected using a calibrated sampling pump and a glass tube containing impregnated silica gel (ISG). A pre-filter is used to collect particulate azide. Wipe samples can be taken to determine work surface contamination.

Recommended Sampling Rate: 1 liter per minute (L/min)

Recommended Minimum Sampling Time: 5 minutes

Analytical Procedure: The sampling medium is desorbed using an aqueous solution which contains a mixture of 0.9 mM sodium carbonate (Na₂CO₃) and 0.9 mM sodium bicarbonate (NaHCO₃). An aliquot of this solution is analyzed as azide (N₃⁻) by an ion chromatograph equipped with a UV detector.

Special Precautions: Ship samples to the laboratory as soon as possible after collection. Store samples under refrigeration when not in transit. Samples stored at room temperature need to be analyzed within 10 days.

Detection Limit:
Qualitative: 0.001 ppm as HN₃ or 0.003 mg/m³ as NaN₃ (5-L air sample)
Quantitative: 0.004 ppm as HN₃ or 0.011 mg/m³ as NaN₃ (5-L air sample)

Precision and Accuracy:
Validation Range: 0.057 to 2.63 ppm
CV_T(pooled): 0.052
Bias: -0.022
Overall Error: ±12.6%

Method Classification: Validated Method

Chemist: James C. Ku

Date: September, 1992

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Commercial manufacturers and products mentioned in this method are
for descriptive use only and do not constitute endorsements by

USDOL-OSHA.

Similar products from other sources can be substituted.

Branch of Inorganic Methods Development
OSHA Salt Lake Technical Center
Salt Lake City, Utah

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

1. Introduction

This method describes the sample collection and analysis of airborne azides [as sodium azide (NaN_3) and hydrazoic acid (HN_3)]. Air samples are taken in the breathing zone of workplace personnel, and analysis is performed by ion chromatography (IC) with a UV detector.

Note: Hydrazoic acid vapor may coexist with NaN_3 in the workplace when NaN_3 is handled in the presence of moisture. This method addresses the potential exposure to both substances (NaN_3/HN_3), and may be extended to include other azide compounds, provided they are soluble in the desorbing solution and collected using the procedure described below. Wipe or bulk samples can also be collected and analyzed using this method.

1.1. History

- 1.1.1. Various sampling and analysis methods have been proposed in the literature (5.1. - 5.5.) for monitoring azide exposures; however, most lack the sensitivity needed to meet the 0.3 mg/m^3 (as NaN_3) or 0.1 ppm (as HN_3) Ceiling PEL when using short sampling periods. Some of these methods are subject to interferences from many compounds. The ion chromatographic method has interferences from nitrates or bromides. The National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) had proposed a method for inorganic azide particulates using polyvinyl chloride (PVC) filter collection followed by water extraction and IC determination using sodium bicarbonate/sodium hydroxide eluant (5.6.). To trap any HN_3 , NIOSH further recommended using a solid sorbent tube containing Chromosorb coated with sodium carbonate. The NIOSH method is also subject to interferences and the conductivity detector used lacks sufficient sensitivity for short-term samples.
- 1.1.2. The OSHA Salt Lake Technical Center (SLTC) previously used a stopgap method for NaN_3 (5.7.). Samples were collected with impingers which were inconvenient to use as personal samplers due to possible spillage of the liquid collection solutions or breakage. Other disadvantages are similar to those mentioned above: 1) low sensitivity due to the conductivity detector used; 2) interferences from ions such as bromide, adipic acid, and nitrate.
- 1.1.3. It was desirable to develop a solid-sorbent sampling and analytical method capable of measuring azide for OSHA compliance purposes. A method was evaluated using a base-impregnated silica gel (ISG) as the collection media. The media is similar to that found in reference 5.5.

1.2. Principle

Particulate NaN_3 is collected on a PVC filter or in the glass wool plug of the sampling tube. Gaseous HN_3 is collected and converted to NaN_3 by the ISG sorbent within the sampling tube. The collected azide on either media is desorbed in a weak buffer solution. The resultant anion, N_3^- , is analyzed by IC using a variable wavelength UV detector at 210 nm . A gravimetric conversion is used to calculate the amount of NaN_3 or HN_3 collected.

1.3. Advantages and Disadvantages

- 1.3.1. This method has adequate sensitivity to determine compliance with the OSHA Ceiling PEL azide exposures.
- 1.3.2. The method is simple, rapid, and easily automated.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

- 1.3.3. The potential for sample contamination is minimal. The azide anion, N_3^- , is normally not detected in sorbent blanks.
- 1.3.4. One disadvantage is sample storage stability. Samples should be refrigerated after collection to improve stability. Samples need not be refrigerated during shipment provided they are shipped as soon as possible.
- 1.3.5. Another disadvantage is the method does not distinguish azide compounds. If other azide compounds are present during sampling, and are soluble in the desorbing solution, positive interferences could occur. However, most industrial operations do not mix different azide-containing compounds in their processes.

1.4. Method Performance

A synopsis of the method performance is presented below. Further information can be found in Section 4.

- 1.4.1. This method was validated over the concentration range of 0.057 to 0.263 ppm as HN_3 . An air volume of 5 L and a flow rate of approximately 1 L/min were used.
- 1.4.2. The qualitative detection limit was 0.00347 $\mu\text{g/mL}$ or 0.0104 μg (as N_3^-) when using a 3-mL solution volume. This corresponds to 0.001 ppm HN_3 or 0.004 mg/m^3 NaN_3 for a 5-L air volume.
- 1.4.3. The quantitative detection limit was 0.0116 $\mu\text{g/mL}$ or 0.0348 μg (as N_3^-) when using a 3-mL solution volume. This corresponds to 0.004 ppm HN_3 or 0.011 mg/m^3 NaN_3 for a 5-L air volume. A 50- μL sample loop and a detector setting of 0.01 absorbance unit (AU) full-scale output were used.
- 1.4.4. The sensitivity of the analytical method, when using the instrumental parameters listed in Section 3.7., was calculated from the slope of a linear working range curve (0.1 to 1.0 $\mu\text{g/mL}$ N_3^-). The sensitivity was 2.1×10^7 area units per 1 $\mu\text{g/mL}$. A Dionex Series 4500i ion chromatograph with AI450 computer software was used (Dionex, Sunnyvale, CA).
- 1.4.5. The precision and accuracy results are shown below (OE = Overall Error):

	Ceiling
CV	0.052
Bias	-2.2%
OE	$\pm 12.6\%$

- 1.4.6. The collection efficiency at 2 times the PEL was 100%. Samples were collected from a generated test atmosphere of 0.26 ppm HN_3 for 5 min.
- 1.4.7. A breakthrough test was performed at a concentration of 0.9 ppm HN_3 . Breakthrough was not found when using a sampling time of 30 min and an average sample flow rate of 1 L/min.
- 1.4.8. Tests indicated the recovery for samples stored at room temperature (20 to 25 $^{\circ}\text{C}$) gradually decreases to between 75 and 80% after 30 days. Slight losses ($\approx 6\%$) were observed for samples stored 30 days in a refrigerator or freezer.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

1.5. Interferences

- 1.5.1. Other azide compounds will interfere in the analysis of N_3^- if they are collected by the ISG, glass wool, or on the PVC pre-filter. These compounds should normally not exist in industrial operations which specifically use NaN_3 or HN_3 (i.e. manufacture of air bags, analytical laboratories, etc.).
- 1.5.2. Any substance that has the same retention time and absorbs UV at 210 nm, when using the ion chromatographic operating conditions described in this method, may be an interference. If the possibility of an interference exists, changing the separation conditions (column, eluant flow rate, eluant concentration, analytical wavelength, etc.) may circumvent the problem.

1.6. Sources of Exposure

Note: Because NaN_3 is rapidly converted to HN_3 on contact with moisture, HN_3 is believed to be the ultimate toxic agent in humans exposed to NaN_3 (5.8.).

Sodium azide has been used for a wide variety of military, laboratory, medical, and commercial purposes. While it is not explosive under normal conditions, NaN_3 is commonly used in detonators and other explosives. Sodium azide is used extensively as an intermediate in the production of lead azide. The biological uses of azides include inhibition of respiration, differential selection procedures for bacteria, and bacteriocidal agents in diagnostic products (5.9., 5.10.).

Sodium azide is also the chief chemical used to inflate safety airbags in automobiles. Nitrogen gas is produced upon NaN_3 detonation. After inflation, a small residue of sodium hydroxide may be left, in addition to lubricants such as corn starch or talc.

1.7. Physical and Chemical Properties (5.11., 5.12.)

Hydrazoic acid (CAS No. 7782-79-8) is a colorless, volatile liquid which is soluble in water. It has a pungent obnoxious odor.

Chemical name	Hydrozoic acid
Synonym name	Hydrogen azide
Chemical formula	HN_3
Structural formula	$H-N=N\equiv N$
Formula weight	43.03
Freezing point	-80 °C
Boiling point	37 °C

Sodium azide (CAS No. 26628-22-8) is a colorless, hexagonal crystalline solid. It is soluble in water or liquid ammonia, slightly soluble in alcohol, and insoluble in ether. It is highly toxic and presents a severe explosion risk when shocked or heated. When heated to 275 to 330 °C in dry air, the solid crystals decompose with the evolution of nitrogen gas, leaving a residue of sodium oxide. Sodium hydroxide forms in moist air.

Chemical name	Sodium azide
Synonym name	Sodium azoimide
Chemical formula	NaN_3
Structural formula	$Na-N=N\equiv N$
Formula weight	65.01
Decomposition temperature	300 °C
Specific gravity	1.846 (@ 20 °C)

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

1.8. Toxicology (5.13.)

Information listed within this section is a synopsis of current knowledge of the physiological effects of NaN_3 and is not intended to be used as a basis for OSHA policy.

Sodium azide/hydrazoic acid is known to produce hypotension (low blood pressure) in laboratory animals and humans, and to form strong complexes with hemoglobin, and consequently block oxygen transport in the blood.

Acute inhalation of HN_3 vapor by humans (which forms when NaN_3 contacts water) results in lowered blood pressure, eye irritation, bronchitis, headache, weakness, and collapse. A skin designation has been assigned to the OSHA PEL due to the ability of NaN_3 to readily penetrate intact skin, and any dermal exposure can significantly contribute to the overall exposure to azide.

2. Sampling

2.1. Equipment - Air Samples

- 2.1.1. Calibrated personal sampling pumps capable of sampling within $\pm 5\%$ of the recommended flow rate of 1 L/min are used.
- 2.1.2. Solid sorbent sampling tubes containing ISG are prepared by using clean silica gel impregnated with a base.

The sampling tube is proprietary and is composed of a glass jacket containing a 150-mg ISG front and 75-mg ISG backup section (Cat. No. 226-55, SKC Inc., Eighty Four, PA). The dimensions of the tube are 7-mm o.d., 5-mm i.d., and 70-mm long. The ISG is held in place with glass wool and a stainless steel retainer clip. A pre-filter/cassette sampling assembly should be used with this tube. See Section 2.1.5. for more details regarding the pre-filter.

- 2.1.3. A stopwatch and bubble tube or meter are used to calibrate pumps.
- 2.1.4. Various lengths of polyvinyl chloride tubing are used to connect sampling tubes to pumps.
- 2.1.5. Anytime the workplace air being sampled is suspected of containing NaN_3 , use the pre-filter /cassette assembly listed below.
 - a) PVC membrane filter, 37-mm, 5- μm pore size, [part no. 625413, Mine Safety Appliances (MSA), Pittsburgh, PA or cat. no. P-503700, Omega Specialty Instrument Co., Chelmsford, MA]
 - b) Polystyrene cassette, 37-mm diameter.
 - c) Spacer support pad (cat. no. 225-23, SKC Inc.) (use a spacer in place of a backup pad to hold the PVC filter securely in the cassette.)

Assemble the pre-filter and sampling tube such that sampled air enters the cassette first. Use a minimum amount of tubing to connect the sampling tube to the cassette.

- 2.1.6. Optional: Desorbing solution (0.9 mM Na_2CO_3 + 0.9 mM NaHCO_3):
Dissolve 0.191 g Na_2CO_3 and 0.151 g NaHCO_3 in 2.0 L deionized water.

Note: This solution is only used if a delay in sample shipment is expected.

2.2. Equipment - Wipe Samples

Note: Do not use wipe materials such as smear tabs or those composed of cellulose; preliminary tests indicate azide is unstable on this media (recovery was about 50%). Recoveries of NaN_3 spiked on glass fiber or PVC filters were adequate.

Use either a polyvinyl chloride (PVC) membrane filter, 37-mm, 5- μm pore size, [part no. 625413, Mine Safety Appliances (MSA), Pittsburgh, PA or cat. no. P-503700, Omega Specialty Instrument Co., Chelmsford, MA] or a glass fiber filter, 37-mm, (part no. 61715, Gelman Instrument Company, Ann Arbor, MI). Also see the scintillation vial specification in Section 2.3.

2.3. Equipment - Bulk Samples

Scintillation vials, 20-mL (part no. 74515 or 58515, Kimble, Div. of Owens-Illinois Inc., Toledo, OH) with polypropylene or Teflon® cap liners. If possible, submit bulk or wipe samples in these vials. Tin or other metal cap liners should not be used because the metal and azide may react.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

2.4. Sampling Procedure - Air Samples

Very few industrial operations are conducted where HN_3 exists and NaN_3 does not. The tube is used to capture the HN_3 while the filter will capture NaN_3 . Particulate NaN_3 can be captured in the glass wool plug of the tube; however, a pre-filter is more effective in capturing the particulate.

- 2.4.1. Connect the cassette/tube assembly to the calibrated sampling pump. Ensure that sampled air will enter the tube following the direction of the arrow sign (--->) stamped on the outer glass. Place the sampling device on the employee such that air is sampled from the breathing zone.
- 2.4.2. Use a flow rate of 1 L/min and a minimum sampling time of 5 min. Take additional samples as necessary.
- 2.4.3. After sampling, place plastic end caps tightly on both ends of the tube and the filter cassette. Apply OSHA Form 21 seals. Record the sampling conditions such as sampling time, air volume, etc. on the OSHA 91A form. When other compounds are known or suspected to be present in the air, record such information and transmit with the samples. See note in Section 2.7., regarding sample shipment.
- 2.4.4. Use the same lot of ISG tubes and PVC filters for blank and collected samples. Prepare and handle the blank sorbent tube(s) and filter cassette(s) in exactly the same manner as the sample tubes except that no air is drawn through blanks.

2.5. Sampling Procedure - Wipe Samples for Sodium Azide Particulate

A skin designation has been assigned by OSHA to these azide-containing compounds.

- 2.5.1. Wear clean, impervious, disposable glove when taking each wipe sample.
- 2.5.2. DO NOT moisten the wipe PVC or glass fiber filters with deionized water prior to use. Use a dry filter to wipe for surface contamination of azide compounds.
- 2.5.3. If possible, wipe a surface area covering 100 cm^2 .
- 2.5.4. Fold the wipe filter sample with exposed side in. See note in Section 2.7., regarding sample shipment.
- 2.5.5. Transfer the wipe sample into a 20-mL scintillation vial and seal with vinyl tape. Securely wrap an OSHA-21 seal length-wise from vial top to bottom.
- 2.5.6. Prepare a blank wipe sample by placing an unused wipe filter sample in a scintillation vial. Seal the vial as discussed in Section 2.5.5.

2.6. Sampling Procedure - Bulk Samples

- 2.6.1. Take a representative sample of the bulk material in the workplace. Transfer the bulk material into a 20-mL scintillation vial and seal with vinyl or electrical tape. Securely wrap an OSHA-21 seal length-wise from vial top to bottom.
- 2.6.2. The type of bulk sample should be stated on the OSHA 91A and cross-referenced to the appropriate air sample(s).

2.7. Shipment

Note: If a delay in shipment is anticipated (> 2 days after taking samples), remove the PVC filters from the cassettes and place in individual scintillation vials. Add 5.0 mL of desorbing solution (Section 2.1.6.) to each scintillation vial containing a PVC filter. Add 10 mL of desorbing solution to each scintillation vial containing a wipe filter sample. Refrigerate any tube samples until shipment.

- 2.7.1. Submit at least one blank sample with each set of air or wipe samples.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

- 2.7.2. Send the samples to the laboratory as soon as possible with the OSHA 91A paperwork requesting total azide analysis.
- 2.7.3. Bulk samples should be shipped separately from air samples. They should be accompanied by Material Safety Data Sheets if possible. Check current shipping restrictions and ship to the laboratory by the appropriate method.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

3. Analysis

Note: Upon receipt by the laboratory, all samples are stored under refrigeration (~4 °C) until analysis. This includes wipe, filter, sorbent, and bulk samples. Samples inadvertently stored at room temperature need to be analyzed within 10 days.

3.1. Safety Precautions

- 3.1.1. Refer to appropriate IC instrument manuals and the Standard Operating Procedure (SOP) for proper instrument operation (5.14.).
- 3.1.2. Observe laboratory safety regulations and practices.
- 3.1.3. Sodium azide is highly toxic and presents a severe explosion hazard if shocked or heated. Use appropriate personal protective equipment such as safety glasses, goggles, gloves, and lab coat when handling this chemical. Prepare solutions in an exhaust hood. Store unused solutions in a refrigerator or dispose of properly.

3.2. Equipment

Note: Chromatographic equipment which allows for analyte contact with metal surfaces MAY reduce the amount of azide present. It is recommended to use equipment in which samples have minimal or no contact with metal surfaces. Analysts should avoid using metal spatulas when weighing azide compounds, or IC pre-column or columns contaminated with heavy metals.

- 3.2.1. Ion chromatograph (Model 4000i or 4500i Dionex, Sunnyvale, CA) equipped with a variable UV detector.
 - 3.2.2. Automatic sampler (Dionex Model AS-1) and sample vials (0.5 mL).
 - 3.2.3. Laboratory automation system: Ion chromatograph interfaced to a data reduction system (AutoIon 450, Dionex).
 - 3.2.4. Separator and guard columns, anion (Model HPIC-AS9 and AG9, Dionex).
-

Note: The pH of the eluant must be maintained between 2-11 and hydroxide ion must not be present in significant amounts if Dionex AS9 and AG9 columns are used. Irreversible damage to the columns (guard and separator column) will result.

- 3.2.5. Disposable syringes (1 mL).
- 3.2.6. Plastic or Teflon®-coated spatulas used for weighing NaN₃.
- 3.2.7. Miscellaneous volumetric glassware: Micropipettes, 10-mL volumetric flasks, 25-mL Erlenmeyer flasks, graduated cylinders, and beakers.
- 3.2.8. Scintillation vials, glass, 20-mL, with polypropylene- or Teflon®-lined caps.
- 3.2.9. Equipment for eluant degassing (vacuum pump, ultrasonic bath).
- 3.2.10. Analytical balance (0.01 mg).
- 3.2.11. Exhaust hood.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

3.3. Reagents - All chemicals should be at least reagent grade.

3.3.1. Principal reagents:

CAUTION: NaN_3 can be a dangerous chemical, and can cause an explosion when shocked or heated. It is also a skin irritant and a hypotensive agent. Avoid skin contact and handle this chemical and any solutions with care. Do not dry NaN_3 in a drying oven!

Sodium carbonate (Na_2CO_3)

Sodium bicarbonate (NaHCO_3)

Sodium azide (NaN_3)

Hydrochloric acid (HCl)

Deionized water (DI H_2O) - specific conductance $< 10 \mu\text{S}$.

3.3.2. Eluent and desorbing solution (0.9 mM Na_2CO_3 + 0.9 mM NaHCO_3):

Dissolve 0.191 g Na_2CO_3 and 0.151 g NaHCO_3 in 2.0 L DI H_2O . Sonicate this solution and degas under vacuum for 15 min. Prepare weekly.

3.3.3. Azide (N_3^-) stock standard (1,000 $\mu\text{g/mL}$):

Prepare the azide stock standard in an exhaust hood. Carefully weigh 1.5476 g of NaN_3 (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI). Dissolve and dilute to 1.0 L with DI H_2O . Prepare monthly.

3.3.4. Azide (N_3^-) standard solutions (100, 10, and 1 $\mu\text{g/mL}$):

Perform serial dilutions of the 1,000 $\mu\text{g/mL}$ N_3^- stock standard using volumetric pipets and flasks. Dilute to the mark with eluant. Prepare every two weeks. The larger standards (100 and 10 $\mu\text{g/mL}$) can be used as working standards, if necessary.

3.3.5. Dispose of azide or azide solutions according to the chemical manufacturer, and local or federal waste disposal guidelines. A method for disposal of aqueous azide solutions recommended by the Royal Society of Chemistry (5.15.) is to dilute the solution greatly with water and then run to waste.

CAUTION: Do not dispose of untreated azides or concentrated azide solutions by pouring down sink drains.

3.4. Working Standard Preparation

3.4.1. Prepare N_3^- working standards in the ranges specified below:

Working Std ($\mu\text{g/mL}$)	Std Solution ($\mu\text{g/mL}$)	Aliquot (mL)	Eluant Added (mL)
0.05	1.0	0.5	9.5
0.10	1.0	1.0	9.0
0.20	1.0	2.0	8.0
0.50	1.0	5.0	5.0
0.75	1.0	7.5	2.5
1.00	1.0	*	*

* Already prepared in Section 3.3.4.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

- 3.4.2. To prepare 10 mL of each working standard, pipette an appropriate aliquot (Aliquot column listed above) of the 1.0 µg/mL standard solution into a scintillation vial or Erlenmeyer flask. Add the specified amount of eluant (Eluant Added column). As an alternative, pipet each aliquot into a 10-mL volumetric flask and dilute to volume with eluant.

3.5. Sample Preparation - Air Samples

Note: Samples desorbed in the field (Section 2.7.) are ready for analysis (Section 3.7.).

- 3.5.1. Remove filter cassette and tube samples from the refrigerator and allow them to warm to room temperature.

3.5.2. Tube Samples:

Carefully remove the end glass wool plug. The sorbent should always be removed from the glass tube via the opposite end of collection (i.e. backup section is removed first). This will minimize the possibility of contamination from any collected particulate.

- 3.5.3. Transfer each section of the ISG and glass wool plugs and place in separate 25-mL Erlenmeyer flasks or 20-mL scintillation vials. Place the front glass wool plug and front ISG section (150 mg) in one container and place the middle and end glass wool plug in another container with the backup ISG section (75 mg).

- 3.5.4. Pipette 3.0 mL of desorbing solution into each container. Cap each flask tightly and allow the solution to sit for at least 60 min. Swirl the solution occasionally.

3.5.5. Filter Samples:

Carefully remove each filter from the cassette and place into individual 20-mL scintillation vials. Add 5.0 mL of desorbing solution to each vial. Cap each vial tightly and allow the solution to sit for at least 60 min. Swirl the solution occasionally.

3.6. Sample Preparation - Wipe and Bulk Samples

Note: Samples desorbed in the field (Section 2.7.) are ready for analysis (Section 3.7.).

- 3.6.1. Remove wipe and bulk samples from the refrigerator and allow them to warm to room temperature.

- 3.6.2. Weigh out representational aliquots of bulks.

- 3.6.3. Carefully transfer wipe samples, and previously weighed aliquots of bulk samples to separate labeled 20-mL scintillation vials and add 10.0 mL of desorbing solution into each vial. Cap each vial tightly and allow the solution to sit for at least 60 min. Swirl the solution occasionally.

3.7. Sample Analysis

- 3.7.1. Pipette a 0.5- to 0.6-mL portion of each standard or sample solution into separate automatic sampler vials. Place a filtercap into each vial. The large filter portion of the cap should face the solution.

- 3.7.2. Load the automatic sampler with labeled samples, standards, and blanks.

- 3.7.3. Set up the ion chromatograph in accordance with the SOP (5.14.)

Typical operating conditions for a Dionex 4500i with a variable wavelength UV detector and an automated sampler are listed below:

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Ion Chromatograph

Eluant: 0.9 mM Na_2CO_3 /0.9 mM NaHCO_3
Column temperature: ambient
Anion pre-column: AG9
Anion separator column: AS9
Variable UV wave length: 210 nm
Variable UV output range: 0.01 AU
Sample injection loop: 50 μL

Pump

Pump pressure: ≈ 500 psi
Flow rate: 1 mL/min

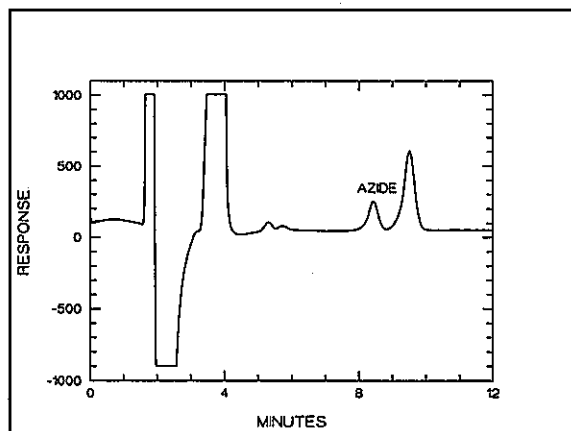
Chromatogram

Run time: 12 min
Peak retention time: 8 to 9 min for N_3^-

3.7.4. Follow the SOP for further instructions regarding analysis (5.14.).

3.8. Calculations

3.8.1. After the analysis is completed, retrieve the peak areas or heights for the azide anion. Obtain hard copies of chromatograms from a printer. An example chromatogram of a solid sorbent sample collected at an hydrazoic acid concentration of approximately 2 X PEL is shown below:



SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Sample Name: AZS-124

Detector: VDM-1

REPORT	VOLUME	DILUTION	POINTS	RATE	START	STOP	AREAREJECT
--------	--------	----------	--------	------	-------	------	------------

External	1	1	3605	5Hz	0.00	12.02	100000
----------	---	---	------	-----	------	-------	--------

Peak No.	Retention Time (Min)	Component Name	-----Peak----- Height	Area
1	0.77		28,132	1,527,608
2	1.67		1,193,355	26,810,606
3	3.48		612,318	19,049,090
4	5.28		53,446	791,025
5	5.72		20,583	286,812
6	8.42	Azide	196,012	4,072,104
7	9.50	Nitrate	550,223	12,829,040

3.8.2. Prepare a concentration-response curve by plotting the peak areas or peak heights versus the concentration of the N_3^- standards in $\mu\text{g/mL}$.

3.8.3. Calculate the air concentration of NaN_3 (in mg/m^3) for each filter or sorbent sample:

$$W_{SA} = (\mu\text{g/mL } N_3^-)(SV)(GF)_{SA}$$

$$\text{mg/m}^3 \text{NaN}_3 = \frac{W_{SA} - W_B}{AV}$$

Where:

W_{SA} = Total μg of NaN_3 in the sample
 W_B = Total μg of NaN_3 in the blank sample
 $\mu\text{g/mL } N_3^-$ = Amount found (from curve)
 SV = Solution volume (mL) from Section 3.5.3.
 $(GF)_{SA}, \text{NaN}_3/N_3^-$ = Gravimetric factor = 1.5476
 AV = Air volume (L)

3.8.4. Calculate the total concentration of NaN_3 (in μg) in each wipe or bulk sample using the appropriate equation:

$$\begin{aligned} \mu\text{g } \text{NaN}_3 &= W_{SA} - W_B && \text{(Wipe Samples)} \\ \text{NaN}_3 \% (w/w) &= \frac{W_{SA} H 100\%}{S H F} && \text{(Bulk Samples)} \end{aligned}$$

Where:

S = Sample wt, mg = Aliquot of bulk taken in Section 3.6.2.
 F = 1,000 $\mu\text{g/mg}$

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

3.9. Reporting Results

- 3.9.1. Add the PVC filter and sorbent results together for each sample. Report this sum result to the industrial hygienist as $\text{mg/m}^3 \text{NaN}_3$ (total).

Note: Vapor phase and particulate results should be combined to determine compliance and to minimize confusion. Although the vapor phase is a ppm value, the OSHA regulation stipulates "sodium azide" as sodium azide or as hydrazoic acid (5.13.). The total exposure to both phases needs to be considered for compliance and the results need to be reported as either total $\text{mg/m}^3 \text{NaN}_3$ or total ppm HN_3 to minimize confusion. If it is necessary to determine the ppm amount of HN_3 , see the Appendix.

- 3.9.2. Wipe sample concentrations are reported as total micrograms or milligrams of NaN_3 .
- 3.9.3. Bulk sample results are reported as approximate percent by weight sodium azide. Due to differences in sample matrices between bulks and analytical standards, bulk results are approximate.

4. Backup Data

This method has been validated for a 5-L, 5-min sample taken at a flow rate of 1 L/min. The method validation was conducted near the OSHA Ceiling PEL. The sampling media used during the validation consisted of two-section tubes packed with 150-mg of ISG for the front and also 150 mg for the backup sections. Tubes were obtained commercially from SKC (Lot no. 782, Cat. no. 226-55, SKC Inc., Eighty Four, PA).

Note: After the validation was completed, the manufacturer reduced the amount of sorbent in the backup section to 75 mg, and reduced the length of the sampling tube from 110 mm to 70 mm. This change produces a smaller, more convenient sampling train (pre-filter cassette/sampling tube) and should not affect results.

The validation consisted of the following experiments and discussion:

1. An analysis of 24 spiked samples was performed (8 samples each at 2 ×, 1 ×, and 0.5 × the Ceiling PEL) to evaluate desorption efficiency (DE).
2. A sampling and analysis of 18 samples (6 samples each at 2 ×, 1 ×, and 0.5 × Ceiling PEL) collected from dynamically generated test atmospheres at 50% RH. to determine bias and overall error.
3. A determination of the sampling media collection efficiency at approximately 0.26 ppm (≈2 × Ceiling PEL).
4. A determination of potential breakthrough.
5. An evaluation of storage stability at room (20 to 25 °C), refrigerator (0 to 4 °C), and freezer (-10 to -14 °C) temperatures for 64 collected samples.
6. A determination of any significant effects on results when sampling at different humidities.
7. A determination of the qualitative and quantitative detection limits.
8. Evaluation of a pre-filter/cassette assembly or foam for use during sampling.
9. Determination of stability of NaN₃ on wipe sampling media.
10. Summary.

A generation system was assembled, as shown in Figure 1, and used for all experiments except detection limit determinations. All samples were analyzed by IC. All known concentrations of generated test atmospheres were calculated from impinger samples which contained 1.0 mM Na₂CO₃/1.0 mM NaHCO₃ solutions. These impinger samples were taken side-by-side with any ISG samples.

All results were calculated from concentration-response curves and statistically examined for outliers. In addition, the analysis (Section 4.1.) and sampling and analysis results (Section 4.2.) were tested for homogeneity of variance. Possible outliers were determined using the Treatment of Outliers test (5.16.). Homogeneity of variance was determined using Bartlett's test (5.17.). Statistical evaluation was conducted according to the Inorganic Methods Evaluation Protocol (5.18.). The overall error (OE) (5.18.) was calculated using the equation:

$$OE_i\% = \pm(|bias_i| + 2CV_i) \times 100\% \text{ (95\% confidence level)}$$

Where *i* is the respective sample pool being examined.

4.1. Analysis

Twenty-four samples were prepared by adding known amounts of NaN₃ (as N₃⁻) stock solution to the ISG tubes to determine desorption efficiencies (DEs) for the analytical portion of the method.

- 4.1.1. Procedure: Sampling tubes containing ISG were spiked using a 25-μL syringe (Hamilton Microliter®/Gastight® Syringe, Hamilton Co., Reno, NV). Spikes were 0.5, 1.0, and 2.0 μg N₃⁻.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

These levels correspond approximately to 0.5, 1, and 2 times the Ceiling PEL for a 5-L air sample at a 1-L/min flow rate.

- 4.1.2. Results: Desorption efficiencies are presented in Table 1. As shown, the average DE is very close to 1.0. No DE corrections are necessary for azide collection using ISG tubes.

4.2. Sampling and Analysis

To determine the precision and accuracy of the method, known concentrations of HN_3 were generated, samples were collected and then analyzed. A block diagram of the generation system used is shown in Figure 1.

4.2.1. Procedure:

- 1) Test atmospheres of HN_3 were generated using a syringe pump (Model 355 syringe pump, Sage Instruments, Cambridge, MA) and a dynamic generation system. To prepare the atmospheric concentrations, a 1,000 $\mu\text{g/mL}$ azide solution (prepared from NaN_3 , EM Science, Cherry Hill, NJ) was used. For each HN_3 atmosphere generated, 100 μL of concentrated HCl was added to 10 mL of the azide solution to drive the reaction of NaN_3 to HN_3 . The $\text{HCl}/\text{NaN}_3/\text{H}_2\text{O}$ solution was immediately loaded into a 10-mL disposable syringe driven between 0.13 and 0.52 mL/h through 60 cm of a Teflon® needle (KF30TF needle, Hamilton Co., Reno, NV) into a glass mixing chamber. The mixing chamber was connected to a filtered and humidified airstream.
- 2) Dynamic generation system
A Miller-Nelson Research Inc. flow, temperature, and humidity control system (Model HCS-301, Monterey, CA) was used to control and condition the airstream. All generation system fittings and connections were Teflon®. The HN_3 concentrations were varied by either adjusting the dilution airstream volume or the speed of the syringe pump delivering the azide. The dilution airstream was adjusted using the mass flow controller of the Miller-Nelson system. The system was set to generate test atmospheres at 50% RH and 25 °C.
- 3) The total flow rate of the generation system was measured using a dry test meter.
- 4) Side-by-side solid-sorbent and impinger samples were taken from the sampling manifold using constant-flow pumps. Alpha 1 pumps (E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE) and Gilian® Gil-Air SC pumps (Gilian Instrument Corp., W. Caldwell, NJ) were used for impinger and ISG samples, respectively. For the ISG samples, pump flow rates were approximately 1 L/min and sampling time was 5 min. For impinger samples, a 1 L/min sampling rate for 15 min was used. Generation system concentrations were approximately 0.5, 1, and 2 times the OSHA Ceiling PEL.

- 4.2.2. An independent source was used for NaN_3 analytical standard preparations (Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI). All samples and standards were analyzed in accordance with Section 3 of this method.

- 4.2.3. Results: The results are shown in Table 2. The test atmosphere sample (Table 2) and spiked sample (Table 1) results each passed the Bartlett's test and were pooled to determine a total CV (CV_T) for the sampling and analytical method. For the experiments, the pooled coefficients of variation, bias, and OE are as follows:

$$\text{CV}_1 (\text{pooled}) = 0.023; \quad \text{CV}_2 (\text{pooled}) = 0.051$$

$$\text{CV}_T (\text{pooled}) = 0.052; \quad \text{bias} = -0.022; \quad \text{OE} = \pm 12.6\%$$

4.3. Collection Efficiency

Procedure: Six commercially-prepared sampling tubes were used for collection at a concentration of approximately 2 times the OSHA Ceiling PEL for 5 min at 1 L/min (50% RH and 25 °C). The amounts of HN_3 vapor collected in the first section (150 mg of sorbent) and second section (150 mg) were determined.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

The collection efficiency (CE) was calculated by dividing the amount of HN_3 collected in the first section by the total amount of HN_3 collected in the first and second sections.

Results: The results in Table 3 show a CE of 100%. No HN_3 was found in the second sorbent section for the CE experiment.

4.4. Breakthrough

(Note: Breakthrough is defined as >5% loss of analyte through the sampling media at 50% RH)

Procedure: The same procedure as the CE experiment (Section 4.3.) was used with two exceptions: The generation concentration was increased to a level approximately 9 times the Ceiling PEL, and samples were taken at 1 L/min for 30 min.

The amount of breakthrough for each sampling tube was calculated by dividing the amount collected in the second section by the total amount of HN_3 collected in the first and second sections.

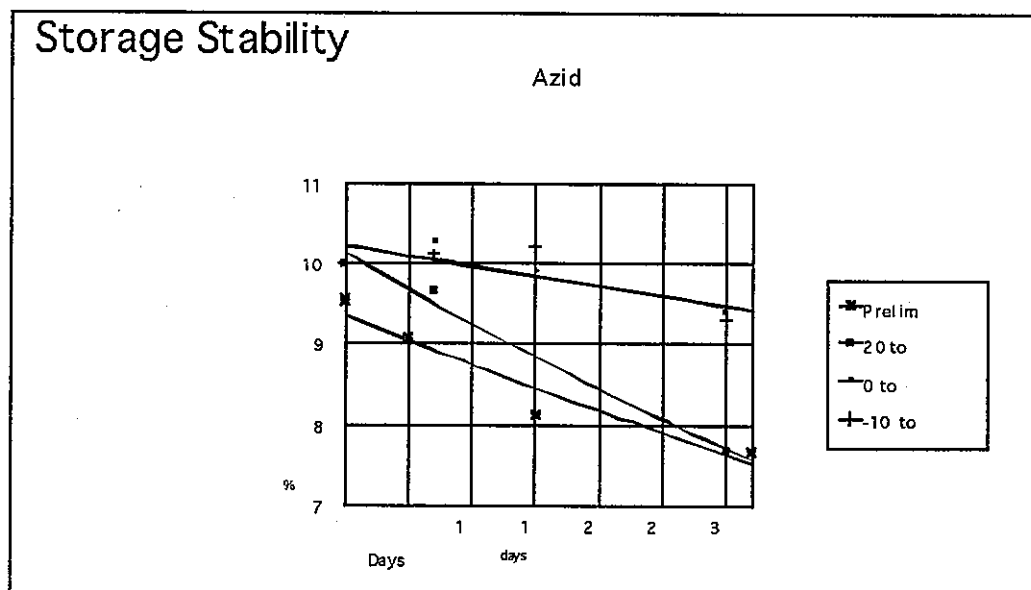
Results: No breakthrough of HN_3 into the second section was found. Results are shown in Table 4.

4.5. Storage Stability

Procedure: Two tests were conducted to assess storage stability. The first was a preliminary study of storage at room temperature (20 to 25 °C) after HN_3 collection. Twenty-four samples were taken near the OSHA Ceiling PEL of 0.1 ppm. After collection, all samples were stored under normal laboratory conditions (20 to 25 °C) on a lab bench and were not protected from light. Six samples were initially desorbed and analyzed, then six samples were desorbed and analyzed after various periods of storage (5, 15, and 32 days).

An additional test was conducted by generating 40 samples (4 room-temperature samples at day 15 were discarded due to analytical problems) for a temperature-dependent storage stability test, including 4 control samples (used for day 0). The samples were separated into 3 groups and each group consisted of 4 samples per storage period. A group was stored at either room, refrigerated, or freezer temperature. The same analytical procedure as the previous storage test was used. Samples were analyzed after 0, 7, 15, and 30 days.

Results: As shown in Table 5a and the graph below, the results of the first test show the mean of samples analyzed after 32 days was only 77% of the value of day 0. Table 5b and the graph below show the results of the second study at different temperatures. The recovery is only 77% of the value of day 0 after a 30-day storage at room temperature. This drastic change was not noted for samples stored at refrigerated or freezer temperatures; however, a slight decrease in sample recoveries (93 - 94%) after 30 days was apparent.



4.6. Humidity Study

Procedure: A study was conducted to determine any effect on results when samples are collected at different humidities. Samples were taken using the generation system and procedure described in Section 4.2. Test atmospheres were generated at 25 °C and at approximately 0.5, 1, and 2 times the OSHA Ceiling PEL. Relative humidities of 30%, 50%, and 80% were used at each concentration level tested.

Results: Results of the humidity tests are listed in Table 6. An F test was used to determine if any significant effect occurred when sampling at different humidities. As shown, the calculated F values are less than critical F values (5.19.) for all the concentrations tested and no significant difference in results occurred across the humidity ranges tested.

4.7. Qualitative and Quantitative Detection Limit Study

Procedure: Low concentration samples were prepared by spiking desorbing solutions (Section 3.3.2.) with aliquots of aqueous standards prepared from NaN_3 (Section 3.3.4.). These samples were analyzed using a 50- μL sample injection loop and a variable wavelength UV detector setting of 0.01 absorbance unit (AU). A derivation of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) detection limit equation (5.20.) was used to calculate detection limits.

Results: The results are shown in Table 7 for qualitative and quantitative detection limits, respectively. The qualitative detection limit is 0.00347 $\mu\text{g/mL}$ as N_3^- at the 99.8% confidence level. The quantitative detection limit is 0.0116 $\mu\text{g/mL}$ as N_3^- . Using a 5-L air volume and a 3-mL sample solution volume, the qualitative limit is 0.001 ppm and the quantitative limit is 0.004 ppm as HN_3 .

4.8. Pre-filter Evaluation

Procedure: Past research regarding aerosols (5.21.) has indicated that particulate in the air sampled may penetrate any glass wool plugs and the sorbent when using conventional sampling tubes. A pre-filter can be used to assist in capturing particulate before entry into the sampling tube. A study was conducted to evaluate the possibility of HN_3 reacting with a pre-filter/cassette or foam sampling device to capture NaN_3 or other particulate. Evaluations were performed using either ISG sampling tubes with pre-filter sampling assemblies (PVC filter/spacer support/cassette), or with polyurethane foam [foam used in the combination sampling device for SO_2 (Type II tube), OSHA Method No. ID-200] for particulate collection.

A test was conducted by taking four ISG samples without pre-filters side-by-side with four ISG samples connected with pre-filters. This test was repeated with foam plugs instead of the pre-filters. Samples were taken such that the test atmosphere entered the pre-filter or foam first and then entered the ISG. Short pieces of Tygon® tubing were used to connect the cassettes and ISG sampling tubes. All samples were taken at a flow rate of about 0.8 L/min for 5 min. The generation system concentration was approximately 1.5 times the Ceiling PEL.

Results: The results of the comparison of ISG samples taken, with and without pre-filter or foam, are shown in Tables 8a and 8b, respectively. As shown, a difference in the amount of HN_3 collected was not noted between the pre-filter/ISG and ISG, or foam/ISG. The PVC pre-filter/cassette or the foam does not appear to inhibit the collection of HN_3 when using the sampling conditions stated in Section 2. The PVC filter/cassette assembly is recommended for particulate sample collection. The foam may be validated for use in the future to develop a combination sampling device for collection of both NaN_3 and HN_3 . The ability of the foam to effectively capture NaN_3 needs to be further examined.

4.9. Stability of NaN_3 on Wipe Sampling Media

Procedure: A determination of the stability of NaN_3 was conducted using 37-mm glass fiber filters (Cat. no. 61715, Gelman Instrument Company, Ann Arbor, MI) and smear tabs (Lot. no. 3034, Whatman LabSales

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Inc., Hillsboro, OR). The stability of sodium azide on PVC membranes has been previously reported as stable up to 10 days of storage (5.6.). Glass fiber filters or smear tabs were spiked using a 25- μ L syringe (Hamilton Microliter®/Gastight® Syringe, Hamilton Co., Reno, NV). Solution spikes contained between 7 and 15 μ g NaN_3 . Filters were allowed to dry and were stored for 3 days on a lab bench, then refrigerated until analysis.

Results: The precision and accuracy results for glass fiber filters and smear tabs are shown below (F/T = Found/Theoretical recovery):

<u>Collection Media</u>	<u>N</u>	<u>Mean (F/T)</u>	<u>Std Dev</u>	<u>CV</u>
Glass Fiber Filters	5	1.001	0.036	0.036
Smear Tabs	5	0.412	0.134	0.325

The recovery data shows that azide is unstable on cellulose media and stable on glass fiber filters.

4.10. Summary

The validation results indicate the method meets both the NIOSH and OSHA criteria for accuracy and precision (5.17., 5.18.). Performance during collection efficiency, breakthrough, and humidity tests is adequate. Although it appears that the recovery dramatically decreases when storing collected samples at room temperature after 15 days, no losses were found when storing the sampling tubes after sample collection in a refrigerator or freezer. It is recommended to analyze samples within 10 days if samples are stored without refrigeration and within 30 days if refrigeration is used. Detection limits are adequate when samples are taken for 5 min at 1 L/min. The method is adequate for monitoring occupational exposures to the OSHA Ceiling PEL.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

5 References

- 5.1. Westwood, L.C. and E.L. Stokes: Determination of Azide in Environmental Samples by Ion Chromatography. *Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants*, Vol. 2, edited by J.J. Mulick and E. Sawicki. Ann Arbor, MI. Ann Arbor Science, 1979. p.141.
- 5.2. Roberson, C.E. and C.M. Austin: Colorimetric Estimation of Milligram Quantities of Inorganic Azides. *Anal. Chem.* 29:854-855 (1957).
- 5.3. Williams, K.E., G.G. Esposito, and D.S. Rinehart: Sampling Tubes for the Collection of Selected Acid Vapors in Air. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 42:476-478 (1981).
- 5.4. Zehner, J.M. and R.A. Simonaitis: Gas Chromatographic Determination of Hydrazoic Acid. *J. Chromatogr. Sci.* 14:493-494 (1976).
- 5.5. Puskar, M.A., S.M. Fergon and L.H. Hecker: A Short-Term Solid Sorbent Determination of Hydrazoic Acid in Air. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 52(1):14-19 (1991).
- 5.6. National Institute for Occupational Safety and Health: *Azide particulates (Method No. P&CAM 369)*. Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health, 1982.
- 5.7. Occupational Safety and Health Administration Salt Lake Technical Center: *Azide by Ion Chromatography* (Stopgap Method - Unpublished) by J. Germ, Salt Lake City, UT, 1985.
- 5.8. National Research Council, Committee on Hazardous Substances in the Laboratory: *Prudent Practice for Handling Hazardous Chemical in Laboratories*, Washington D.C.: National Academy Press, 1981. pp.145-147.
- 5.9. Kleinhofs, A., W.M. Owais, and R.A. Nilan: Azide. *Mutat. Res.* 55:165-195 (1978).
- 5.10. Owais, W.M., A. Kleinhofs, and R.A. Nilan: In Vivo Conversion of Sodium Azide to a Stable Mutagenic Metabolite in Salmonella Typhimurium. *Mutat. Res.* 68:15-22 (1979).
- 5.11. Hawley, G.G., ed. *The Condensed Chemical Dictionary*, 8th rev. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1971.
- 5.12. Yost, D.M., and H. Russell, Jr.: *Systematic Inorganic Chemistry*, New York: Prentice-Hall, Inc., 1946. Ch. 3, pp.122-131.
- 5.13. "Sodium azide" *Federal Register* 54:12 (19 Jan. 1989). pp 2540.
- 5.14. Occupational Safety and Health Administration Salt Lake Technical Center: *Ion Chromatography Standard Operating Procedure* (Ion Chromatographic Committee). Salt Lake City, UT. In progress.

- 5.15. Bretherick, L, ed.: Hazards in the Chemical Laboratory, 4th ed. London: Royal Society of Chemistry, 1986. pp. 491-492.
- 5.16. Mandel, J.: Accuracy and Precision, Evaluation and Interpretation of Analytical Results, The Treatment of Outliers. In *Treatise On Analytical Chemistry*. 2nd ed., Vol. 1, edited by I. M. Kolthoff and P. J. Elving. New York: John Wiley and Sons, 1978. pp. 282-285.
- 5.17. National Institute for Occupational Safety and Health: *Documentation of the NIOSH Validation Tests* by D. Taylor, R. Kupel, and J. Bryant (DHEW/NIOSH Pub. No. 77-185). Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health, 1977. pp. 1-12.
- 5.18. Occupational Safety and Health Administration Salt Lake Technical Center: *Evaluation Guidelines of the Inorganic Methods Branch. In OSHA Analytical Methods Manual*. 2nd ed. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1991.
- 5.19. Dowdy, S. and S. Wearden: *Statistics for Research*. New York: John Wiley and Sons, 1983. Chapter 8.
- 5.20. Long, G.L. and J.D. Winefordner: Limit of Detection -- A Closer Look at the IUPAC Definition. *Anal. Chem.* 55:712A-724A (1983).
- 5.21. Fairchild, C.I., and M.I. Tillery: The Filtration Efficiency of Organic Vapor Sampling Tubes against Particulates. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 38:277-283 (1977).

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 1
Azide (as N_3^-) Analysis - Desorption Efficiency (DE)

(OSHA-PEL)						
Taken	Found	DE	N	Mean DE	Std Dev	CV
($\mu\text{g N}_3^-$)	($\mu\text{g N}_3^-$)	(F/T)				
(0.5 \times PEL)						
0.500	0.500	1.000				
0.500	0.515	1.030				
0.500	0.520	1.040				
0.500	0.500	1.000				
0.500	0.505	1.010				
0.500	0.510	1.020				
0.500	0.465	0.930				
0.500	0.525	1.050				
		8	1.010	0.037	0.037	
(1 \times PEL)						
1.000	0.995	0.995				
1.000	0.985	0.985				
1.000	0.995	0.995				
1.000	1.000	1.000				
1.000	1.015	1.015				
1.000	0.995	0.995				
1.000	0.995	0.995				
1.000	1.000	1.000				
		8	0.998	0.008	0.008	
(2 \times PEL)						
2.000	1.980	0.990				
2.000	1.960	0.980				
2.000	2.000	1.000				
2.000	1.990	0.995				
2.000	1.975	0.988				
2.000	2.010	1.005				
2.000	2.035	1.018				
2.000	1.970	0.985				
		8	0.995	0.012	0.012	

F/T = Found/Taken DE = Desorption Efficiency

CV₁ (Pooled) = 0.023 Average DE = 1.001

The average DE is very close to 1.0; therefore, a DE correction is not necessary.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 2
Hydrazoic Acid Sampling and Analysis - Ceiling PEL Determination*
(25 °C and 50% RH)

(OSHA-PEL)							
Taken	Found	Recovery	N	Mean	Std Dev	CV	OE (±%)
(ppm HN3)	(ppm HN3)	(F/T)					
(0.5 × PEL)							
0.057	0.053	0.930					
0.057	0.058	1.018					
0.057	0.053	0.930					
0.057	0.061	1.070					
0.057	0.056	0.982					
0.057	0.054	0.947					
		6	0.980	0.056	0.057	13.4	
(1 × PEL)							
0.130	0.129	0.992					
0.130	0.121	0.931					
0.130	0.135	1.038					
0.130	0.117	0.900					
0.130	0.122	0.938					
0.130	0.121	0.931					
		6	0.955	0.050	0.053	15.1	
(2 × PEL)							
0.263	0.259	0.985					
0.263	0.267	1.015					
0.263	0.252	0.958					
0.263	0.251	0.954					
0.263	0.276	1.049					
0.263	0.272	1.034					
		6	0.999	0.040	0.040	8.01	

F/T = Found/Taken

Bias = -0.022

CV₂ (Pooled) = 0.051

CV_T (Pooled) = 0.052

Overall Error (Total) = ±12.6%

*Samples were taken for 5 min.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 3
Collection Efficiency
(2 × PEL, 25 °C & 50% RH)

-----ppm HN ₃ -----			
Sample No.	First Section	Second Section	% Collection Efficiency
1	0.259	ND	100.0
2	0.267	ND	100.0
3	0.252	ND	100.0
4	0.251	ND	100.0
5	0.273	ND	100.0
6	0.272	ND	100.0

Notes: (a) Sampled at 1 L/min for 5 min.
(b) Samples desorbed using a sample solution volume of 3.0 mL
(c) ND = None detectable (<0.001 ppm HN₃)

Table 4
Breakthrough Study
(25 °C and 50% RH)

-----ppm HN ₃ Found-----			
Sample No.	1st Section	2nd Section	% Breakthrough
1	0.933	ND	
2	0.940	ND	0
3	0.897	ND	0
4	0.889	ND	0
5	0.938	ND	0
6	0.891	ND	0
7	0.913	ND	0
8	0.925	ND	0

Notes: (a) Sampled at 1 L/min for 30 min
(b) Due to the large concentration generated and the analytical sensitivity, the front ISE sections of sampling tubes were desorbed using larger sample solution volumes of 10.0 mL.
(c) ND = None detectable (<0.001 ppm HN₃)

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 5a
Preliminary Test
Storage Stability - HN_3
($1 \times \text{PEL}$, 25°C , and 50% RH)

Day	Air Vol (L)	Found (-----ppm HN_3 -----)	Taken	-----Statistical Analysis-----				
				N	Mean	Std Dev	CV	Recovery (%)
0	4.21	0.129	0.130					
	4.21	0.121	0.130					
	4.21	0.135	0.130					
	4.21	0.117	0.130					
	4.21	0.122	0.130					
	4.21	0.121	0.130					
				6	0.124	0.007	0.053	95.4
5	4.21	0.116	0.130					
	4.21	0.124	0.130					
	4.21	0.116	0.130					
	4.21	0.121	0.130					
	4.21	0.117	0.130					
	4.21	0.114	0.130					
				6	0.118	0.004	0.032	90.8
15	3.92	0.106	0.130					
	3.92	0.106	0.130					
	3.92	0.107	0.130					
	3.92	0.113	0.130					
	3.97	0.101	0.130					
	3.92	0.101	0.130					
				6	0.106	0.004	0.042	81.3
32	4.21	0.096	0.130					
	4.21	0.099	0.130					
	4.21	0.104	0.130					
	4.21	0.100	0.130					
	4.21	0.108	0.130					
	4.21	0.092	0.130					
				6	0.100	0.006	0.057	76.8

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 5b
Storage Stability - HN_3
at
Room, Refrigerated and Freezer Temperatures
(Known HN_3 Concentration = 0.108 ppm at 50% RH)

Temperature: <u>Room</u> <u>Refrigerated</u> <u>Freezer</u>						
Day	Air Vol (L)	Found (ppm)	Air Vol (L)	Found (ppm)	Air Vol (L)	Found (ppm)
0	3.05	0.116	*	*	*	*
	3.05	0.120	*	*	*	*
	3.05	0.097	*	*	*	*
	3.05	0.099	*	*	*	*
	N	= 4		*		*
	Mean	= 0.108		*		*
	Std Dev	= 0.012		*		*
	CV ₂	= 0.108		*		*
	Recovery	= 100%		*		*
7	3.54	0.121	3.05	0.098	3.54	0.127
	3.54	0.115	3.05	0.126	3.54	0.108
	3.54	0.095	3.05	0.105	3.54	0.098
	3.54	0.087	3.05	0.116	3.54	0.104
	N	= 4		4		4
	Mean	= 0.105		0.111		0.109
	Std Dev	= 0.016		0.012		0.013
	CV ₂	= 0.154		0.111		0.115
	Recovery	= 96.8%		103%		101%

* Same as day 0 for room temperature

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 5b (Continued)
Storage Stability - HN_3
at
Room, Refrigerated and Freezer Temperatures
(Known HN_3 Concentration = 0.108 ppm at 50% RH)

Temperature: <u>Room</u> <u>Refrigerated</u> <u>Freezer</u>						
Day	Air Vol (L)	Found (ppm)	Air Vol (L)	Found (ppm)	Air Vol (L)	Found (ppm)
15	+	+	3.54	0.120	3.05	0.129
	+	+	3.54	0.102	3.05	0.101
	+	+	3.54	0.100	3.05	0.102
	+	+	3.54	0.106	3.05	0.110
	N	= +		4		4
	Mean	= +		0.107		0.111
	Std Dev	= +		0.009		0.013
	CV ₂	= +		0.084		0.117
	Recovery	= +		99.1%		102%
30	3.54	0.089	3.05	0.104	3.54	0.104
	3.54	0.076	3.05	0.103	3.54	0.091
	3.54	0.085	3.05	0.102	3.54	0.104
	3.54	0.082	3.05	0.097	3.54	0.103
	N	= 4		4		4
	Mean	= 0.083		0.102		0.101
	Std Dev	= 0.0055		0.003		0.006
	CV ₂	= 0.066		0.031		0.063
	Recovery	= 76.9%		94.0%		93.1%

+Due to poor precision and analytical difficulties, data are deleted from statistical analysis and are not presented graphically in Section 4.5.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 6
Humidity Test - HN_3
($0.5 \times \text{PEL}$ & 25°C)

<u>% RH</u>	<u>30</u>	<u>50</u>	<u>80</u>
ppm HN_3 Taken	0.061	0.057	0.057
ppm HN_3 Found	0.068	0.053	0.057
	0.058	0.058	0.065
	0.063	0.053	0.047
	0.057	0.061	0.067
	0.062	0.056	0.046
	0.058	0.054	0.051
	0.062		
	0.059		
N	8	6	6
Mean (ppm)	0.061	0.056	0.056
Std Dev (ppm)	0.004	0.003	0.009
CV	0.060	0.057	0.163
Ave Recovery	100%	98.0%	97.4%

At the 99% confidence level:

$$F_{\text{crit}} = 6.11$$

$$F_{\text{calc}} = 0.12 \text{ (2, 17 degrees of freedom)}$$

$F_{\text{crit}} > F_{\text{calc}}$; therefore, no significant difference in results was noted across the humidity levels tested.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 6 (Continued)

Humidity Test - HN_3

(1 × PEL & 25 °C)

<u>% RH</u>	<u>30</u>	<u>50</u>	<u>80</u>
ppm HN_3 Taken	0.124	0.130	0.121
ppm HN_3 Found	0.122	0.129	0.119
	0.129	0.121	0.124
	0.131	0.135	0.118
	0.125	0.117	0.115
		0.122	0.115
		0.121	0.122
N	4	6	6
Mean (ppm)	0.127	0.124	0.119
Std Dev (ppm)	0.004	0.007	0.004
CV	0.032	0.053	0.031
Ave Recovery	102%	95.5%	98.2%

At the 99% confidence level:

$$F_{\text{crit}} = 6.70$$

$$F_{\text{calc}} = 3.42 \text{ (2, 13 degrees of freedom)}$$

$F_{\text{crit}} > F_{\text{calc}}$; therefore, no significant difference in results was noted across the humidity levels tested.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 6 (Continued)

Humidity Test - HN_3

(2 × PEL & 25 °C)

<u>% RH</u>	<u>30</u>	<u>50</u>	<u>80</u>
ppm HN_3 Taken	0.202	0.263	0.206
ppm HN_3 Found	0.203	0.259	0.218
	0.214	0.267	0.199
	0.202	0.252	0.213
	0.210	0.251	0.191
	0.200	0.276	0.182
	0.203	0.272	0.196
	0.215		
N	7	6	6
Mean (ppm)	0.207	0.263	0.200
Std Dev (ppm)	0.006	0.010	0.014
CV	0.030	0.040	0.068
Ave Recovery	102%	99.9%	97.0%

At the 99% confidence level:

$$F_{\text{crit}} = 6.23$$

$$F_{\text{calc}} = 2.11 \text{ (2, 16 degrees of freedom)}$$

$F_{\text{crit}} > F_{\text{calc}}$; therefore, no significant difference in results was noted across the humidity levels tested.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 7

Qualitative and Quantitative Detection Limits (IUPAC Method)

Sample No.	-----HN ₃ (as N ₃ ⁻) Level-----		
	0.02 µg/mL PA	0.05 µg/mL PA	0.10 µg/mL PA
1	5.07	15.19	42.23
2	5.31	17.03	36.72
3	4.65	14.10	40.02
4	4.78	14.87	36.29
5	4.16	12.35	39.73
6	4.42	14.41	40.21
7	5.61	13.44	38.18
N	7	7	7
Mean	4.86	14.48	39.05
Std Dev	0.507	1.468	2.108
CV	0.104	0.101	0.054

PA = Integrated Peak Area (N₃⁻)/100,000

The blank and 0.01 µg/mL integrated peak areas, and their standard deviations (Std Dev) were all equal to zero.

Using the equation: $C_{ld} = k(sd)/m$

Where:

C_{ld} = the smallest reliable detectable concentration an analytical instrument can determine at a given confidence level.

k = 3 (Qualitative Detection Limit, 99.86% Confidence)
 = 10 (Quantitative Detection Limit, 99.99% Confidence)

sd = standard deviation of the reagent blank (Rbl) readings.

m = analytical sensitivity or slope as calculated by linear regression.

C_{ld} = $3(0.507)/438.6 = 0.00347$ µg/mL as N₃⁻ for the qualitative limit.

C_{ld} = $10(0.507)/438.6 = 0.01156$ µg/mL as N₃⁻ for the quantitative limit.

Qualitative detection limit = 0.0104 µg N₃⁻ (3-mL sample volume) or
 0.001 ppm HN₃ (5-L air volume).

Quantitative detection limit = 0.0348 µg N₃⁻ (3-mL sample volume) or
 0.004 ppm HN₃ (5-L air volume).

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 8a

Comparison Study - With/Without Pre-filter
(Known Concentration = 0.131 ppm HN_3)
(25°C, and 50% RH)

Sample Set	<u>With Pre-filter</u>		<u>Without Pre-filter</u>	
	# Air Vol, L	ppm HN_3 Found	Air Vol, L	ppm HN_3 Found
1	3.41	0.124	3.38	0.141
2	3.41	0.140	3.38	0.138
3	3.41	0.134	3.38	0.131
4	3.41	0.098*	3.38	0.114
N	3		4	
Mean	0.133		0.131	
Std Dev	0.008		0.012	
CV	0.061		0.092	
Recovery	101%		100%	

* Outlier

Notes: (a) A 37-mm PVC filter was used as the pre-filter in a polystyrene cassette.
(b) Sampling Time = 5 min
(c) Flow Rate = 0.825 to 0.829 L/min
(d) Sample Solution Volume for Desorption = 3.0 mL

At the 99% confidence level:

$t_{\text{crit}} = 9.92$ $t_{\text{calc}} = -0.615$ (2 degrees of freedom)

$t_{\text{crit}} > t_{\text{calc}}$; therefore, no significant difference in results was noted across the two sets tested.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Table 8b

Comparison Study - With/Without Foam
(Known Concentration = 0.141 ppm HN_3)
(25°C, and 50% RH)

Sample Set #	<u>With Foam</u>		<u>Without Foam</u>	
	Air Vol, L	ppm HN_3 Found	Air Vol, L	ppm HN_3 Found
1	3.35	0.129	3.43	0.155
2	3.35	0.140	3.43	0.135
3	3.35	0.138	3.43	0.140
4	3.35	0.155	3.43	0.154
N	4		4	
Mean	0.141		0.146	
Std Dev		0.011		0.010
CV	0.077		0.069	
Recovery		100%		104%

- Notes:(a) Type II containing 150 mg-ISG glass jacket was used. The dimensions of the front portion of the glass jacket are 12-mm o.d., 10-mm i.d., and 25-mm long and is used for collecting azide particulate. The second part of the glass tube contains ISG and is used for collecting HN_3 . The dimensions of the second part are 6-mm o.d., 4-mm i.d., and 50-mm long. Both ends of the sampling tube are sealed with plastic caps (see Method No. ID-200 for a graphic description of the Type II glass jacket used).
- (b) Foam analyzed after sampling contained 0.004 ppm as HN_3 (average).
- (c) Sampling Time = 5 min
- (d) Flow Rate = 0.627 to 0.787 L/min
- (e) Sample Solution Volume for Desorption = 3.0 mL

At the 99% confidence level:

$$t_{\text{crit}} = 5.84 \quad t_{\text{calc}} = -0.0055 \text{ (3 degrees of freedom)}$$

$t_{\text{crit}} > t_{\text{calc}}$; therefore, no significant difference in results was noted across the two sets tested.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

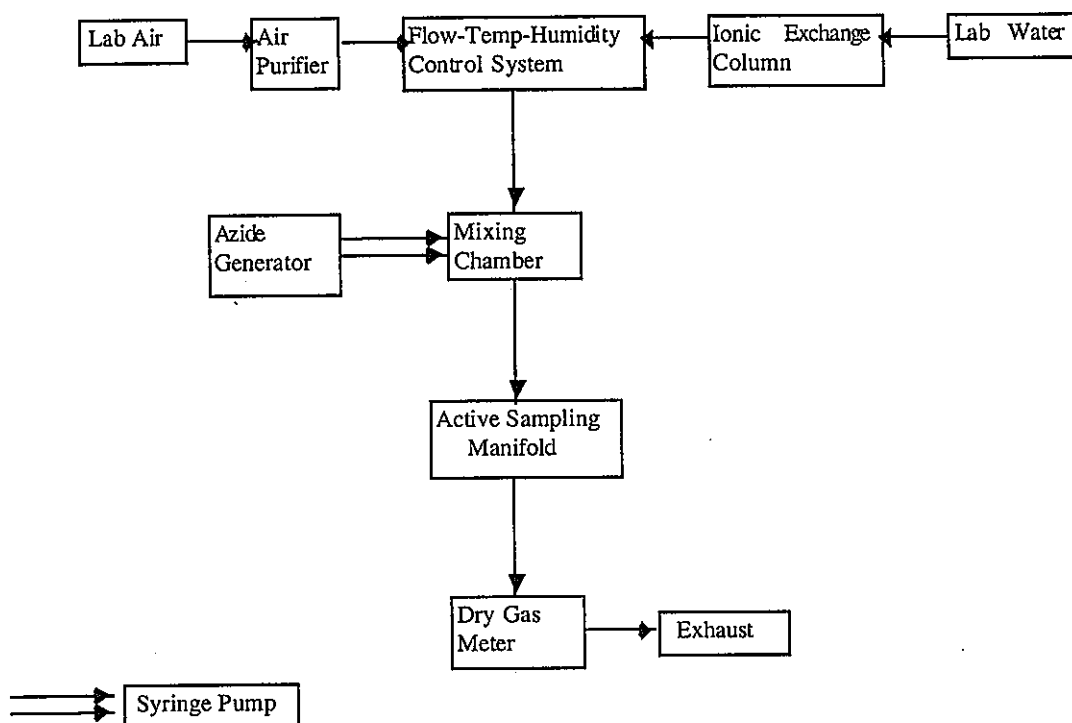


Figure 1 Block Diagram of the Laboratory Generation System

The system shown above was used to generate dynamic test atmospheres. The system consists of four essential elements:

- 1) A flow-temperature-humidity control system,
- 2) An HN_3 vapor generating system,
- 3) A mixing chamber, and
- 4) An active sampling manifold.

SODIUM AZIDE AND HYDRAZOIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES

Appendix

Convention for Calculating HN_3 ppm values

$$W_{HA} = (\mu\text{g/mL } N_3^-)(SV)(GF)_{HA}$$

$$\text{ppm } \text{HN}_3 = \frac{W_{HA} \text{ H MV}}{AV \text{ H MW}}$$

Where:

AV	= Air volume
W_{HA}	= $\mu\text{g } \text{HN}_3$
$(GF)_{HA, \text{HN}_3/N_3^-}$	= Gravimetric factor = 1.0238
MV	= Molar volume (L/mol) = 24.45 (25 °C and 760 mmHg)
MW	= Molecular weight for HN_3 = 43.0 (g/mol)
SV	= Solution volume
$\mu\text{g/mL } N_3^-$	= Sample result taken from concentration-response curve