

TRU固化体特性評価試験設備の概念設計

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1992年11月

日揮株式会社

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒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

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1992年7月

TRU固化体特性評価試験設備の概念設計

千葉保* 松永總一** 雨夜隆之***
小山田潔**** 端崎由棋*****

要 旨

TRU廃棄物の安全評価に必要となる固化体の特性を評価するために、地下環境を模擬できる雰囲気制御機構を備えた試験設備の概念設計を行った。また、固化体特性を評価するための分析設備についても調査を行った。

実際の検討は以下の手順にて行われた。

- (1) 仕様書に規定された対象固化体とその評価項目から標準的な試験方法案を決定した。
- (2) 対象固化体の作成及び試験遂行のための試験装置、器具類の設計及び選定。
- (3) 試験に適當と考えられる分析機器類の調査。
- (4) 雰囲気制御必要範囲の決定及びグローブボックス分割方法の検討。
- (5) グローブボックス及び主要機器の室内配置検討。
- (6) 設備全体の異常時対策検討。

これらの検討により以下の結果が得られた。

- (1) 標準試験方法に対応した試験機器を選定し機器リストとしてまとめた。
- (2) 今回の試験に適當と考えられる分析機器の絞り込みを行い、固相用としてSIMS、PIXE、RBS、XPSをまた、液相用としてL-PAS、LRM、VISを候補とした。
- (3) 雰囲気制御の必要範囲は標準試験手順の溶液調整工程以降とした。グローブボックスの構成は通常仕様のグローブボックス4個と雰囲気制御型グローブボックス1個とした。
- (4) 分析装置を含めた全ての機器を配置するためには、本設計で設置を予定していたR-231室の他に縦横7m相当の設置場所を必要とする。
- (5) 今後の設計にて回避不可能な安全上の問題は見当たらない。

本報告書は日揮株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の契約により実施した研究の成果である。

契約番号：03C1257

事業団担当部課室及び担当者：東海事業所 環境技術開発部 環境技術第二開発室

加川 昭夫

- * : 日揮㈱ 原子力・高度技術事業本部 基本設計部第1チーム
** : 日揮㈱ 原子力・高度技術事業本部 基本設計部第2チーム
*** : 日揮㈱ 原子力・高度技術事業本部 大洗センター
**** : 日揮㈱ 原子力・高度技術事業本部 プロジェクト第2部
***** : 三井造船㈱ 原子力事業部 設計部

目 次

	頁
1. 前書き	1
2. 検討計画	2
2.1 検討目的	2
2.2 検討内容	2
2.3 検討期間	3
2.4 検討体制	3
2.5 検討工程	3
2.6 設備仕様一覧	3
3. 試験方法の検討	9
3.1 試験条件	9
3.2 試験手順	9
3.3 実験機器	10
3.4 雾囲気制御	10
4. 分析機器の調査	20
4.1 分析目的の設定	20
4.2 固体表面分析機器	20
4.3 溶液分析機器	21
4.4 溶液分析へのLPAS適用の最近の事例	22
5. 水熱固化装置及び関連グローブボックスの概念設計	54
5.1 原理及び操作条件	54
5.2 プロセスフロー	55
5.3 寸法、構造の設計	57
6. その他内装機器及び関連グローブボックスの概念設計	72
6.1 グローブボックス内操作及び試験機器	72
6.2 グローブボックス分割方法及び寸法	74
6.3 グローブボックスの構造	75
6.4 グローブボックスの室内配置	78
6.5 付帯設備の検討	78
7. 異常時対策検討	94
7.1 全体システム	94
7.2 水熱固化装置	98

8. 今後の検討課題の抽出	100
9. 参考文献	101
9.1 分析機器調査(4章)	101
9.2 水熱固化装置(5章)	101
10. 付録	102
10.1 MCC-1P STATIC LEACH TEST METHOD	102
10.2 表面分析法の略称及び正式名称一覧	142
10.3 金属ペローズの交換方法(水熱固化装置)	145
10.4 設備概算御見積	148

表 目 次

	頁
表2-1 物理的特性測定・分析項目	6
表2-2 化学的特性測定・分析項目	6
表2-3 工程表	7
表2-4 グローブボックス一覧	8
 表3-1 特性評価試験条件	11
表3-2 浸出試験用分析装置の一例	12
表3-3 浸出試験機器	13
 表4-1 表面分析装置と分析内容	25
表4-2 機器候補の選定条件	26
表4-3 主な表面分析装置の特徴	27
表4-4 表面分析装置候補の評価結果	28
表4-5 表面分析装置	29
表4-6 溶液分析装置（化学形分析）	30
表4-7 溶液分析装置	31
表4-8 ミュンヘン工科大学における T R U 元素の Speciation への 光音響分光法の適用例（その 1）	32
表4-9 アルゴンヌ国立研究所における T R U 元素の Speciation への 光音響分光法の適用例（その 1）	35
表4-10 Harwell研究所における T R U 元素の Speciation への 光音響分光法の適用例（その 1）	37
表4-11 L B L における T R U 元素の Speciation への 光音響分光法の適用例（その 1）	39
表4-12 日本原子力研究所における T R U 元素の Speciation への 光音響分光法の適用例（その 1）	41
表4-13 日本原子力研究所における T R U 元素の Speciation への 光音響分光法の適用例（その 2）	42
 表6-1 浸出試験操作	80
表6-2 試験機器リスト	83
表6-3 一重グローブボックス・二重グローブボックスの比較	85
表6-4 分析機器リスト	86

図 目 次

	頁
図3-1 浸出試験フロー図	14
図3-2 廃棄体試料作製フロー図	15
図3-3 浸漬液調整工程フロー図	16
図3-4 雾囲気制御グローブボックスにおける浸漬試験概念図	17
図3-5 浸漬工程フロー図	18
図3-6 分析工程フロー図	19
図4-1 物質とプローブとの反応	44
図4-2 S I M S による固体表面分析例	45
図4-3 P I X W による固体表面分析例	46
図4-4 R B S による固体表面分析例	47
図4-5 E P M A による固体表面分析例	48
図4-6 X P S による固体表面分析例	49
図4-7 L - P A S による溶液分析例	50
図4-8 L P M による溶液分析例	51
図4-9 I R による溶液分析例	52
図4-10 V I S による溶液分析例	53
図5-1 水熱固化反応器の概念図	63
図5-2 水熱固化体の作製フロー	64
図5-3 プロセスのブロックフロー図	65
図5-4 架構の概要図	66
図5-5 反応器構造図	67
図5-6 運転パターン	68
図5-7 真内での粉体圧縮のダイヤグラム	69
図5-8 水熱固化装置プロセスフロー図	70
図5-9 水熱固化装置本体外形図	71
図6-1 G B 内配置案	87
図6-2 プルトニウム燃料第一開発室 2 階平面図	91
図6-3 R - 2 3 1 内の G B 配置案	92
図6-4 付帯設備配置案	93

1. 前書き

平成3年7月30日、原子力委員会 放射性廃棄物対策専門部会が「TRU核種を含む放射性廃棄物の処理処分について」を公表し、1990年後半までにTRU廃棄物の浅地中以外の地下埋設処分の見通しが得られるように検討を進めていく事を示した。

現在のところ、実際のTRU廃棄物の処理方法は未だ確立されてはいないが、国内外でシナリオ、モデル等は盛んに研究されており、処分方式の概念も提案されている。一方でTRU核種は大気雰囲気下と地下環境下で化学的特性が大きく変化するため、TRU固化体の処分の安全評価に必要となるTRU固化体の物理的及び化学的特性については未だ整備されていないのが現状である。

このため、TRU固化体の処分環境下での特性評価を行い、処理プロセス側へフィードバックし、耐浸出性等に優れた固化体製造に反映させると共に、処分時の安全評価に利用する事ができるTRU固化体特性評価試験設備の概念設計を行うものとする。

2. 検討計画

2.1 検討目的

本概念設計では、TRUホット固化体の処分環境下での特性評価として、処分環境下でのTRU固化体のTRU核種の化学的及び物理的挙動を把握するため、処分環境を模擬できる雰囲気制御グローブボックス及び試験に供する試験体作製装置並びに特性評価に必要となる分析装置等のTRU固化体特性評価試験設備の設計及び調査を行う。

2.2 検討内容

(1) 試験方法の検討

TRU廃棄物の固化処理法として選定された水熱固化処理方法等について浸出試験を行い、固相及び液相の状態変化の情報を得るために、試料の調整から分析測定までの一連の浸出試験の標準的方法を、試験条件を踏まえて検討し、提案する。

試験方法の提案に当たっては、本試験で対応する測定、分析項目を表2-1、2に示す。

(2) 分析機器の調査

固相側の表面状態の変化、表面近傍の元素、分子の移動、液相側の浸出元素とその化学形態を精度よく測定するためにどのような分析機器が適用可能であるか検討する。液相側分析では、この分野で注目されているLPASについて最近の事例を紹介する。

また、各分析機器、もしくはそのチャンバー部分の雰囲気制御の必要性についても検討する。

(3) 水熱固化装置及び関連グローブボックスの概念設計

主要機器である水熱固化装置について概念設計を行う。プロセスフロー、操作手順、主要寸法、構造等を検討する。

(4) その他内装機器及び関連グローブボックスの概念設計

標準の浸出試験方法を踏まえて水熱固化装置以外の主要内装機器について選定する。試験手順を参考に、これらの機器を適当なグループに分け、グローブボックス内への配置を検討し各グローブボックスの概略寸法を決定する。さらに、これらのグローブボックスの設置予定場所への室内配置を検討する。

(5) 異常時対策検討

本設計で対象となる装置、設備について異常時対策を今回の施設の施工の段階で適用されると考えられる「核燃料物質使用に関する規則」を踏まえてまとめる。

(6) 今後の課題抽出

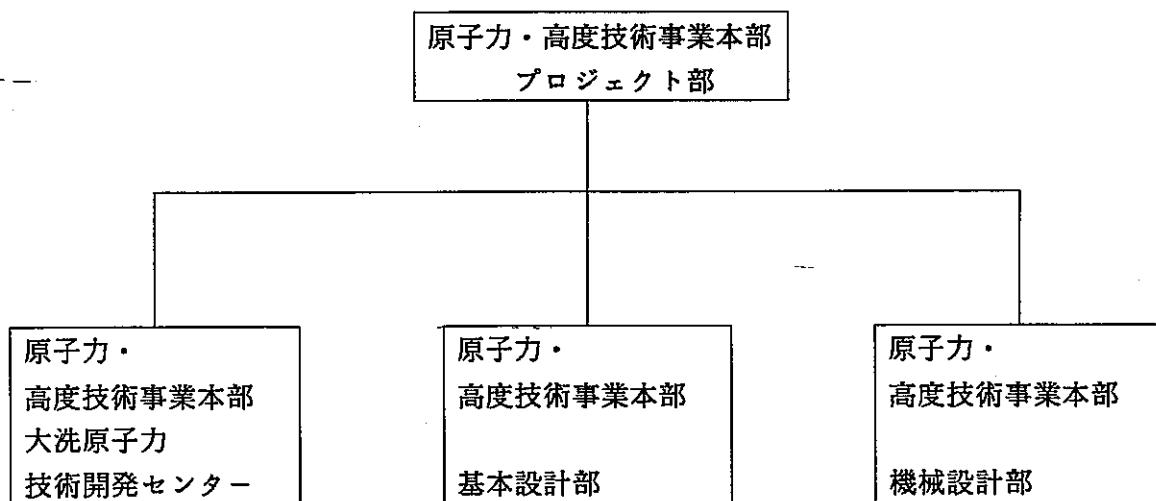
今回の検討結果に基づき、今後の検討の課題を抽出する。

2.3 検討期間

自 平成4年3月27日
至 平成4年7月31日

2.4 検討体制

検討体制を以下に示す



2.5 検討工程

検討工程を表2-3に示す。

2.6 設備仕様一覧表

2.6.1 設備基本条件

本概念設計にあたっての基本条件を以下に示す。

(1) 施設の位置付け

核燃料使用施設

(2) 使用核種

U及びPu

(3) 対象固化体

水熱固化体及びセメント固化体

(4) 設計範囲

下記項目とする。

- ・グローブボックス(雰囲気制御装置を含む。)

- ・セメント固化体作成装置
- ・水熱固化体作成装置
- ・サンプル作成装置
- ・浸出試験装置
- ・分析装置

2.6.2 設備仕様

(1) グローブボックス

表2-4にグローブボックスの一覧表を示す。

これらのグローブボックス類は以下の仕様を満足することとする。

耐震 : B類

材料 : 本体はSUS304、パネルはアクリル製

耐圧 : -100mmAq～+100mmAq

気密 : 漏洩率は0.1Vol%/h未満であること。

給排気系 : 排気設備は既設の系統に接続可能であること。また給排気系にHEPAフィルタを設置すること。

グローブポート : 事業団殿標準タイプとする。(原則として3型とする。霧囲気制御グローブボックスについては操作性を考慮し1型とする。)

ビニルバッグポート : 事業団殿標準タイプとする。

警報 : 温度警報(60°C未満で発報)及び過負圧、過加圧警報を設ける。

計装設備 : 負圧計、温度計、差圧計を設置する。

保守性 : メインテナンスを考慮した構造とする。

(2) セメント固化体作成装置

混練機、型枠、バイブレーター等を空間作業を考慮して適切に配置する。

(3) 水熱固化処理試験設備

以下の仕様を満足すること。

固化条件 : 温度350°C、圧力400Kg/cm²

固化体寸法 : 50mm直径100mm高さ(設計条件)

その他 : 装置の表面温度は60°C未満とすること。

また、保守性・操作性を考慮すること。

(4) サンプル作成装置

切断機、研磨機等を作業空間を考慮して適切に配置する。

(5) 浸出試験装置

浸出試験装置は霧囲気制御グローブボックス内に設置するものとし、恒温槽についてはMCC-1法の静的浸出試験に対応するものとし、以下の仕様を満足すること。

容量 : 30L

温度制御 : 定常温度は40°C及び90°Cとする。制御範囲は±1°Cとする。

保守性 : ヒーターの交換が容易なものとする。

その他 : 恒温槽の表面温度は60°C未満とすること。

(6) 分析装置

液相側 : 雰囲気制御下の試験装置から得られる浸出液中の溶出元素イオン価数、化学種の測定が可能な分析装置の調査を行う。

固相側 : 固相側試料の表面から深さ方向について主要元素組成を定量可能な分析装置の調査を行う。

その他 : 以下の各装置の仕様を検討する。

- ・ 溶存酸素計
- ・ pH測定装置
- ・ Eh測定装置
- ・ 固液分離装置

表2-1 物理的特性測定・分析項目

	測定・分析項目	本研究での対応	備 考
①	一軸圧縮強度	× (注1)	安全評価上重要となる可能性が高い
②	熱電導率	× (注1)	
③	比熱	× (注1)	
④	融点	× (注1)	
⑤	比重	× (注1)	
⑥	空隙率	× (注1)	
⑦	熱膨張率	× (注1)	

(注1) 処理プロセス側への与条件として、これらの物理的特性をデータ採取することは重要であるが、処分のための安全評価の条件としての重要度は現段階では判定困難である。

表2-2 化学的特性測定・分析項目

	測定・分析項目	本研究での対応	備 考
①	浸出率	○ (注2)	
②	分配係数	× (注2)	・検討対象外だが、おそらく本設備で測定可能
③	溶解度	× (注2)	・同上
④	拡散係数	×	・基本的に本設備で測定可能である。
⑤	液相化学種濃度	○	・化学形態の測定、同定までを行う場合、分析手法による制約が生じる可能性がある
⑥	固相表面状態	○	・分析手法による制約が生じる可能性がある

(注2) 根本的な問題としては下記の内容を検討する必要がある。

固化体に対してどのようなパラメータが安全評価上必要となるかは、必ずしも明かではないが、現段階では、次のパラメータをおさえておけば十分と考える。

・水熱固化体 : 浸出率、溶解度

・セメント固化体 : 分配係数、溶解度

本設備で基本的に①～④のパラメータは測定可能である。

顧客先注文番号

JOBコード 0-7056-05-0000

FILING CODE

平成 年月日 作成 1/1

表2-3 工程表

御注文先		プロジェクト名称	納期	1992-7-30	改訂	◇	◇	◇	
	動力炉・核燃料開発事業団殿	特性評価試験設備							
番号	項目	'92	3月	4月	5月	6月	7月		
1.	試験条件と標準試験方法の検討	○	●						
2.	雰囲気制御範囲の検討								
2.1	内装機器	○	●						
2.2	分析機器			○	●				
3.	分析機器調査	○	●						
4.	内装機器選定(図書No.5)	○		▼					
5.	室内配置検討			○	▼				
5.1	G.Bの分割方式検討(図書No.4)			○	▼				
5.2	G.Bの室内配置検討(図書No.5)			○	▼				
5.3	付帯設備配置検討(図書No.7)								
6.	異常時対策検討書(図書No.6)		○		▼				
7.	配置図・外形図作成(図書No.1,2,3)			○	▽				
8.	コスト算出			○	●				
9.	報告書まとめ				○	●			
備考							承認	検討	担当
配付先									

表2-4 グローブボックス一覧

No	名称	数量	設置場所	概略仕様
1	固化体試料調整用GB	1	R230	1,000(W)*1,000(H)*600(D)
2	セメント固化体作成用GB	1	R230	1,000(W)*1,000(H)*1,000(D)
3	水熱固化体作成用GB	1	R230	2,000(W)*1,000(H)*1,000(D)
4	試験用サンプル作成用GB	1	R230	2,000(W)*1,000(H)*1,000(D)
5	試験準備用GB(0GB)	1		4,000(W)*1,300(H)*1,100(D) 雰囲気制御0GBを兼ねる
6	雰囲気制御GB(IGB)	1		2,500(W)*1,100(H)*750(D)

3. 試験方法の検討

3.1 試験条件

(1) 雰囲気制御

処分環境下の雰囲気を模擬するために、原則としてサンプル作製後の全工程を不活性ガス雰囲気に調整して酸素を1ppm以下に除去する必要がある。還元性雰囲気を示す深地下の地質環境を模擬する場合には、酸素ガスの除去だけでは不十分であり、溶液へ直接還元剤を添加するなどの措置が必要である。また、炭酸ガスの制御条件については処分環境下の炭酸ガス濃度が確定であるため任意とする。

酸素ガスの除去は酸素ガス吸着剤を使用したガス精製装置により実施し、炭酸ガスの制御は、所定濃度に調整した混合ガスを使用して実施する。

(2) 浸出試験方法

仕様から浸出試験方法はMCC-1法相当である。MCC-1法は米国DOEにより、Battele PNL研究所で開発された方法であり、物質の化学的耐久性を正確に評価する簡便な方法として米国内で広く採用され、他の国々においてもよく用いられている方法である。MCC法を規定した文献(NUCLEAR WASTE MATERIALS HANDBOOK TEST METHODS DOE/TIC-11400)の中からMCC-1に関する部分を抜粋して付録-1に掲載する。表3-1に試験条件を示す。

3.2 試験手順

標準的MCC-1法による浸出試験フロー図を図3-1に示す。浸出試験手順は大きく①廃棄体試料作製工程、②浸漬液調整工程、③浸漬工程、④分析工程に分類される。

(1) 廃棄体試料作製工程

図3-2に作製フロー図を示す。本試験設備では、水熱固化体及びセメント固化体の作製も実施する。所定条件で固化体を作製した後及び既設の廃棄物処理施設で発生する固化体(人工鉱物等)を受け入れた後、ダイヤモンドカッター等で成形し研磨機で研磨して所定形状の廃棄体試料を作製する。作製した廃棄体試料は超音波洗浄器で洗浄し恒温槽内で乾燥又は自然乾燥後保管される。

作製したサンプルは表面積測定、重量測定後保管される。

(2) 浸漬液調整工程

図3-3に作製フロー図を示す。純水を不活性ガスでバーリングして脱気水を作製後、試薬を使用して浸漬液を作製する。必要に応じ天然バリア材料・人工バリア材料と浸漬液を接触させる。浸漬試験の概念図を図3-4に示す。

対象とする処分環境が低酸素条件下及び還元環境下である場合には、浸漬液の作製から浸出液分析までの期間を不活性雰囲気で実施する。また必要に応じて浸漬液に金属粉や $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 等の還元剤を添加する。

(3) 浸漬工程

図3-5浸漬フロー図を示す。不活性ガス雰囲気下のグローブボックス中に設置した恒温

槽中に廃棄体試料と浸漬液をセットした浸漬容器を所定期間設置することにより、反応を開始する。反応温度は仕様により40°C、90°Cである。

(4) 分析

図3-6に分析フロー図を示す。付録-1で適用した分析機器を表3-2に示す。

霧囲気制御を伴う実験では、浸漬容器から廃棄体試料と浸出液を取り出した後、浸出液については霧囲気制御下において限外ろ過または $0.45\mu\text{m}$ フィルターでろ過後、ろ液のpH、酸化還元電位、溶解性・不溶解性元素、及びそれらの化学形を分析し、必要に応じてろ過残渣についても分析する。廃棄体試料については特に霧囲気制御下で分析する必要はなく、浸漬前後の廃棄体試料表面の形状観察、化学成分分析、原子価状態分析、均質性等の分析を行なう。

3.3 実験機器

以上の実験手順に従い必要な実験機器を表3-3に示す。

3.4 霧囲気制御方法

浸出試験等における基本的な霧囲気制御方法としては、Arのような不活性ガスをグローブボックス内に供給することによりO₂、CO₂を低減させた後、グローブボックスと触媒装置をつなぐ系においてガスを循環させ、O₂を銅触媒の酸化作用によりCuOとして除去し、CO₂をモレキュラーシーブにより吸着除去する方法が一般的である。

この方法によりO₂、CO₂を1ppm未満に低減することが可能である。石灰岩系のCO₂濃度が高い処分場を模擬する場合は、初めにCO₂濃度を1ppm以下まで除去した後、任意濃度のCO₂と不活性ガスの混合ガスをページすることにより環境の模擬を行う。

表3-1 特性評価試験条件

項目	試験条件
雰囲気制御	酸素ガス濃度： $< 1 \text{ ppm}$ 炭酸ガス濃度：任意
試験方法	MCC-1法 (40°C、90°C)
作製固化体	セメント固化体 水熱固化体

表3-2 浸出試験用分析装置の一例
(APPENDIX-1より抜粋)

	分析装置	名称
固相	天秤 ($\pm 0.01g, \pm 0.01mg$)	Mettler PC 4400 Mettler H20T
	光学顕微鏡	-
	SEM-EDX	JEOL Model JSM U3 with TRACOR NORTHERN NS 880 EDX-550
	XRD	Dianbo Corp. Model 8535
	XPS	Physical Electronics Corp. Model 550
溶液	pH計	Markson Model 88 with Markson Model 8308 probe
	ICP発光分析装置	Jarrell Ash Mark 8
	AAS分析装置	Perkin Elmer Model 303
	TOCアナライザー	Beckman 915B
	ICアナライザー	Oceanography International

SEM-EDX : エネルギー分散型検出器付き走査型電子顕微鏡

XRD : X線回析分析装置

XPS : X線光電子分光装置

表3-3 浸出試験機器

工程	作業	実験装置	概略仕様
試料調整	試薬調製	化学天秤	165(W)×268(D)×59(H)
	固化体作成	セメント固化装置	300(W)×400(D)×500(H)
	試料調整	水熱固化装置	—
		研磨機	180(W)×400(D)×270(H)
		ダイヤモンドカッター	270(W)×160(D)×270(H)
	試料分析	超音波洗浄器	190(W)×215(D)×230(H)
		表3-1-2参照(一例)	—
容器準備	試験容器洗浄	本設備外で実施	—
浸漬液調整	試薬調製	化学天秤	サルトリウス社製天秤Aシリーズ
	純水脱氣	脱酸素装置	80(W)×130(D)×143(H)
浸漬	浸漬	恒温槽	450(W)×350(D)×270(H)
分析	固液分離	遠心分離器	345(W)×370(D)×285(H)
	液相分析	限外ろ過装置	—
		表3-1-2参照(一例)	—
	固相分析	表3-1-2参照(一例)	—

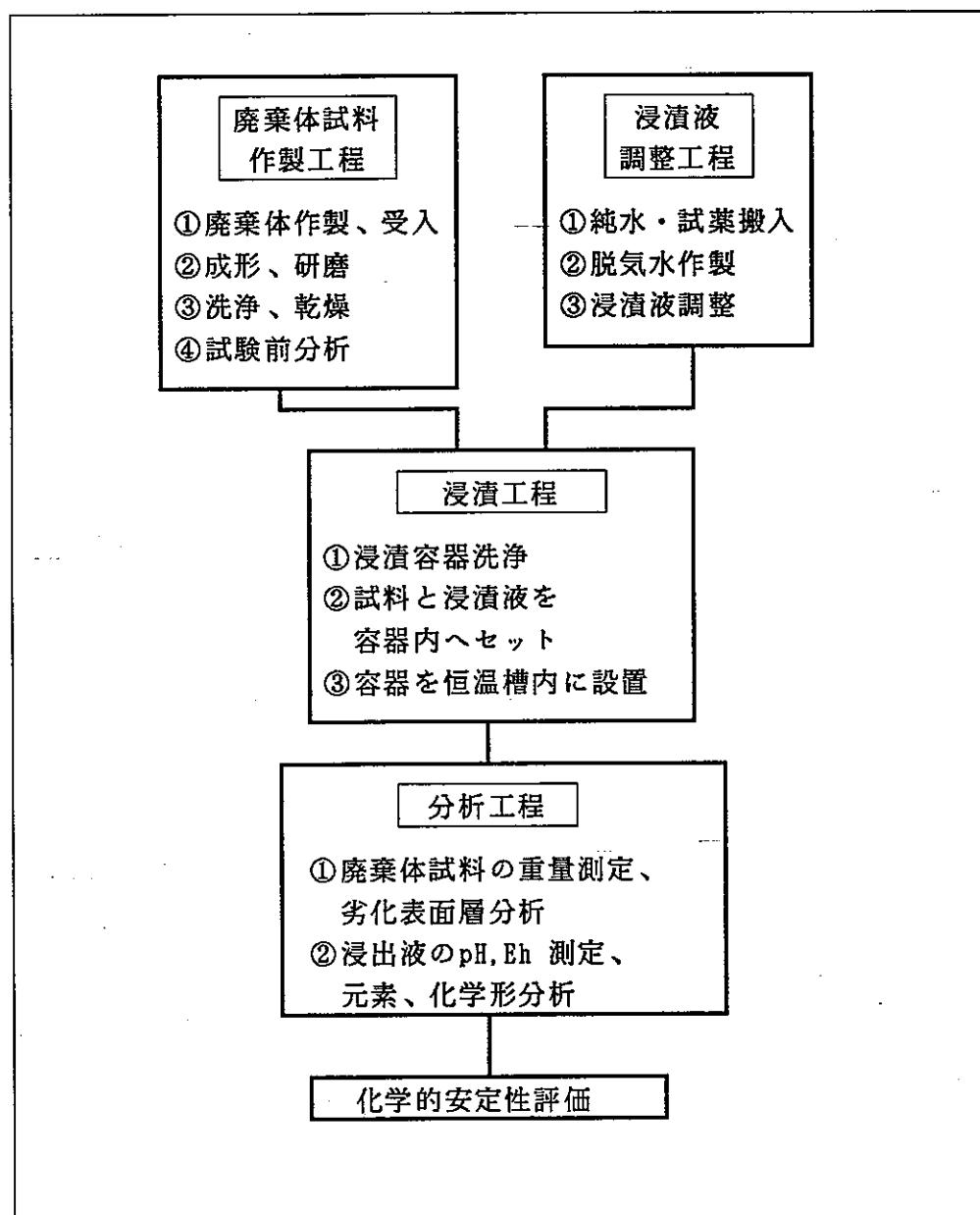
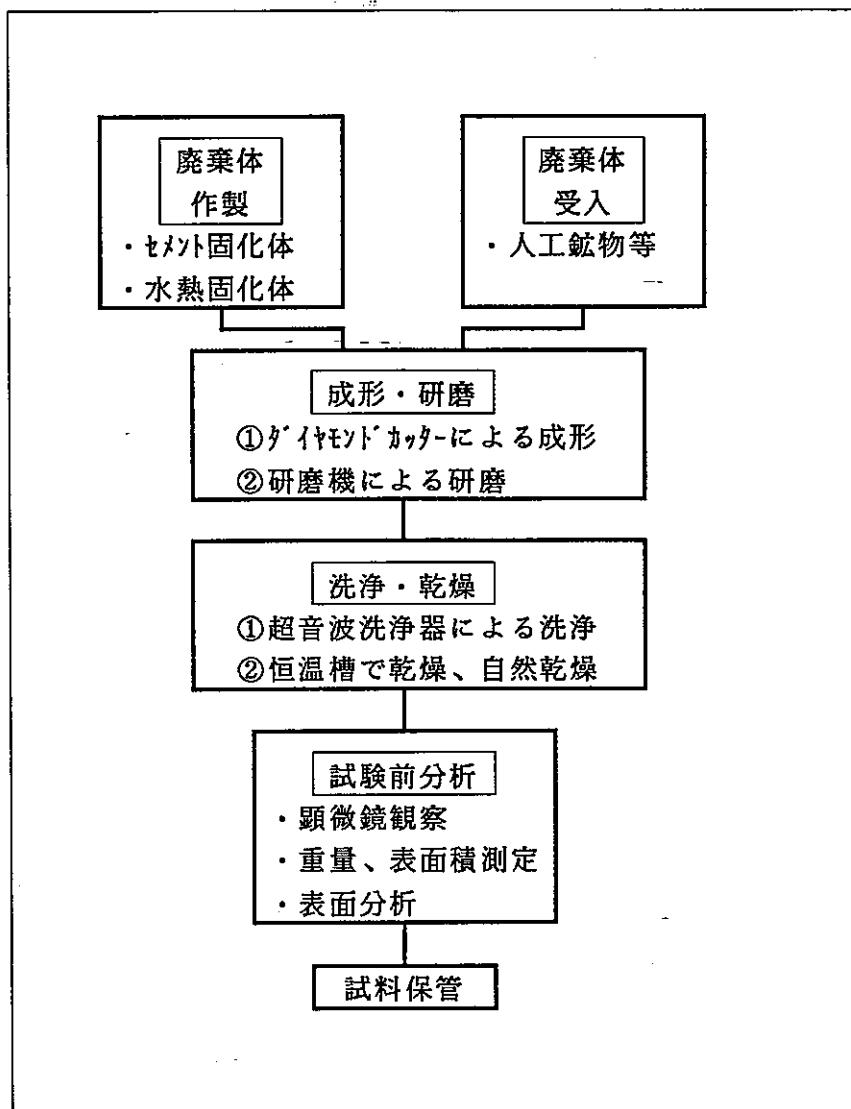


図3-1 浸出試験フロー図



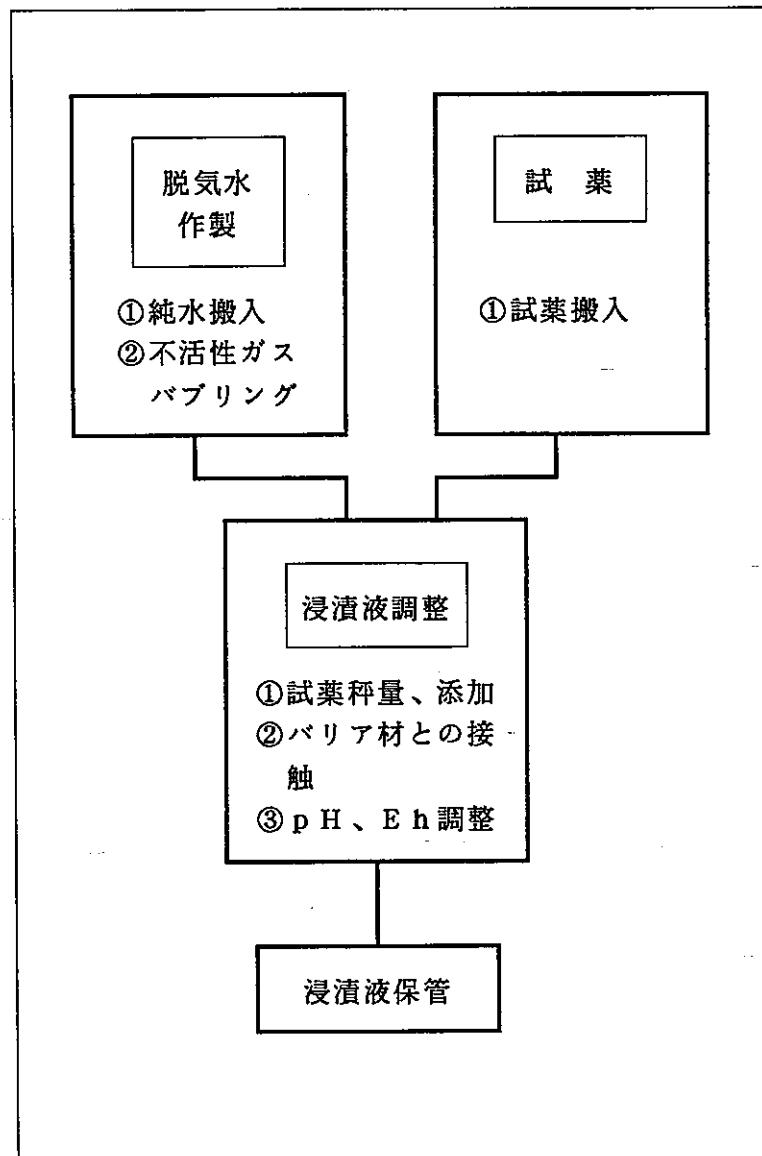


図3-3 浸漬液調整工程フロー図

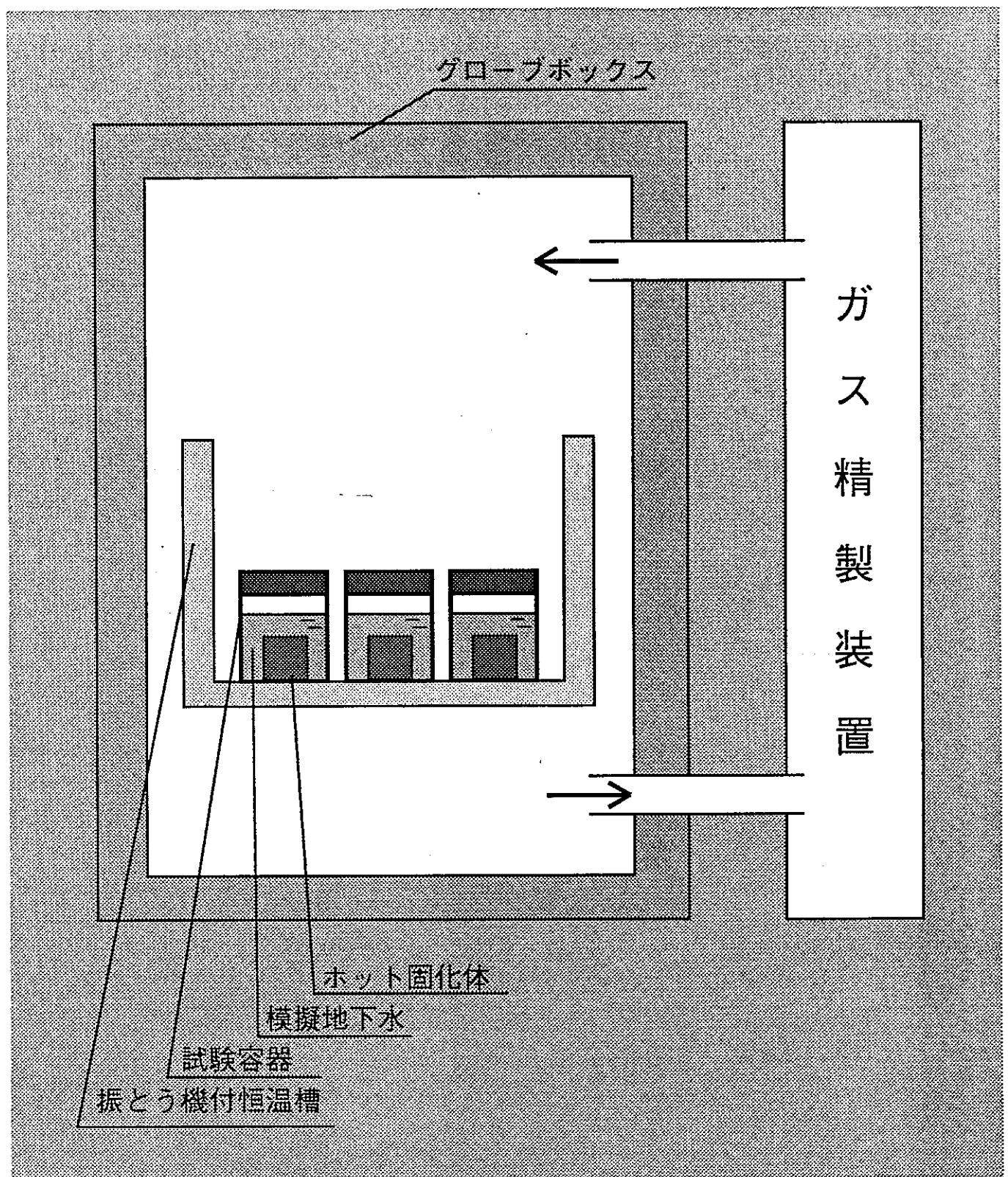


図 3-4 霧囲気制御グローブボックスにおける
浸漬試験概念図

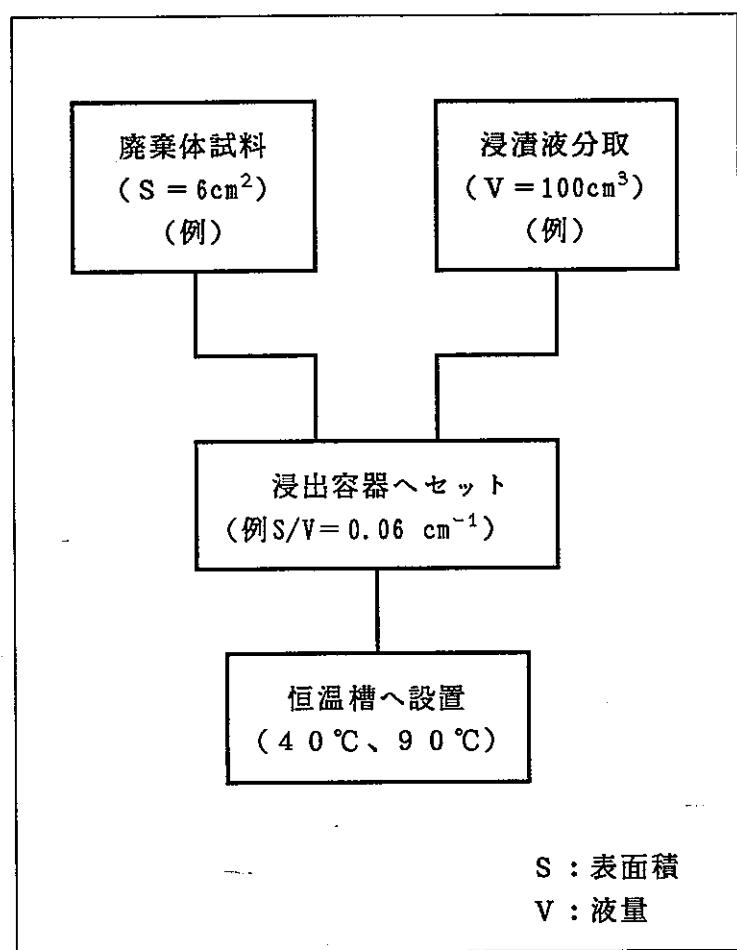


図 3-5　浸漬工程フロー図

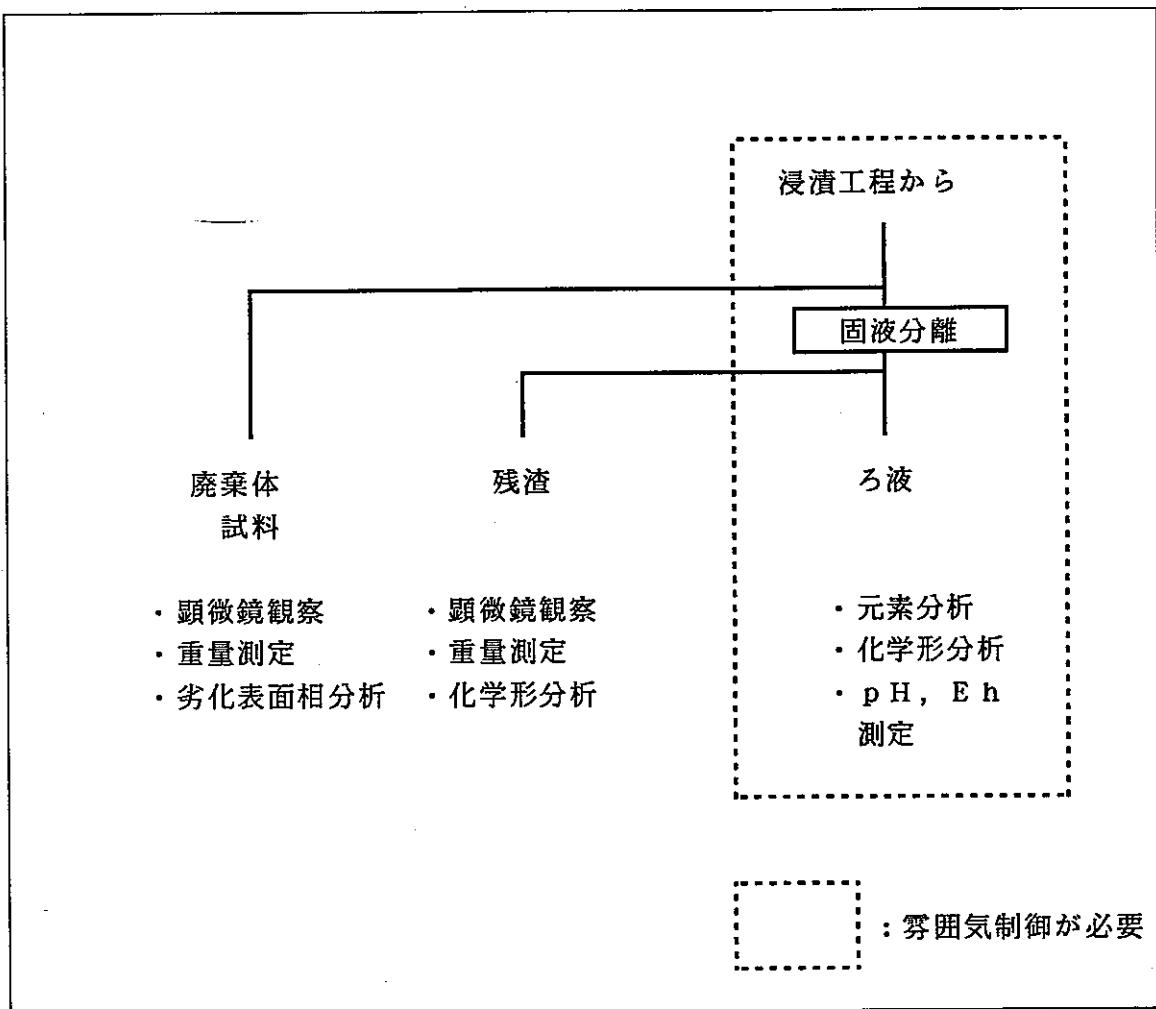


図3-6 分析工程フロー図

4. 分析機器調査

4.1 分析目的の設定

「TRU固化体特性評価試験装置」を用いた研究目的は、「TRU固化体特性評価ホット試験中長期計画書」によれば、「雰囲気制御下でTRU核種を用いて固相形態の分析、液相化学種の分析を行ない、安全評価上重要なTRU核種の化学的挙動及び物理的挙動を把握する」である。そのため、本試験装置での分析目的を以下に設定する。

①固相分析機器：浸出試験の結果生成したセメント表面変質層(厚さ約 $1\mu\text{m}$)中の微小領域での、元素、原子価又は化学形態の定量分析。

②液相分析機器：浸出液中のアクチニド化学種の定量分析。

4.2 固体表面分析機器

(1) 概要

表面分析に用いられる入射粒子・光にはイオンビーム、電子、光等があり、これで物質を衝撃すると、二次線としては電子、光、イオン、原子等が放出する(図4-1)。これらの2次線を分析して種々の情報を入手することができ、現状では表面分析装置により表面形状、元素組成、化学状態、結晶状態等の分析が可能である。これらの代表例を表4-1に示す。尚、正式名称を付録-2に示す。

(2) 選定条件

4.1で設定した分析目的を踏まえ機器候補の選定条件を設定した。これを表4-2に示し、各項目の内容を以下に示す。

①定量性

元素又は化学種の定量性は基本条件である。

②空間分解能

分析面積と情報深さからなり定量データの分析位置を明確化する。

電子顕微鏡以外の機器では $<1\mu\text{m}\phi$ の分析面積を有することは難しいため、分析対象である表面変質層の厚さが約 $1\mu\text{m}$ であることを考慮し、分析深さは $1\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。分析面積は微小面積のデータ入手するために小さい方がよいこととする。

③雰囲気・前処理

できるだけ浸出液中に存在している状態で分析したいため、浸出試験液中又は湿潤状態で分析が最良である。しかしながら、光以外のビームを用いる分析機器は主に真空雰囲気で分析するため、真空雰囲気での分析機器も対象とする。

また、同じ理由により、コーティング処理等による試料の劣化を避けたいため、前処理の必要がない分析が望ましいこととする。

④絶縁物

分析主対象であるセメントは絶縁物であるので、絶縁物を分析できることが必要である。

⑤市販品

必ずしも市販品である必要はないが、装置の信頼性、保守性、豊富なデータベース等

は実際に分析を実施する場合非常に重要である。但し、開発行為を含む機器であっても複数種の機器を統合化する開発で、設置空間等物理的に問題ないものについては、市販品と同様に取り扱うものとする。

以上を踏まえ代表的な表面分析装置及びその性能の概略を表4-3に示す。

(3) 操作性・保守性

基本的には表4-3に示した機器は全てグローブボックス内に設置することが可能である。

多くの機器では真空部に最小1m×2m規模の大きさが必要であり、これをグローブボックスの内への設置し操作することは工夫により可能である。しかしながら、自由度が少なく殆どの保守は困難であると考えられる。尚、分析部位が真空雰囲気であり特に雰囲気制御の必要がない場合には、分析対象に含有する α 核種が極微量であるとき、フード等に機器を設置することで保守の難易性をカバーする事が可能である。

レーザーを使用する機器では、光ファイバーを導入し試料だけをグローブボックス内に導入することにより可能であり、操作性、保守性に優れていると考えられる。

(4) 機器候補の選定

機器候補を選定するため表4-3記載の分析内容、分解能、前処理について下記評価基準を設定する。

①分析内容：元素又は化学形の分析が可能なもの。

②分解能：ビーム径又は深さが $1\mu m$ 以下であるもの。

③前処理：著しく煩雑ではないもの。

評価結果を表4-4に示す。上記評価基準がいずれも適合する機器はSIMS、XPS、PIXE、RBS、EPMA、XPSである。この機器の中では、極微量組成分析ではSIMS、化学状態分析ではXPSが、全体的な性能ではEPMAが優れている。PIXE及びRBSは低真空で分析が出来ることが特に優れた点であり、湿った状態で廃棄体試料表面を分析できる可能性がある。機器によっては複数機器を1台の複合装置にすることも可能であるが、その場合単体と比較し性能が通常低下することに留意すべきである。最終的な機器選定は、本施設を使用して実施される研究の全体計画を吟味し、分析目的の何に主眼をおくかで決定されるものと考えられる。

SIMS、PIXE、RBS、EPMA、XPSの原理を表4-5に、分析例を図4-2～図4-6に示す。

4.3 溶液分析機器

(1) 概要

化学形の分析を対象とする溶液分析は、①水溶液状態での分析、②溶媒抽出後分析する方法に分類される。溶液分析で使用される入射プローブは、光・レーザーに限られ、光を溶液に照射し、吸収波長、散乱波長シフト、光音響効果から、化学状態等の分析を行なうことができる。

(2) 選定条件

4.1で設定した分析目的を踏まえ、機器候補の選定条件を設定した。これを表4-2に示

し、各項目内容を以下に示す。

①化学種の定性分析

基本条件である。

②定量分析

基本条件である。

③雰囲気・前処理

溶液中の元素は雰囲気に敏感であり、容易に原子価が変化するため、雰囲気制御下で分析することが必要である。また、できるだけ浸出液中に存在している状態で分析したいため、溶媒抽出を行なうことなく、水溶液を直接分析することが望ましい。

④市販品

4.2④と同様である。

以上を踏まえ、代表的な溶液中化学種を対象とする分析装置及びその性能を表4-6に示す。

(3) 操作性・保守性

基本的には表4-6に示した機器はグローブボックス内に設置することが可能である。レーザーを使用する機器では光ファイバー利用ことにより、検出部のみをグローブボックス内に設置することが可能であり、操作性・保守性共に良好である。さらに、密封性のセルを採用することによって、必ずしも雰囲気制御グローブボックス内で分析しなくても、空気の混入の影響を受けずに分析が可能である。

但し、グラスファイバーを経由することで感度が低下することに留意することが必要である。

(4) 機器候補の選定

各分析法とも異なった原理によるものであり、相補的な役割を持つ。但し、現状ではアクチニド核種分析の点では、L-PASが分析実績と検出感度で他の機器に優っている。このため、本施設としてはL-PASの導入が適当と考えられる。

L-PAS、LRM、FT-IR、VISの原理を表4-7に、分析例を図4-7～図4-10に示す。

尚、PASは固相の分析も可能であることから、浸出試験中の固相、液相のIN-Site分析の可能性も有り、この点で今後の研究開発が望まれる。

4.4 溶液分析へのL-PAS適用の最近の事例

処分された放射性廃棄物により一般公衆が影響を受けるまでの事象展開において、地下水移行シナリオを、最も起こりうる可能性の高い一般的な事象として認識することを前提とした地層処分の概念では、地下水での放射性核種の挙動を把握することが、性能評価研究の依って立つべき基礎の一つであることは自明である。近年、特にTRU元素のように水溶液中において複数の酸化状態、化学形態を取りうる元素に関する地球化学的な研究が進展するのに伴い、それら元素のtotal amountとしての溶存量のみならず、溶液中での存在形態(speciation)までの情報を得るべきであることが指摘され始めている。

放射性核種に対する定量的把握という観点からは、トレーサーレベルまでの定量が可能

な放射能測定が一般的ではあるが、放射能測定により知り得る情報は、元素・同位体についてまでであり、それら放射性核種の存在化学形態まで踏み込んだ検討には必ずしも有効ではない。一方、水溶液中での物質の存在状態を得るために簡便な手段としては、吸光スペクトル分析のような光学的測定が従来行われているが、その検出下限がそれほど低くないこともあって、例えば、TRU元素のような難溶性元素で、溶液中での存在量の少ない物質に対しては、吸光スペクトル分析の適用に限界があることもまた事実である。

このような状況から、特に、TRU元素の水溶液中でのspeciationを把握するための有効な手段の一つとして広く利用され始めているのが、光音響スペクトル分析法(PhotoAcoustic Spectroscopy(PAS)、光源としてレーザー光が利用されることが多い)、Laser-inducedの語が付されるので、その場合、L-PASと略す)である。

本節では、光音響スペクトル分析法の特徴を整理し、同分析法が普及しつつある背景を簡単に説明した後、同分析法を利用した研究報告の最近の事例を紹介する。

(1) 光音響スペクトル分析法の原理と特徴

光学的分析法の基礎は、光と物質との相互作用の結果発生する様々な現象を追跡することにより、物質の特性を把握するための情報を得ることにある。光と物質との相互作用としては、透過、吸収、散乱、屈折、反射、干渉、旋光等が挙げられるが、光音響スペクトル分析法では、物質による光の吸収とそれに続く無放射遷移が検出に利用されている。光の吸収により励起された分子が基底状態に戻る際、emmitionによりエネルギーが放出されるのであれば、そのときの蛍光を測定することにより蛍光分析が、無放射遷移的にエネルギーが放出されるのであれば、そのときの圧力波(音波)を測定することにより光音響スペクトル分析が適用可能である。

液相分析のための分析手法には、放射能分析、吸光分析等いくつかの代替手法が存在するが、次のような観点から、(特にTRU元素の)speciationを知る上では、光音響スペクトル分析法が他の分析手法に対して優位であると考えられる。

① 高感度

分析対象の種類、光源の波長等の要因にも影響されるが、光音響スペクトル分析法は従来の吸光分析法に比べれば、一般に高感度であり、低濃度・微量試料の分析に適している。但し、定量性という観点では、蛍光分析や質量分析までの検出下限を期待することは困難である。

② TRU元素への適用性

励起分子の基底状態への遷移過程を考えた場合、TRU元素では一般に無放射遷移プロセスが優越しているため、光音響スペクトル分析法はこれら元素の分析に適している。但し、TRU元素の中でも、U、Cmでは蛍光発光によるエネルギー放出も観測されるので、蛍光分析法も適している。

③ 液相・固相への適用性

光音響スペクトルは原理的には液相・固相のいずれの試料からも観測可能であるので、どちらにも適用可能である。固相分析では結晶構造を有することが分析の前提条件として特に必要ではないので、X線回折では同定できないような非晶質の固相からも情報を取得することが可能である。

④ 分析対象への干渉性

他の分析方法で必要とされるような分析のための前処理(例えば、電解質の添加等)は基本的に不要であるので、分析対象とする系の平衡状態を乱すことなく測定することが可能である。すなわち、実験において模擬されている環境条件(還元性雰囲気、酸化性雰囲気等)下でのspeciationの状態を直接捉えることができる。

これらの特徴から理解されることは、これまで、難溶性であるがゆえに元素レベルまでの定量的把握に止まっていたTRU元素の分析に関して、その存在化学種の分配すなわちspeciationのレベルまでの定量的検討を可能としうる分析手法の一つが光音響スペクトル分析法であるということである。

(2) 光音響スペクトル分析法を用いた研究報告の調査

TRU元素のspeciation研究のための分析手法として光音響スペクトル分析法を用いている研究機関を、公開文献を基にサーベイしたところ、次のような機関が挙げられた。

- ・ ミュンヘン工科大学(独)
- ・ アルゴンヌ国立研究所(米)
- ・ ハーウェル原子力研究所(英)
- ・ ローレンスバークレイ研究所(米)
- ・ ロスアラモス国立研究所(米)
- ・ 日本原子力研究所(日)

なかでもミュンヘン工科大学の J.I.KimはTRU元素分析への光音響スペクトル分析法の適用に関しては草分け的な存在であり、その研究において光音響スペクトル分析法の有用性を広く知らしめている。

ここでは上記研究機関における最近の報告を調査し、表4-8～表4-13にそれらの概要を整理した。

表4-1 表面分析装置と分析内容⁽¹⁾

注目する表面 厚さ 分析内容		単原子層レベル (~0.1nm)	電顕レベル (1~数100nm)	光顕レベル (1~100μm)
表面の形状		FIM, FEM μ -AES, STEM	TEM, SEM	光学顕微鏡
元素分析		ISS, AES, XPS	SSMS, RBS, SIMS,	原子発光分光分析 RNRA, CPAA
濃度分布	平面	μ -AES	EPMA	LAMMA
	深さ	AES	RNRA, IMMA RBS	
化学状態		XPS, UPS, SERS EELS, IRAS	SEXAFS CEMS	XRF, ATR, IR-PAS NMR, MOLE, ESR
結晶状態		LEED, RHEED 原子線回折	MEED	XRD
格子欠陥、空孔		低速陽電子消滅、CL		陽電子消滅、CL

正式名称はAPPENDIX-2参照

表4-2 機器候補の選定条件

固相分析	溶液分析
1. 定量性(元素、原子 価、化学形態) 2. 空間分解能 3. 雾囲気・前処理 4. 絶縁物 5. 市販品	1. 定量性(化合物) 2. 雾囲気・前処理 3. 市販品

表4-3 主な表面分析装置の特徴

入射粒子		イオンビーム			電子線			X線		光、レーザー	
分析装置		SIMS	PIXE	RBS	EPMA	TEM	SEM	XPS	XRD	LRM	PAS
分析内容	形状・イメージ	○	×	×	○	○	○	○	×	×	×
	元素	○	○	○	○	×	×	○	×	○	○
	化学形態 ・原子価状態	×	○	×	○	×	×	○	×	○	○
	結晶	×	×	×	×	○	×	×	○	×	×
分解能	ビーム径	1000Å	1mm	1mm	<100Å	10Å	100Å	10μm	1cm	1μm	~μm
	深さ	10Å	100Å	100Å	10μm	—	100Å	<50Å	100μm	10μm	~μm
感度		ppb ~ppm	ppb ~ppm	~0.1%	~0.1%	—	—	~0.1%	—	—	—
雰囲気		高真空	低真空	低真空	高真空	高真空	高真空	高真空	大気中	大気中	大気中
複合化(確認分)		XPS AES	RBS	PIXE	—	—	—	AES SIMS	—	—	—

○：分析可、×：分析不可

表4-4 表面分析装置候補の評価結果

入射粒子	イオンビーム			電子線			X線		光、レーザー	
分析装置	SIMS	PIXE	RBS	EPMA	TEM	SEM	XPS	XRD	LRM	PAS
分析内容	○	○	○	○	△	×	○	△	○	○
分解能	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
前処理	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	○	○	×	×	○	×	×	×

○：評価基準適合、×：評価基準不適合

△：結晶形態分析可能

表4-5 表面分析装置

装置名	原理・性能
S I M S (2次付イオン質量スペクトロメトリー)	一次イオン (Ar^+ , O_2^+ , etc) を原子に照射すると、一次イオンは固体表面で後方散乱されるか固体内に入り込み、原子との非弾性散乱過程を経てエネルギーを失う。固体内に入り込んだ一次イオンは衝突カスケードを起こし、種々の現象の一部として2次粒子を放出する。S I M S は、この2次粒子中の2次イオンを質量分離し測定するものである。
P I X E (粒子誘起X線スペクトロメトリー)	加速器より得られる陽子、重陽子、 α 粒子などの荷電粒子を標的物質に衝撃すると、荷電粒子は物質中の原子を励起したりイオン化してエネルギーを失う。このとき励起した原子が基底状態に戻り特性X線を放出する。特性X線を利用した従来の分析法（蛍光X線分析法、E P M A）と比較してP I X E法による場合は随伴する制動放射線によるバックグラウンドが桁違いに小さく、従って精度の高い分析が可能である。
R B S (リコールド後方散乱スペクトロメトリー)	試料表面に高速のヘリウムイオンを照射すると、入射したヘリウムイオンの一部は試料中の原子核と衝突して後方散乱する。この散乱されたヘリウムイオンのエネルギーを特定の角度に設置した検出器により測定する。定性・定量分析ができる。
E P M A (電子プローブマイクロアナリシス)	電子線を原子に照射して原子を励起させ、励起状態の原子が基底状態に戻るとき放出する特性X線のエネルギーを分析し元素を同定する。
X P S (X線光電子スペクトロメトリー)	X線を原子に照射すると原子は励起する。励起状態の原子はその励起エネルギーをK殻電子に与えK殻電子を電離する仕事に費やす。この現象を光電効果といい電離した電子を光電子という。X P S ではこの光電子の運動エネルギーを分析して元素を分析する。また、元素の結合状態が変わると、結合に寄与している原子荷電子の密度が変わり、内殻クーロン相互作用が変わるため、束縛エネルギーのシフトが起こる。X P S でこのシフト量を求めれば原子の状態分析ができる。

表4-6 溶液分析装置（化学形分析）

入射粒子		レーザー		赤外光	可視光
分析装置		L-PAS	LRM	FTIR	VIS
検出対象	音	○	-	-	-
	散乱光	-	○	-	-
	吸収光	-	-	○	○
分析内容	元素	○	○	○	○
	状態	○	○	○	○
	結晶	×	○	×	×
水溶液中測定		○	○	×	○
検出下限値 (M)		10^{-8} $\sim 10^{-5}$	10^{-3}	-	10^{-3}

表4-7 溶液分析装置

装置名	原理・性能
L R A (レーザー-ラマン分光法)	分子に振動数 ν_0 の光が入射するとし、散乱される光の大部分は入射した光の振動数と等しい振動数をもつが、一部分 $\nu = \nu_0 \pm \nu'$ の光が含まれる。前者 ($\nu = \nu_0$) をレイリー散乱、後者 ($\nu = \nu_0 \pm \nu'$) をラマン散乱という。ラマン散乱は分子中の原子がその平衡位置のまわりで振動数 ν' で微小振動していることに起因している。入射光子にレーザーを使うことにより明るいラマンスペクトルを得られる。励起レーザー光の波長が試料の吸収帯の波長と一致すればラマン散乱は特に強くなる。レーザー光の波長を換えて吸収帯ごとのラマン散乱を調査すれば、分子の振動スペクトルの情報を得ることができ、これから試料分子の電子励起状態の分子構造、化合物の定性、定量等を調べることができる。
P A S (光音響 スペクトロメトリー)	光と物質との相互作用の結果生じる熱発生に伴う温度変化を試料と接した固体、液体、気体に発生する音波として測定する方法で、光源にレーザーを用いると極微量物質の分析ができる。透過光や、散乱光の影響を受けにくいので、強光散乱性物質（非晶質固体、コロイド）の分光測定に有利となる。
F T I R	分子は固有の振動エネルギー準位を有し、エネルギー準位 E_m からより高いエネルギー準位 E_n に遷移するとき分子はそのエネルギー差 $\delta E = E_m - E_n = h\nu$ に相当する振動数の光を吸収する。分子が赤外線を吸収する原因は赤外線の振動電場と分子振動との相互作用である。F T では高感度分析が可能である。
V I S	分子にはいろいろな電子状態が存在し、その各々に振動準位が、さらにその振動準位には回転準位が付随している。分子の可視・紫外スペクトルからそれらの状態変化を解析することができる。

表4-8 ミュンヘン工科大学におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例（その1）

(1/3)

タイトル	Speciation of Aquatic Actinide Ions by Pulsed Laser Spectroscopy, Radiochem. Acta 52/53 (1991)	著者	P.Klenze, J.I.Kim, H.Wimmer (TUM)
主な内容	<p>Fig. 3は、このシステム構成によるスペクトル分析の向上具合を示したものである。(a)はBG補正前のLPASスペクトル、(b)はSingle Beam Dual Detectorのシステムで、BG補正を行った場合、(c)が本システムによるBG補正後のLPASスペクトルである。</p>		
1. 概要	<p>Amに対するLPASの適用、Cmに対するTime Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) の適用を報じたものである。</p> <p>LPASでは、dual Beam Single Detectorシステムを組むことにより、Single beam dual detectorの場合に比し、より鮮明なPASスペクトルを得ることに成功した。</p> <p>TRLFSでは、種々の溶液中でのCmの励起スペクトル、蛍光発光スペクトルを分析した。</p>		
2. Dual Beam Single Detector LPASシステム	<p>ミュンヘン工科大学では、これまで、Single Beam Dual DetectorというPASシステムを組んでいたが、本研究ではFig. 1に示すようなDual Beam Single DetectorのPASシステムへと組変えることにより、リファレンス用検出部と、サンプル用検出部の特性の相違による影響を極力小さくした。</p> <p>Fig. 1. Experimental set-up of dual beam single detector method LPAS.</p>		
3. TRLFSのCmへの適用	<p>Fig. 2. Schematic layout of time resolved laser-induced fluorescence spectrometer (TRLFS).</p> <p>Fig. 2にTRLFSのシステム構成を示す。光源としてのレーザーは、LPASと同じものを使用している。</p> <p>本研究では、HClO_4溶液、EDTA溶液、Na_2CO_3溶液、NaHCO_3溶液、Gorleben実地下水の5種類の溶液中での、Cmの励起スペクトル及び蛍光発光スペクトルが分析された。</p>		

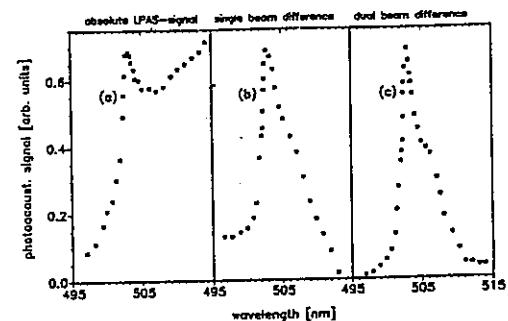


Fig. 3. The background correction for the LPAS spectrum of $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ Am(III) in 1 M HClO_4 : the LPAS spectrum without background correction (a), the spectrum with background correction by single beam dual detector system (b) and dual beam single detector system (c).

表4-8 ミュンヘン工科大学におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例（その1）

(2/3)

タイトル	Speciation of Aquatic Actinide Ions by Pulsed Laser Spectroscopy, Radiochem.	著者	P.Klenze, J.I.Kim, H.Wimmer (TUM)																																													
Acta 52/53 (1991)																																																
主な内容																																																
<p>Table 1. Fluorescence transitions (excitation and emission) of Cm(III) in different aqueous solutions</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Medium</th> <th>[Cm(III)] (mol L⁻¹)</th> <th>Excitation (nm)</th> <th>Emission (nm)</th> <th>Life time (μsec)</th> </tr> <tr> <th></th> <th></th> <th>(Z → H) (Z → G) (Z → F)</th> <th>(A → Z) (E → Z)</th> <th>(A → Z)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 M HClO₄</td> <td>7.6 × 10⁻⁶</td> <td>375.4 (2.5)* 376.7; 378.5 (6.1)</td> <td>381.3 (2.3) 384.3 (4.6)</td> <td>396.5 (1.8) 399.4 (3.0)</td> <td>593.8 (8.3)</td> <td>63</td> </tr> <tr> <td>10⁻¹ M EDTA (pH 3)</td> <td>6.7 × 10⁻⁹</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>595.3; 603.8; 610 (sh) (4.0) (sh)</td> <td>126</td> </tr> <tr> <td>0.1 M Na₂CO₃</td> <td>1.6 × 10⁻⁹</td> <td>377.5 (5.6)</td> <td>384.1 (6.5)</td> <td>399.4 (3.8)</td> <td>607.4 (8.3)</td> <td>141</td> </tr> <tr> <td>0.1 M NaHCO₃</td> <td>6.7 × 10⁻⁹</td> <td>377.4 (5.8)</td> <td>384.1 (7.0)</td> <td>398.7 (3.3)</td> <td>604.8 (8.2)</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>Gorleben groundwater</td> <td>9.2 × 10⁻⁹</td> <td>376.0 (4.4)</td> <td>381.6 (6.0)</td> <td>397.7 (3.5)</td> <td>598.9 (16)**</td> <td>95</td> </tr> </tbody> </table> <p>*: Full width at half maximum (FWHM); **: Measured at 5 nm spectral bandwidth of polychromator; (sh): peak shoulder.</p>				Medium	[Cm(III)] (mol L ⁻¹)	Excitation (nm)	Emission (nm)	Life time (μsec)			(Z → H) (Z → G) (Z → F)	(A → Z) (E → Z)	(A → Z)	1 M HClO ₄	7.6 × 10 ⁻⁶	375.4 (2.5)* 376.7; 378.5 (6.1)	381.3 (2.3) 384.3 (4.6)	396.5 (1.8) 399.4 (3.0)	593.8 (8.3)	63	10 ⁻¹ M EDTA (pH 3)	6.7 × 10 ⁻⁹				595.3; 603.8; 610 (sh) (4.0) (sh)	126	0.1 M Na ₂ CO ₃	1.6 × 10 ⁻⁹	377.5 (5.6)	384.1 (6.5)	399.4 (3.8)	607.4 (8.3)	141	0.1 M NaHCO ₃	6.7 × 10 ⁻⁹	377.4 (5.8)	384.1 (7.0)	398.7 (3.3)	604.8 (8.2)	70	Gorleben groundwater	9.2 × 10 ⁻⁹	376.0 (4.4)	381.6 (6.0)	397.7 (3.5)	598.9 (16)**	95
Medium	[Cm(III)] (mol L ⁻¹)	Excitation (nm)	Emission (nm)	Life time (μsec)																																												
		(Z → H) (Z → G) (Z → F)	(A → Z) (E → Z)	(A → Z)																																												
1 M HClO ₄	7.6 × 10 ⁻⁶	375.4 (2.5)* 376.7; 378.5 (6.1)	381.3 (2.3) 384.3 (4.6)	396.5 (1.8) 399.4 (3.0)	593.8 (8.3)	63																																										
10 ⁻¹ M EDTA (pH 3)	6.7 × 10 ⁻⁹				595.3; 603.8; 610 (sh) (4.0) (sh)	126																																										
0.1 M Na ₂ CO ₃	1.6 × 10 ⁻⁹	377.5 (5.6)	384.1 (6.5)	399.4 (3.8)	607.4 (8.3)	141																																										
0.1 M NaHCO ₃	6.7 × 10 ⁻⁹	377.4 (5.8)	384.1 (7.0)	398.7 (3.3)	604.8 (8.2)	70																																										
Gorleben groundwater	9.2 × 10 ⁻⁹	376.0 (4.4)	381.6 (6.0)	397.7 (3.5)	598.9 (16)**	95																																										
<p>Table. 1 は分析結果を整理したものである。</p> <p>Gorleben地下水を除く4種の溶液中でのCmの励起スペクトルを比較したのがFig. 6 及び Fig. 7 である。各スペクトルはCm³⁺の吸収スペクトル (Fig. 6の(b)) とあまり変化がないが</p>																																																
<p>Fig. 6. Fluorescence excitation spectrum of Cm³⁺ in 1 M HClO₄ ([Cm] = 7.6 × 10⁻⁶ mol L⁻¹), compared with the absorption spectrum (dotted line) in the same medium ([Cm] = 1.43 × 10⁻⁴ mol L⁻¹). The absorption spectrum is shown in an arbitrary scale.</p> <p>Fig. 7. Fluorescence excitation spectra of Cm(III) in different aqueous solutions: [Cm] = 6.6 × 10⁻⁹ mol L⁻¹ in 10⁻³ M EDTA (pH 3) (a); [Cm] = 1.6 × 10⁻⁹ mol L⁻¹ in 0.1 M Na₂CO₃ (b) and [Cm] = 6.6 × 10⁻⁹ mol L⁻¹ in 0.1 M NaHCO₃ (c). For comparison the spectra are scaled to the same amplitude.</p>																																																
<p>赤外領域側への2~3 nmのピークシフトやブロード化等、Ligandの影響がわずかにながら認められる。</p> <p>これに対し、蛍光発光スペクトルでは、Ligandの影響が大きい。</p> <p>Fig. 8 は、HClO₄溶液中のCm³⁺の593.8 nm のピークが、EDTA溶液中では、603.8 nm にシフトしていることを示している。同様の傾向は、Na₂CO₃溶液、NaHCO₃溶液にも確認されており (Table. 1 参照)，Ligandとの錯体生成の影響が蛍光スペクトルにより強く表れていることがわかる。</p>																																																

表4-8 ミュンヘン工科大学におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例（その1）

(3/3)

タイトル	Speciation of Aquatic Actinide Ions by Pulsed Laser Spectroscopy, Radiochem. Acta 52/53 (1991)	著者	P.Klenze, J.I.Kim, H.Wimmer (TUM)
主な内容	<p>Gorleben地下水でのCmの励起スペクトルをFig. 9(a)に示す。他の溶液の場合と同様、励起スペクトルは、Cm³⁺のスペクトル (Fig. 9(b)) と大きな差はない。ちなみに、Gorleben地下水の特徴はイオン強度が高いこと、炭酸根濃度が低いことである。</p> <p>Fig. 10(a)に示すのは、Gorleben地下水でのCmの蛍光スペクトルである。同図に示しているのは、(b)Cm³⁺の蛍光スペクトル、(c)炭酸錯体の蛍光スペクトルである。(a)のスペクトルは、(b), (c)いずれのスペクトルとも異なっており、そこでspeciationの状態を、この図だけから判断するのは困難である。しかしながら、同じ地下水でのAm(III)の分解結果を参考にすれば、(a)のスペクトルは、Cm³⁺、炭酸錯体、フミン酸錯体の重ね合わせであろうと予測される。</p>		
<p>Fig. 9. Fluorescence excitation spectrum of Cm(III) (9.2×10^{-9} mol l⁻¹) in Gorleben groundwater with high salinity (I ~ 1 M NaCl) and low concentration of organics (DOC = 3.24 mgC l⁻¹), compared with Cm(III) in 1 M HClO₄ (dotted line).</p>			<p>Fig. 10. Fluorescence emission spectrum of Cm(III) (9.2×10^{-9} mol l⁻¹) in Gorleben groundwater in comparison with the spectra in 1 M HClO₄ and 0.1 M NaHCO₃. The spectrum in the groundwater is broadened due to the 5 nm spectral resolution of the polychromator. The reference spectra shown are not scaled.</p>

表4-9 アルゴンヌ国立研究所におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例（その1）

(1/2)

タイトル	Speciation of Pu (VI) in Near-Neutral Solutions via Laser Photoacoustic Spectroscopy, Radiochem. Acta, vol. 52/53. (1991)	著者	S.Okajima, D.T.Reed, J.V.Beitz, C.A.Sabau, D.L.Bowers (ANL)																							
主な内容																										
1. 概要																										
<p>本報告は酸化性雰囲気のNaClO₄溶液中、pHを1から7まで変化させたときのPu (VI) の加水分解を、LPAS及び吸光スペクトル分析を用いて研究したものである。</p> <p>このpH領域では、4種の異なる化学種が存在し得ることを確認し、また、1:1の加水分解生成物について、$\beta_{11} = -5.2 \pm 0.2$という生成定数を実験的に得た。</p>																										
2. pH変化に伴うLPASスペクトルの変化																										
		<p>Fig. 4及びFig. 5にpHを、4.6, 4.9, 5.1, 5.3, 5.6, 6.0としたときのPu (VI) のLPASスペクトルを示す。これらスペクトルの変化はPu (VI) のspeciationの変化をそのまま表しているものと考えられる。</p> <p>本研究では、Pu (VI) の液相化学種とそれらの吸収波長との対応をTable. 2のように整理している。これに従えば、pHが上昇するのに伴い、Aquo ion (PuO_2^{2+}) → 1:1 Complex (PuO_2OH^+) → Polymeric ($(PuO_2)m(OH)n$) という液相化学種のspeciation変化が理解される。</p>																								
<p>Fig. 4. LPAS spectra of Pu(VI) featuring the aquo 622 nm band and the 632 nm band at (a) pH=4.6, (b) pH=4.9 and (c) pH=5.1.</p>																										
<p>Fig. 5. LPAS spectra of Pu(VI) in 0.1 M sodium perchlorate at (a) pH=5.3, (b) pH=5.6, and (c) pH=6.0.</p>																										
<p>Table 2. Pu(VI) absorption bands and probable speciation</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Species</th> <th colspan="3">Spectral region</th> </tr> <tr> <th>600–750 nm</th> <th>800–900 nm</th> <th>>900 nm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Aquo ion</td> <td>622</td> <td>833</td> <td>952, 982</td> </tr> <tr> <td>1:1 Complex</td> <td>632, 665</td> <td>846</td> <td>840–1000*</td> </tr> <tr> <td>Polymeric</td> <td>638, 685</td> <td>852</td> <td>996</td> </tr> <tr> <td>Unknown</td> <td>655, 715</td> <td>870</td> <td>1020</td> </tr> </tbody> </table> <p>* Broad multiple-band absorption.</p>				Species	Spectral region			600–750 nm	800–900 nm	>900 nm	Aquo ion	622	833	952, 982	1:1 Complex	632, 665	846	840–1000*	Polymeric	638, 685	852	996	Unknown	655, 715	870	1020
Species	Spectral region																									
	600–750 nm	800–900 nm	>900 nm																							
Aquo ion	622	833	952, 982																							
1:1 Complex	632, 665	846	840–1000*																							
Polymeric	638, 685	852	996																							
Unknown	655, 715	870	1020																							

表4-9 アルゴンヌ国立研究所におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例(その1)

(2/2)

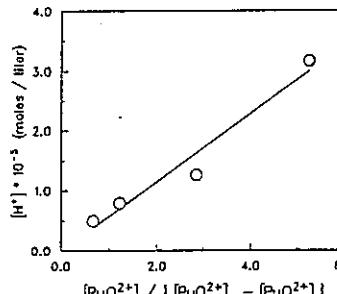
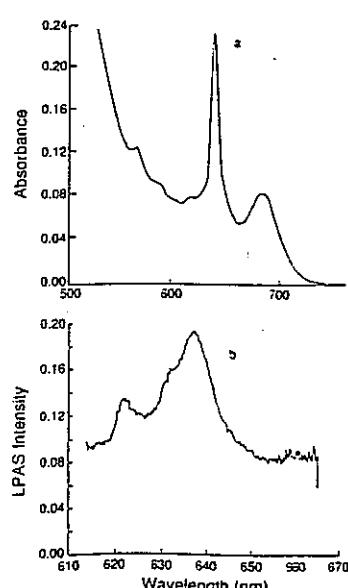
タイトル	Speciation of Pu (VI) in Near-Neutral Solutions via Laser Photoacoustic Spectroscopy, Radiochem. Acta, vol. 52/53. (1991)	著者	S.Okajima, D.T.Reed, J.V.Seitz, C.A.Sabau, D.L.Bowers (ANL)
主な内容	<p>3. Pu (VI) の1:1 complex</p>  <p>Pu (VI) の1:1 complex 生成の反応式と安定度定数は、次の通りである。</p> $\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$ $\beta_{11} = \frac{[\text{PuO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]}{[\text{PuO}_2^{2+}]}$ <p>低pH領域では、PuO_2^{2+}がdominantである減少分で近似できる（すなわち $[\text{PuO}_2\text{OH}^+] \approx [\text{PuO}_2^{2+}]_0 - [\text{PuO}_2^{2+}]$）とすれば、$[\text{H}^+]$と $[\text{PuO}_2^{2+}] / ([\text{PuO}_2^{2+}]_0 - [\text{PuO}_2^{2+}])$ を軸にしたときの直線の傾きが β_{11} に等しいと考えられる。</p> <p>測定点をプロットし、最小2乗法によるフィッティングを行ったのがFig. 7である。この直線の傾きから、$\beta_{11} = -5.2 \pm 0.2$という値を得ている。</p>		
4. polymeric Pu (VI) の存在	<p>($\text{PuO}_2)_m(\text{OH})_n$のようなpolymeric species が、$\text{pH} < 6$、$[\text{Pu}]$がmmol/l程度という条件下で存在し得ることを、本研究では、報告している。その論拠として、(1)初期のPu濃度の変化に伴い、speciationが変化すること、(2)638nmにピークを有する化学種(polymeric Pu (VI) と推定)が生成すると、系の平衡状態到達が遅くなることが挙げられている。</p> 		
	<p>Fig. 6 は $\text{pH}=5.6$ のときの</p> <p>(a) 吸光スペクトル ($[\text{Pu}] = 0.0126 \text{M}$)</p> <p>(b) LPASスペクトル ($[\text{Pu}] = 2.6 \times 10^{-4} \text{M}$)</p> <p>を示したものである。初期のPu濃度の高い(a)では、638nmのピーク(polymeric)が顕著であるのに対し、初期Pu濃度の低い(b)では、622nmのピーク(PuO_2^{2+})、632nmのピーク(PuO_2OH^+)も認められている。</p>		

表4-10 Harwell研究所におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例（その1）

(1/2)

タイトル	The Development of a Laser Induced Photoacoustic Facility for Actinide Speciation, AERE-R 12875 (1988)	著者	F.T.Ewart, J.W.McMillan, H.P.Thomason (Harwell Lab., UKAEA)
主な内容			
<p>Harwell Lab.にて利用されているLPASシステムの装置構成等を詳細に記述したものである。このLPASシステムでの実験を基に、文献(1), (2)等が報告されている。</p>			
<p>ここでは、今後のLPASシステム構築に資するべく、本報告より、器具、装置システムに関する図を抜粋することとする。</p>			
<p>文献(1) : P.M.Pollard, et.al., Radiochem. Acta 44/45 (1988) 文献(2) : J.E.Cross, et.al., DOE/RW/89.001 (1989)</p>			
FIG.4. SCHEMATIC DIAGRAM OF THE HARWELL LPAS FACILITY			
FIG.5. EXCIMER GAS HANDLING SYSTEM			
FIG.6. THE LIPAS DATA ACQUISITION SYSTEM			

表4-10 Harwell研究所におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例（その1）

(2/2)

<p>タイトル</p> <p>The Development of a Laser Induced Photoacoustic Facility for Actinide Speciation, AERE-R 12875 (1988)</p> <p>著者</p> <p>F.T.Ewart, J.W.McMillan, H.P.Thomason (Harwell Lab., UKAEA)</p>	<p>主な内容</p>
<p>FIG.7. THE LIPAS PREAMPLIFIER.</p>	
<p>FIG.10. THE LIPAS PHOTOACOUSTIC CELL/DETECTOR ARRANGEMENT.</p>	
<p>FIG.8. THE SWITCHED GAIN AMPLIFIER</p>	
<p>FIG.12. THE FAST SAMPLE+HOLDER AMPLIFIER AND DELAY GENERATOR</p>	

表4-11 LBLにおけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例（その1）

(1/2)

タイトル	Stability Constants Important total Understanding of Plutonium in Environmental Water-Hydroxy and Carbonate Complexation of PuO_2^+ , LBL-28963(1990)	著者	D.A.Bennett (LBL)
主な内容	<p>3. PuO_2^+ の加水分解</p> <p>加水分解の実験は、Arによる不活性雰囲気下 (CO_2 は20ppm)以下で行われた。溶液は0.1M NaClO_4 であり、pHはアンモニアあるいはトリス緩衝液により、3.00~10.50の範囲で変化させた。なお、これらのpH試薬がPuO_2^+と錯生成しないことは別途確認している。</p> <p>PASスペクトルの変化をFig.5.3に示す。</p> <p>pHが3.00~8.00までは、スペクトルに変化はないが、pHが8を超えると、569nmのPuO_2^+のピークが減少し始め、pH=10.00では検出下限 $[\text{PuO}_2^+] = 2.6 \times 10^{-6}$ mol/l に近くなった。</p> <p>このスペクトル変化から、加水分解生成物について1:1 complexを仮定して、次の生成定数を得た。</p> $\text{PuO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH}) + \text{H}^+$ $\beta_1 \quad (\text{I}=0.1) = \frac{[\text{PuO}_2(\text{OH})][\text{H}^+]}{[\text{PuO}_2^+]} = -9.73 \pm 0.10$ $\beta_1 \quad (\text{I}=0) = -9.73 \pm 0.10$		
1. 概要	<p>著者 D.A.BennettのPh.D.論文である。</p> <p>$\text{Pu}(\text{V})$の加水分解、炭酸錯体生成に係る成分定数を、LPASを用いた分解により実験的に行った。</p>		
2. LPAS装置	<p>実験に用いられたLPASの装置構成をFig.3.4に、構成セルをFig.3.6に示す。レーザーはNd:YAGレーザー励起による色素レーザー照射という構成になっており、PuO_2^{2+}のPuO_2^{2+}の569nmのピークをカバーすべく、525~600nm程度の可変波長域を有するConmarin 540-Aという色素が用いられている。同色素については、1,4-diazobicyclo (2.2.2) octane1を約1g添加することにより、その寿命を延ばしている。</p>		
<p>Figure 3.4 Block Diagram of our Laser Induced Photoacoustic Spectrometer System.</p> <p>Figure 3.6 Cell assembly of detection system.</p>			

表4-11 LBLにおけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例(その1)

(2/2)

タイトル	Stability Constants Important total Understanding of Plutonium in Environmental Water-Hydroxy and Carbonate Complexation of PuO_2^+ , LBL-28963(1990)	著者	D.A.Bennett (LBL)
主な内容			
<p>4. PuO_2^+ の炭酸錯体生成</p> <p>炭酸錯体生成の実験は、0.5MのNaClO₄溶液中で、CO₂ 分圧を変化させて行われた。</p> <p>Fig.6.1 に初期Pu濃度を $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ [CO₃²⁻] を 3.18×10^{-6}, 4.18×10^{-5}, $4.39 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と変化させたときのL.P.A.Sスペクトルに変化を示す。このスペクトル変化から、1:1の炭酸錯体生成を仮定して、次の生成定数を得た。</p> $\text{PuO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)^{-}$ $\beta_1 \quad (I=0.5) = \frac{[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)^{-}]}{[\text{PuO}_2^+] [\text{(CO}_3^{2-})]} = 4.60 \pm 0.03$ <p>無限希釈媒体への外挿を行うと</p> $\beta_1 \quad (I=0) = 5.12 \pm 0.07$			

Figure 6.1 Effect of carbonate complexation on PAS spectrum of PuO_2^+ ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$), where the CO_3^{2-} -concentration is $a=3.18 \times 10^{-6}$, $b=4.81 \times 10^{-5}$, & $c=4.39 \times 10^{-3} \text{ M}$.

表 4-12 日本原子力研究所における TRU 元素の Speciation への光音響分光法の適用例（その 1）

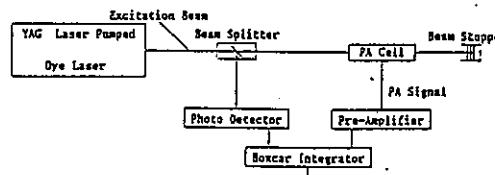
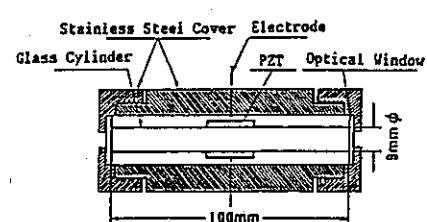
<p>タイトル</p> <p>Development of Analytical Technique for Neptunium in the Purex Process by Photoacoustic Spectroscopy (1991)</p> <p>著者</p> <p>T.Kimura, et. al</p>																												
<p>主な内容</p> <p>1. 概要</p> <p>再処理分野における LPAS の応用例である。放射能分析では、Np の特定の酸化状態を同定・定量することは困難であるため、酸化状態の情報を含みつつ、Np の液相濃度を比較的低濃度領域まで測定すべく、LPAS を用いることを試みたものである。</p> <p>2. LPAS 装置構成</p>  <p>Fig. 5 Experimental Setup of PAS</p> <p>Table 1 Parameters of PAS System</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Parameters</th> <th>Values</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Excitation Beam</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Beam power</td> <td>5.6 ± 0.2 mJ/pulse</td> </tr> <tr> <td>Beam radius</td> <td>2.0 mm</td> </tr> <tr> <td>Wavelength</td> <td>616.7 nm</td> </tr> <tr> <td>Modulation frequency</td> <td>10 Hz</td> </tr> <tr> <td>Pulse width</td> <td>9 nsec</td> </tr> <tr> <td>Pre-Amplifier</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Gain</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>Boxcar Integrator</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Av. times</td> <td>512</td> </tr> <tr> <td>Sample point</td> <td>128</td> </tr> <tr> <td>Time window</td> <td>2 msec</td> </tr> <tr> <td>Gate width</td> <td>2 μ sec</td> </tr> </tbody> </table>	Parameters	Values	Excitation Beam		Beam power	5.6 ± 0.2 mJ/pulse	Beam radius	2.0 mm	Wavelength	616.7 nm	Modulation frequency	10 Hz	Pulse width	9 nsec	Pre-Amplifier		Gain	50	Boxcar Integrator		Av. times	512	Sample point	128	Time window	2 msec	Gate width	2 μ sec
Parameters	Values																											
Excitation Beam																												
Beam power	5.6 ± 0.2 mJ/pulse																											
Beam radius	2.0 mm																											
Wavelength	616.7 nm																											
Modulation frequency	10 Hz																											
Pulse width	9 nsec																											
Pre-Amplifier																												
Gain	50																											
Boxcar Integrator																												
Av. times	512																											
Sample point	128																											
Time window	2 msec																											
Gate width	2 μ sec																											
<p>Fig. 5 に実験に用いられた LPAS 装置の構成を示す。</p> <p>また、それらの特性を Table 1 に整理する。</p> <p>光源には、YAG レーザー励起による色素レーザーのレーザーパルス光を用いている。Np (V) の 616nm のピークをカバーするため色素には、Rhodamine 640 が用いられた。</p>																												
 <p>Fig. 6 Longitudinal Cross Section of PA Cell</p>																												
<p>セル構成を Fig. 6 に示す。円筒ガラスセルを横置として光路長をかせぐとともに、セル全体をステンレス鋼のカバーで覆うことにより、外部からのノイズ（電磁気、振動等）を減じている。</p> <p>2. Np (V) への LPAS 適用性</p> <p>3N HNO₃ 溶液中での Np (V) に対して、吸光スペクトル分析及び LPAS を行い、両分析法による検出限界を比較した。その結果を表 2 に示す。</p> <p>616.7 nm のピークを用いた場合、LPAS では、0.014 mg/l (5.9×10^{-8} M) まで検出可能であり、同じ波長での吸光スペクトルの検出限界を約 3 衍下回っている。モル吸光係数の大きい 979.8 nm のピークが利用できれば（ただし、この波長領域では、水の吸光も大きい）。さらに検出下限を下げ、10^{-9} M 程度まで測定できる可能性がある。</p> <p>Table 2 Comparison of Detection Limit</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Analytical Method</th> <th>Spectroscopy</th> <th>PAS</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Wavelength (nm)</td> <td>979.8</td> <td>616.7</td> </tr> <tr> <td>Molar Absorptivity ϵ^* (l/mol · cm)</td> <td>225.15</td> <td>19.15</td> </tr> <tr> <td>Slope of Calibration Curve S (l/mg)</td> <td>9.31×10^{-4}</td> <td>8.25×10^{-5}</td> </tr> <tr> <td>Standard Deviation σ</td> <td>2.47×10^{-3}</td> <td>1.22×10^{-3}</td> </tr> <tr> <td>Detection Limit Concentration CL (mg/l)</td> <td>5.31</td> <td>29.5</td> </tr> <tr> <td>Detection Limit Absorptivity αL (cm⁻¹)</td> <td>5.04×10^{-3}</td> <td>2.39×10^{-3}</td> </tr> </tbody> </table> <p>* Calculated from absorption data</p>	Analytical Method	Spectroscopy	PAS	Wavelength (nm)	979.8	616.7	Molar Absorptivity ϵ^* (l/mol · cm)	225.15	19.15	Slope of Calibration Curve S (l/mg)	9.31×10^{-4}	8.25×10^{-5}	Standard Deviation σ	2.47×10^{-3}	1.22×10^{-3}	Detection Limit Concentration CL (mg/l)	5.31	29.5	Detection Limit Absorptivity αL (cm ⁻¹)	5.04×10^{-3}	2.39×10^{-3}							
Analytical Method	Spectroscopy	PAS																										
Wavelength (nm)	979.8	616.7																										
Molar Absorptivity ϵ^* (l/mol · cm)	225.15	19.15																										
Slope of Calibration Curve S (l/mg)	9.31×10^{-4}	8.25×10^{-5}																										
Standard Deviation σ	2.47×10^{-3}	1.22×10^{-3}																										
Detection Limit Concentration CL (mg/l)	5.31	29.5																										
Detection Limit Absorptivity αL (cm ⁻¹)	5.04×10^{-3}	2.39×10^{-3}																										

表4-13 日本原子力研究所におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例（その2）

(1/2)

タイトル	Development of Photoacoustic Spectroscopy for Speciation of Actinide Elements in Aqueous Solution and in Solid Phase (1991)	著者	T.Kimura, S.Nakayama (JAERI)
主な内容	<p>1. 概要</p> <p>異なる3種類のPASシステムすなわち、①Fourier Transform Laser induced Photo Acoustic Spectroscopy (FT-LPAS), ②Ultraviolet, Visible and Near-Infrared Photo Acoustic Spectroscopy (UV-VIS-NIR PAS), ③Fourier Transform Infraed Photo Acoustic Spectroscopy (FT-IR PAS) を用いてウランの液相・固相の分析を行ったものである。</p> <p>2. NaHCO₃/NaClO₄ 溶液中でのU(VI) の分析</p> <p>U(VI) の液相化学種の分析には、吸光分析及びFT-LPAS が用いられた。FT-LPAS の装置構造をFig. 1に示す。</p>		
<p>Fig. 1 Schematic diagram of Fourier transform laser induced photoacoustic spectroscopy (FT-LPAS).</p>			
<p>Nd:YAGレーザー励起による色素 レーザー光は、リファレンスセル サンプルセルの順に透過する。 2つのセルのPAS信号の差を 測定することにより、水の吸収等 バックグラウンドの影響を小さく している。 また、フーリエ変換による信号 処理は、Signal Processor部にて 行われている。</p>			<p>Fig. 3に、種々の溶液条件下でのU(VI) の吸光スペクトル(a)及びPASスペクトル(b)を測定したものである。</p> <p>初期U(VI) 濃度 1×10^{-2}M の吸光スペクトルを測定した(a)における主要液相化学種は、スペクトルの概形、モル吸光係数等の文献データを参考にすれば、</p> <ul style="list-style-type: none"> (i) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (ii) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (iii) $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ (iv) $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (v) UO_2^{2+} <p>と考えられる。ただし(ii)及び(iv)のケースでは、他の化学種の存在する可能性もある。</p> <p>初期U(VI) 濃度 1×10^{-4}M のPASスペクトルを測定した(b)の場合、同様に(i) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (ii) UO_2^{2+} と考えられる。</p>

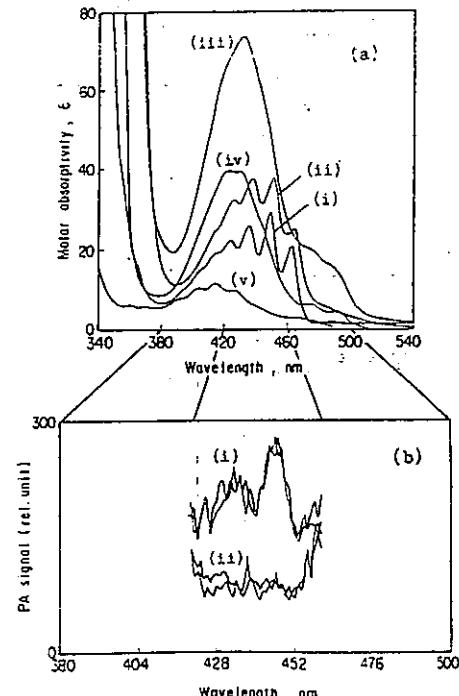


Fig. 3 Absorption and photoacoustic spectra of uranyl ion in $\text{NaHCO}_3/\text{NaClO}_4$ solutions:
(a) Absorption spectra; 1.0×10^{-2} M U(VI);
(i) 0.1 M NaHCO_3 , pH 9.36;
(ii) 0.05 M $\text{NaHCO}_3/\text{NaClO}_4$, pH 8.36;
(iii) 0.02 M $\text{NaHCO}_3/\text{NaClO}_4$, pH 4.77;
(iv) 0.01 M $\text{NaHCO}_3/\text{NaClO}_4$, pH 4.14;
(v) 0.1 M NaClO_4 , pH 2.97;
*, with precipitates:
(b) Photoacoustic spectra; 1.0×10^{-4} M U(VI); (i) 0.01 M $\text{NaHCO}_3/\text{NaClO}_4$, pH 9.11; (ii) 0.1 M NaClO_4 , pH 4.77.

初期U(VI) 濃度 1×10^{-4} M のPASスペクトルを測定した(b)の場合、同様に

(i) $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (ii) UO_2^{2+} と考えられる。

表4-13 日本原子力研究所におけるTRU元素のSpeciationへの光音響分光法の適用例(その2)

(2/2)

タイトル	Development of Photoacoustic Spectroscopy for Speciation of Actinide Elements in Aqueous Solution and in Solid Phase (1991)	著者	T.Kimura, S.Nakayama (JAERI)
------	---	----	------------------------------

主な内容

3. U(IV), U(VI) の固相分析

U(IV) 及び U(VI) のシュウ酸塩及びアンモニウム塩の PAS スペクトル取得には、UV-VIS-NIR PAS 及び FT-IR PAS が用いられた。Fig. 4 及び Fig. 5 に各 PAS システムの装置概要を示す。

シュウ酸塩及びアンモニウム塩は、0.5M U(IV or VI) を含む 1M HNO₃ 溶液中に、0.5M H₂C₂O₄ あるいは 1.5M NH₄OH を加えることにより生成させた。生成されたシュウ酸塩及びアンモニウム塩は、X線回折、UV-VIS-PAS 及び FT-IR PAS 分析に供された。

X線回折の結果、U(IV) のシュウ酸塩は、U(C₂O₄)₂ · 6H₂O であることが、U(VI) のシュウ酸塩は、UO₂C₂O₄ · 3H₂O であることが判明した。しかしながら、アンモニウム塩はアモルファスであり同定できなかった。

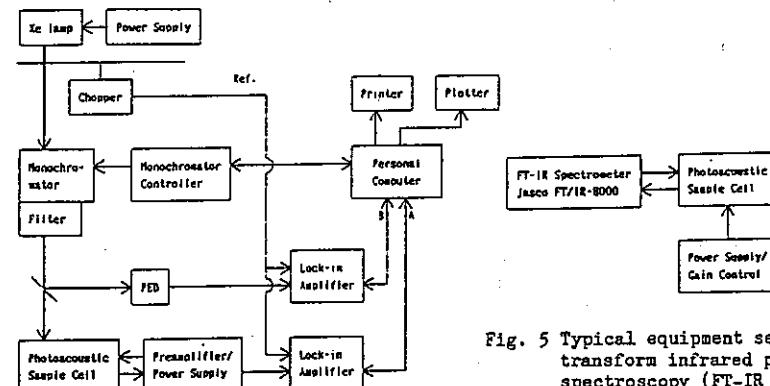


Fig. 4 Schematic diagram of ultraviolet, visible and near-infrared photoacoustic spectroscopy (UV-VIS-NIR PAS).

シュウ酸塩の PAS スペクトルを Fig. 6 に、アンモニウム塩の PAS スペクトルを Fig. 7 に示す。(固相成分は数 mg)

シュウ酸塩の PAS スペクトルは、HClO₄ 溶液中での U⁴⁺, UO₂²⁺ の PAS スペクトルに似たものとなっている。また、UV-VIS 領域でのシュウ酸塩とアンモニウム塩との PAS スペクトルの相違は、シュウ酸塩では電子の遷移プロセスが 5f² 内での遷移であるのに対し、アンモニウム塩では、5f² - 5f¹ 6d の遷移であることによるものと考えられる。

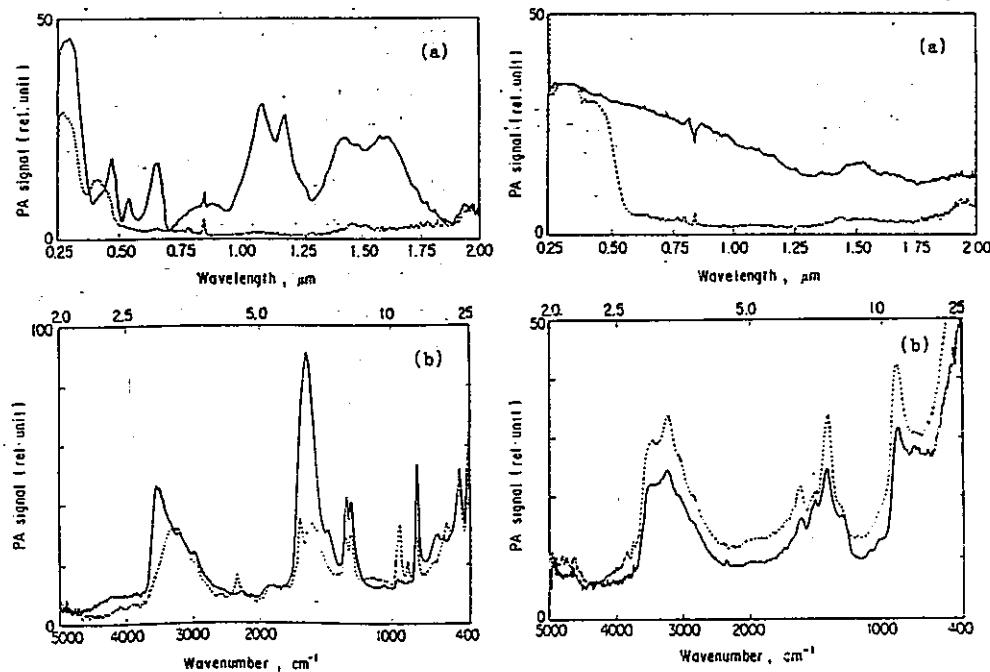


Fig. 6 Photoacoustic spectra of uranium oxalates: (a) UV-VIS-NIR PAS; (b) FT-IR PAS: —, U(IV); ---, U(VI).

Fig. 7 Photoacoustic spectra of ammonium uranates: (a) UV-VIS-NIR PAS; (b) FT-IR PAS: —, U(IV); ---, U(VI).

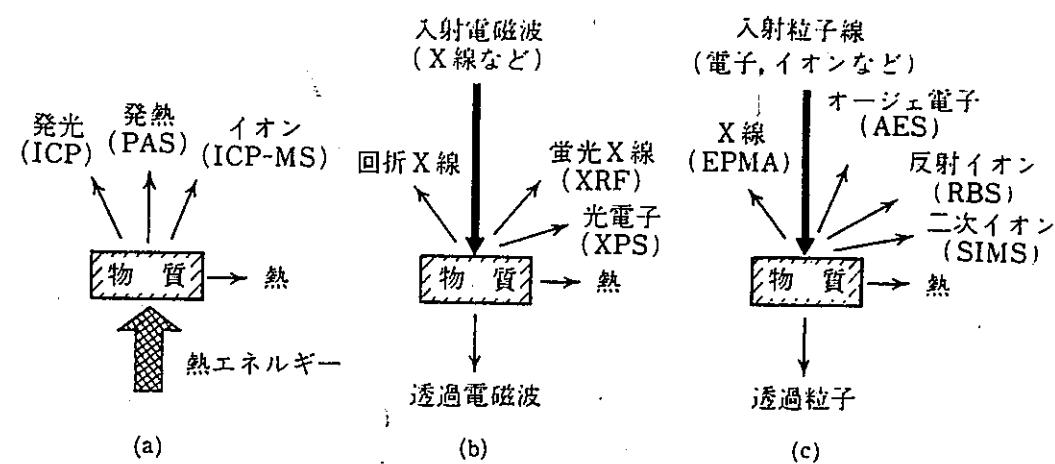
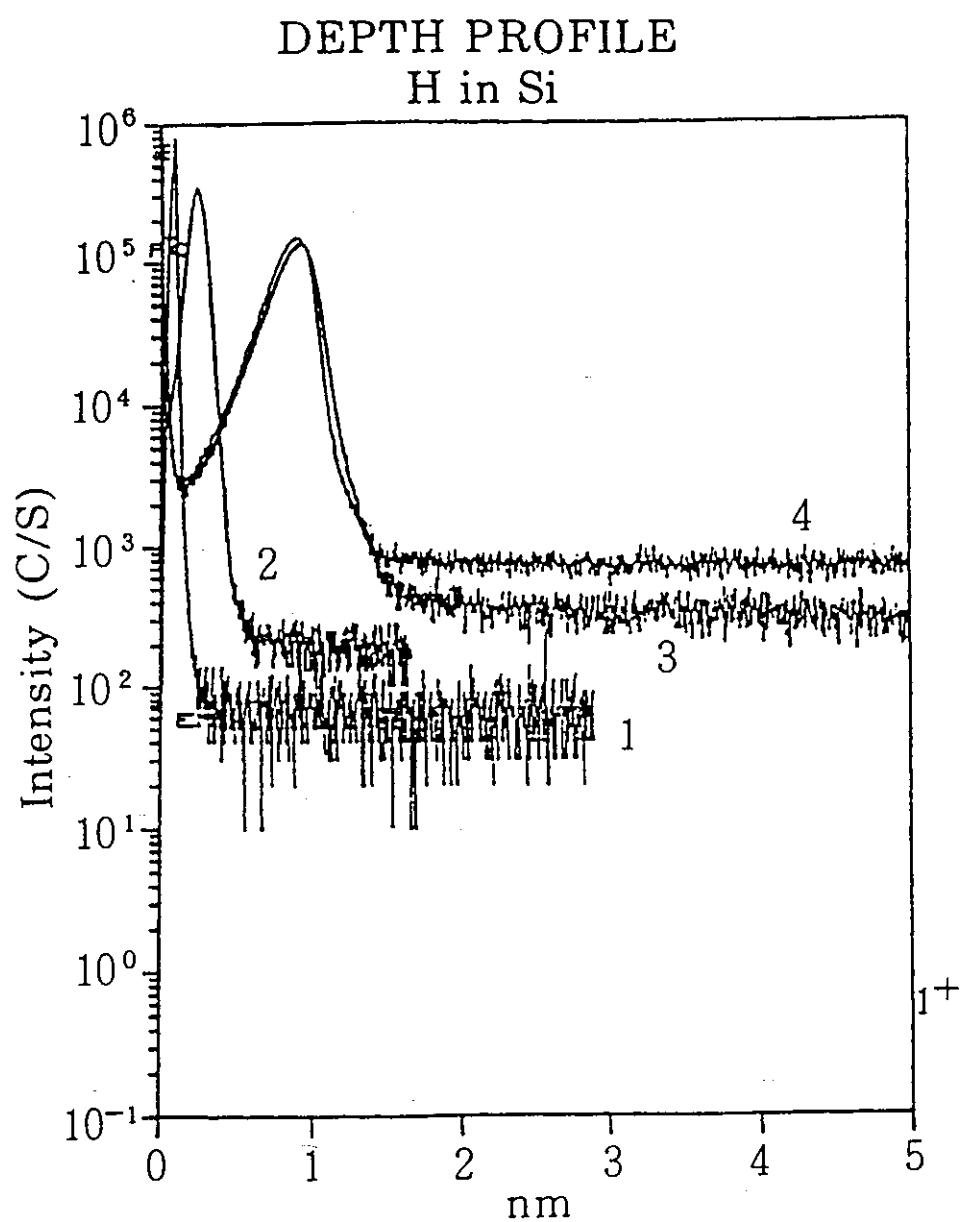
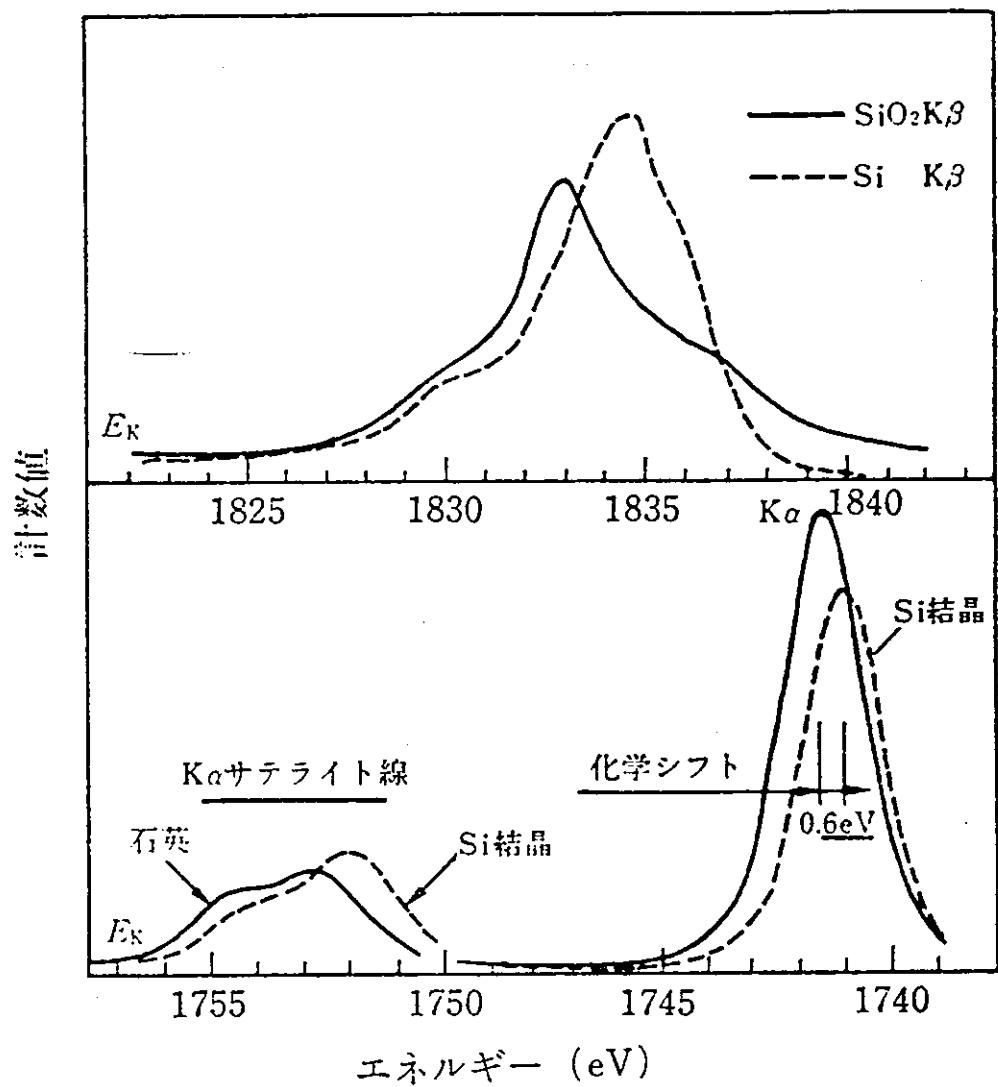


図4－1 物質とプローブとの反応



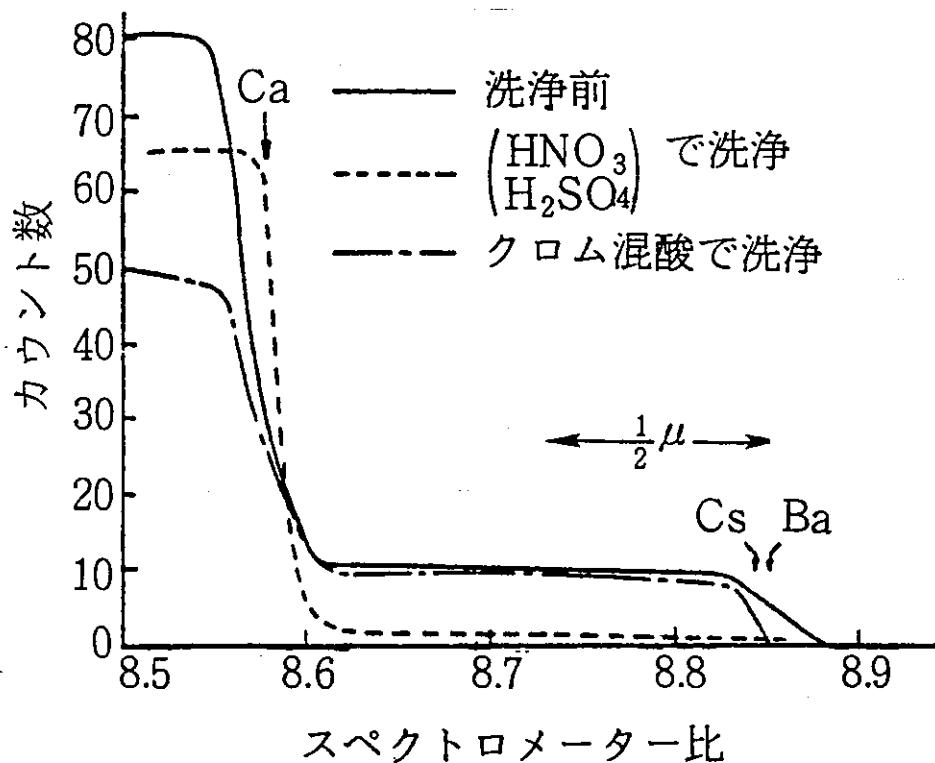
(シリコン中の水素のデプスプロファイル
測定におけるスパッター速度と感度、検
出下限)

図 4-2 SIMS による固体表面分析例⁽¹⁾



(高精度X線測定による Si と SiO_2 のスペクトルの違い.)

図 4 - 3 P I X E による固体表面分析例⁽⁷⁾



(酸処理した軟質ガラスのRBSスペクトル)

図4-4 RBSによる固体表面分析例⁽¹⁾

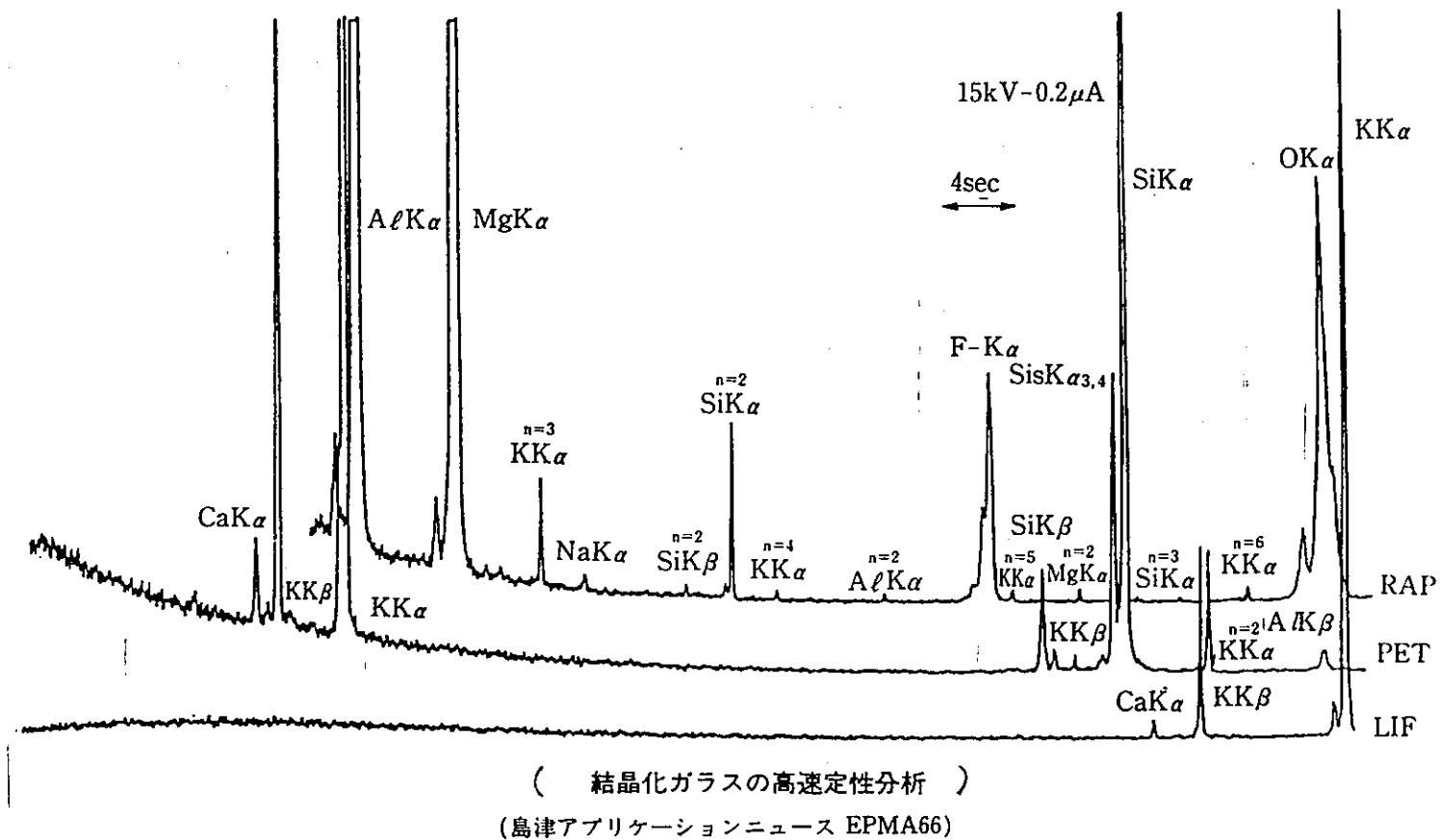
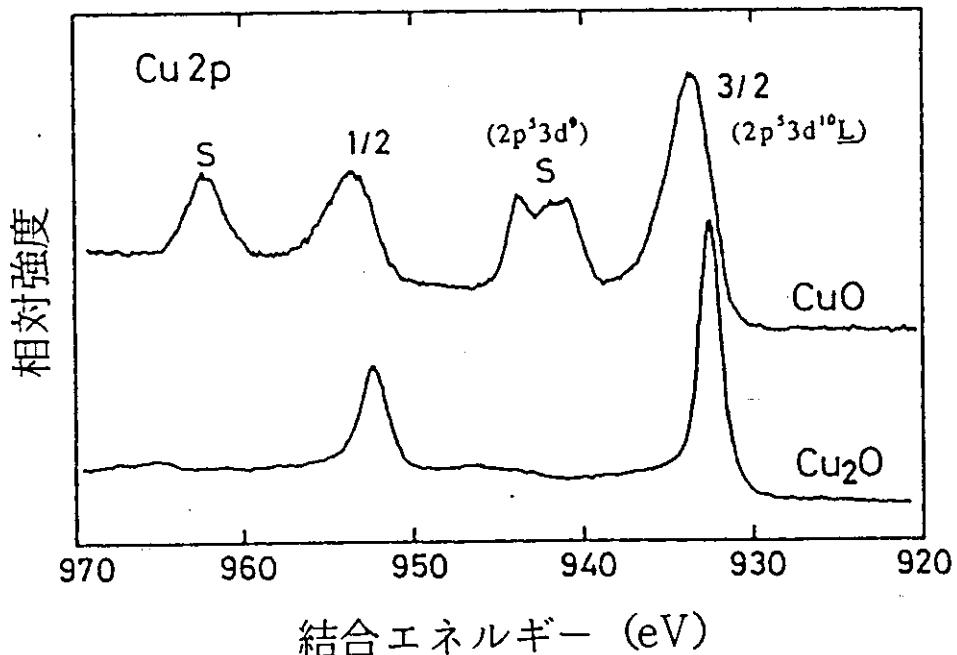


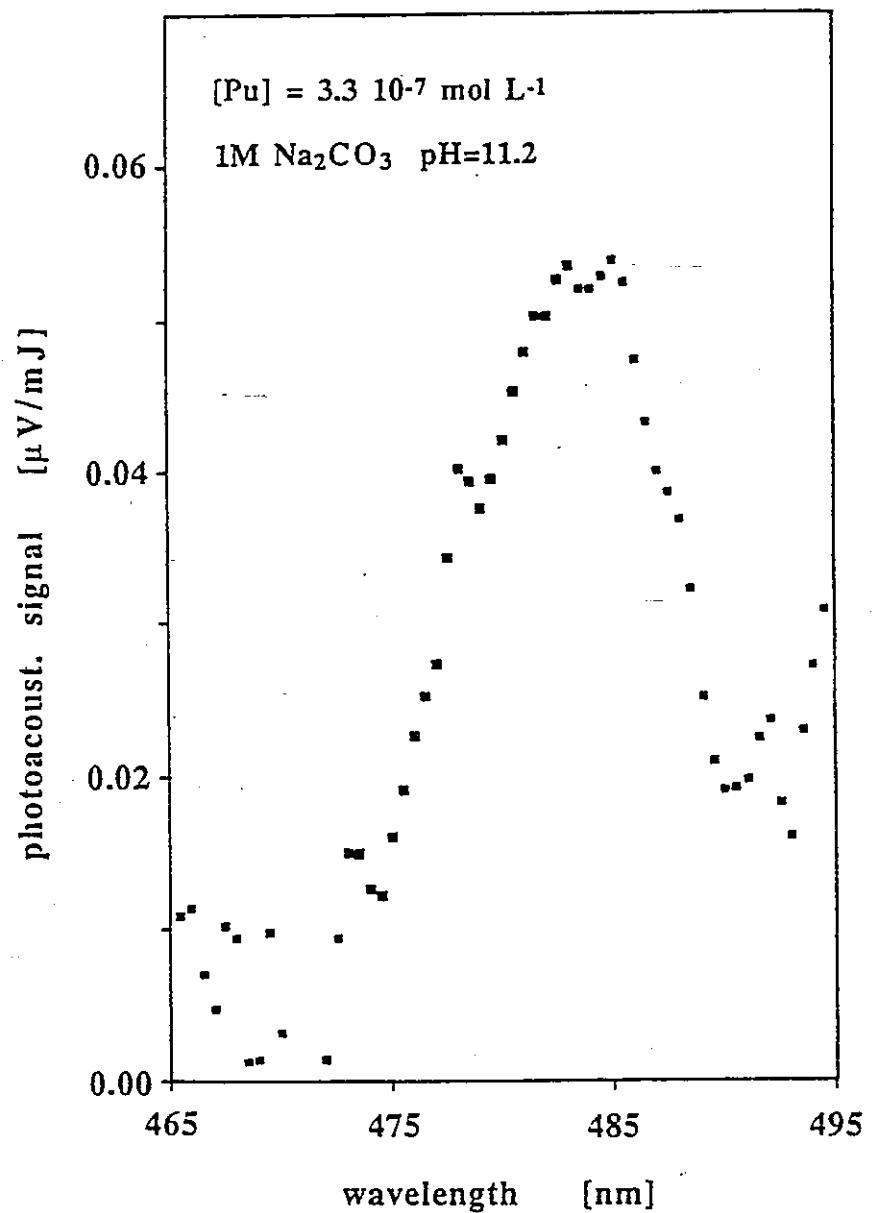
図 4-5 EPMA による固体表面分析例⁽²⁾



(Cu₂O と CuO の Cu 2p XPS スペクトル)

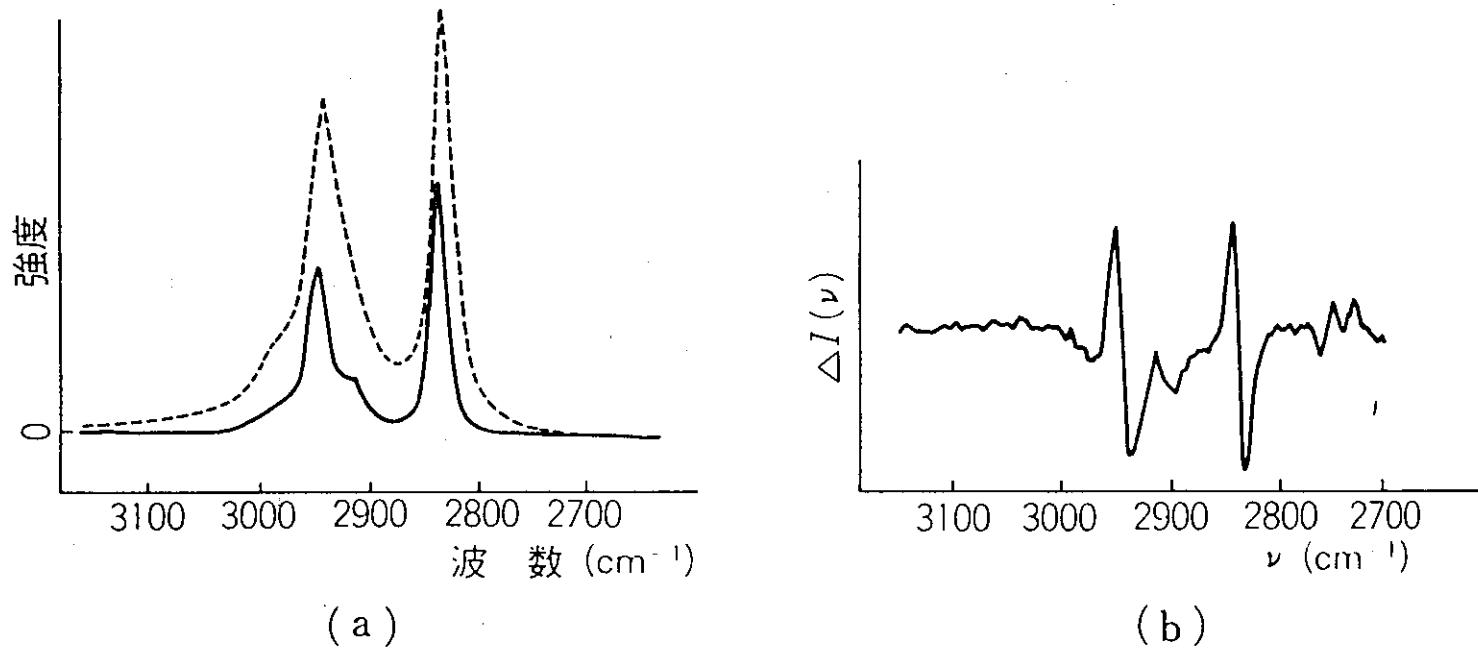
- CuOにおける2p⁵3d¹⁰L(メインピーク)
2p⁵3d⁹(サテライトピーク: S)は二つ
の終状態を示す (Lは配位子からCu3d
軌道へ電子が移動した結果、配位子にホ
ールが生じたことを表している)。 -

図 4-6 X P S による固体表面分析例⁽¹⁾



(Speciation of Pu(IV) ($3.3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) in 1M Na_2CO_3 ,)
 by the LPAS.

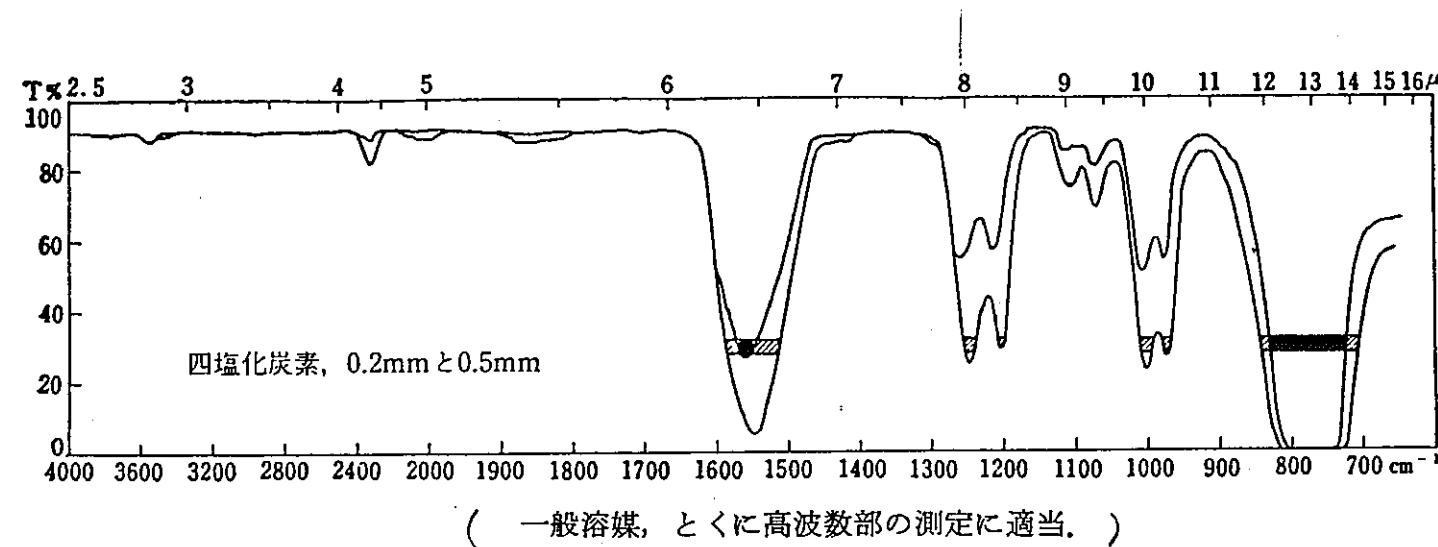
図 4 - 7 L - P A S による溶液分析例 (15)



(一次元検出器で測定したメタノールの C-H 伸縮振動領域のラマンスペクトル)

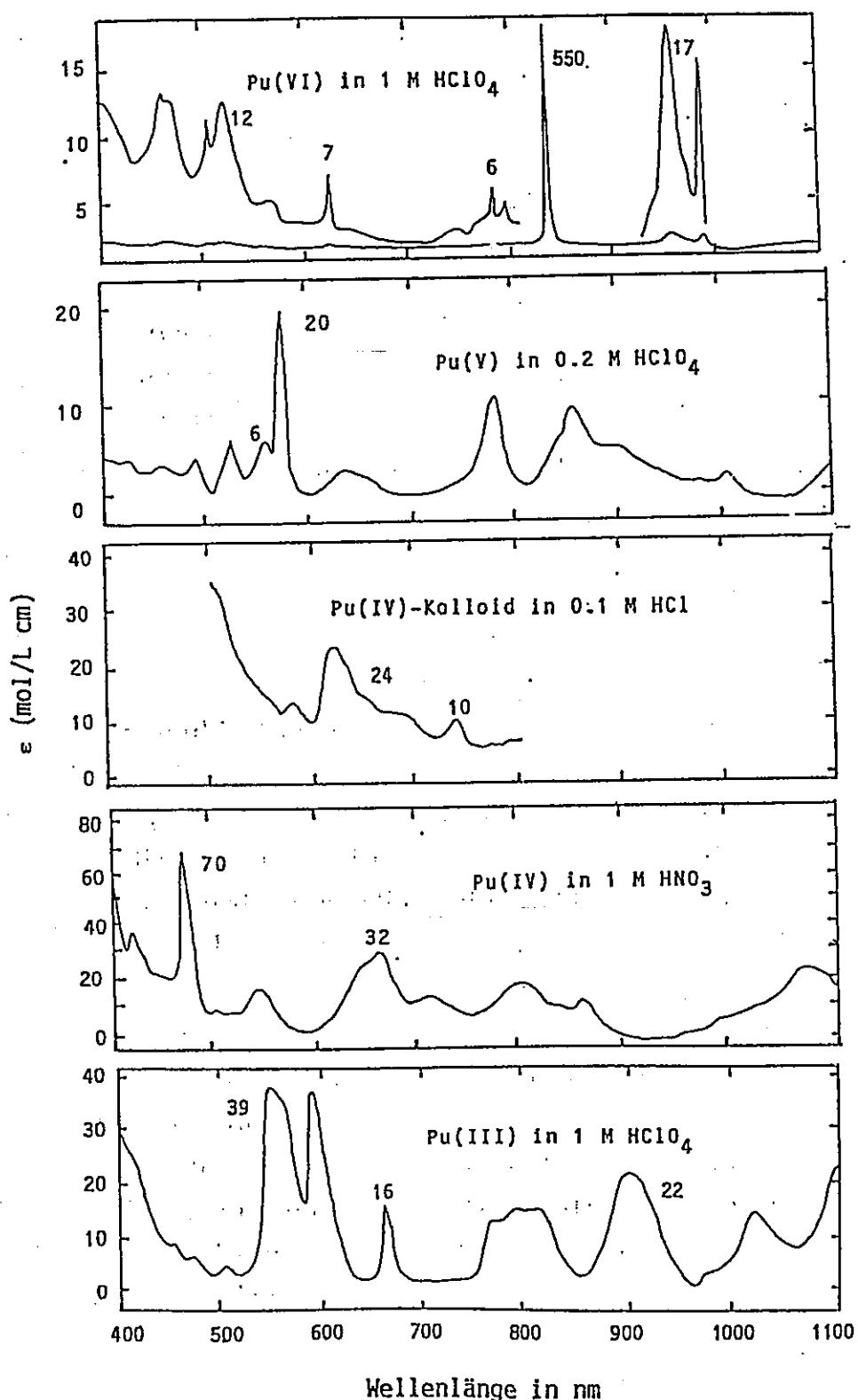
- (a) 実線： CH_3OH がモル分率 0.1 の割合で CD_3OD に含まれるもの；破線：純粋な CH_3OH のもの。
- (b) CH_3OD がモル分率 0.1 の割合で CD_3OD に含まれているもののスペクトルから純粋な CH_3OD のスペクトルを差し引いた差ラマンスペクトル(文献 7 より転写)。

図 4-8 LRMによる溶液分析例⁽⁵⁾



(一般溶媒、とくに高波数部の測定に適当。)

図 4-9 IR による溶液分析例⁽¹³⁾



(Pu(III)、Pu(IV)、Pu(V)コロイド、およびPu(VI)の
VIS吸収スペクトル)

図4-10 VISによる溶液分析例⁽¹⁴⁾

5. 水熱固化装置及び関連グローブボックスの概念設計

5.1 原理及び操作条件

5.1.1 水熱固化技術の原理⁽¹⁾ ⁽²⁾

100°C以上の高温の水溶液は水熱溶液とよばれるが、この水熱溶液は溶解度の大きさと加水分解能力が著しく高いことを特徴としている。例えば300°Cの水熱溶液の水のイオン積(K_w 値)は常温のそれの数千倍である。

そこで、この領域の水の激しい化学作用を利用して、人造の堆積岩をつくることができる。堆積岩は主に海洋底に沈積した無機成分あるいは生物の遺骸などが水の作用並びに深海での圧密作用を受けて変質を伴いながら粒子間が固結化することによって生成するわけであるが、この生成過程に着目し、100°C以上の高温水の雰囲気下で無機微粒子を機械的に圧搾し粒子間に固結反応を起こさせることにより堆積岩をつくることができる。

このように、水熱条件下にて無機微粒子を機械的に圧搾して岩石のような固化体をつくる方法を水熱固化といふ。

したがって適度な水溶液の種類を使用し、また固化母材を加えたり、あるいは温度や圧力の条件を制御することによって、この方法により多くの無機物質を固定化させることができる。

水熱固化の反応機構についてはどのような物質系で行うかによって異なり、溶解-析出を中心とした粘性流動を伴う粒子の再配列、水和相の生成やその中の反応あるいは脱水縮合による粒子間結合あるいはケイ酸カルシウムの生成固化にみられるような纖維状物質の粒子間生成、相の変化による粒子崩壊とあらたな粒子生成による緻密化などがあげられ、その反応は複雑で詳細な機構はまだ十分には解明されていない。

しかし、この方法によると放射性核種等を外部への浸出を生じさせることのないような難溶性の化合物に変えながら固化処理することができるため、低レベルの放射性廃棄物処理技術として利用が考えられている。

水熱固化処理技術の特長を要約すると、

- 1) 廃棄物自身が固化媒質になるので減溶性が高い。
- 2) 均質で良好な機械的強度の高い固化体を形成できる。
- 3) 耐放射線性、耐候性に優れ長期安定性が期待できる。
- 4) 廃棄物中の主要な放射性物質に対し難溶性の安定な結晶層にかえることができ、良好な耐浸出特性が期待できる。
- 5) 操作条件が比較的マイルドであり、装置の構成が簡単で運転がシンプルである。

5.1.2 水熱固化の基本操作

水熱固化装置は、若干の水を含む無機物粉末を水熱条件下での機械的圧搾により水熱固化体に変えるため、図5-1に示すようにヒータ付きの円筒形の反応器とピストン・ピストンロッドから構成されている。

放射性廃棄物、添加剤の粉及びアルカリ水溶液の混合物を反応器の中空部に詰め上と下から装填されたピストン・ピストンロッドにより圧縮し、反応器外側についたヒータにより加熱して水熱固化を行う。

機械的圧搾は、上下のピストンを油圧シリンダで押すことにより実施される。グランドパッキンはピストンとピストンロッドとの間に挿入され、機械的圧搾により横に膨張してシリンダ内壁と密着するため、加熱により生じる内部圧の外界への放出を防ぐ役目を果している。

一般に水熱反応条件として下記の値を採用している。

温 度 … 250~300°C
圧縮圧力 … 300~350kg/cm²
反応時間 … 20~60分(Φ50反応器の場合)

水熱固化の基本操作を以下に列挙する。

また、水熱固化体の作製フローを図5-2に示す。

項目	目的	備考
1) 計量	… 原料の適性な配合	… 廃棄物、添加剤等の粉末並びにアルカリ水溶液の計量
2) 混合	… 原料の均一分散	…
3) 充填・仮押し	… 原料の事前減容	… 反応器高さの低減
4) 本押し	… 原料の機械的圧搾	… 圧力 = 300~350 kg/cm ²
5) 加熱	… 水熱状態へ移行	…
6) 温度・圧力保持	… 固化体への変化	… 温度 = 250~300°C 保持時間 = 20~60分
7) 冷却	… 低温での安全な抜き出し	… 100 °C以下まで
8) 固化体抜き出し	… 次バッチへ移行	…

5.2 プロセスフロー

5.2.1 はじめに

プロセスは、以下の操作から構成される。

- 1) 原料及び運転条件の選定
- 2) 計量
- 3) 混合
- 4) 離型剤塗布
- 5) 充填仮押し
- 6) 水熱圧縮成型(本押し、加熱及び温度・圧力保持)
- 7) 冷却
- 8) 抜出し

なお、上記工程のうち、非放射性物質の取扱いは極力グローブボックス外で実施するものとする。すなわち、添加剤の計量・混合及びアルカリ水の計量などの調整作業はグローブボックス外であらかじめ行うものとする。また、離型剤塗布は反応器内面に実施し、固化体抜出しを容易にするために行う。

図5-3にプロセスのブロックフロー図を示す。

以下に、本概念設計における各操作の概要を説明する。

5.2.2 原料及び運転条件の選択

- 1) 放射性廃棄物の選定
- 2) 添加剤及びアルカリ水の種類と混合比の選定
- 3) 運転条件の決定
 - a. 固化体高さ→原料必要量(50φ×75Hで総量約300g)
 - b. 反応温度及びプレス圧力 通常 300°C、350kg/cm²
 - c. 運転温度パターン

5.2.3 計量

- 1) 添加剤計量(グローブボックス外作業)
 - a. デジタル天秤を用いて各添加剤(粉体)の混合比に基づき秤量を行う。
 - b. 計量物を混ぜてビニール袋に移し変えて封をする。
- 2) アルカリ水計量(グローブボックス外作業)
 - a. ピーカーをデジタル天秤上にのせ、所定量のアルカリ水を計量する。
 - b. 計量物を小ビンに移し変えて封をする。
- 3) 放射性廃棄物の計量(グローブボックス内作業)
デジタル天秤を用いて所定の廃棄物量を計量する。

5.2.4 混合

- 1) 粉体のみの混合
 - a. 乳鉢を用意し、添加剤と廃棄物をそれぞれビニール袋及びボールから移す。
 - b. 乳棒を用いて3分間混合する。
- 2) アルカリ水添加後の混合
 - a. 小ビン中のアルカリ水を乳鉢に移す。この時、粉体上に分散して滴らす。
 - b. 乳棒を用いて更に3分間液が十分均一分散するまで混合する。
 - c. さじ等で混合粉を全量空ボールに移し、固化原料とする。

5.2.5 離型剤塗布

- 1) 離型剤(窒化ホウ素粉の分散液)を反応器内面及びピストンの固化原料との接触面に、スプレー塗布する。

5.2.6 充填仮押し

図5-4に水熱固化装置架構の概要図を示す。

図5-5に反応器構造図を示す。

- 1) 下部ピストン・ピストン押棒を油圧ピストン上に設置する。
- 2) 油圧ピストンを上昇させ、下部ピストンを反応器所定位置まで挿入して止める。
- 3) 反応器支持板の把手を引き、反応器本体を前方へ引き出し、反応器上部穴にじ

ょうごを挿入する。

- 4) 固化原料容器をじょうごの上方に左手で持ち上げ、右手のさじで固化原料全量の約1/5をじょうご内に落とす。
- 5) 仮押し棒(木材製)を反応器内に上から降ろし、押し固める操作を数回繰り返す。
- 6) 再び、固化原料の約 1/5を反応器に入れて、押し固める。(仮押し操作)
- 7) 仮押し操作を、数回繰り返して充填終了。
- 8) 上部ピストン・ピストン押し棒を反応器に挿入する。
- 9) 火傷防止カバーを反応器上部に設置する。
- 10) 反応器本体を元の位置に戻し、支持板を固定する。

5.2.7 水熱圧縮成型

1) 本押し

油圧ピストン(ベローズ付)を上昇させ、反応器内固体化原料を約 350kg/cm^2 の圧力で圧搾する。

2) 運転パターンの設定

加熱時間、温度保持時間及び保持温度等の運転パターンを、温度調節計で設定する。

3) 運転の監視

温度調節計、温度記録計及びヒータのスイッチを入れた後、水熱温度保持が終了するまで、運転の監視を行う。図5-6に運転パターンを示す。

5.2.8 冷却

水熱反応終了後冷却ファンを起動し、反応器温度が約300°Cから60°C以下になるまで、反応器を冷却する。

5.2.9 固化体の抜き出し

- 1) 油圧を解除し、反応器を一度下げた後、本押し板を横方向にずらし、上部梁の抜出し穴と上ピストン位置とが一致するようにセットする。
- 2) 再度反応器を上昇させ、反応器上面と上部梁を接触させて固定し固化体にプレス荷重をかけて押し上げる。これにより、上ピストンは抜出し穴に貫入し、固化体は反応器内で上部に持ち上げられる。
(抜き出しを容易にするため、反応器を再加熱し、反応器と固化体との熱膨脹率との差によって生じる「焼き締り現象」を緩和させて、抜き出す場合もある。)
- 3) 油圧ピストン(ベローズ付)を下げて、上下ピストン押棒を抜き出した後、内部の固化体抜き出しを容易にするため、反応器本体を前方へ引き出す。
- 4) 反応器下部穴に仮押し棒を挿入し、固化体を押し上げて反応器上部より取り出す。

5.3 寸法、構造の設計

5.3.1 運転条件及び設計条件

水熱固化体作製時の運転条件及び反応器の設計条件を以下に示す。

	運転条件	設計条件
水熱固化体寸法	$\phi 50 \times H75$	$\phi 50 \times H100 * 1$
水熱反応温度	300°C	350°C * 2
プレス圧力	350kg/cm ²	400kg/cm ² * 2
装置表面温度	60°C以下	60°C以下
運転パターン	添付図5-6参照	添付図5-6参照
冷却空気温度	25°C	25°C

* 1 試験範囲に余裕を持たせ、高さ100mmの固化体を作製可能な装置として設計する。

* 2 反応器強度計算評価条件として、運転条件に対し約2割余裕を見て設計する。また400°C以上の連続運転条件を考えた場合、現状ではパッキンの耐久性について、さらに検討を加える必要がある。

5.3.2 反応器

1) 反応器外径(肉厚)

反応器外径は以下の強度評価より100mm(肉厚25mm)とする。

a. 評価条件

反応器は水を含んだ粉体を充填した後、反応器の運転条件300°C、350kg/cm²に対して余裕を約1割と見て最高使用条件350°C、400kg/cm²で水熱体を作製した場合を想定する。このため、反応器は容器内に生じた水蒸気、及び加圧された粉体により内圧を受けることになる。

b. 評価

① 計算モデル

図5-7に示すように加圧された粉体により、反応器が受ける内圧(σ_x)は、次式によって表される。⁽⁴⁾

$$\log_e(F_a/F_b) = 4\mu\eta L/D \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 F_a 、上部からの加圧力

F_b 、下部に伝わる力

μ 、摩擦係数

η 、粉体層内の垂直方向応力と水平方向応力との比(σ_x/σ_z)

L 、粉体高さ

D 、反応器内径

$F_b = \sigma_z \cdot (\pi D^2/4)$ 及び $F_a/F_b = x$ とし、上式を σ_x について表わすと、上式は、以下となる。

$$\sigma_x = F_a \cdot \log_e(x) / (\mu \cdot L \cdot \pi \cdot D \cdot x) \quad \dots\dots (2)$$

上部からの加圧力 F_a 、上部からの加圧力と下部に伝わる力の比 x (F_a/F_b)、摩擦係数 μ 、粉体高さ L 、反応器内径 D を以下とする。

$$\begin{aligned}
 F_a &= 7,850 \text{ kg} \quad (400 \text{ kg/cm}^2) \\
 x &= 2.7 \quad (\log_e(x)/x \text{ が最大値をとる値}) \\
 \mu &= 0.3 \sim 0.4^{(5)} \\
 L &= 10\text{cm} \\
 D &= 5\text{cm}
 \end{aligned}$$

よって、反応器が受ける内圧 σ_x は、 61kg/cm^2 となる。

②強度

- a) 水蒸気圧 $P_s = 168.6 \text{ kg/cm}^2$ (350°Cでの飽和水蒸気圧力)
- b) 加圧された粉体により、反応器が受ける内圧力 $\sigma_x = 122 \text{ kg/cm}^2$
- c) 反応器内圧が受ける全圧力 $P = P_s + \sigma_x = 290.6 \rightarrow 300 \text{ kg/cm}^2$

以上より、外径100mm(肉厚25mm)の反応器に発生する最大応力値は、次式から 5.0 kg/mm^2 となる。

これは、SUS304の350°Cにおける許容応力値 11.2 kg/mm^2 ⁽³⁾ より小さい。

よって、反応器は、使用条件に対して十分な強度を有している。

[最大応力計算式]

$$\text{最大応力 } \sigma_{max} = P \cdot (r_2^2 + r_1^2) / (r_2^2 - r_1^2)^* \quad (4) \quad \dots \dots (3)$$

ここで、 r_2 、反応器外半径 (50mm)

r_1 、反応器内半径 (25mm)

許容応力値 11.2 kg/mm^2 に相当する反応器外径は、約73mmである。

余裕を見て外径100mmとした。

2) 高さ

水熱固化体高さ 100mm

ピストン高さ 50mm × 2 (両側) より反応器高さとして約300mm
(パッキン含む)

ピストン押棒挿入深さ 50mm × 2 (両側)

必要である。

5.3.3 反応器ヒータ容量

ヒータの最大発熱量は反応器昇温時であるため、昇温に必要な熱量からヒータ容量を決定する。

すなわち、

$$Q_{MAX} = W \cdot C_p (T_s - T_i) / \Delta t$$

$$E = Q_{MAX}/860$$

ここで、

Q_{MAX} : 反応器昇温時発熱量 [kcal/h]

W : 反応器、ピストン、ピストン押棒の総重量 $15 + 4 + 7 = 26\text{kg}$

C_p : 比熱 $0.12 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$

T_e : 昇温温度 300°C
 T_1 : 初期温度 25°C
 Δt : 昇温時間 添付図5-6より 0.5hr
 E : ヒータ必要容量 [kw]

$$\begin{aligned}
 Q_{MAX} &= 26 \times 0.12 \times (300 - 25) / 0.5 \\
 &= 1,716 \text{ kcal/h} \\
 E &= 1,716 / 860 = 2 \text{ kw}
 \end{aligned}$$

余裕をみて、ヒータ容量を 3kwとする。

5.3.4 反応器断熱材の厚み

反応器外表面温度を60°C以下にするため、断熱材を反応器及びヒータ環の回りに円筒状に覆うものとする。

断熱材内壁温度($t_2 = 300^\circ\text{C}$ と仮定)から、厚さ、 ℓ mmを経て、断熱材外壁温度($t_1 = 60^\circ\text{C}$ とする)まで下げ、そこから、室内空気(温度 $t_0 = 25^\circ\text{C}$)に放熱すると考えると熱量バランスより以下の式が成立つ。

$$q = \frac{2\pi \lambda}{\ell n(r_2 / r_1)} (t_2 - t_1) = 2\pi r_2 h_0 (t_1 - t_0)$$

よって、 $r_2 * \ell n(r_2/r_1) = \frac{\lambda * (t_2 - t_1)}{h_0 * (t_1 - t_0)}$

断熱材として、グラスウールを用いる。この時の熱伝導率(λ)は、次式で与えられる。

$$\lambda [\text{kcal/m/ hr}^\circ\text{C}] = 0.000130 * T [\text{°C}] + 0.026$$

また、放熱の熱伝達率(h_0)を、5kcal/m²/°Cとする。

$$r_2 \ell n \left(\frac{r_2}{r_1} \right) = \frac{0.0494 \times (300-60)}{5 \times (60-25)} = 0.068$$

ここで、 r_1 は、ヒータ環の半径(65mm)に、冷却空気流路幅を加えたものであり、80mmである。

$$r_1 = 80 \text{ mm} \text{ の時上式より } r_2 = 134 \text{ mm } \therefore \ell = r_2 - r_1 = 54 \text{ mm}$$

よって、断熱材の厚みは、54mm必要である。

ここでは、余裕をみて、60mmとする。

5.3.5 反応器の空気冷却性能

空気により反応器を冷却する方式を採用する。ヒータ環と断熱材の間に、空気の流路を設け、配管を通じてグローブボックス外から空気を引き込み、熱交換を終えた空気を同じく配管により、グローブボックス外へ出して、冷却ファンにより、建屋排気母管に排出する。プロセスフロー図を図5-8に示す。

空気は室温(25°C)で反応器に入り、反応器出口では55°Cで出るものとする。但し、建屋排気系に排出する手前で希釈空気(25°C、42Nm³/h)と混合し、40°C以下に押える。

1)冷却空気流量

水熱反応を終えた後の冷却開始初期に反応器温度が最大(300°C)であり、冷却空気排気温度が最高となる。従って、この時の排気温度が55°C以下となる条件から必要空気量を求める。

$$Q = h * A * \Delta T_{LMTD} \quad [\text{kcal/hr}] \quad (1)$$

$$\text{また、 } Q = W_a * C_p * \Delta T \quad [\text{kcal/hr}] \quad (2) \quad (1)、(2) \text{ より}$$

$$W_a = \frac{h * A * \Delta T_{LMTD}}{C_p * \Delta T} \quad (3)$$

ここで、 h : 熱伝達率、 $h = 20 \text{ kcal/m}^2\text{hr}$ とする。

(空気流速 = 10m/sとする。)

A : 熱伝達面積、 A = ヒータ環面積

$$= \pi * 0.13 * 0.15 = 0.061 \text{ m}^2$$

ΔT_{LMTD} : 熱伝達温度差、 $\Delta T_{LMTD} = 300 - (55 + 25)/2$

$$= 260^\circ\text{C}$$

C_p : 空気の比熱、 $C_p = 0.24 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$

ΔT : 空気の出入口温度差、 $\Delta T = 55 - 25 = 30^\circ\text{C}$

よって、必要空気量(W_a)は、 $W = 44 \text{ kg/hr} = 34.2 \text{ Nm}^3/\text{hr}$

安全率を20%考慮して、 $42 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ とする。

2)配管径

グローブボックス内配管流速(u)は、10m/s程度とする。

必要冷却空気流量 $42 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ に対して配管径40Aのとき、反応器出口流速 = 約11m/sで、入口流速 = 約10m/sとなるのとなる。従ってグローブボックス内は配管径40Aとする。

グローブボックス外配管流速は、5m/s以下とする。

このとき、口径は65Aとなる。また、冷却ファン出口配管径は100Aとなる。

3)冷却流路幅

空気は、反応器及びヒータ環軸に垂直に流し、かつ、邪魔板を設けて、流路を3分割する。

$$\text{流路面積 } A = 0.05 * 2 * \ell$$

$$\text{流速 } u = 10 \text{ m/s}$$

$$\text{流量 } w = 0.84 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$\text{よって、 } \ell = 14 \text{ mm}$$

図5-5に反応器構造図を示す。

5.3.6 架構

1)構造

図5-4に架構の概要図、図5-9に本体外形図を示す。架構は反応器内固化原料を油圧でプレスする際の支持構造物であり、上部梁、下部梁及びこれらを連結する支持

棒より構成される。

反応器本体は反応器支持板上の中央部に取り付けられる。反応器に対するプレス荷重は下方から上向き方向とし、汚染防止を考え荷重源の油圧シリンダはグローブボックス外に設置する。このため、グローブボックス下部壁に穴を開け、そこにベローズを介して油圧シリンダを取り付ける構造とする。

上部梁中央部に原料充填及び固化体抜き出しのために穴を開けているので、本押し時には、本押し板を中央部にずらして荷重を受ける。

本押し時には、固化原料の圧密収縮により反応器本体全体が若干持ち上がる所以、支持板にガイド棒、反応器と一体になる案内板にガイド棒通し穴を設けて、安全に反応器本体が上下できる構造とする。

原料粉の反応器への充填時及び固化体抜きだし時にはグローブ操作を容易にするため反応器本体を前方に引き出せる構造とする。

2) 寸法

a. 高さ

①上部梁下部 - 反応器上部間	:	60mm
②反応器高さ	:	300mm
③案内板上部 - 支持板下部間	:	60mm
④ベローズ部 - ベローズ最高位置間	:	60mm
⑤最大ストローク時のベローズ間	:	400mm
⑥ベローズ最低位置 - G.B底板間	:	20mm
⑦上記①～⑥の総計	:	900mm

上部梁等の厚みを考慮し、全高 = 1,100mm

b. 巾

①反応器本体外径	:	300mm
②反応器本体 - 支持棒間(片側)	:	150mm
③支持棒軸間(上記①と②より)	:	600mm

上部梁、下部梁の出っ張りを考慮し、巾 = 800mm

c. 奥行き

反応器本体外径300mmに、冷却空気取付座及び反応器本体の前方への移動代150mmなどの余裕を考慮し、奥行きとして最小600mm必要。

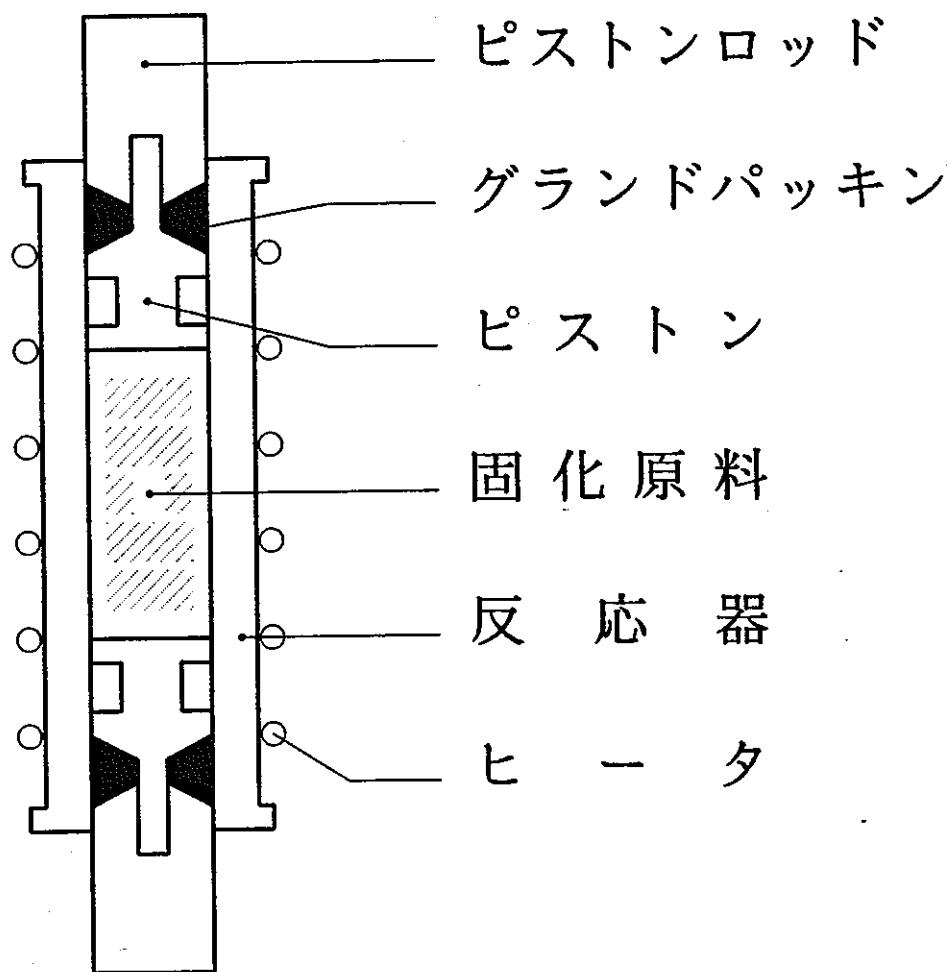
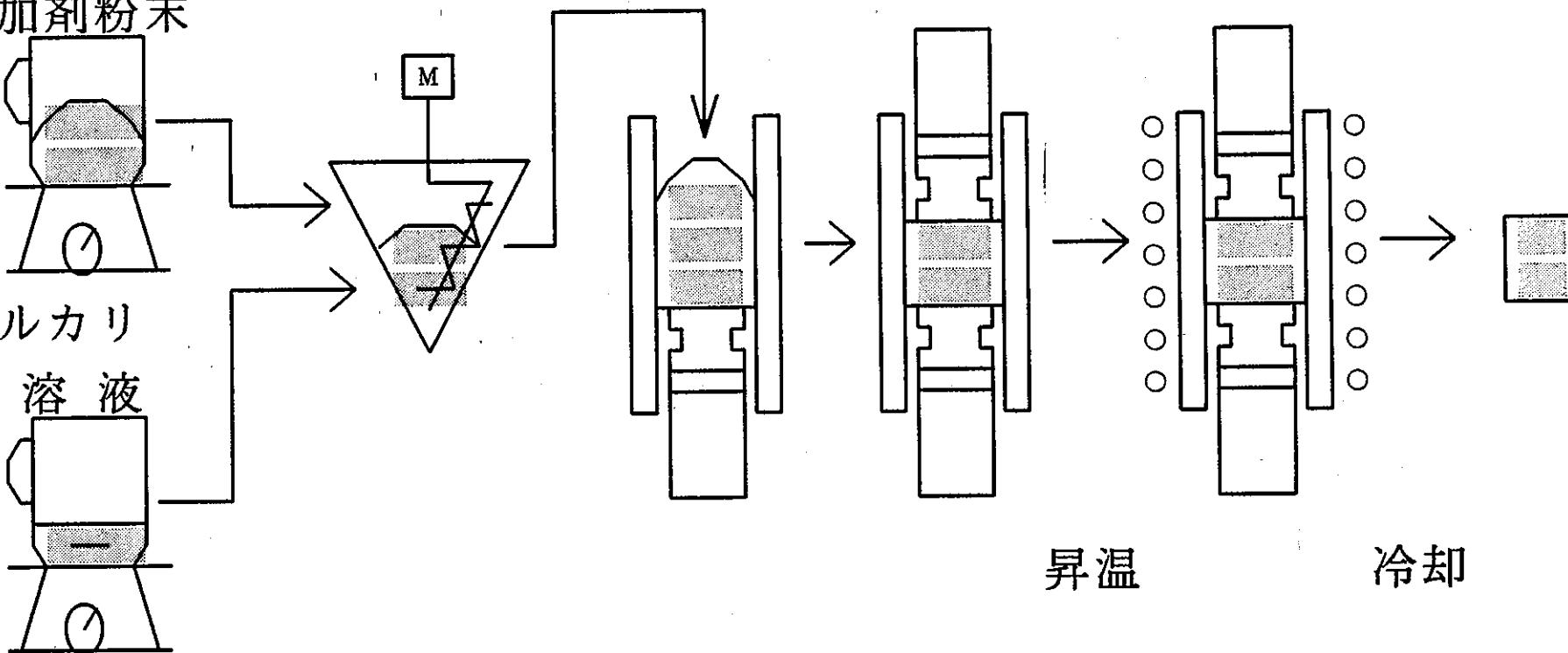


図 5-1 水熱固化反応器の概念図

廃棄物粉末、
添加剤粉末

アルカリ
水溶液



計量 → 混合 → 充 填
仮押し → 本押し → 温度・圧力
保 持 → 固化体
→ 抜き出し

図 5-2 水熱固化体の作製フロー

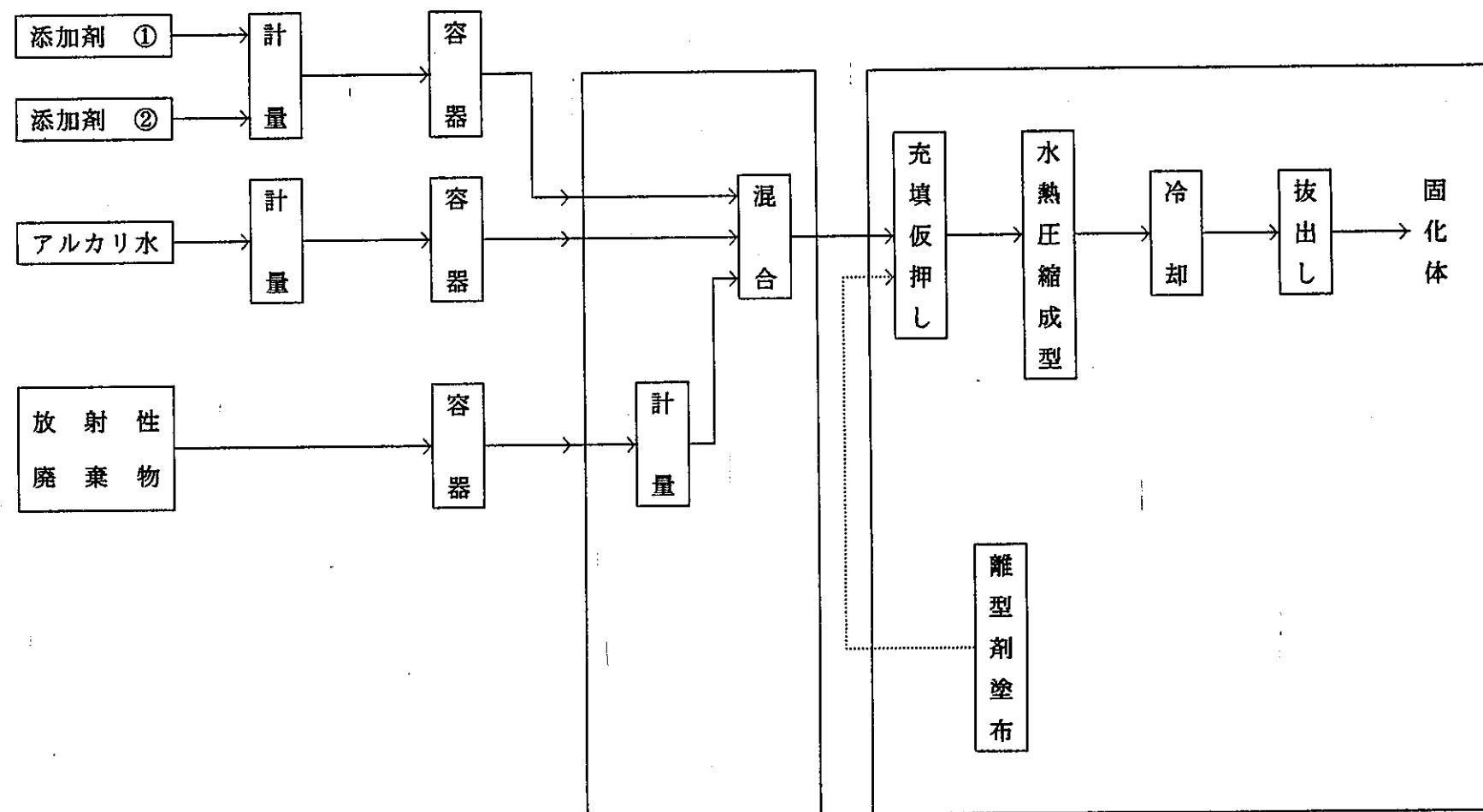


図 5-3 プロセスのブロックフロー図

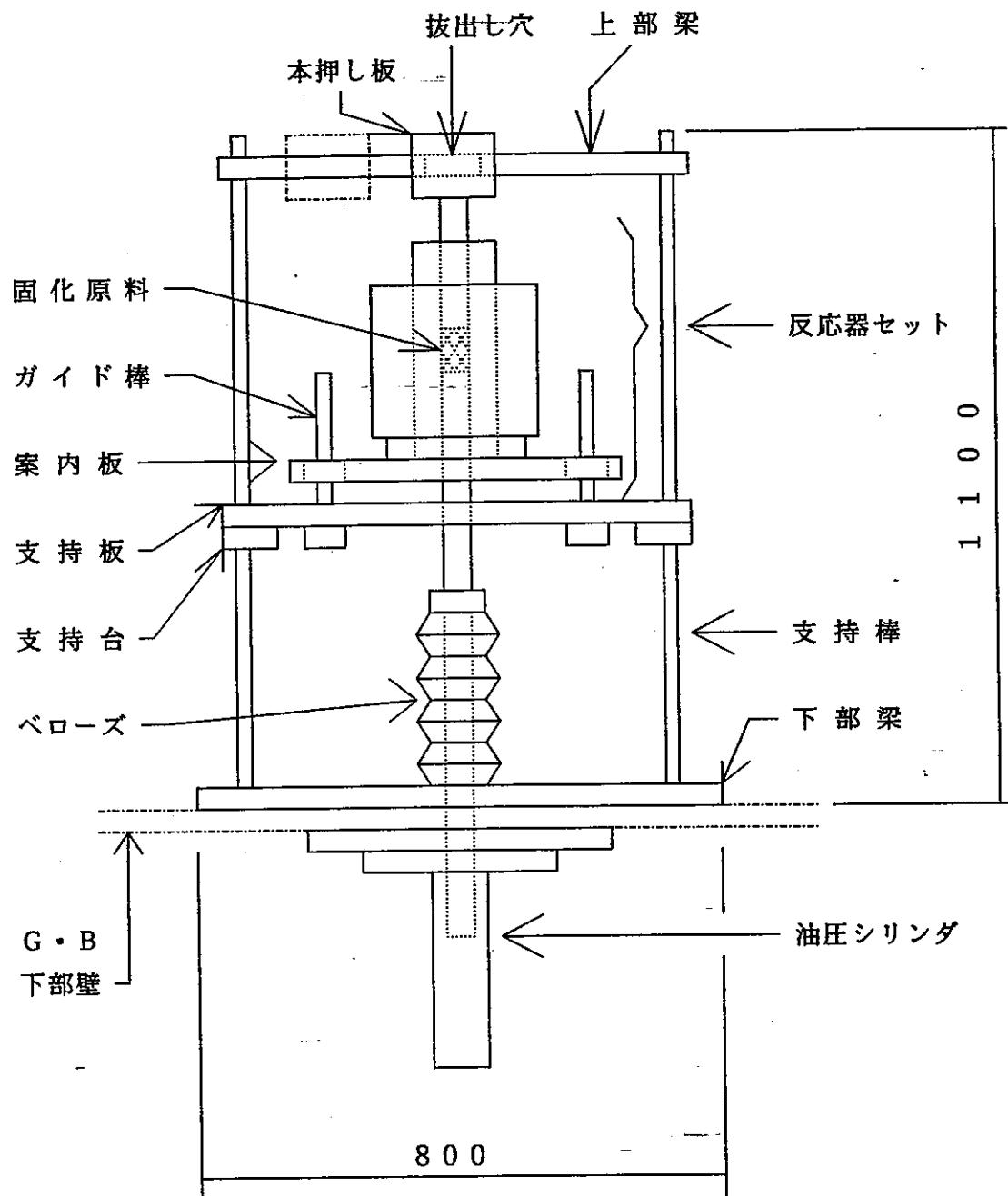


図 5-4 架構の概要図

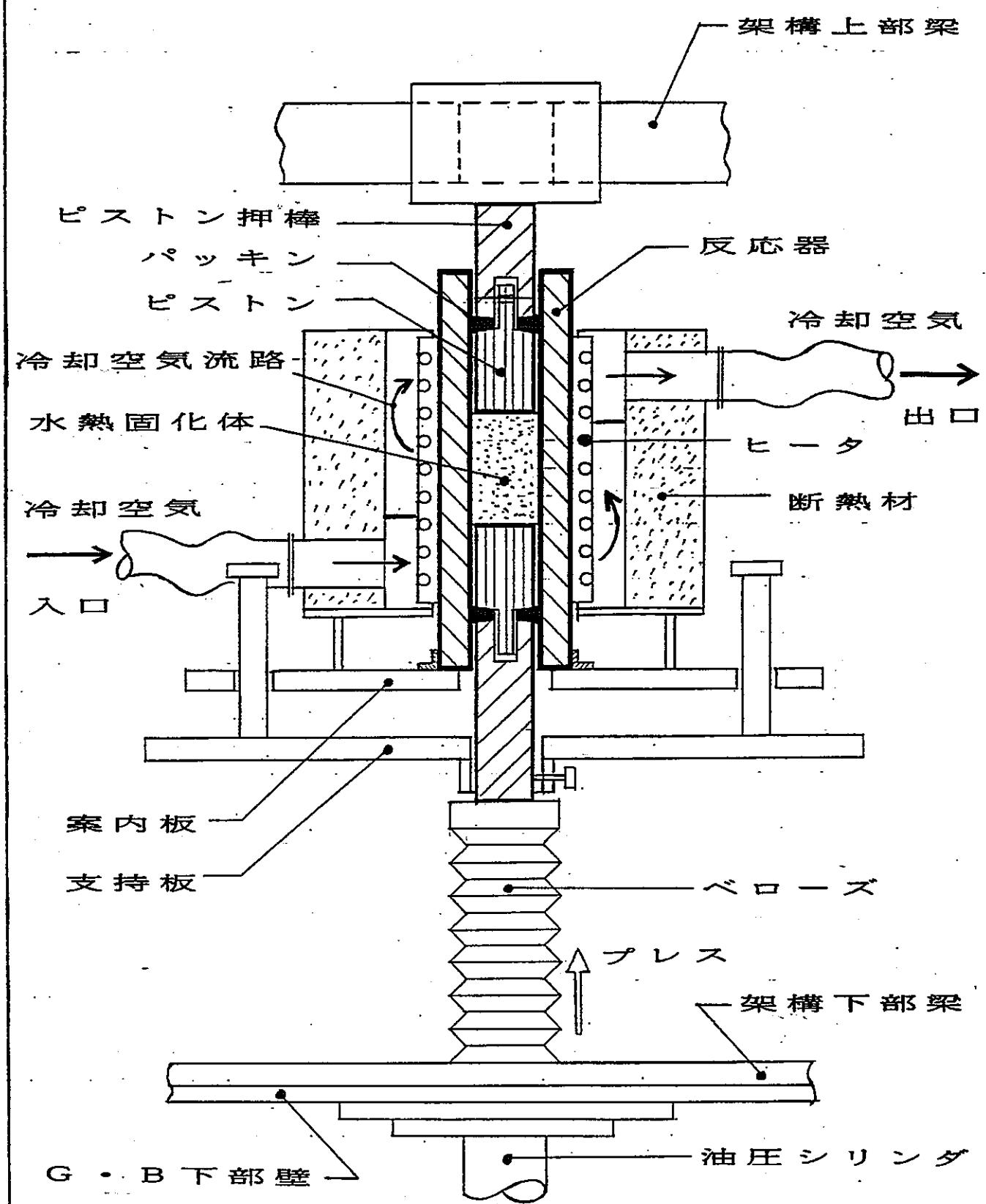


図 5-5 反応器構造図

-68-

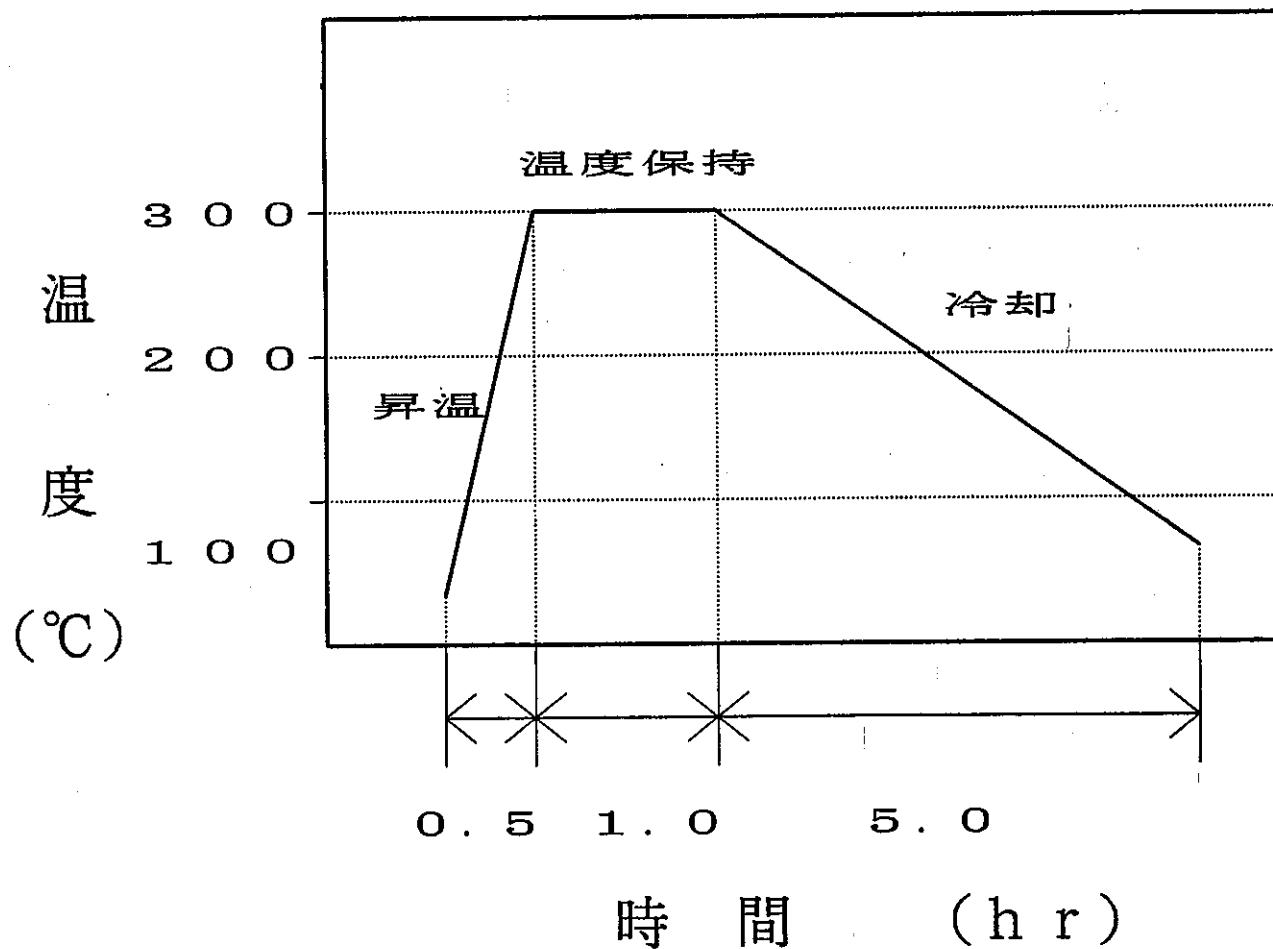


図 5-6 運転パターン

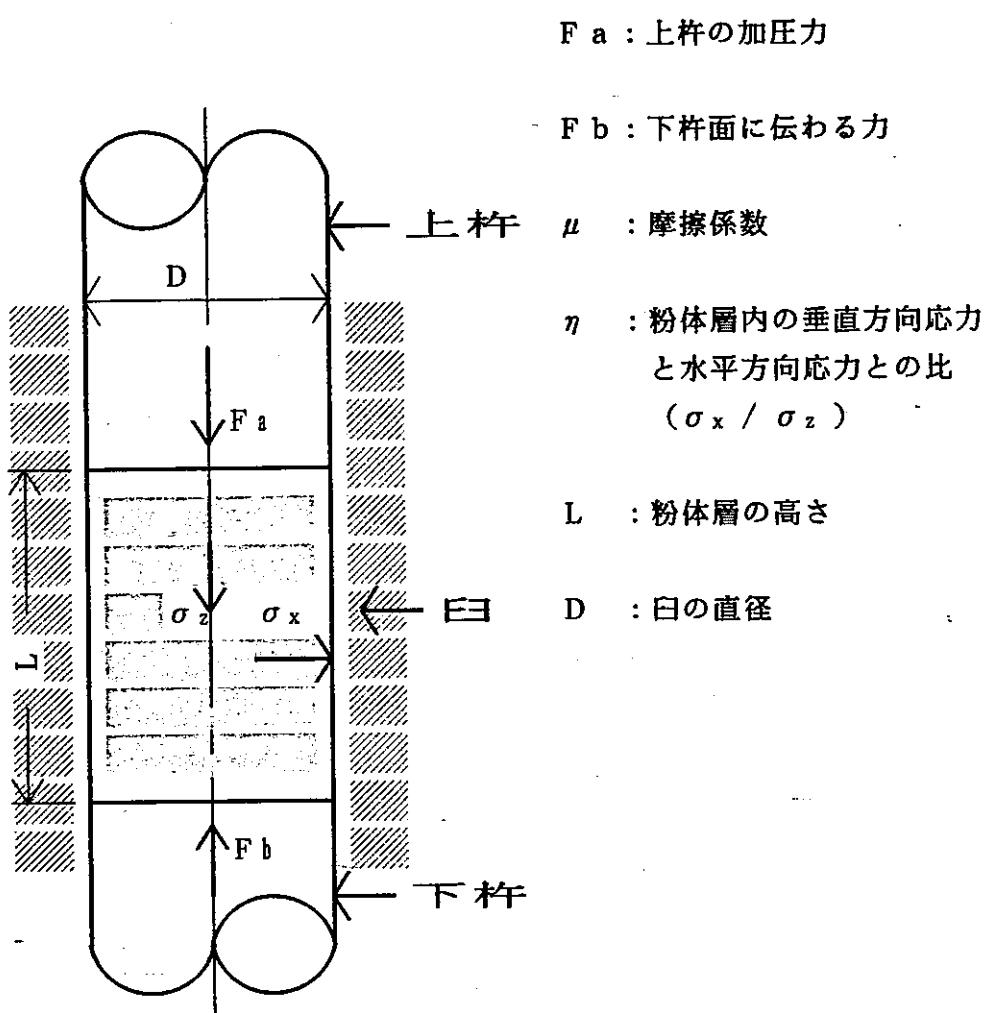


図 5-7 口内での粉体圧縮

のダイアグラム

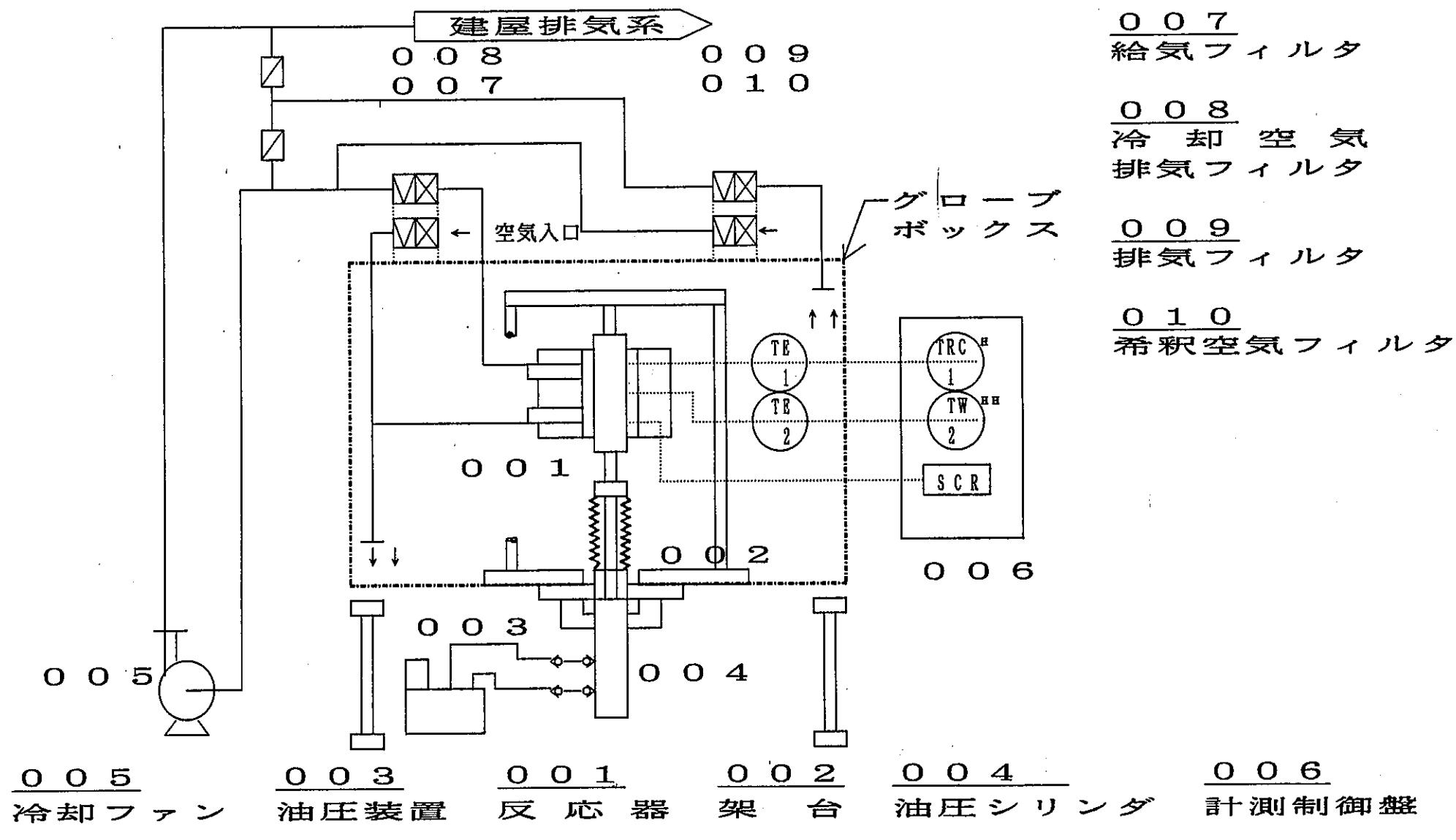


図5-8 水熱固化装置プロセスフロー図

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

A

A

B

B

C

C

D

D

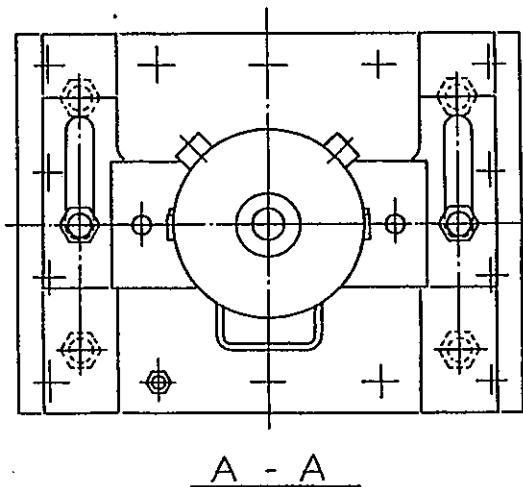
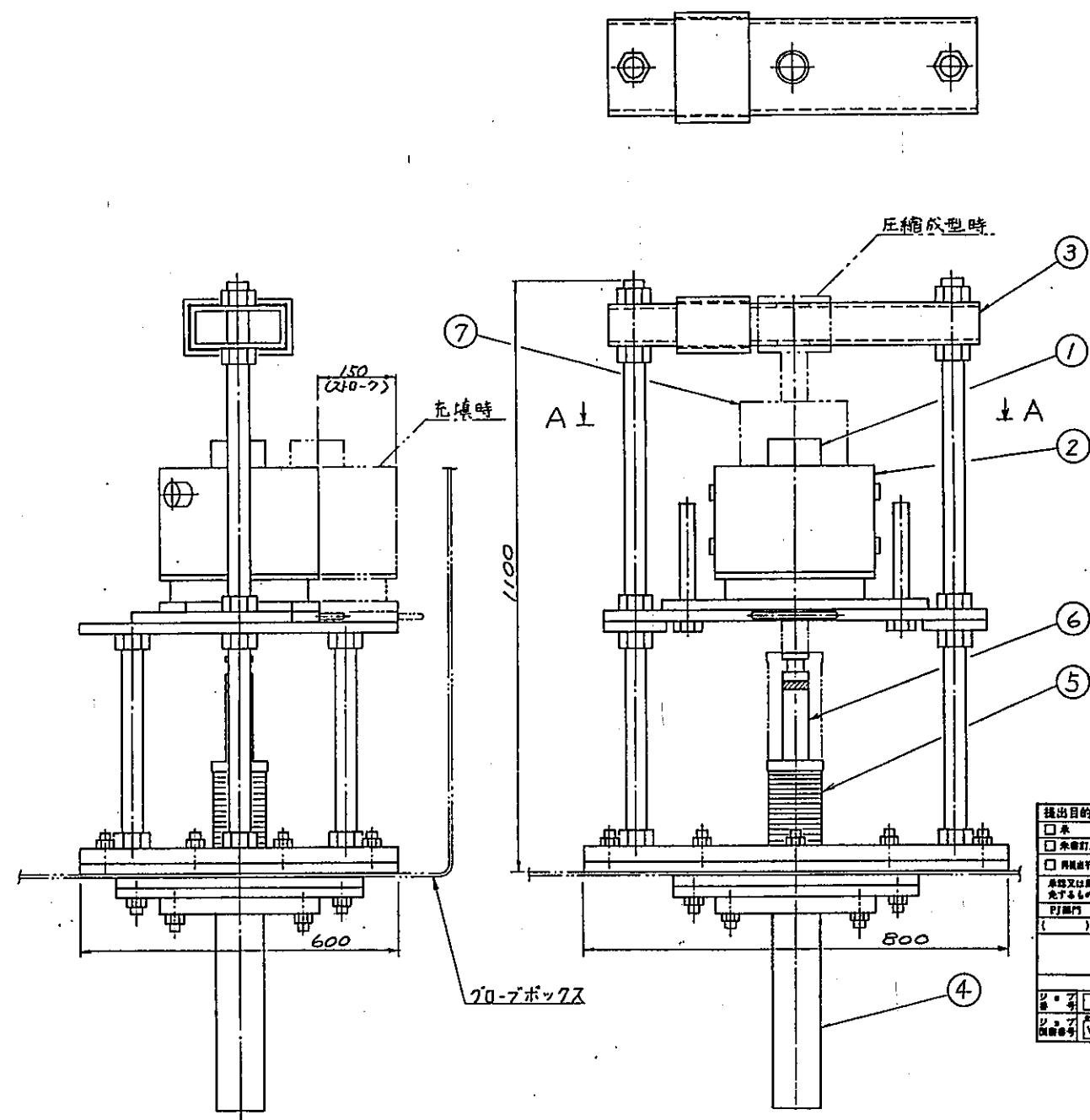
E

E

F

F

-11-



提出目的: 水 認 用

<input type="checkbox"/> 本	<input type="checkbox"/> 互	<input type="checkbox"/> 本
<input type="checkbox"/> 本部訂正のうえ	<input type="checkbox"/> 企	<input type="checkbox"/> 本
<input type="checkbox"/> 再提出不規	<input type="checkbox"/> 画	<input type="checkbox"/> 本
年 月 日までに(提出書)		
本部又は販賣部機力会社の製造上の責任・義務を免するものではない。		
提出部門	基準・規範部門	本部・販賣部部門
() () () () ()		
年 月 日		
署名	印	監査
監査番号	JCB	

JCB 日揮株式会社

動力炉・核燃料開発事業部
TRU固化体特性評価試験装置の概念設計
水熱固化装置

図 5-9 本体外形図

日付 _____ 緯度 1/6

作成 部門 検討 隊長 宮野義

JCB コード _____

固體番号

タイプ C

注: この図面は、日揮株式会社の文書による許可なくして、他の目的への使用、複写及び転記を行ってはならない。

Page No. 1/6

6. その他内装機器及び関連グローブボックスの概念設計

6.1 グローブボックス内操作及び試験機器

6.1.1 グローブボックス内での操作

浸出試験に係わる操作は下記の(1)～(7)に分けられ、その操作の概要は表6-1に示すとおりである。

(1) 固化体試料調整

固化体の試料を作成するための前処理操作であり、試料の受入、秤量及び混合が主な作業である。取り扱う試料には放射性物質も含まれるため、操作はグローブボックス内にて行われる。なお、極力グローブボックス内での作業を少なくするために、コールドの試料の秤量や混合についてはグローブボックスの外(作業台等)で行い、調整後の試料をバッギングするものとする。

(2) 固化体作成

①セメント固化体

調整・混合された試料を受入れ、混練機を用いてセメントと混合する。抜き出した混合物を型枠に注入し、振とう機にて振とうした後放置して固化させる。最後に、作成された固化体を型枠から取り出す。

②水熱固化体

調整・混合された試料を受入れ、反応器に充填する。反応器にて加熱及び加圧することにより試料を反応させ、固化体を生成する。冷却後、作成された固化体を取り出す。

(3) 試験用サンプル作成

作成されたセメント固化体及び水熱固化体を受入れ、それらを切断、研磨、洗浄及び乾燥することにより、浸出試験用のサンプルを作成する。

(4) 試験準備

浸出試験の前準備として、サンプルの寸法測定及び表面観察を行う。

(5) 溶液調整

浸出試験用の溶液の調整を行う。試薬の秤量・混合を行い、脱酸素処理を行った純水に溶解する。また、溶液の性状をpH計、Eh計及び溶存酸素計にて確認する。

なお、本操作は雰囲気制御を行うグローブボックス内の作業となる。

(6) 浸出試験

浸出試験用のサンプル及び溶液を受入れ、サンプルを溶液に浸漬した後恒温槽に搬入する。その状態で一定期間放置する。

本操作は雰囲気制御を行うグローブボックス内の作業となる。

(7) 分析準備/分析

一定期間放置したサンプルを恒温槽から取り出し、溶液を遠心分離により固液分離する。ここまで操作を霧囲気制御を行うグローブボックス内にて行い、分離された試料(固相及び液相)はグローブボックスよりバッグアウトする。
バッグアウトされた試料を各分析機器を用いて、固相分析、液相分析を行う。

6.1.2 グローブボックス内で必要となる機器

表6-1に示したそれぞれの操作で必要となる機器としては、以下が考えられる。

(1) 固化体試料調整

- ・電子天秤
試料の秤量に用いる。
- ・メノー乳鉢
試料の粉碎、混合に用いる。
- ・ビーカー
試料の秤量、混合に用いる。
- ・さじ
試料の秤量、混合に用いる。

(2) 固化体作成

- ①セメント固化体
 - ・混練機
セメント混練物の作成に用いる。
 - ・振とう機
混練物のエア抜きに用いる。
 - ・型枠
セメント固化体の作成に用いる。
- ②水熱固化体
 - ・固化装置一式
水熱固化体作成に用いる。

(3) 試験用サンプル作成

- ・切断機
各固化体からのサンプル切り出しに用いる。
- ・研磨機
切り出したサンプルの研磨に用いる。
- ・超音波洗浄器
作成された試験用サンプルの洗浄に用いる。

(4) 試験準備

- ・ノギス

試験用サンプルの寸法測定に用いる。

- ・光学顕微鏡

試験用サンプルの表面観察に用いる。

(5) 溶液調整

- ・電子天秤

試料の秤量に用いる。

- ・ビーカー

試料の秤量、混合に用いる。

- ・さじ

試料の秤量、混合に用いる。

- ・エアポンプ

純水の脱酸素処理に用いる。

- ・恒温槽

溶液の調整に用いる。

- ・pH計(測定電極部分のみ)

溶液の性状確認に用いる。

- ・Eh計(測定電極部分のみ)

溶液の性状確認に用いる。

- ・溶存酸素計(測定電極部分のみ)

溶液の性状確認に用いる。

(6) 浸出試験

- ・恒温槽

浸出試験において、一定温度の環境を作り出すために用いる。

(7) 分析準備

- ・遠心分離機

浸出試験後の溶液の固液分離に用いる。

- ・UF

浸出試験後の溶液の固液分離に用いる。

これらの機器の概略仕様を表6-2に示す。

6.2 グローブボックス分割方式及び寸法

§ 6.1.2. に示したそれぞれの操作に対応したグローブボックスの割当は、以下の考えで行うこととする。

先ず、操作(1)から(4)については、それぞれの操作内容に共通性がないことから、他の操作による干渉を避けるために個別のグローブボックスにて行うのが望ましい。但し、操作(4)については雰囲気制御を行う直前の操作であるため、雰囲気制御グローブボックス

(IGB)に付属するグローブボックス(0GB)内で行うのが合理的である。

操作(5)から(7)については、霧囲気制御を行う必要がありまた一連の操作であるため、共通の霧囲気制御グローブボックス内の操作とする事が望ましい。

以上より、各グローブボックス内の機器配置案を図6-1に示すが、それぞれのグローブボックスの概略寸法としては下記となる。

(1) 固化体試料調整用グローブボックス

必要寸法 : 1,000(W) × 600(D)

(2) 固化体作成用グローブボックス

①セメント固化体

必要寸法 : 1,000(W) × 1,000(D)

②水熱固化体

必要寸法 : 2,000(W) × 1,000(D)

(3) 試験用サンプル作成用グローブボックス

必要寸法 : 2,000(W) × 1,000(D)

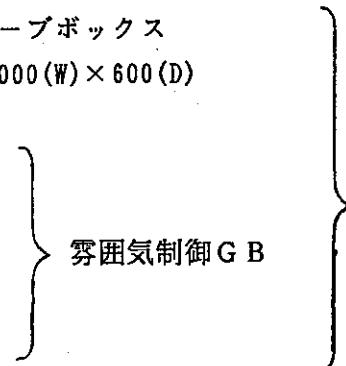
(4) 試験準備用グローブボックス

必要寸法 : 1,000(W) × 600(D)

(5) 溶液調整用 G B

(6) 浸出試験用 G B

(7) 分析準備用 G B



必要寸法 : 4,000(W) × 1,100(D)^{*1}
(IGB : 2,500(W) × 750(D))

*1: § 6.3にて述べるように、本霧囲気制御グローブボックスはR-231には設置できない。大型の主要分析機器と共に別の部屋に設置することとなるが、4,000mmもの長さとなるため、搬入時の分割等について検討が必要になるものと思われる。

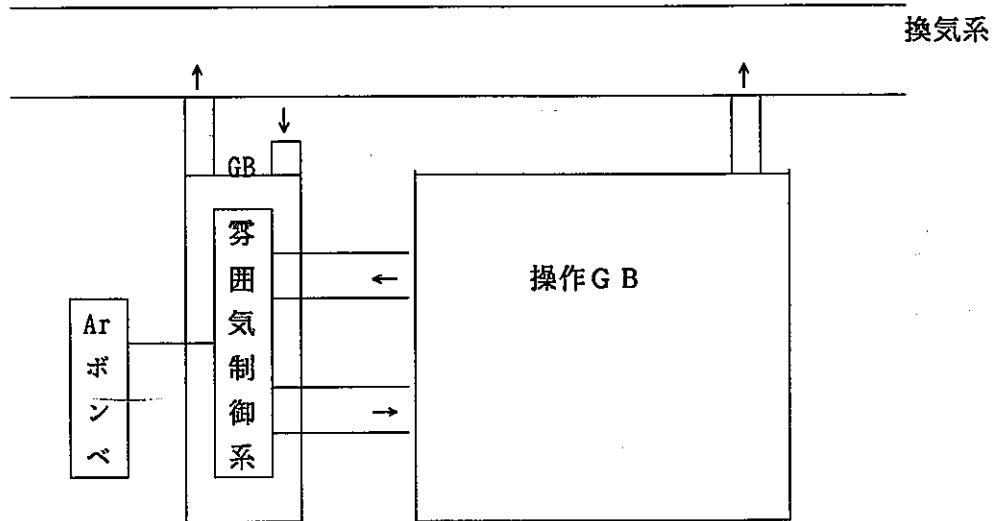
6.3 グローブボックス構造の検討

本研究において、霧囲気制御グローブボックスは、霧囲気制御部とPu取扱グローブボックス内に収納した二重構造をとっている。これは、Pu燃料開発や地層処分研究においてすでに実績があることから採用したものであるが、二重構造の場合操作性が一重に比べて劣る可能性が否めない。一方、安全性や霧囲気担保の観点からは二重構造に利点が見い出される。

そこで本節では、一重の場合の構造を検討し、両者の比較を試みる。

6.3.1 一重構造の霧囲気制御グローブボックス

二重構造の外側グローブボックスを除去した下記の構造となるが、霧囲気制御部は保守時の汚染防止のため、別のグローブボックス内に収納される。

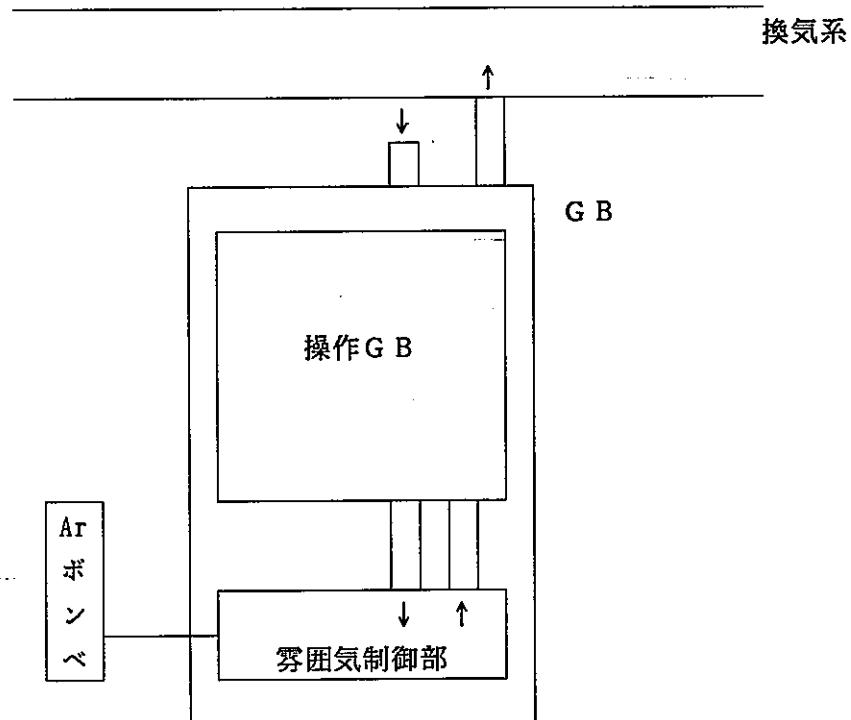


通常、操作グローブボックス内の圧力・霧囲気制御は霧囲気制御系により行う。したがって通常時のガスは循環している。操作グローブボックス内の負圧が維持されない場合は、換気系と接続しているダクトを開いて負圧を保つ。霧囲気制御系のグローブボックスは室内より入気し、換気系へ排気することにより負圧を保つ。このシステムは、スペースはとられるが、操作性、保守性ともに良好である。

6.3.2 一重・二重の比較

一重・二重の操作性の比較を表6-3に示す。

なお、二重グローブボックスは以下の構造である。



比較の結果、現時点では両者に優劣はつけ難いといえよう。今後、地層処分研究の二重グローブボックスの運転開始を待って、再検討することが望ましい。

次項のグローブボックスの室内配置については、体積のより大きな二重グローブボックスを採用して検討を進めるものとする。

6.4 グローブボックスの室内配置

6.4.1 前提条件

本TRU固化体特性評価試験設備は、動力炉・核燃料開発事業団殿 東海事業所プルトニウム燃料第一開発室R-231に据え付ける計画であり、設置スペースとしては6.3m(L)×4.3m(W)×4.4m(H)である。なお、プルトニウム燃料第一開発室の配置図を図6-2に示す。

この設置スペースを考慮すると、§6.2で示した全てのグローブボックスをR-231内に収めることは不可能である。

そこで、浸出試験のための前処理操作関連の下記のグローブボックスをR-231内に配置し、浸出試験を行う霧囲気制御グローブボックスを他の部屋に設置することとする。

*1

(1) 固化体試料調整用グローブボックス : 1,000(W)×600(D)

(2) 固化体作成用グローブボックス

①セメント固化体 : 1,000(W)×1,000(D)

②水熱固化体 : 2,000(W)×1,000(D)

(3) 試験用サンプル作成用グローブボックス : 2,000(W)×1,000(D)

*1 現状、霧囲気制御グローブボックスの設置場所としてプルトニウム燃料第一開発室2階には有力な候補がない。従って、霧囲気制御グローブボックスと大型の主要分析機器を一つの部屋に設置する場合の所要スペースを、§6.5にて検討することとする。

6.4.2 グローブボックス配置案

図6-3にR-231内のグローブボックス配置案を示す。なお、配置に当たっての考慮事項は下記である。

- 各グローブボックス間での物品の受け渡しが可能であること
- グローブボックスでの操作が他のグローブボックスの操作に干渉しないこと
- グローブボックスの周囲には、人の移動や物品の搬出入(バッゲイン/バッグアウト)のためのスペースを確保すること

6.5 付帯設備の検討

6.5.1 グローブボックス外に設置する機器類

グローブボックス外に設置する機器(特に分析機器)としては以下が考えられる。

- pH計(本体部分)
- Eh計(本体部分)
- 溶存酸素計(本体部分)
- LPAS

浸出試験後分離された液相の分析に用いる。

- XPSあるいはFT-IR&LRM(あるいは、RBS表面分析装置)

浸出試験後分離された固相の分析に用いる。

- ICP(発光分光分析計)

- ・原子吸光光度計
 - ・放射能測定装置
 - ・SEM(電子顕微鏡)
 - ・オートラジオグラフィ
- これらの機器の概略仕様を表6-4に示す。

6.5.2 付帯設備配置案

図6-4に下記の設備についての付帯設備配置案を示す。

- ・雰囲気制御グローブボックス
- ・LPAS
- ・XPSあるいはFT-IR&LRM(あるいは、RBS表面分析装置)

浸出試験操作	使用機器	備考
(1) 固化体試料調整		
試料の受入 ↓ 試料の秤量 ↓ 混合 ↓ 試料の払出	電子天秤 メル乳鉢 ビーカー さじ	
(2) 固化体作成		
①セメント固化 試料の受入 ↓ 混練機へ充填 ↓ 混練 ↓ 型枠に注入 ↓ 振とう ↓ 放置 ↓ 固化体取出 ↓ 固化体払出	混練機 振とう機 型枠	
②水熱固化 試料の受入 ↓ 反応器へ充填 ↓ 加圧/昇温/冷却 ↓ 固化体取出 ↓ 固化体払出	固化装置一式	

表6-1(1/3) 浸出試験操作

浸出試験操作	使用機器	備考
(3) 試験用サンプル作成		
固化体受入 ↓ 切断 ↓ 研磨 ↓ 洗浄 ↓ 放置(乾燥) ↓ サンプル払出	切断機 研磨機 超音波洗浄器	
(4) 試験準備		
サンプル受入 ↓ 寸法測定 ↓ 表面観察 ↓ サンプル払出	ノギス 光学顕微鏡	
(5) 溶液調整		
試薬及び容器の受入 ^{*1} ↓ 試薬の秤量 ↓ 混合 ↓ 純水の脱酸素処理 ↓ 純水に試薬を溶解 ↓ 溶液払出	電子天秤 ビーカー さじ Eアボンフ [*] 恒温槽 pH計 Eh計 溶存酸素計	本操作は雰囲気制御 が必要である。 *1容器の準備(洗浄 等)はG B外で行 う。

表6-1(2/3) 浸出試験操作

浸出試験操作	使用機器	備考
(6) 浸出試験		
サンプル及び溶液受入 ↓ 恒温槽に搬入 ↓ 放置 ↓ 恒温槽より搬出 ↓ サンプル及び溶液払出	恒温槽	本操作は雰囲気制御が必要である。
(7) 分析準備/分析		
サンプル及び溶液受入 ↓ 固液分離 ↓ 液相分析 ^{*1} ↓ 固相分析 ^{*1}	遠心分離器 UF LPAS ^{*2} RBS表面分析装置 ^{*2} XPS ^{*2} FT-IR&LRM ^{*2} ICP ^{*2} 原子吸光光度計 ^{*2} 放射能測定装置 ^{*2} SEM ^{*2}	本操作は雰囲気制御が必要である。但し、分析機器とグローブボックスとの取合が現段階では不明確であるため、試料をG Bより持ち出して分析することとする。 *1 G B 外で行う。 *2 G B 外に設置。

表6-1(3/3) 浸出試験操作

表6-2(1/2) 試験機器リスト

名称	数量	概略仕様	消費電力	設置場所	備考
電子天秤	2	165(W)×268(D)×59(H)、1.9kg 最大秤量:2400g、読み取限度:10mg	100V 4VA	GB(1) IGB	メトラー製BB2400型を想定
メノー乳鉢	1	100φ程度		GB(1)	
ビーカー	—			GB(1) IGB	
さじ	—			GB(1) IGB	
混練機	1	300(W)×400(D)×500(H)	100V 200W	GB(2)-①	株マルイ モルタル混合機を想定
振とう機	1	25φ×450(L)	100V 150W	GB(2)-①	株マルイ 棒状バイブレーターを想定
型枠	1			GB(2)-①	
切断機	1	270(W)×160(D)×270(H)、11.3kg 切断能力:直径約30mm、厚さ0.35mm	100V 20W	GB(3)	ピューラー製アイソメットを想定
研磨機	1	180(W)×400(D)×200(H)、11kg	100V —	GB(3)	ピューラー製ミニメットを想定
超音波洗浄器	1	190(W)×215(D)×230(H)、2kg	100V —	GB(3)	プランソン製B1200型を想定
ノギス	1			OGB	
光学顕微鏡	1			OGB	GBの操作面より観察できるもの

表6-2(2/2) 試験機器リスト

名称	数量	概略仕様	消費電力	設置場所	備考
エアポンプ	1	80(W)×130(D)×143(H)、2kg	100V 0.3A	IGB	(株)イワキAP-032Z型を想定
恒温槽	2	450(W)×350(D)×270(H)	100V 500W	IGB	AWC-2型を想定
pH計	1	電極部: 20φ×180(L) 表示部: 72(W)×270(D)×144(H)	100V —	IGB(電極) GB外(本体)	東京理化器械株FC-10型、PH-1型 を想定
Eh計	1	電極部: 20φ×180(L) 表示部: 72(W)×270(D)×144(H)	100V —	IGB(電極) GB外(本体)	東京理化器械株FO-10型、ORP-1 型を想定
溶存酸素計	1	電極部: 20φ×180(L) 表示部: 72(W)×275(D)×144(H)	100V —	IGB(電極) GB外(本体)	東京理化器械株FM-10型、DO-1型 を想定
遠心分離機	1	345(W)×370(D)×285(H)、16kg	100V —	IGB	国産遠心器株H-18型を想定
UF	—			IGB	遠心分離機にて使用

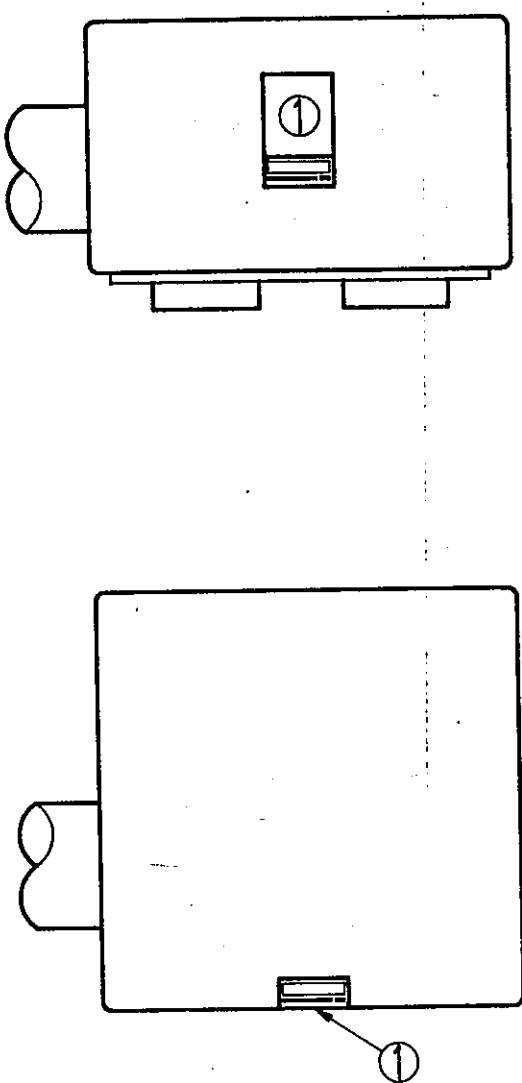
表6-3 一重グローブボックス・二重グローブボックスの比較

	一 重	二 重
操作性	良 好	グローブが二重となり、操作部との距離も大きくなるため、良好といえない可能性がある。
安全性	雰囲気制御系の突発的な故障により操作グローブボックスが正圧にならない限り安全。	操作グローブボックスが正圧になっても問題はない。
許認可	実績なし(PNCにて)	実 績 あ り
保守性	良 好	雰囲気制御部の位置が操作グローブボックスの下に位置すると保守性が良好といえない可能性がある。
雰囲気制御性能	操作グローブボックス内に室内空気が侵入するため、微量の酸素がグローブボックス内に存在するおそれがある。	操作グローブボックスは周囲に比べて正圧のためグローブボックス内に空気が侵入することはない。雰囲気制御性能は良好である。

表6-4(1/1) 分析機器リスト

名称	数量	概略仕様	消費電力	設置場所	備考
LPAS	1	350kg	100V/220V 10A / 70A	GB外	概略設置スペース： 1500(W)×2000(D)
RBS 表面分析装置	1	2000kg	200V 7KVA	GB外	概略設置スペース： 1500(W)×3000(D)
XPS	1	1000kg	100V/200V 4KVA/3KVA	GB外	概略設置スペース： 3000(W)×1500(D)
FT-IR& LRM	1	1050kg	100V/200V 6KVA/14KVA	GB外	概略設置スペース： 3000(W)×2500(D)
ICP	1	500kg	100V/200V 22A / 30A	GB外	
原子吸光光度計	1	130kg	100V 3KVA	GB外	

(1) 固化体試料調整用GB



① 電子天秤

図6-1 GB内配置案(その1)

(2) - ① 固化体(セメント固化体)作成用GB

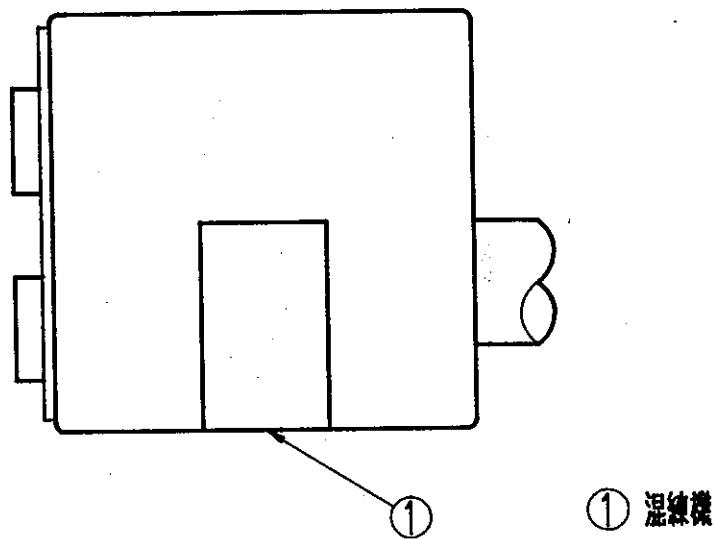
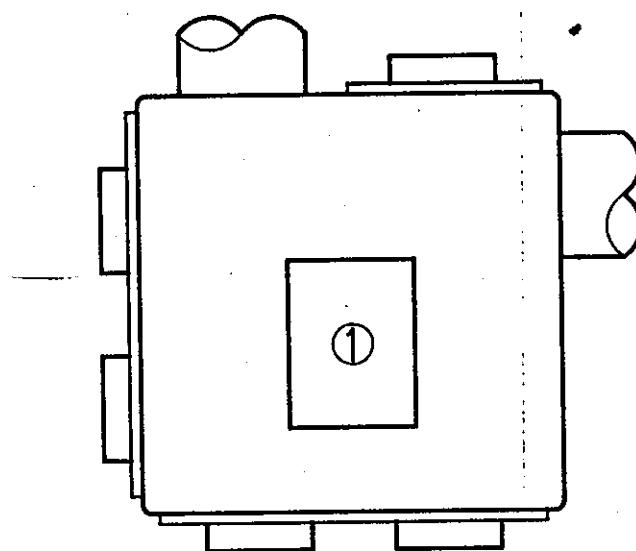
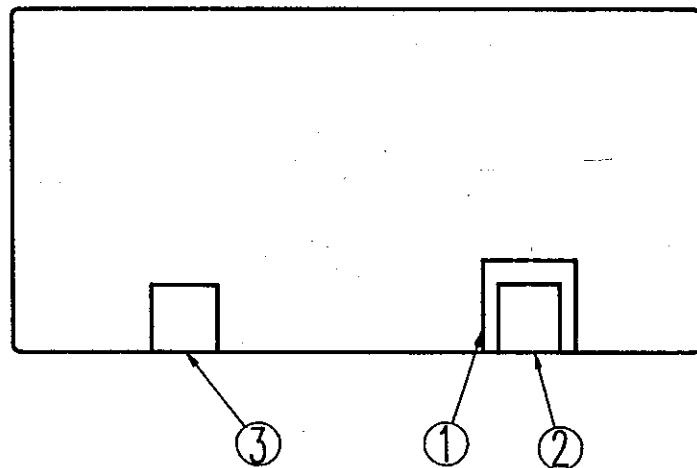
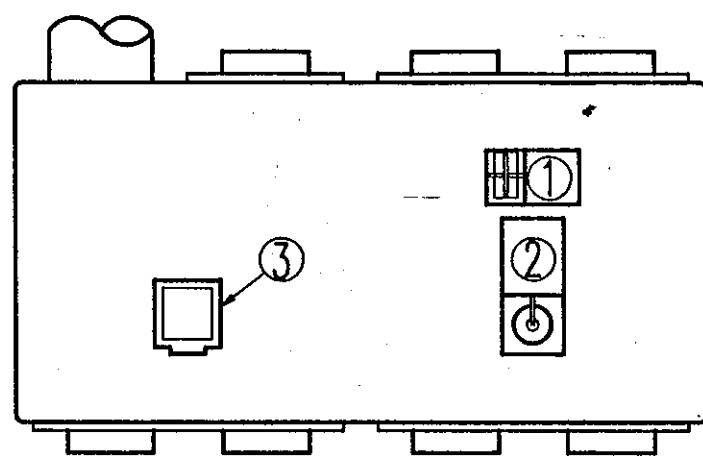


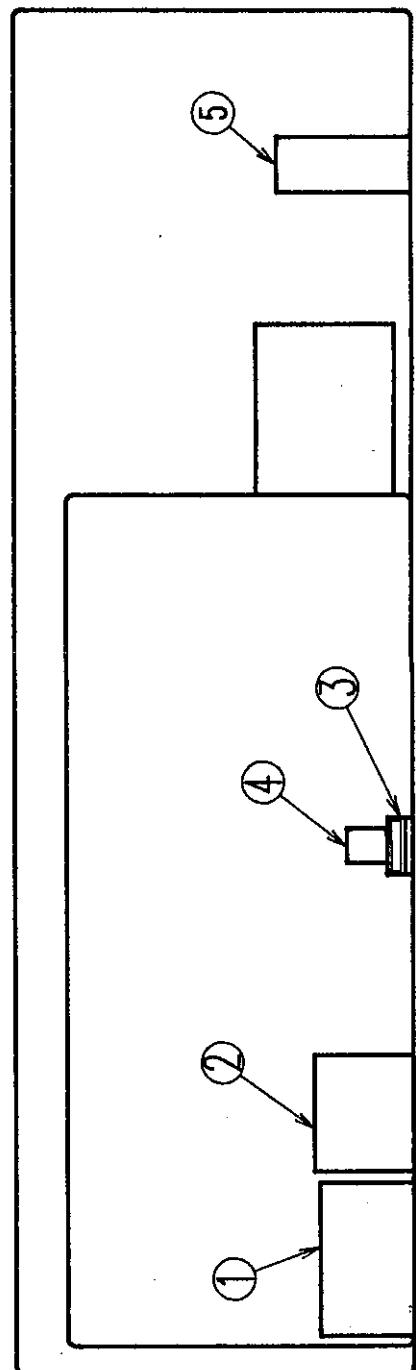
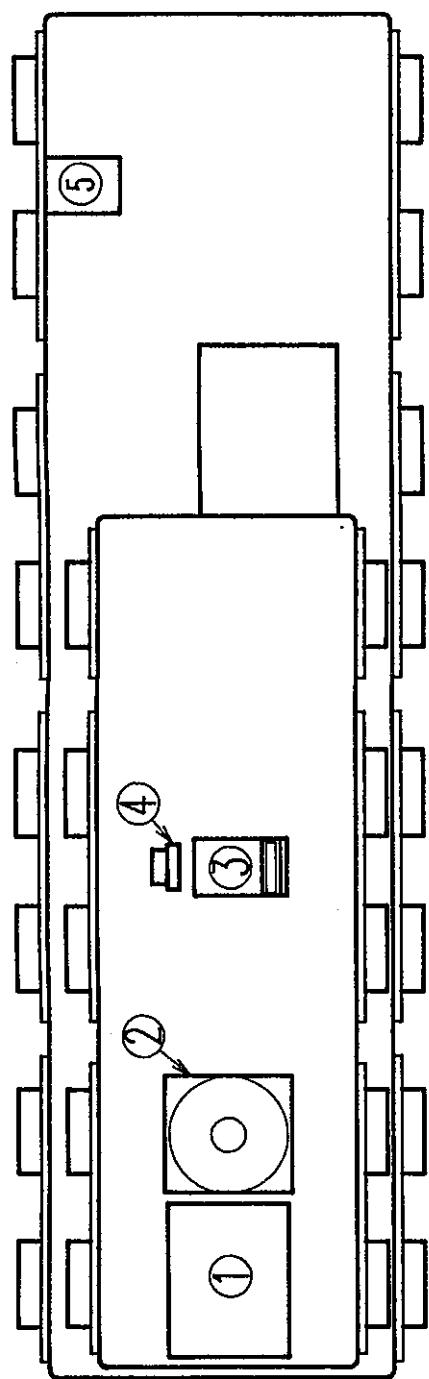
図6-1 GB内配置案(その2)

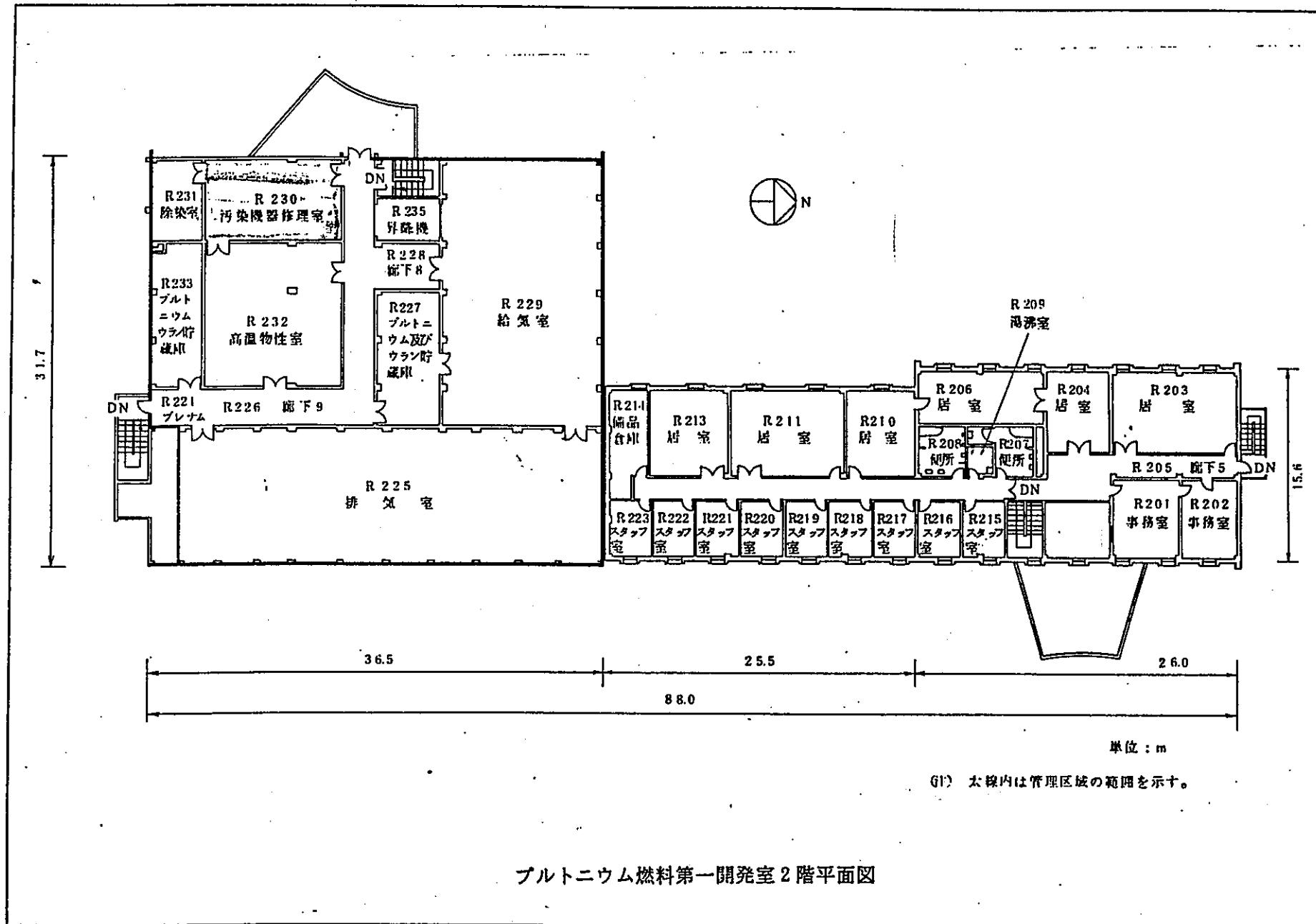
(3) 試験用サンプル作成用GB

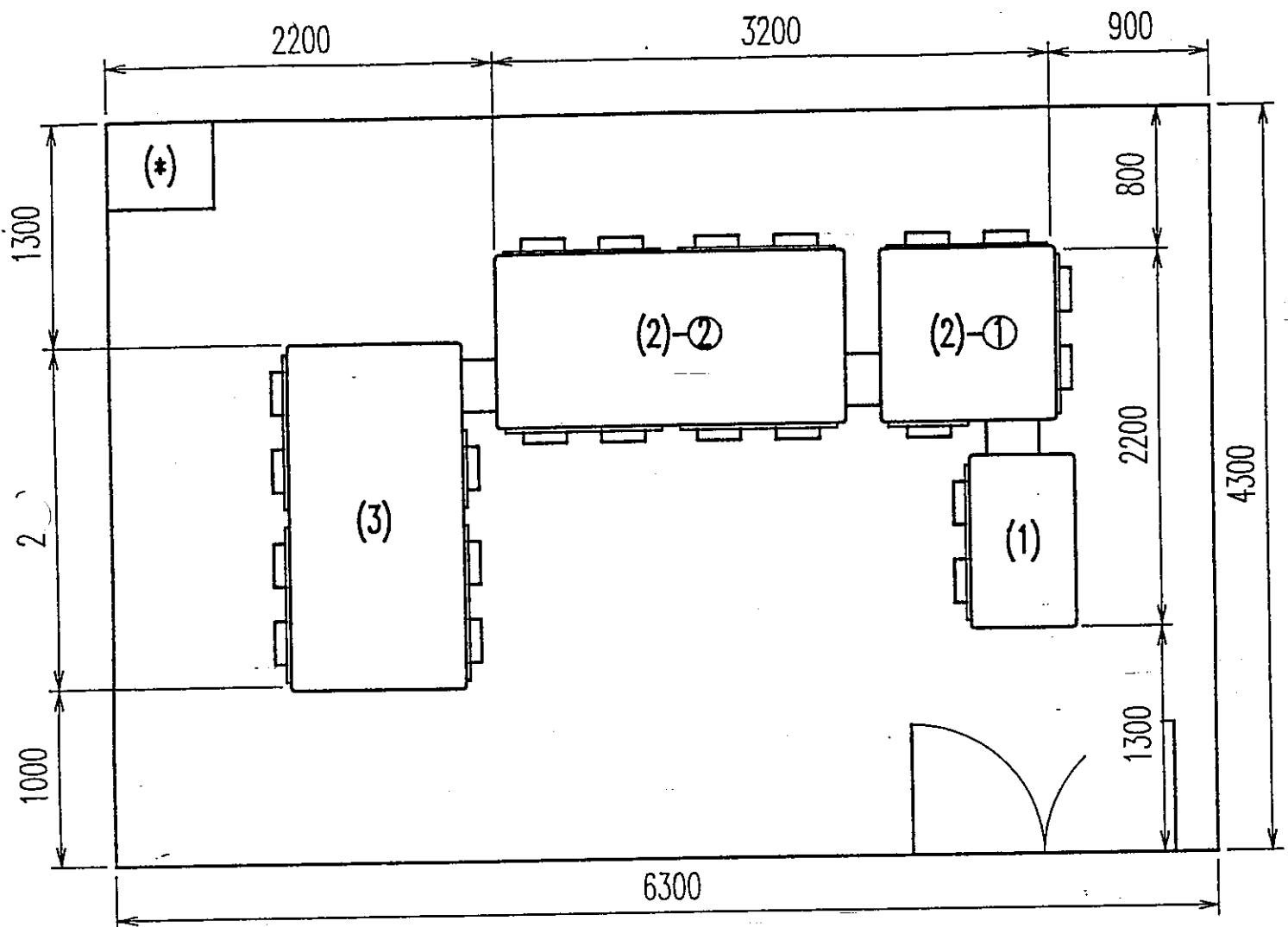


① 切断機
② 研磨機
③ 超音波洗浄器

図6-1 GB内配置案 (その3)

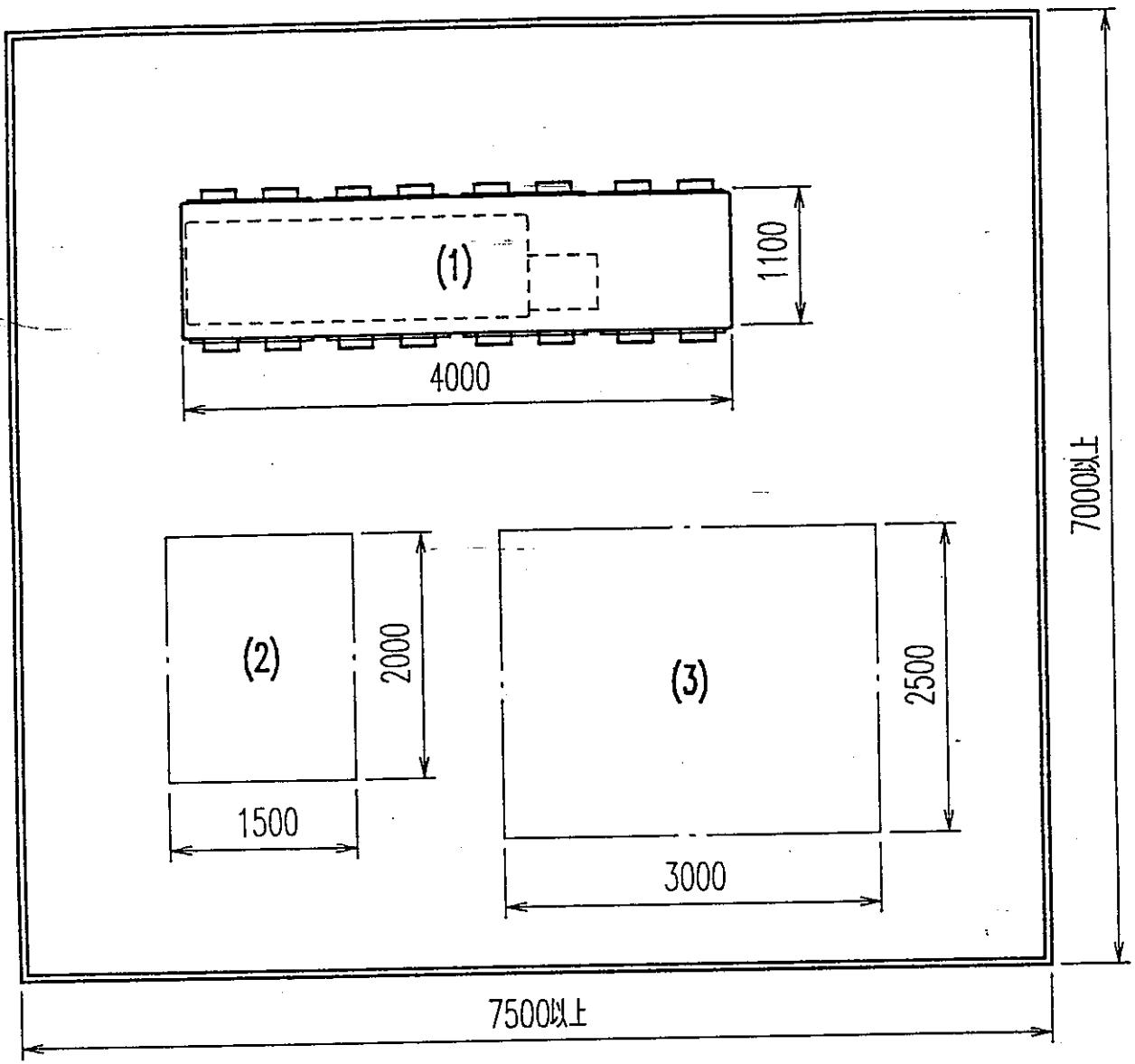






- (1) 固化体試料調整用GB
- (2)-① 固化体(セメント固化体)作成用GB
- (2)-② 固化体(水熱固化体)作成用GB
- (3) 試験用サンプル作成用GB
- (*) 水熱固化体装置制御盤

図6-3 R-231内のGB配置案



(1) 雰囲気制御GB
 (2) LPAS
 (3) XPS
 (あるいはFT-RI&LRM)

図6-4 付帯設備配置案

7. 異常時対策検討

7.1 全体システム

本TRU固化体特性評価試験装置については、核燃料物質の使用等に関する規則第二条の五に掲げられた基準に適合することを示すことにより、その全体システムの安全性が確認されるものとする。上記基準及びその他の安全上考慮すべき項目は以下の通りである。

- ①臨界安全
- ②耐震上の安全
- ③容器または管の耐圧漏洩
- ④セル等の負圧維持
- ⑤セル等の密閉構造
- ⑥セル等からの液体の漏洩防止構造
- ⑦フード開口部の風速の維持
- ⑧汚染のおそれのある室の負圧構造
- ⑨施設外への液体の漏洩防止構造
- ⑩遮へい構造
- ⑪漏洩に係わる警報装置の機能
- ⑫廃棄施設の廃棄能力及び構造
- ⑬非常用電源その他の非常用安全装置の機能
- ⑭その他の許可条件
- ⑮火災・爆発に対する安全
- ⑯地震以外の自然現象
- ⑰ユーティリティの停止
- ⑱機器または装置の故障
- ⑲誤操作

(1) 臨界安全

使用施設等は、核燃料物質が臨界に達するおそれがないようにするために、核的に安全な形状寸法にすることその他の適切な措置が講じられているものであること。

・対応

グローブボックス中に搬入されるPuは220g以下となるように質量管理する。

(2) 耐震上の安全

使用施設等は、これらに作用する地震力による損壊により一般公衆に放射線障害を及ぼさないように施設されているものであること。

・対応

グローブボックス及び各種装置は水平震度0.36に対応する地震力に耐えるよう設計する。具体的には詳細設計時に設計及び評価する。

(3) 容器または管の耐圧漏洩

使用施設等に属する主要な容器または管は、耐圧試験または漏洩試験を行った時、こ

れに耐えかつ、著しい漏洩がないものであること。

・対応

対象となる主要な容器または管は本装置内にはないので対応は不要である。

(4) セル等の負圧維持

セル等がその内部を負圧状態に保つ必要があるものであるときは、当該セル等は、その内部を常時負圧状態に維持しうるものであること。

・対応

一重のグローブボックスでは、グローブボックスの負圧は $30 \pm 5 \text{ mmH}_2\text{O}$ を維持するように設計する。

二重のグローブボックスでは、外側のグローブボックスの負圧は $30 \pm 5 \text{ mmH}_2\text{O}$ 、内側のグローブボックス負圧は $15 \pm 5 \text{ mmH}_2\text{O}$ を維持するように設計する。なお、外側グローブボックスと設置エリアの差圧が $5 \text{ mmH}_2\text{O}$ 以下になった場合には現場警報盤の警報者が吹鳴し、表示灯が点灯する。

(5) セル等の密閉構造

プルトニウム及びその化合物並びにそれらの物質の一または二以上を含む物質(使用済燃料を除く。)を使用し、貯蔵し、または廃棄(保管廃棄を除く。)するセル等または再処理研究設備(再処理の研究の用に供する設備であって、気密または水密を要するものをいう。)をその内部に設置するセル等は、給気口及び排気口を除き密閉することができる構造であること。

・対応

グローブボックスのリーク率は $0.1 \text{ vol\%}/\text{h}$ 以下として設計を行う。

(6) セル等からの液体の漏洩防止

液体の核燃料物質等を使用し、貯蔵し、または排気するセル等は、当該物質がセル等外に漏洩するおそれがない構造であること。

・対応

セル等の外に核燃料物質が漏洩することのないようにグローブボックス内にドリップトレイを設置する。

(7) フード開口部の風速

密封されていない核燃料物質等を使用するフードは、その開口部の風速を適切に維持しうることであること。

・対応

フード等の開口部は本設備に設置しない。

(8) 汚染のおそれのある室の負圧構造

プルトニウム及びその化合物並びにこれらの物質の一または二以上を含む物質を使用し、貯蔵し、または廃棄(保管廃棄を除く。)する室並びに核燃料物質による汚染の発

生の恐れがある室は、その内部を負圧状態に維持しうるものであること。

・対応

本装置を設置する室はすでに負圧構造を有している。

(9) 施設外への液体の漏洩防止構造

液体状の核燃料物質等を使用し、貯蔵し、または廃棄する設備が設置される施設(液体状の核燃料物質等の漏洩が拡大するおそれがある部分に限る。)は、当該物質が当該施設内に漏洩した場合にも、これが施設外に漏洩するおそれがない構造であること。

・対応

本装置を設置する施設はすでに漏洩防止構造を有している。

(10) 遮へい設計

遮へい壁その他の遮へい物は、第二条の二第一項または第二項の規定により施設検査の申請書に記載された最大の量の核燃料物質を使用し、または貯蔵する場合において、人が常時立ち入る場所における外部放射線に係る長官の定める線量当量を一週間につき1ミリシーベルト以下とする能力を有する構造であること。

・対応

1週間の被ばく量は1ミリシーベルト以下となるべく遮へい設計を行う。

(11) 漏洩に係わる警報装置の機能

使用施設等の安全を著しく損なうおそれが生じたとき、廃棄口またはこれに近接する箇所における廃棄中の放射性物質の濃度が著しく上昇したときまたは液体状の放射性廃棄物の廃棄施設から液体状の放射性廃棄物が著しく漏洩するおそれが生じた時に警報を発する装置は、迅速かつ、確実に動作すること。

・対応

本装置を設置する施設はすでに漏洩に係わる警報装置を有している。

(12) 廃棄施設の廃棄能力及び構造

廃棄施設は、周辺監視区域の外の空気中及び周辺監視区域の外側の境界における水中の放射性物質の濃度が、それぞれ長官の定める値以下になるように使用施設等において発生する放射性廃棄物を廃棄する能力を有する構造であること。

・対応

本装置を設置する施設はすでに廃棄能力及び構造を有している。

(13) 非常用電源その他の非常用安全装置の機能

非常用動力源その他の非常用安全装置は、迅速、かつ、確実に動作するものであること。

・対応

本装置を設置する施設はすでに非常用電源その他の非常用安全装置の機能を有している。

(14) その他の許可条件

使用施設等は、前各号に定めるもののほか、法第五十二条第一項または法第五十五条第一項の使用または変更の許可の申請書及びこれらの許可の際に付された条件を記載した書類に記載したところによるものであること。

・対応

以下15)以降にて対応する。

(15) 火災・爆発に対する安全

・対応

グローブボックス内では、火災の発生のある物質は取り扱わないことから火災の発生のおそれはない。

しかしながら、万一の場合に備え、温度検知器をグローブボックス内に設置し、60°C以上になった場合には現場警報盤及び施設入口の警報音が吹鳴し、表示灯が点灯する。

さらに、グローブボックス内には窒素消火系設備を設けるとともに金属消火剤を設置する。

爆発については、爆発のおそれのある物質は取り扱わないので、その可能性はない。

なお、水熱固化装置の火災・爆発に対する安全検討は別途行う。

(16) 地震以外の自然現象(津波、高潮、台風、洪水、降雪)

・対応

本設置の新設は、建家の内部であり、建家に関する変更はなく、従来通りである。

(17) ユーティリティの停止

・対応

停電について、装置は稼働中に停電が発生しても停止するだけであり、安全性を維持できる。

換気系については停止しても30秒で復帰することから、安全性を維持できる。

なお、水熱固化装置のユーティリティの停止に対する安全検討は別途行う。

(18) 機器または装置の故障

・対応

装置が故障した場合は、各種リレーの安全装置が取り付けられており、安全性を維持できる。

(19) 誤操作

・対応

誤操作が起きても、各種リレーの安全装置が取りつけられており、安全性を維持できる。

7.2 水熱固化装置

7.2.1 火災・爆発に対する安全

(1) ヒータ加熱

水熱固化を行う反応器は付属の電気ヒータで加熱されており、反応器の温度は通常電気ヒータの出力を調節することにより所定の値(通常300°C)に制御されている。

水熱固化時には反応器は最高350°Cまで加熱されるが、反応器及びヒータの材質は金属あるいは無機質であり、火災等の発生の恐れはない。

また、反応器温度調節系に異常が生じた場合に備え、反応器には調節系とは分離独立した温度検出器(熱電対)を反応器に取付けてある。

万一、温度調節系が故障して反応器温度が350°C以上になった場合には温度検出器が感知し、現場警報盤の警報音が吹鳴し、表示灯が点灯すると同時にインターロック機能により電気ヒータ電源を遮断し加熱源を消失させるシステムとなっている。このため反応器温度は、温度制御系の单一故障時にも異常上昇することなく安全が保たれる。

(2) 反応器

反応器内で固化される廃棄物及び添加剤は無機質であり、水熱反応中に可燃性物質の発生はなく、火災及び爆発の恐れはない。

(3) グローブボックス内温度

万一の場合に備え、温度検知器をグローブボックス内に設置し、60°C以上になった場合には現場警報盤及び施設入口の警報音が吹鳴し、表示灯が点灯する。

さらにグローブボックス内には窒素消火系設備及び金属消火剤を設置する。

7.2.2 ユーティリティの停止

(1) 停電

装置は、稼働中に停電が発生しても停止するだけであり、安全性を維持できる。

a. 油圧装置供給電源喪失

油圧ポンプが停止しても油圧ライン中に逆止弁があり、油圧(ピストン表面圧力換算で350kg/cm²)は維持されるので、反応器内部の圧力(max 90kg/cm²)によりピストンが押し戻されることなく、反応器機密が保持される。

b. ヒータ供給電源喪失

ヒータ供給電源が喪失すると、反応器は自然冷却により温度が下がるだけであり、安全上何ら問題はない。

c. 冷却ファン供給電源喪失

冷却ファン供給電源が喪失すると、反応器は自然冷却により温度が下がるだけであり、安全上何ら問題はない。但し、常温まで冷却に要する時間が延び、1日の作業時間が平常作業時間(8Hr)を超過するのを防止するため、非常用電源により冷却ファンを再

起動する。

7.2.3 システムの異常時対策

(1) 温度調節計故障

反応器温度調節系に異常が生じた場合にそなえ、警報系を分離独立して設けており、反応器温度が異常高となった場合にヒータ電源をインターロックにより切るため、安全は確保される。

(2) 気密性の確保

気密性を確保するためにグローブボックス構造を採用しており、また油圧系統への汚染拡散防止のためにグローブボックスを貫通する油圧シリング軸は金属ベローズにより隔離されている。

この金属ベローズの設計限界伸縮回数は 10^5 回であり、本装置を使用する場合の年間伸縮回数はせいぜい3,000回程度であることを考えて、3年に1回の頻度で交換することにしている。

このようにベローズの限界伸縮回数に対して十分安全側に余裕をとってベローズ交換するため、亀裂等の発生はなく気密性は確保できる。

8. 今後の検討課題の抽出

(1) 水熱固化装置の材料

既存の水熱固化装置でシリカゲル等を固化処理した場合、装置のシリンダー内壁と固化体外側の境界部が反応後固着を起こすことがある。これはシリンダー内壁のFe分に起因するものと考えられる。

今後、文献調査モックアップ試験等を通して、固化装置シリンダー部分の材料検討を行う必要がある。

(2) 水熱固化装置の安全性

水熱固化装置の異常時対策検討において、シリンダー内の水蒸気が瞬時にグローブボックス内に拡散した場合、グローブボックス内部が正圧になる。この点については他の核燃料使用施設の変更申請の考え方、事例を参考にしながら対策を検討する。

(3) 分析装置の決定

今回の調査を行った結果、固相分析側のみでも数多くの分析方法、装置が適用可能と考えられる。浸出試験後にどのようなデータをどの程度の精度で取得するべきかを選別して決定する必要がある。

分析装置は高価で寸法も大きなものが多く全体設備の構成、配置を決定する上で支配的要件ともなり得る。また、分析サンプルの前処理、振動、ノイズ等微妙な条件により使用不可となる場合もあり、原理ばかりでなく使用環境も十分検討する必要がある。

(4) 分析装置サンプルと霧囲気制御

液相側サンプルは分析終了まで霧囲気制御を維持する必要があると考えられるが、その場合以下の2方法が考えられる。

- ① 分析装置のセル測定部を霧囲気制御グローブボックス内部に設置する方法
- ② サンプルセルを密封型とする方法

両方式とも特徴はあるが、分析装置のメインテナンス、改良を考えた場合、また他の分析装置への適用を考えた場合、(2)の方法がより望ましいと考えられる。

しかしながら(1)の方法もグローブボックスからのバクアウト等の手間がなく、また密封型セル開発の必要がないため、どちらの方式を選定するべきかということについてさらに検討する必要がある。

(5) 装置設置場所の決定

今回の設計の結果、R-231室内にすべての設備を設置することは困難であることが明らかになった。今後、霧囲気制御グローブボックス及び新規分析設備の設置予定場所を具体的に提示して戴き、最終配置の検討を行う必要がある。

9. 参考文献

9.1 分析機器調査(4章)

1. 固体表面／微小領域の解析評価技術、リアライズ社
2. 表面科学の基礎と応用、日本表面科学会編、株NTS
3. イオンビームによる表面分析手法
4. 分光Ⅰ、実験化学講座6、丸善
5. 機器分析の手引
6. 表面の改質、化学総説No.44、日本化学会編、1984
7. 核現象と分析化学、化学総説No.29、日本化学会編、1980
8. 日本電子カタログ
9. アルバックファイカタログ
10. 島津製作所カタログ
11. セイコー電子工業カタログ
12. 伯東カタログ
13. 赤外線吸収スペクトルー一定性と演習一、南江堂
14. RCM01088
15. A Direct Speciation of Transuranium Element in Natural Aquatic Systems By Laser-induced Photoacoustic Spectroscopy, R.Klenze, J.I.Kim, Radiochimica Acta 44/45, 77-85(1988)
16. 分光Ⅱ、実験化学講座7、丸善

9.2 水熱固化装置(5章)

- (1) 山崎仲道ら、「水熱ホットプレスの原理と装置」
ニューセラミックス(1989)No10、P81
- (2) 山崎仲道、私信「水熱固化技術の応用」、1992
- (3) 通産省資源エネルギー庁：解説 原子力設備の技術基準、別表第6、電力新報社
- (4) 日本粉体工業協会 : 造粒便覧 P174 オーム社
- (5) 日本工業規格 : 鋼製石油貯槽の構造 JIS B 8501-1985
- (6) 野口尚一監修
基礎機械工学全集 : 材料力学 P181 森北出版

付録一 1

)

)

MCC-1P STATIC LEACH TEST METHOD

MCC MATERIALS
CHARACTERIZATION CENTER

-103-

REVISION 1	MRB APPROVAL
9-30-83	1983

NUCLEAR WASTE MATERIALS HANDBOOK
Test Methods



MCC-1P Static Leach Test Method

CONTENTS

1.0 SCOPE	1-3
2.0 SUMMARY	1-3
3.0 USES AND LIMITATIONS.....	1-3
4.0 APPARATUS, EQUIPMENT, AND ANALYTICAL REQUIREMENTS	1-3
4.1 Leach Container	1-4
4.2 Environmental Chamber	1-4
4.3 Balances	1-4
4.4 Volume Measurement	1-4
4.5 Solution Analysis	1-5
4.6 pH Measurement.....	1-5
4.7 Calibrations and Standards	1-5
5.0 LEACHANT PREPARATION AND STORAGE.....	1-5
5.1 General Chemicals and Procedures.....	1-5
5.2 Water	1-5
5.3 Preparation of Brine Leachant	1-6
5.4 Preparation of Silicate Water Leachant	1-6
5.5 Repository Waters	1-6
5.6 Leachant Storage	1-6
6.0 TEST-SPECIMEN PREPARATION.....	1-6
6.1 Characterization of Test Material.....	1-6
6.2 Test Specimens	1-7
6.3 Specimen Handling	1-8
7.0 PROCEDURE.....	1-8
7.1 Quality Assurance Requirements	1-8
7.2 Leaching an Individual Specimen	1-8
7.3 Test Matrices	1-9
8.0 CALCULATIONS	1-10
8.1 Use of Blank Data	1-10
8.2 Normalized Elemental Mass Loss	1-11
8.3 Normalized Depletion Depth and Molarity	1-11
9.0 PRECISION AND ACCURACY	1-11
9.1 Use of Reference Simulated Leachate.....	1-11
9.2 Use of Approved Reference Waste-Form Specimen	1-12
9.3 Waste-Form Replicates	1-12
9.4 Laboratory-Measurement-Control Information	1-12
9.5 Discussion of Deviations	1-12
10.0 REPORTS	1-12
MCC-1P STATIC LEACH TEST METHOD EXAMPLE REPORT	1-15
APPENDIX	1-1A

This Page Left Intentionally Blank

MCC-1P Static Leach Test Method

MCC-1 STATIC LEACH TEST METHOD

1.0 SCOPE

The MCC-1 Static Leach Test Method is intended principally to distinguish differences in the leaching behavior of candidate waste forms. Data obtained by the test will also become part of a much larger body of data that may be used in repository licensing. The test method is the basis for an initial ranking of the leach resistance of waste forms.

The MCC-1 Static Leach Test Method is one of a series of standard methods designed to evaluate the chemical durability of nuclear waste forms. The test is applicable to monolithic waste forms and the individual components of macroscale physical composite waste forms. Certain modifications of the test method (shown in bold-face type) are required with highly radioactive waste forms. Data from this test are used to calculate the normalized elemental mass loss from specimens exposed to aqueous solutions at temperatures <100°C.

2.0 SUMMARY

Specimens of known volume and geometric surface area are immersed in the reference leachants without agitation for defined time periods at defined temperatures. The SA/V is held constant within 0.0005 of 0.0100 mm⁻¹. Three reference temperatures, 40°, 70°, and 90°C, and a number of specific time periods are identified in a series of test matrices established to meet objectives that include rapid evaluation of waste forms for comparative purposes and the attainment of more comprehensive understanding of their long-term leaching behavior. In the test method, three reference leachants are used: pure water and two solutions (silicate/bicarbonate and brine) that approximate fluids that the waste form may encounter in a geologic repository. In addition to the reference leachants, site-specific leachants or actual samples of repository water may be used. The test is for simulation to simulated waste forms and to radioactive specimens. When using Teflon® leach vessels, the absorbed dose may not exceed 10⁴ rad. Inert materials for the testing of radioactive specimens such as fused quartz and gold may be used when the absorbed dose will exceed 10⁴ rad. There is no upper limit for the use of Teflon leach vessels for alpha-emitting isotopes. However, when the specimen activity times the test period exceeds 1.4 × 10⁹ (Bq·h)/g, the Teflon must remain at least 1 mm away from the specimen.

A separate specimen, leach container, and leachant volume are required for each data point. The test results are based on leachate analyses in all cases and include examination of the leached specimen surface after long-duration tests.

*Teflon is a registered trademark of E. I. Du Pont deNemours and Company.

Data obtained by the MCC-1 Static Leach Test Method using the reference leachants, the reference temperatures, and the reference time periods given in the test matrices will qualify for entry in the Nuclear Waste Materials Handbook after review by the MCC and approval by the MRS. In some cases it may be desirable to obtain additional data, particularly with other leachants and for times extending beyond one year. These data can also qualify for entry in the Handbook if the special requirements defined in the test method are met to the satisfaction of the MCC and the MRS.

3.0 USES AND LIMITATIONS

The MCC-1 Static Leach Test Method is intended principally to distinguish differences in the leaching behavior of candidate waste forms. Data obtained by the test will also become part of a much larger body of data that may be used in repository licensing. The test method is the basis for an initial ranking of the leach resistance of waste forms.

The MCC-1 Static Leach Test Method excludes study of powdered or organic materials. (Refer to Section 6.2.1 on how to handle macroscale physical composite waste forms.)

The total absorbed dose for each Teflon leach container may not exceed 10⁴ rad during the lifetime of the container. Hence, a record of the absorbed dose each container receives must be maintained. More radiation-resistant materials are used when testing in radiation fields where the accumulated absorbed dose exceeds 10⁴ rad.

The MCC is preparing reference materials for use with the MCC-1 Static Leach Test Method. Both aerated and deaerated solutions may be used in this method. But, when testing highly radioactive specimens, tests with deaerated solutions are mandatory, and tests with aerated solutions are optional. However, control of the oxygen fugacity is not required nor is its measurement. For some elements the lack of this measurement may lead to ambiguous results. When in doubt, measure the Eh of the leachate and leachant using the best available technology. The MCC will investigate the various Eh measurement techniques and advise as to which appear to be best for different measurement conditions.

4.0 APPARATUS, EQUIPMENT, AND ANALYTICAL REQUIREMENTS

Figure 1 illustrates the basic features of the test method. The specimen is held near the centroid of the leach volume, for example with a monofilament or by use of a coarsely woven support screen. The specimen surface-area-to-leachant-volume (SA/V) ratio must be within 0.0005 of 0.0100 mm⁻¹.

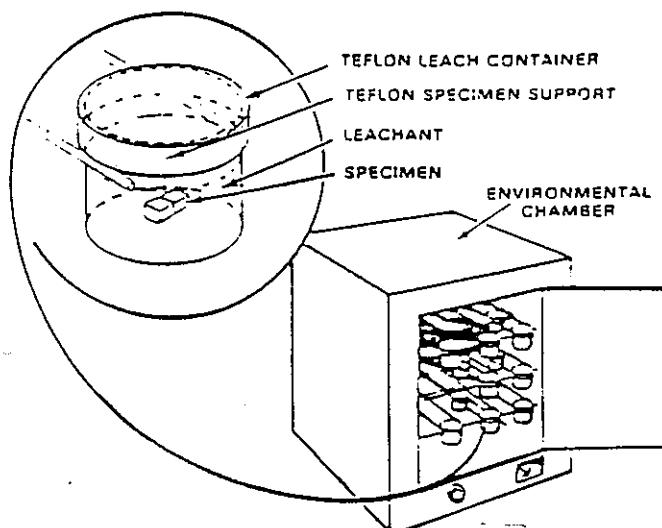


FIGURE 1. Example Apparatus for MCC-1 Static Leach Test Method

10^4 rad

4.1 Leach Container

The choice of material for construction of the leach containers will depend on the radiation field. When testing is performed in fields that yield an absorbed dose of less than 10^4 rad, use Teflon PFA containers. For fields where the absorbed dose exceeds 10^4 rad, use materials such as fused quartz or gold. The material chosen must be demonstrated to be inert under the radiation field of the test. Use of the same size container throughout the test matrix will allow an evaluation of the contribution to the leachate by the container, e.g., silicon from fused quartz. There is no practical upper limit for the concentration of pure alpha-emitting isotopes in the specimen. However, when the specimen has an alpha activity times the test period of 1.4×10^9 Bq·h/g or greater, Teflon must not be located closer than 1 mm to the specimen. For such specimens use a wire of inert metal to suspend or support the specimen.

The containers shall have a diameter-to-height ratio between 0.5 and 1.0. Leach-container volumes will generally be between 50 ml and 1 liter. The containers shall be sufficiently impervious and have a tight-fitting lid to limit leachant loss during the test to less than 10% of the original volume. The specimen support shall be constructed of the same material as the container or of equally inert material and designed to maintain the specimen near the centroid of the leach volume but must contact no more than 5% of the specimen surface area. New Teflon leach containers and supports, except fine monofilaments, shall be heated in a 200°C oven for one week prior to cleaning. Both new and used Teflon containers and Teflon specimen supports, except for fine filaments such as shown in Figure 1, may be reused and must be cleaned using the following procedure:

1. Soak for 1 h in 6 M HNO₃ - 0.2 M HF.
2. Rinse with 3 container volumes of high-purity H₂O (see specification for water, Section 5.1).
3. Soak in 6 M HNO₃ for 4 h at 50°C.
4. Soak for 30 min in >60°C, high-purity H₂O.
5. Soak for at least 8 h in fresh high-purity H₂O at 80°C.
6. Boil for 30 min in fresh high-purity H₂O.
7. Rinse with successive container volumes of high-purity H₂O until the pH of two successive rinse solutions is within 0.5 pH unit of the original high-purity H₂O. A minimum of three rinses is required.

The above procedure is specifically for Teflon. When using other inert containers such as fused quartz or gold, acid mixtures such as HF/HNO₃ would attack the container material. When cleaning fused quartz containers, delete Steps 1 and 2. For gold, use the above cleaning procedure except use 1 M HF alone in Step 1.

4.2 Environmental Chamber

The environmental chamber must be capable of controlling the temperature of the leach containers to within 1°C over the range of 40° to 100°C. Determine the zone within the loaded chamber that is constant within 1°C of the target temperature using at least 10 points of temperature measurement. A temperature recorder or other monitoring device must be provided to ensure that the desired temperature has been maintained for the duration of the test. When radioactive specimens are used, ensure that self-heating does not prevent the maintenance of the desired leaching temperature. Brief fluctuations from the desired temperature are allowable when specimens are placed into or removed from the oven or barn used as an environmental chamber, but the cumulative time of these fluctuations outside 1°C of the target temperature must not exceed 5% of the test period and, in no event, may the fluctuation be more than 5°C above the target temperature.

4.3 Balances

Balances shall provide the accuracies indicated below, depending on the materials being weighed:

leachant + containers	within 0.25% of the leachant mass
chemical reagents	within 1% of the reagent mass
specimens	within 0.5 mg

4.4 Volume Measurement

Measure leachant volumes gravimetrically or with pipettes, burettes, or flasks calibrated as described in Table 1 (Section 4.7) and accurate to within 1% or better.

TABLE 1. Required Calibration Schedule

<u>Measurement</u>	<u>Device</u>	<u>Frequency, Check and Methods</u>
Temperature	Thermocouple or thermometer	6 mo NBS standard or ice/boiling water
	Electronics or temperature probe (w/o sensor)	6 mo Against a calibrated millivolt source
Length	Micrometer	6 mo Standard foils, gauge blocks
Mass	Balance	3 mo NBS standard masses
Chemical concentration	Analytical method	3 mo NBS standards, where possible, 2 times daily (routine). Secondary standards
pH	pH meter	Daily with commercial buffer solutions. After every 25th sample
Volume	Volumetric flasks	Use certified flasks 3 mo by measuring the mass of pure water contained
	Pipettes	3 mo by measuring the mass of pure water transferred
Activity	Counting techniques	Twice a day NBS or NBS-traceable standard isotope source of interest

4.5 Solution Analysis

Measure solute concentrations using equipment standardized with standards traceable to NBS, preferably, or other competent organizations, such as EPA or USGS. Determine and report precision and accuracy as defined in MCC Guidelines for Accuracy and Precision of Test Data. Although analytical results should normally be accurate within 10%, this may not be possible when concentrations in the solution approach detection limits. The detection limits for each analysis must accompany the reported result. For guidance on detection limits see MCC Guidelines for Accuracy and Precision of Test Data.

4.6 pH Measurement

Measure the pH to an accuracy of 0.1 unit using a calibrated meter. Use ASTM D 1293-78 Method A and commercial buffers to make this measurement. When measuring the pH of deaerated solutions, make the measurement under an argon atmosphere.

4.7 Calibrations and Standards

Calibrate all instruments used in these tests initially and periodically, to minimize possible errors due to drift. Table 1 shows the methods and the minimum frequency of calibration for the various devices used. Use standardization procedures that are published by recognized authorities such as the NBS or the ASTM.

A reference glass called an Approved Reference Material (ARM) obtainable from the MCC must be used. Reference leach data will be supplied with each shipment of the ARM. A reference simulated leachate must be prepared by the experimenter using MCC specifications. Uses of the ARM and reference leachates are described in Sections 7 and 9.

5.0 LEACHANT PREPARATION AND STORAGE

5.1 General Chemicals and Procedures

Use chemicals of reagent grade or better that conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society.

Waste forms having very low leach rates may require the use of ultrapure chemicals in the makeup of reagents and in the cleaning of reagent storage containers, accompanied by appropriate modifications in laboratory technique. The results for the leaching of a given element are considered to be adversely affected and will not qualify for entry in the Handbook if the amount of that element introduced to the leachate by reagent impurities exceeds 10% of the amount of that element leached from the specimen.

When working with radioactive materials, radiolysis of the leachant becomes an important factor. To separate the effect of radiolysis of the aqueous solution from that of the radiolysis of N₂ gas and dissolved N₂, and concomitant formation of HNO₃, both air-saturated and deaerated solutions should be studied. At a minimum, use the deaerated solutions.

To deaerate the solutions, purge the boiling water used to prepare the leachants for 15 min with argon. Immediately place the hot water under an argon atmosphere. Prepare the leachants as described below using the cooled, deaerated water in an argon atmosphere.

5.2 Water

The water referred to in this procedure is air-saturated (except when deaerated solutions are required), reagent water Type I or II in ASTM D 1193-77, which has a total impurity level, including organics, of less than 0.1 mg/liter. Analyze the water to verify impurity level by methods given in ASTM D 1193-77.

5.3 Preparation of Brine Leachant

Prepare the brine by dissolving 48.2 g KCl, 90.0 g NaCl, and 116.0 g MgCl₂ · 6H₂O in sufficient water to make about 900 ml of solution. Adjust the pH to fall within the range of 6.4 to 6.6 by dropwise addition of 0.01 M NaOH or 0.01 M HCl. Then add water to make 1.00 liter of solution. Analyze the leachant to verify the composition and to determine impurity concentration. Discard the leachant if the concentration of any constituent is in error by more than 10%.

The density of the brine leachant at 23°C is within 0.005 of 1.170 g/cm³. This value may be used if the aliquots of brine leachant for the individual leach tests are measured by weight rather than volume.

CAUTION: When using brine in radiation fields, hydrogen gas will be generated and may pressurize the leach container. Take precaution when making such studies. Use sturdy leach containers and/or containers with gas vents. Also, since chloride brines can become very corrosive under high radiation fields, use caution when selecting the leach container material.

5.4 Preparation of Silicate Water Leachant

Prepare the silicate water leachant by dissolving 0.179 g NaHCO₃ and 0.058 g SiO₂ as silicic acid in sufficient water to make about 900 ml of solution. Adjust the pH to within 0.1 of 7.5 with 0.01 M HCl. Add water to make 1.00 liter of solution. Analyze the leachant to verify the composition and to determine impurity concentration. Discard the leachant if the concentration of any constituent is in error by more than 10%.

5.5 Repository Waters

When additional leachants, representative of specific repository waters, are used, the rigor with which the data are obtained must be the same as for the three reference leachants. Record the type of repository water used, where and when it was obtained (or how it was prepared if made up in the laboratory), and its chemical analysis. For leach data on specific repository waters to be eligible for the Handbook, each data must also be submitted for leaching of the same waste form in the three reference leachants by the same MCC-1 matrix (Section 7.3). In addition, supply the MCC with information that verifies that the repository water remained stable for the duration of the test and did not react with the leach container. This information will include the quantity, composition, and identity of any precipitate that may have been formed in the blanks during the test.

5.6 Leachant Storage

Use polyethylene or polycarbonate bottles with tight-fitting lids to store the leachants. Before use, rinse these bottles with three volumes of 6 M HNO₃, each rinse equal to 0.2 of

the container volume; three volumes of water, each equal to 0.2 of the container volume; and two volumes of freshly prepared leachant, each equal to 0.1 of the container volume.

The leachants are susceptible to reaction with atmospheric CO₂ and loss of CO₂, as in the case of brine and silicate leachants, respectively. Use the leachant immediately or store in a sealed container until beginning the test. If the leachant is not used immediately, report the storage time. Verify the composition by analysis before use.

Store deaerated solutions in an argon atmosphere and for no longer than one week.

6.0 TEST-SPECIMEN PREPARATION

The specimens may be either fabricated individually or cut from larger samples of the waste-form material. When cutting specimens from larger samples, avoid the use of wax or adhesives to hold the sample to be cut. If such materials must be used, supply proof that the materials do not contaminate the leach specimens and affect the test results. In all cases, the test material must be characterized.

When performing experiments using deaerated solutions, the specimen cleaning steps must be carried out under an argon atmosphere using deaerated deionized water. Sawing and cutting of the test specimens need not be done in argon.

6.1 Characterization of Test Material

Document the fabrication method and fabrication conditions for the sample from which test specimens are prepared. Provide information on how specimens were selected from the fabricated material. Include information on chemical-composition variations within the fabricated material, as well as within and between specimens. The sample must be characterized by optical microscopy, XRD, SEM-EDX, and bulk chemical and radiochemical analyses. For certain radioactive samples, autoradiography may be necessary to demonstrate homogeneity with respect to alpha-emitting isotopes. Use these techniques to document microcracking, porosity, phase identification, shapes of grains, relative concentration of phases, and homogeneity both within and between specimens. For specimens in which an as-fabricated surface is to be leached, analyses by surface spectroscopy of a surface cross-section, SEM-EDX, or other applicable techniques are also required to determine whether the surface composition differs from the bulk composition. If differences exist, discuss the effect in the report of test results.

When the waste form is heterogeneous, or multiphase, the test operator must ensure that the test specimens contain a representative distribution of the different phases, as documented by optical microscopy, SEM-EDX, or other applicable techniques. Further, for some multiphase waste

forms, individual phase particles may be quite large. To ensure that the presence of a large individual phase particle does not bias the result obtained with any single test specimen, the following requirements must also be met: Individual test specimens shall be sized such that the largest dimension of any individual phase particle does not exceed one-half the smallest dimension of the test specimen. Also, the surface area of any individual phase particle shall not exceed 10% of the total geometric surface area of the test specimen.

Guidelines for specimen characterization will be provided by the MCC.

6.2 Test Specimens

Waste forms currently being studied in the United States range from organics (e.g., bitumen for certain defense wastes) through low-temperature cast ceramics (cement) to high-temperature-formed glasses and crystalline materials. Composite waste forms in which some of the inorganic waste forms are shaped into various configurations and coated with an inert material are also being developed. Table 2 shows the waste forms for which the test method is applicable and divides them into two general categories based upon test-specimen-preparation requirements. Details of specimen preparation for each of these categories are discussed individually in Sections 6.2.1 and 6.2.2.

TABLE 2. Waste Forms for Which the MCC-1 Static Leach Test is Applicable.

Category	Specific Examples
Inorganic monoliths	Glasses, cements, cermets, crystalline ceramics
Macroscale physical composites	Coated glass shapes in metal matrix, coated crystalline ceramic beads in metal matrix, calcine particles in concrete matrix.

Waste-form developers are studying various macroscale physical composite waste forms: glass marbles or crystalline particles, either coated or uncoated, embedded in metal, graphite, ceramic, cementitious or organic matrices. These macroscale physical composite waste forms represent a special case: They cannot be leached by the present MCC-1 Static Leach Test Method on a standard basis that is unequivocally comparable with the other waste forms. Consequently, special interpretation of the results will be required. The MCC in concert with the VRB will advise on a case-by-case basis concerning the obtaining of leach data

on macroscale physical composite matrix waste forms for inclusion in the Handbook. The test method is not considered applicable to organic waste forms at this time because of insufficient experience with its application to this category of waste forms.

6.2.1 Inorganic Monoliths

The specimens must be representative of the bulk waste form. Either cut or as-prepared surfaces must be leached; but if the latter are used, special characterization is required to demonstrate equivalence with the bulk material.

When as-fabricated specimens are used in this test, surface depletion and enrichment of waste elements can complicate interpretation of the leach results. Also, differences in surface microstructure, morphology, composition, and porosity relative to the specimen interior can cause the surface to leach in a manner different from the bulk of the specimen. Therefore, use SEM-EDX to demonstrate homogeneity or heterogeneity. The guiding principle is that the material tested must be representative of the bulk of the proposed waste form to the extent that results show minimum bias due to heterogeneity. Both as-fabricated and cut specimens must be tested if questions exist as to the degree of bias resulting from studying as-fabricated specimens.

When specimens are prepared from a larger sample, use a saw or core drill with 200-grit, or finer, diamond-impregnated cutting surface. Use water as the cutting fluid. The size or shape of the specimen is not critical, but a surface area of about 400 mm² is recommended.

Clean the specimens by the following procedure:

- 5-min ultrasonic wash in high-purity water.
- Three 5-min ultrasonic washes in fresh absolute ethanol.
- Dry to constant mass and record mass. Use a drying technique that has been demonstrated to be applicable to the specific waste form being tested. One hour at 110°C is sufficient for most nonporous waste forms. Porous waste forms may require higher temperatures and longer times.
- When performing experiments using deaerated solutions, clean the specimen under an argon atmosphere using deaerated water.

Calculate the surface area from overall dimensions. Although a single specimen is preferred, up to four pieces may be included as one specimen if the SAV ratio as defined in Step 2 of Section 7.2 is achieved.

6.2.2 Macroscale Physical Composite Forms

The leaching of these waste forms requires special interpretation. Inclusion of the leach data in the Handbook will require special consultation with the MCC and VRB. The following specimen preparation guidelines apply.

For composite waste forms that consist of waste-containing cores of different configurations (usually roughly spherical pellets) coated with an inert material, two different sets of specimens must be tested to evaluate the leaching of the core and coating materials separately. One set of specimens will consist of uncoated core material of a configuration that is representative of the waste form. Another set of specimens must be used to test the coating material. Usually, the leaching characteristics of the coating are a function of the coating process; e.g., the coating is a relatively thin layer laid down on the surface of small pellets by chemical vapor deposition, thus the second set of specimens will usually be coated core pellets. Alternatively, it may be monolithic specimens of pure coating material if these monolithic specimens can be shown to be representative of in situ coating.

Use enough pellets to yield a specimen surface area of at least 400 mm^2 . Calculate the specimen surface area from the outside dimensions of the individual pellets. The SA/V ratio shall be within 0.0005 of 0.0100 mm^{-1} in all cases. Support the specimen near the centroid of the leach volume on a coarse Teflon screen. Individual pellets in the specimen may be in point-to-point contact, but there shall not be more than one layer.

Other macroscale physical composite waste forms (e.g., metal matrix) may also be tested by separately testing the components of the composite.

Since as-fabricated specimens may be used in this test, surface depletion or enrichment of waste elements can occur and should be investigated prior to testing, using SEM-EDX or other surface analytical methods.

Clean the specimens by the following procedure:

- 5-min ultrasonic wash in high-purity water.
- Three 5-min ultrasonic washes in fresh absolute ethanol.
- Dry to constant mass at 110°C to remove residual ethanol.
- When performing experiments using deaerated solutions, clean the specimen under an argon atmosphere.

6.3 Specimen Handling

All handling of specimens after preparation and cleaning must be done with tongs, tweezers, or lint- and dust-free plastic or rubber gloves.

7.0 PROCEDURE

The procedure for the individual tests, including those for blanks, is given in Section 7.2. The procedure consists of immersing test specimens in leachant solutions under conditions that vary depending on the purpose of the test. Test matrices designed for the different test purposes are defined in Section 7.3. Select at least one matrix from Section 7.3. The overall number of tests, including those for

blanks, that must be run will depend on the test matrix selected.

When radioactive specimens are being tested, the specimens must be tested at least under deaerated conditions to avoid the misinterpretation of the data due to radiolysis of the nitrogen. This will provide a logical link between the testing done under nonradioactive conditions and the radioactive conditions.

7.1 Quality Assurance Requirements

This procedure must conform to all applicable quality assurance requirements of the laboratory performing the test.

7.2 Leaching an Individual Specimen

This procedure also applies to blanks, except that the specimen is omitted. The volume of leachant used in the blanks should be approximately the average of the leachant volumes for which it serves as a blank. When using deaerated solutions carry out the procedure in an argon atmosphere. Also see precautionary note under Section 5.3 when leaching with brine under high radiation fields.

1. Determine the pH of the leachant on an aliquot of the leachant and discard this aliquot.
2. Determine the volume of the leachant to be used based on the measured geometric surface area of the specimen. The SA/V ratio must be within 0.0005 of 0.0100 mm^{-1} .
3. Place the volume of leachant, Step 2, into a clean leach container. Support the specimen near the centroid of the leachant volume. When using a Teflon basket or mesh specimen support, avoid trapping bubbles in the mesh that could hinder the leaching of the specimen. Completely submerge the specimen in the leachant. Weigh the leach container with contents; then within 30 min place it into the environmental chamber, which has been preheated to the test temperature.
4. The testing period starts when the leach container is placed into the environmental chamber. Record that date and time (d:h:min).
5. If the leach container has a screw-top (i.e., refrigerate the leach-container lids at 1 h and 24 h after the start of the test to ensure a good seal. At each of these time periods, swirl the solution in the container to dislodge any bubbles. Thereafter, avoid movement of the leach container that could disturb a surface film, if such a film forms on the test specimen.
6. Experience has shown that a slow water loss through the teflon leach container walls is inevitable (approximately 0.01 ml/day). To detect faulty sealing or an off-standard leach container, check the mass of the leach container and contents of a long-term test at least every three months. If the water loss is 10% or greater repeat the test.

starting at Step 1. If the water loss is greater than 5% and less than 10%, open the leach container and add an amount of deionized water equal in mass to the measured loss from the leach container. Water additions are limited to a total of 15% per year, and no additions may be made any closer to the end of the test than three months. Make the addition in an argon atmosphere when using deaerated solutions. Do not cool the vessel and contents. Record the date and time (d:h:min) and the amount of water added. Return the vessel to the environmental chamber.

7. Control the testing period to within 2%. Record the date and time (d:h:min) at which the test ended. At the conclusion of the testing period, remove the leach container from the environmental chamber and weigh the leach container with leachant and specimen to determine leachant loss. If the amount of leachant is less than 90% of the original leachant, repeat the test starting at Step 1. If the volume is greater than 90% of the original volume, remove the specimen from the hot leachate; replace the container lid immediately; and allow the leachate to cool.
8. Rinse the specimen in high-purity water for approximately 5 s. If the specimen is a monolithic specimen prepared according to the instructions in Section 6.2.1, dry to constant weight and record the weight. Weigh and analyze any material that sloughs off the surface during rinsing and handling and report the results with the leach test data.
9. Measure the pH of an aliquot of the cooled leachate. Discard the aliquot.
10. Remove aliquots for any special analyses, such as for anions or colloids.
11. Inspect the leachate and container for residual solids either precipitated from solution or sloughed from the specimen and record observations. Filter all leachates through a clean membrane filter with pore size of 0.45 µm. Prepare filtering equipment by cleaning with three rinses of 6M HNO₃ and three rinses of high purity water. Separated solids must be weighed, analyzed, and reported with the leach test data.

In some cases it may be desirable to determine the amount of sorption on the walls of the leach container. If separate sorption determinations are to be made, proceed through Steps 13 and 14 for most sorbed materials or Steps 13, 14 and 15 for sorbed elements that include actinides.

If sorption determinations are not made, do only Step 12.

12. If the amount of material sorbed on the walls of the leach container is not to be a separate determination, return the clarified leachate to the leach container for acidification. Add concentrated nitric acid (concentrated hydrochloric acid for brine leachates) equal to 1% of the present volume. Submit the acidified leach-

ates for analysis as soon as possible after a 12 to 16-h digestion at 90°C. Send the leachates in their original containers, if practicable. Alternatively, transfer the leachates to new polyethylene or polypropylene bottles that have been cleaned by rinsing with three volumes of 6 M HNO₃, each equal to 0.2 the bottle volume, and three rinses with high-purity water. Analyze the leachate and include determinations of waste components, such as fission-product elements.

13. Prepare new polypropylene bottles that have been cleaned by rinsing with three volumes of 6M HNO₃, each equal to 0.2 of the bottle volume, and three rinses with high-purity water. Transfer the clarified leachates to the new bottles. Add concentrated nitric acid (hydrochloric acid for brine leachates) equal to 1% of the present leachate volume. Submit acidified leachates for analysis as soon as possible.
14. Most solids sorbed on the wall of the leach container can be removed by either nitric or hydrochloric acid. First, however, assure that no residual leachate remains in the empty leach container by rinsing the container with high-purity water. Discard the rinse solution. Then, place an amount of 1% nitric acid (1% hydrochloric acid for brine leachates) equal to the volume of the original leachate in the empty leach container. Allow the container to stand at least 12 h at 90°C and submit the acid strip solution for analysis.
15. Some actinide elements plate out on the walls of the leach container. To remove these requires the use of an additional aggressive acid combination, such as 1M HF-6 M HNO₃. This acid combination should be used for Teflon (1 to 2 h) and fused quartz leach containers (15 min). For metal containers such as gold, a brief but thorough treatment with aqua regia will remove the sorbed material by dissolving a surface layer of the metal. Check the walls of the container using the appropriate counting technique to determine the effectiveness of the acid treatment. Submit the plate-out strip solutions for actinide analysis.

7.3 Test Matrices

The MCC-1 Static Leach Test Method is divided into a series of matrices so that it can be used for different purposes. Matrix A comprises the simplest test matrix; each succeeding method includes additional test conditions, i.e., becomes more comprehensive. To the degree possible, all waste form specimens, ARMS, and blanks from a test matrix should be placed in the same environmental chamber. If several test matrices with one or more waste forms are started simultaneously and are used with the same batch of leachant, common blanks and ARMs may be used for each leachant and specific time period. The matrices and their purposes are described below:

Matrix A - 7 d, 90°C

Purpose: This matrix is for waste-form-development screening tests in an individual laboratory.

REVISION I 9-30-83	PAGE 1-9	MRA APPROVAL <i>[Signature]</i>
-----------------------	-------------	------------------------------------

1. Test temperature is within 1° of 90°C.
2. Leach 3 separate specimens of each waste form for 7 d in water.
3. Prepare and test 1 blank for 7 d for each group of specimens tested simultaneously in the same environmental test chamber.
4. One out of every 21 specimens shall be an ARM.

Matrix B - 28 d, 90°C

Purpose: This matrix is for both intra- and inter-laboratory preliminary comparison of the chemical durability of waste forms. It is the basis for an initial ranking of the leach resistance of waste forms.

1. Test temperature is within 1° of 90°C.

2. Use the following matrix:

Leachant	Number of Specimens			
	3 days	7 days	14 days	28 days
Silicate water				3
Water	1	1	1	3
Brine				3
Repository water (not required)				3

3. Prepare and test for 28 d two blanks of each leachant under identical test conditions but excluding a specimen.
4. Test a single specimen of an ARM in each of the reference leachants for 28 d.

Matrix C - 28 d, 40°, 70°, 90°C

Purpose: This matrix is for a preliminary determination of the effect of temperature on leaching.

1. The required test temperature is within 1° of 90°C. Also use 40° and/or 70° within 1°C.
2. The procedure is otherwise identical to Matrix B.

Matrix D - Long-Term, 90°C

Purpose: This matrix is used to measure the kinetics of the approach to the steady-state, "saturated" boundary condition in a closed leaching system at the reference temperature of 90°C.

1. The test temperature is within 1° of 90°C.
2. Use all or selected portions of the following matrix. Selected portions means, for instance, that only one leachant may be used beyond 28 d. Also, it is permissible to terminate the test at 56 d or at any longer time shown in the matrix. But in no case shall the matrix be abbreviated to less than Matrix B. Suitable blanks and ARMs must be carried through to the end of the test.

Leachant	3 d	7 d	14 d	28 d	56 d	91 d
Silicate water				3	1	3
Water	1	1	1	3	1	3
Brine				3	1	3
Repository water (not required)				3	1	3

Leachant	182 d	364 d	Optional 12-mo
			Intervals ^(a)
Silicate water	1	3	3
Water	1	3	3
Brine	1	3	3
Repository water (not required)	1	3	3

(a) In order for leach data beyond 364 d to be eligible for the Handbook, it must be accompanied by evidence that in the view of the MCC substantiates the stability of the leachant throughout the test and verifies that the leach container has not been degraded. Such substantiating evidence shall include an analysis of the blank leachate including total inorganic fluoride and any precipitates that are formed.

3. Prepare and test two blanks at 28, 91, and 364 d (and yearly thereafter to the culmination of the test when it extends beyond 364 d) in each leachant under identical test conditions but excluding a specimen.
4. A single specimen of an ARM shall be run in each of the leachants at 28, 91, and 364 d (and yearly thereafter to the culmination of the test when it extends beyond 364 d).
5. Solid-state analyses of at least one test specimen from each leachant shall be done at 28, 91, and 364 d, and of all specimens thereafter. At the minimum, this will include SEM-EDX analysis of the leached surface and in cross section (to estimate elemental depth profiles).

Matrix E - Long Term, 40°, 70°, 90°C

Purpose: This matrix is used to determine the effect of temperature on the kinetics of the approach to the steady-state, "saturated" boundary condition in a closed leaching system.

1. The required test temperature is within 1° of 90°C. Also use 40° and/or 70° within 1°C.
2. The procedure is otherwise identical to Matrix D.

8.0 CALCULATIONS

8.1 Use of Blank Data

Correct the leachate concentrations by subtracting the corresponding blank concentration. Use the average of the blank data. In Matrices B through E, use the original leachant analyses as the blank for 3-, 7-, and 14-d data. In

Matrices D and E use 28-d blanks for 56-d data and 91-d blanks for 182-d data. The blank serves as a control. If large changes in the blank concentrations relative to the leachant concentration are observed, then an out-of-control condition may exist, which could invalidate the data.

8.2 Normalized Elemental Mass Loss

Calculate the normalized elemental mass loss ($(NL)_i$) in g/m² removed from the specimen using the following equation:

$$(NL)_i = \frac{m_i}{f_i \cdot SA} \quad (1)$$

where m_i = mass of element i in the 0.45μm filtered leachate (g)

f_i = mass fraction of element i in the unleached specimen

SA = specimen surface area (m²).

When using radioactive specimens, use the following equation:

$$(NL)_i = \frac{a_i}{a_0} \cdot W_0 \cdot \frac{1}{SA} \quad (2)$$

where a_i = total activity of isotope i in the 0.45μm filtered leachate

a_0 = the original total activity of the isotope in the specimen

W_0 = original mass of the specimen (g).

8.3 Normalized Depletion Depth and Molarity

Other informative calculations may be performed. These include normalized depletion depth and molarity.

Since $(NL)_i$ is based on mass, it tends to bias the data in favor of low-density waste forms. This bias is obviated by calculating the normalized depletion depth using the following equation:

$$(ND)_i = \frac{(NL)_i \cdot 10^3}{d_s} \quad (3)$$

where $(ND)_i$ = normalized depletion depth (μm)

d_s = density of the test specimen (kg/m³).

Since the test is conducted in a closed system, the concentration of some constituents in the leachate will become saturation limited with time. This behavior is sometimes easily followed by expressing the results of the test in terms of molarity of the constituents in the leachate. Calculate the molarity, M_i (moi/liter), of the constituents removed from the specimen using the following equation:

$$M_i = \frac{m_i}{A_i \cdot V} \quad (4)$$

where A_i = atomic weight of element i
 V = volume of leachate (liters).

9.0 PRECISION AND ACCURACY

When triplicate specimens with blanks are run for a specified time in one leachant, the following solutions will be available for analysis (leachates from single-specimen data points must be analyzed as soon as possible after Step 11 of the procedure in Section 7.2):

Code	Solution Type	Number of Solutions per Leachant Used
B	Blank leachates	2
ARL	Leachate from ARM	1
WF	Leachate from waste-form test specimens	3

In addition, samples of reference simulated leachate, SL, must accompany submittal of the solutions to the analytical laboratory. The solutions will be shaken, sampled, and analyzed in the following order:^(a)

There will be 3 analyses of WF
 2 analyses of the SL
 2 analyses of B
 2 analyses of the ARL

For a total of 9 analyses per leachant type for each applicable time period.

Note: In the case where a common blank and ARM form are used for each specific time and leachant, the analysis scheme shown above would be modified to

SL ARL B WF, WF, WF, ... WF_n, WF_n, WF_n, B ARL SL

9.1 Use of Reference Simulated Leachate

The SL will be used to estimate the bias and within-laboratory precision of the analytical method used. Data from the analyses of the SL will also be used in control charts to provide criteria for control of bias and precision (see ASTM E 177-77 for guidance concerning the use of control charts).

To establish the analytical capability of the laboratory, two aliquots will be drawn from the SL every other day over a 28-d period and analyzed separately. The results will be used to develop a control chart for each element that is to be used for calculating normalized elemental mass loss. During analysis of leachates from the test matrix, the analyses for each leachant type will be bracketed by analyses of SL. Instructions for preparation of control charts and details of the statistical analysis to be used will be included with the instructions for preparation of the SL.

9.2 Use of Approved Reference Waste-Form Specimen

The ARM provided by the MCC will be used to estimate the bias resulting from the waste-form developer's application of the MCC-1 procedure to the ARM. Analysis of an aliquot from the ARL will sequentially bracket the B analyses and WF analyses for each leachant type, as shown in the analysis order above.

If the results of the leaching of the ARM do not agree with the certified value within the specified limits that are provided with the ARM, then all test results obtained since conforming results were last obtained with an ARM will be subjected to special scrutiny and may not qualify for entry into the Nuclear Waste Materials Handbook. In other words, leaching of the ARM is used as an indication of test validity.

9.3 Waste-Form Replicates

The three WF replicates for 28 d (in Matrix B, also at longer times in Matrices D and E) will be used to provide estimates of laboratory experimental procedure variability. Averages and standard deviation and relative standard deviation of normalized elemental mass loss and molarity will be tabulated.

9.4 Laboratory-Measurement-Control Information

Although a considerable burden of measurement-control procedures and analyses are built into the MCC-1 test method in the form of calibration requirements, chemicals used, and SL, ARL, and B analyses, the degree of replication of specimens and analyses is minimal for demonstrating statistical control. In the case of marginal results, as demonstrated by the control criteria of Sections 9.1 and 9.2 above, more detailed information will be required on the quality-control methods and resulting data used by the laboratory in question. The types of information that should be available at the laboratory would include procedures and recent data for:

- Calibration of chemical and isotope analysis methods.
- Calibration of weighing, volume, and surface-area measurement instruments.
- Routine blind specimens or other quality-control methods.

9.5 Discussion of Deviations

Discuss any deviations from the procedure specified in MCC-1 and their expected effect on the results.

10.0 REPORTS

A standard format for reports appears below and is illustrated in the example report. Adhering to this format will allow the MCC to easily process the data submitted by the various laboratories for inclusion in the Nuclear Waste

Materials Handbook. Each page of the report must contain the following information in the upper right-hand corner:

- Material tested and its identification number.
- MCC test number (e.g., MCC-1, Matrix B).
- Name of investigator.
- Affiliation of investigator.
- Date report submitted to MCC.

Approved data from Sections 1.1, 2.0, 4.0, 5.0, 6.5 and 7.0 will be included in the Nuclear Waste Materials Handbook. The other portions of the report are required so that the MCC and the MRB Data Panel can properly assess the results.

STANDARD FORMAT

1.0 TEST CONDITIONS, SPECIMEN PREPARATION, AND DESCRIPTION

1.1 Material Tested - Preparation and Composition

- Detailed sample preparation. Include starting materials, manufacturing technique, and size, shape, and thermal history of the prepared sample. Give the material a unique identification number.
- Chemical composition—intended and as analyzed. Include, if available, quantitative information on the analytical errors, and errors associated with non-homogeneity of specimens.
- Microstructural examination. Include description and short discussion of results from all solid-state techniques used.

1.2 Test Equipment

- Environmental chamber—type, model number, etc.
- Temperature distribution and monitoring. Include definition of zone in which target temperature is maintained (include sketch if necessary). Describe monitoring technique, equipment used, equipment model number, etc.
- Leach container—model number and manufacturer. Include method of supporting specimen in leach container.
- Balances—model number and manufacturer.

1.3 Analytical Techniques

- pH meter and probe—model numbers and manufacturers.
- Solution and isotope analyses. Include brief description of technique and equipment used.
- Other determinations, if any, e.g., dissolved oxygen, bacteria, etc.

1.4 Calibrations and Reference Materials

- List of equipment and method of calibration.
- Reference simulated leachate—source, identification number, and analysis traceable to a certified standard.
- Approved reference waste form—source, identification number, and certified leach values.

1.5 Leachant Preparation—Chemicals List

- Description of equipment used to prepare deionized water. Include manufacturer and model number.
- Identification of manufacturer, catalog number (and lot number, if available) of leachant makeup chemicals. Include list of major impurities in makeup chemicals.

1.6 Specimen Preparation and Description

- Sampling procedure. (Use sketch if necessary to show location of test specimens in original large sample.) Describe equipment used to prepare specimens. Include manufacturer and model number of saw or core drill and saw blade or core drill bit. Also include grit size of saw blade or core drill bit.
- Date of preparation and storage conditions.
- Description of technique for measuring surface area.
- Tabulation of the identification number, weight, dimensions, calculated surface areas, and corresponding volume of leachate used for each specimen.

2.0 LEACHANT ANALYSES

- Identification number of each leachant batch. Give date of makeup, date of analysis, and date leach testing began.
- Tabulation of analytical results for all elements, isotopes, ions, and organics analyzed in the leachants. The detection limits for each analysis must be given in parenthesis when that result is less than a factor of 10 greater than the detection limit. When the result is below detection limits it may be left blank or reported as not detected, ND, with detection limit in parenthesis.
- If the leachant is other than the reference leachants, report the chemical and isotopic composition, chemicals and isotopes used in preparation, date of preparation, and date of analysis. If the leachant is a natural aqueous solution, report the date, place, and stratigraphy from which it was obtained. Report the chemical composition, Eh (if measured), pH, and date of analysis.

3.0 LEACHATE AND BLANK ANALYSES**3.1 Raw Data Tabulation**

- Specimen and blank identification.

- Date and time of start and end of runs.
- Starting and ending mass of leachants and percent mass loss.
- General observations. Include presence of solids, solution discoloration, etc. If solids are present, include method of removal and results of analyses of solids.
- Final pH of leachates and blanks.
- Final leachate and blank volumes.
- Temperature of test.
- Final weight and weight loss of specimen, where applicable.
- Tabulation of analytical results for all elements, isotopes, ions, and organics analyzed in leachates, acid strips and blanks. Also report detection limits for the analyses, as described under "Leachant Analyses" above.

3.2 Treated Data Tabulation

- Blank corrected and averaged leachate analyses (where applicable). Identify leached material, leachant, time, and temperature.

4.0 TABULATED AND PLOTTED DATA**4.1 Normalized Elemental Mass Losses**

- Tabulation and plot of normalized elemental mass losses versus time in days (Include actual mass loss where applicable.) Identify leached material, leachant, and temperature. Include error bars in the plots for the triplicated data points that extend one standard deviation above and below the average value. The standard deviation of the normalized mass-loss values is computed by a propagation of errors method (see MCC Guidelines on Accuracy and Precision of Test Data) to include the uncertainty in both the concentration values and the mass fraction value (f_i).

4.2 Normalized Depletion Depth

The following information is strictly optional:

- Tabulation of the calculated normalized depletion depths.
- Since the normalized depletion depth is directly related to the normalized elemental mass loss, include a scale of the (ND); as a right-hand ordinate to the plot of (ND); versus time.

4.3 Molarity

The following information is strictly optional:

- Tabulation and plot of the molarity of all elements reported in the raw data tabulation versus time in days. Identify leached material, leachant, and temperature. Include error bars in the plots for the triplicated data

points that extend one standard deviation above and below the average value.

5.0 POST-LEACH SPECIMEN ANALYSES

- Results and discussion of surface analyses such as SEM-EDX (required for certain specimens identified in Matrices D and E; optional for others). In particular, discuss how surface analyses correlate with leachate analyses and the implications concerning leaching mechanisms. While pre-test SEM-EDX profiles are not required in the example report, they would be useful for comparison.

6.0 PRECISION AND ACCURACY

6.1 Preparation of Control Chart

- Establish the analytical capability of the laboratory for each element that is to be used for calculating normalized elemental mass losses.
- Tabulate data and averages of pairs run in the 28-d preliminary analysis of the reference leachate for each element that is to be used for calculating normalized elemental mass losses.
- Estimate the within and between day components of variance and obtain control-chart limits and relative bias estimates for the data.
- Include example control charts that indicate upper and lower control limits for selected elements.

6.2 Reference Leachate

- Tabulate and plot the reference leachate data obtained during the analysis of the test-matrix leachates on the control chart.

- Report any systematic pattern in the control chart that may indicate an out-of-control situation or cross-contamination.

6.3 Approved Reference Waste-Form Specimen Leachate Analysis

- Tabulate the results for the pair of reference waste-form specimens run with each leachant used and compare with the values provided by MCC

6.4 Laboratory-Measurement-Control Information

- Maintain a file containing procedures used and data resulting from calibrations and laboratory quality-control practices for those measurement methods involved in gathering data for the test matrix. This file will then be available to the MCC upon request.
- Report the calibration procedure and frequency of calibration for the chemical analysis methods used.

6.5 Summary Statement on Data Quality

- Give a concluding estimate of the overall precision and accuracy of the reported pHs and normalized elemental mass losses. Factors such as sample inhomogeneity, variance in leachate analyses, and the author's previous experience with the test should be considered in arriving at the summary estimate.

7.0 DISCUSSION

- Deviations from test procedure.
- Inadvertent happenings, e.g., power outages, power fluctuations, etc. (for longer tests, in particular).
- Significance of results.

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/3/80

MCC-1P STATIC LEACH TEST METHOD EXAMPLE REPORT(a)

The purpose of this example report is to illustrate what the official report of the MCC-1 results must contain. A full report of this type must be presented to the Materials Characterization Center for their review and subsequent submission to the Materials Review Board Data Panel for approval for publication in the Nuclear Waste Materials Handbook. Only the information in Sections 1.1, 4.0, and 5.0 will appear in the Handbook, the remainder of the information will be available in archives.

1.0 TEST CONDITIONS, SPECIMEN PREPARATION, AND DESCRIPTION

1.1 Material Composition

The material tested was PNL 76-68 (Batch 5-6) borosilicate glass. The material was prepared by G. M. Mellinger, Pacific Northwest Laboratory, 325 Bldg., during the week of 6/7-8/80-6/11/80 as follows:

- a. The glass batch was mixed using the component oxides and carbonates.
- b. The batch was ball milled dry for one hour using a mill made of dense white chemical porcelain at a charge ratio of 400 Burndum cylinders (Norton Co.) (1/2 x 1/2 in.) per kilogram of glass powder.
- c. It was heated to 1050°C in a stainless steel crucible.
- d. It was held at the melt temperature of 1050°C for 2 h.
- e. It was water quenched by immersion.
- f. It was crushed to a fine, unsieved powder using an agate mortar and pestle.
- g. The glass powder was remelted at 1050°C in a platinum crucible for 2 h.
- h. It was cast as rectangular bars 15 x 120 mm using a steel mold.

(a) Since this report is for illustrative purposes, only enough entries are shown to make the format clear. Many of the entries and data are fictitious.

- i. The bars were annealed at 500°C for 1 h.
- j. The bars were allowed to cool within the furnace after the power was turned off.

The resulting material had the composition shown in Table 1.1. This analysis was obtained from the center of one of the bars from which specimens were selected. Also shown are the elemental mass fractions for all elements.

Figure 1.1 shows a portion of the x-ray powder diffraction pattern in which diffraction was observed. The peaks are attributable to traces of M_2O_3 (Cr-Fe spinel) and MO_3 (CaO_3 -fluorite). Figure 1.2 is a photomicrograph of a typical polished cross section of the glass. The inclusions as identified by SEM-EDX are Cr-Fe spinel, RuO_3 , CaO_3 , and Pd. The amount of the inclusions was not determined quantitatively but was estimated to be 1 vol %. The distribution of crystals was random throughout the sample.

1.2 Test Equipment

- Environmental chamber - Blue M Mechanical Convection Oven, Model OV-490A-2, Blue M Co., Blue Island, IL.
- Temperature uniformity within the environmental chamber was verified in a prerun test using 11 thermocouples. Thermocouples were positioned in the corners of the chamber, plus the center of the chamber, the middle of the back wall and on the backside of the chamber door. None of the temperatures recorded during a 24-h period deviated more than 1° from 90°C. A John Fluke Co. Model 2190A-006 temperature probe, positioned at the center of the chamber, was used to monitor the temperature during the leach test. Temperatures were recorded twice daily.
- Leach container - Teflon PFA, 60-mi capacity, SaviLex #0102-53MOD, SaviLex Corp., Minnetonka, MN. Specimens were suspended from a rod that was molded into the lid by use of a Teflon FEP, 0.125-mm monofilament.
- Balances - Mettler PC-4400 Mettler H2OT. Both models are accurate within 0.01 mg.

1.3 Analytical Techniques

- pH meter - Markson Model 88 with Markson Model 830B probe.

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix 3
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

TABLE 1.1 PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass Composition

Constituent	Intended wt% oxide	Chemical Analysis,(a) wt% oxide	f_i (b)	% Relative Std. Dev. of f_i (c)
Ag ₂ O	0.03	0.03	0.0003	
B ₂ O ₃	9.47	8.89	0.0276	
BaO	0.59	0.43	0.0038	
CaO	2.00	2.15	0.0154	2.64
Cr ₂ O ₃	0.04	0.02	0.0002	
D ₂ O	1.26	1.03	0.0084	
Cr ₂ O ₃	0.44	0.30	0.0020	
Cs ₂ O	1.09	0.69	0.0065	
Eu ₂ O ₃	0.10	0.07	0.0006	
Fe ₂ O ₃	10.34	10.26	0.0718	1.71
Gd ₂ O ₃	0.05	0.05	0.0004	
La ₂ O ₃	0.56	0.50	0.0043	
MoO ₃	2.24	1.81	0.0121	2.36
Na ₂ O	12.80	15.30	0.1135	3.81
Nd ₂ O ₃	4.56	4.08	0.0350	
NiO	0.21	0.22	0.0017	
P ₂ O ₅	0.51	0.54	0.0024	9.80
PbO	0.56	0.56	0.0049	
Pr ₂ O ₃	0.56		0.0046	
Rb ₂ O ₃	0.13		0.0012	
Rh ₂ O ₃	0.18	0.18	0.0015	
RuO ₂	1.13	0.37	0.0028	
SiO ₂	39.80	41.50	0.1940	1.44
Sm ₂ O ₃	0.35		0.0030	
SrO	0.04	0.38	0.0032	3.23
TeO ₂	0.28		0.0022	
VO ₂	2.97	2.88	0.0173	
Y ₂ O ₃	0.23		0.0018	
ZnO	4.97	4.76	0.0382	2.38
ZrO ₂	1.88	1.77	0.0131	
	100.00	100.30		

(a) KOH Fusion-ICP solution analysis; Cs by AA graphite furnace.

(b) Elemental mass fraction of the nonoxygen component.

$$(c) \%RSD f_i = 100 \left(\frac{SD f_i}{f_i} \right) = 100 \left(\frac{SD \bar{x}_i}{\bar{x}_i} \right) = \%RSD \bar{x}_i$$

\bar{x}_i is computed using analysis of variance on data from the bulk analysis of pretest specimens. The %RSD \bar{x}_i is a significant component in computing the standard deviation of the normalized elemental-mass-loss values by a propagation-of-errors method.

- All cations except for Cs were analyzed using a Jarrell-Ash Mark 8 ICP spectrometer.

- Cesium was analyzed using a Perkin Elmer Model 303 Atomic Absorption Spectrometer with a graphite furnace for nonbrine solutions and air acetylene flame for brines.
- Total organic analyses were performed using a Beckman 915B instrument. The usual detection limit is 1.0 mg/liter.
- Inorganic carbon analyses were performed using an Oceanography International instrument. The usual detection limit is 1.0 mg/liter.
- XRD patterns were obtained with a Dianbo Corp. Model 8535 fully automated, powder XRD employing Cu x-rays and powdered specimens in a glass holder.
- SEM analyses were performed on carbon-coated specimens using a JEOL Model JSM U3 with a TRACOR NORTHERN NS 880 energy-dispersive x-ray 550 spectrometer.
- ESCA analyses were performed on liquid-nitrogen-cooled specimens in a Physical Electronics Corp. Model 550 spectrometer.

1.4 Calibrations and Reference Materials

Micrometer:

- Moore and Wright (Sheffield) Ltd., Micro 2000 standard foil supplied by the manufacturer.
- After October 15, 1980, calibrated with a standard gauge block set at the 3717-8 Building Standards Laboratory, Hanford Engineering Development Laboratory, Richland, WA.(a)
- 6 mo frequency.

Thermocouples:

- Type K chromel-alumel.
- Calibrated against a platinum resistance thermometer over the temperature range of 25° to 200°C at the 3717-8 Building Standards Laboratory, Hanford Engineering Development Laboratory, Richland, WA. The platinum resistance thermometer was calibrated against freezing-point standards.
- 6 mo frequency.

Thermocouple Probe:

- John M. Fluke, Co., Model 2190A-006.
- Certified by the manufacturer against NBS standard.

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

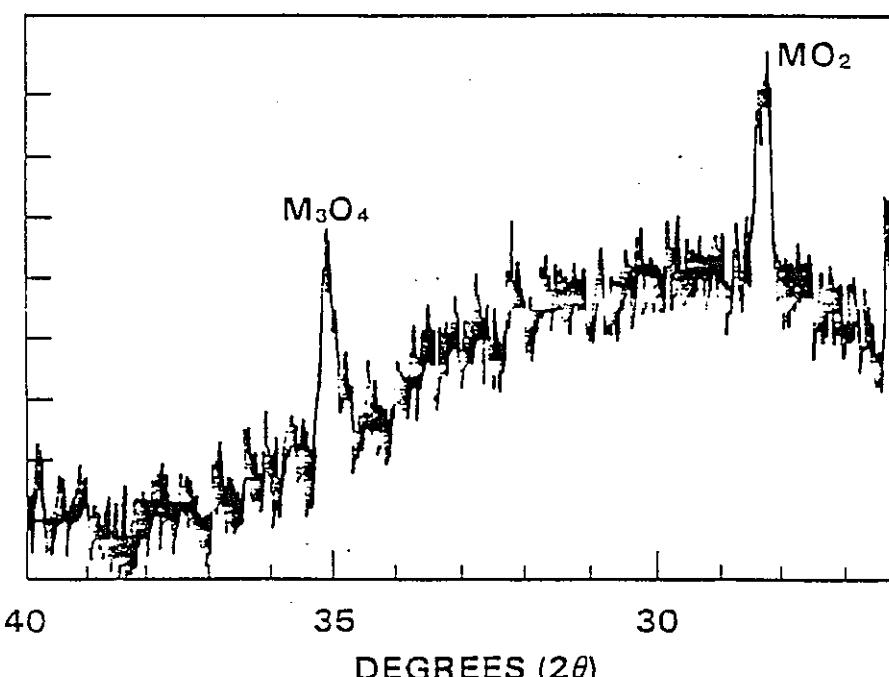


FIGURE 1.1. XRD Pattern of PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass Showing Spinel and Fluorite Phases

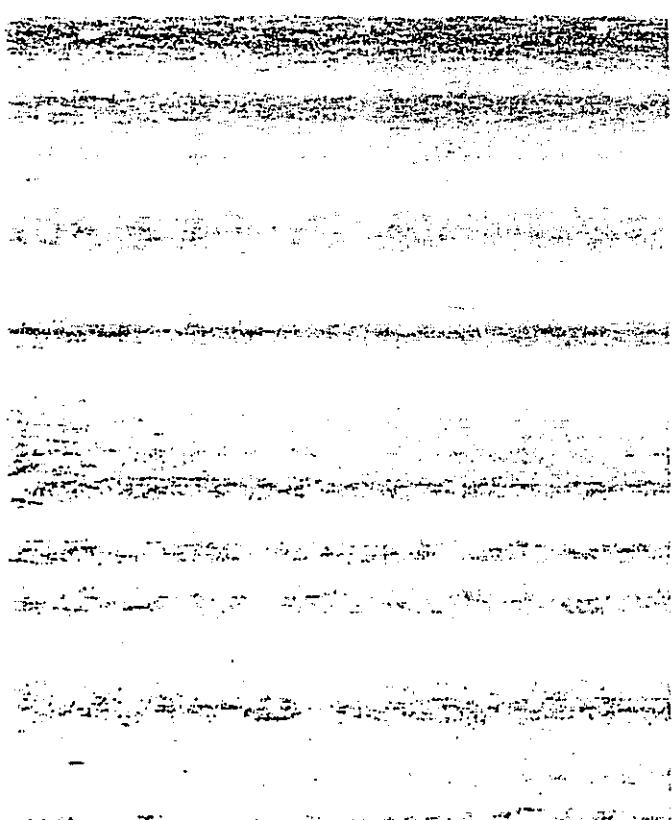


FIGURE 1.2. Microstructure of PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass. Bright inclusions include Fe, Cr (spinel), Pd, RuO₂, and CeO₂ (fluorite).

100 μm

-120-

REVISION 1
9-30-83

PAGE
1-17

MRB APPROVAL
[Signature]

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

- After October 1, 1980, calibrated using a standard cell and a K3 potentiometer millivolt source over the temperature range of 25° to 200°C at the 3717-B Building Standards Laboratory, Hanford Engineering Development Laboratory, Richland, WA.
- 6 mo frequency.

Balance:

- Mettler Models H20T and PC4400.
- Calibrated against standard weights at the 3717-B Building Standards Laboratory, Hanford Engineering Development Laboratory, Richland, WA.
- 6 mo and 1 mo frequency for Models H20T and PC4400, respectively.

Volume:

- Certified volumetric flasks and high-precision pipettes calibrated at the 3717-B Building Standards Laboratory, Hanford Engineering Development Laboratory, Richland, WA, using the weight of distilled water contained in the flasks or pipettes.
- 3 mo frequency.

ICP-AA:

- Calibrated twice daily using single-element standards obtained from Spex Industries, Inc., Metuchen, NJ. These standards are supplied as 1000-ppm solutions prepared from >0.99999 pure metals and are accompanied by a spectroscopic analysis. Multielement standards, prepared in the analytical laboratory using Spex Industries single-element standards, are also used.

Reference Water Leachate:

- MCC RL 42/1, received 8/22/80 (expiration date = 10/10/89). Following constituents certified: Si, 20 ppm; B, 10 ppm; Sr, 2 ppm; Cs, 8 ppm; all other cations <0.01 ppm.

Reference Silicate Water Leachate:

- MCC QLO 4, received 8/22/80 (expiration date = 9/25/80). Following constituents certified: Si, 30 ppm; B, 10 ppm; Sr, 2 ppm; Cs, 8 ppm; Na, 60 ppm; all other cations, <0.01 ppm.

Reference Brine Leachate:

- MCC SL 65, received 8/22/60 (expiration date = 10/18/80). Following constituents certified: Si, 20 ppm; B, 10 ppm; Sr, 2 ppm; Cs, 8 ppm; Na, 3.5 x 10⁴ ppm; K, 2.5 x 10⁴ ppm; Mg, 2.8 x 10⁴ ppm; all other cations, >1.0 ppm.

Reference Waste Form:

- MCC N8, certified for use with MCC-1, Matrix B. Specified limits when MCC N8 is used as an internal standard for the MCC-1 Static Leach Test Method are given below:

Permissible Range of Normalized
Elemental Mass Loss at 28 d (g/m²)

Reference Leachant	Si	B	Sr	Cs	Wt. Loss
Si water	20-55	55-102	0.1-5.0	54-92	12-23
Di water	21-57	54-110	0.1-5.0	65-108	12-25
Brine	4-9	32-75	28-59	19-44	6-19

1.5 Leachant Preparation—Chemicals List

Deionized Water Produced by an RO—4/Milli Q System (Millipore Corp.).

Silicate Water NaHCO₃ and silicic acid from J. T. Baker Chemical Co., Catalog Nos. 3506 and 0324, respectively. Maximum limits for impurities in NaHCO₃ shown in Table 1.2. (Impurities in silicic acid unavailable.)

Brine Made from KCl (Chem West), MgCl₂ · 6H₂O (American Scientific and Chemical—MS-35), and NaCl (Spectrum Chemical Manufacturing Corp.). Maximum limits for impurities in KCl, MgCl₂ · 6H₂O, and NaCl shown in Tables 1.2 and 1.3.

Repository Water Taken from the 500-m depth of Well OB-A5. This confined aquifer lies in an interbed between the Umtanum and Pomona basalt flows of the Pasco Basin in Washington State. The Eh was -0.42 V and was measured using a platinum electrode. Before analysis, the sample of water used in this test was filtered through a 0.22-μm membrane filter.

PNL 76-68 Batch 5-61 Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

TABLE 1.2 Impurities in NaHCO₃ and KCl Leachant Preparation Chemicals

NaHCO ₃		KCl	
Impurity	Max. Limit	Impurity	Max. Limit
NH ₃	0.0005%	Ba	To pass test 0.001%
Ca, Mg, and R ₂ O, Ppt.	0.020%	Br	To pass test 0.01%
Cl	0.003%	Ca, Mg, and R ₂ O, Rpt.	0.005%
Heavy metals (as Pb)	0.0005%	Chlorate and nitrate (as NO ₃)	0.003%
Insoluble matter	0.015%	Heavy metals (as Pb)	0.0005%
Insoluble matter	0.015%	Insoluble matter	0.005%
Fe	0.001%	I	0.002%
PO ₄	0.001%	Fe	0.0003%
Sulphur compounds (as SO ₄)	0.003%	Nitrogen compounds (as N)	0.001%
Assay (NaHCO ₃)	99.7-100.3%	PO ₄	0.0005%
		Na	0.005%
		SO ₄	0.001%

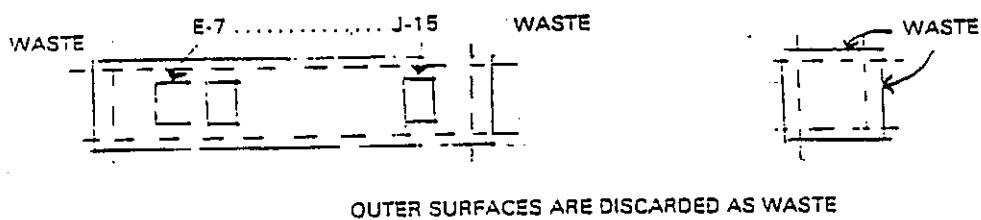
TABLE 1.3 Impurities in MgCl₂·6H₂O and NaCl Leachant Preparation Chemicals

MgCl ₂ ·6H ₂ O		NaCl	
Impurity	Max. Limit	Impurity	Max. Limit
NH ₃	0.002%	Ba	To pass test
Ba	0.005%	Br	To pass test
Ca	0.01%	Ca, Mg, and R ₂ O, PO, ppt.	0.005%
Heavy metals (as Pb)	0.0005%	Chlorate and nitrate (as NO ₃)	0.003%
Insoluble matter	0.005%	Heavy metals (as Pb)	0.0002%
Fe	0.0005%	Insoluble matter	0.005%
Mn	0.0005%	I	0.002%
NO ₃	0.001%	Fe	0.0001%
PO ₄	0.0005%	Nitrogen compounds (as N)	0.001%
K	0.005%	PO ₄	0.0005%
Na	0.005%	K	0.005%
Sr	0.005%		
SO ₄	0.002%		

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

1.6 Specimen Preparation and Description

- Starting with the annealed bars the specimens were cut using a 200-grit diamond saw with kerosene as a coolant. Specimens were selected according to the following diagram:



OUTER SURFACES ARE DISCARDED AS WASTE

TABLE 1.4 Specimen Dimensions, Surface Area, Mass, and Required Leachant Volume

Specimen Number	A, mm	B, mm	C, mm	SA, mm ²	Mass, g	Leachant Vol., ml
E-7	17.064	6.125	4.031	—	—	—
	17.020	5.304	4.025	—	—	—
	17.042	6.214	4.028	399.2	1.25878	39.92
E-8	—	—	—	—	—	—
E-9	—	—	—	—	—	—
E-10	—	—	—	—	—	—

PNL 76-58 -Batch 5-51 Class
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12-8-80

2.0 LEACHANT ANALYSIS

TABLE 2.1. Leachant Analysis

	Reference Si Water	Reference DI Water	Reference Brine	Repository Water
Batch No.	RDF-6	—	BC-112	Well 08-A5
Date-Makeup	7/16/80	8/22/80	8/9/80	8/22/80 (from well)
Date-Analysis	9/9/80	9/9/80	9/9/80	9/9/80
Date-Test	9/11/80	9/11/80	9/11/80	9/11/80
pH	7.4	5.8	6.5	8.1
Temp. °C	23	23	23	23
Constituent, (iteral)			Concentration, mg/liter	
K (0.03)	ND ^{b)}	ND	5.0 ^{c)} Cl	0.09
Na (0.005)	48.2	ND	35.200	11
Ca (0.01)	ND	ND	2.7 ^{c)} Cl	34
Total Organic Carbon (1)	ND	ND	ND	10

^{a)}Detection limits are in parentheses.^{b)}ND indicates "not detectable."^{c)}These results are known to be due to spectral interferences from the brine. The actual amount present was much lower.

PNL 76-68, Batch 5-6; Glass
 MCC-1P, Matrix 8
 J. R. Doe
 Pacific Northwest Laboratory
 Date Submitted 12/8/80

3.0 LEACHATE ANALYSIS

TABLE 3.1. Analyses of Blanks for 28-d Run

ID Number	Reference Si Water		Reference DI Water		Reference Brine		Repository Water	
	SB-1	SB-2	DB-1	DB-2	BB-1	BB-2	WB-1	WB-2
Date run began	9/11/80	9/11/80	-	-	-	-	-	-
Initial pH	7.3	7.3	-	-	-	-	-	-
@ Temp., °C	23	23	-	-	-	-	-	-
Final pH	7.9	8.0	-	-	-	-	-	-
@ Temp., °C	23	23	-	-	-	-	-	-
V, mm ³	4 x 10 ⁴	4 x 10 ⁴	-	-	-	-	-	-
Wt. leachant, g	40.0	40.0	-	-	-	-	-	-
Date run ended	10/9/80	10/9/80	-	-	-	-	-	-
Exp. init. wt, g	260.3	262.1	-	-	-	-	-	-
Exp. final wt, g	260.1	262.0	-	-	-	-	-	-
Exp. wt-exp. wt _f , g	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-
% Blank loss	0.5	0.25	-	-	-	-	-	-
Init. pH-final pH	-0.6	-0.7	-	-	-	-	-	-
<u>Constituent Analysis, mg/liter^(a)</u>								
Al (0.03)	ND ^(b)	ND	ND	ND	-	-	-	-
Na (0.005)	47.3	49.0	ND	ND	-	-	-	-
Ca (0.01)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-

(a) Detection limits are in parentheses.
 (b) ND indicates "not detectable."

PNL 76-68 (Batch 5-a) Glass
 MCC-1P, Matrix 8
 J. R. Doe
 Pacific Northwest Laboratory
 Date Submitted 12-8-80

TABLE 3.2 Leachate Analysis for (DI Water) Leachant (Similar tables, with 3-, 7-, and 14-d specimens omitted, are required for Si water and brine leachants.)

Specimen ID No. Run Duration, d	Analytical Results						Corrected for Blank					
	E-7 3	E-8 7	E-9 14	E-10 28	E-11 28	E-12 28	E-7 3	E-8 7	E-9 14	E-10 28	E-11 28	E-12 28
Date run began	9/11/80	9/11/80	9/11/80	9/11/80	9/11/80	9/11/80	-	-	-	-	-	-
Initial pH	5.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
@Temp., °C	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Date run ended	9/14/80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spec. SA, mm ²	396	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V, mm ³	3960	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wt. leachant, g	39.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Final pH	9.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
@Temp., °C	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Exp. init. wt, g	362.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Exp. final wt, g	361.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Exp. wt - exp. wt	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% Leachant loss	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Init. pH-final pH	-4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Solids ^(a)	None	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spec. init. wt, g	0.96321	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spec. final wt, g	0.95824	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spec. wt loss, g	0.00497	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Constituent Analysis, mg/liter^(b)

Al (0.03)	0.12	-	-	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-
Na (0.005)	145	-	-	-	-	-	145	-	-	-	-	-
Ca (0.01)	1.45	-	-	-	-	-	1.45	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^(a)If solids had been present, method of removal, estimate of amount, and results of analyses would be shown on separate page.

^(b)Detection limits are in parentheses.

PNL 78-68 (Batch 3-6) Glass
 MCC-1P Matrix B
 J. R. Doe
 Pacific Northwest Laboratory
 Date Submitted 12/8/80

4.0 TABULATED AND PLOTTED DATA

TABLE 4.1 Normalized Elemental Mass Losses (NL)_i and Normalized Depiction Depths (ND)_i for DI Water Leachant

Specimen ID No.	Std. Ref. Matl.	Test Materials					
		E-2	E-7	E-8	E-9	E-10	E-12
Length of run, d	28	3	7	14	28	28	28
Specimen dens., kg/m ³ (a)	3300	3200	-	-	-	-	-
Final pH	9.4	9.8	-	-	-	-	-
Init. pH-final pH	-4.4	-4.0	-	-	-	-	-
% Leachant loss	2.0	2.5	-	-	-	-	-
Spec. wt. loss, g	0.0634	0.0497	-	-	-	-	-
<u>Normalized Elemental Mass Loss, g/m²(b)</u>							28-d Average s.d.
Wt. loss	27.5	21.0	-	-	-	-	-
Al (0.03)	ND(C)	ND	-	-	-	-	-
Na	37.0	27.3	-	-	-	-	-
Ca (0.01)	ND	ND	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
<u>Normalized Depiction Depth, μm</u>							28-d Average s.d.
Wt. loss	8.3	6.6	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-
Na	112	8.3	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-

(a) Calculated from weight and dimensions of specimen.

(b) Detection limits are in parentheses.

(c) ND indicates "not detectable."

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

TABLE 4.2 Molarity in (DI Water) Leachate

	Test Material						28-d Average	s.d.
	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12		
Specimen ID No.	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12		
Length of run, d	3	7	14	28	28	28		
SA/V, mm ²	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010		
Final pH	9.8	-	-	-	-	-		
Init. pH-final pH	-4.0	-	-	-	-	-		
% Leachant loss	1.5	-	-	-	-	-		
Spec. wt. loss, g	0.00497	-	-	-	-	-		
Constituent				Concentration, mol/liter				
Al	0.09	-	-	-	-	-		
Na	5.8	-	-	-	-	-		
Ca	0.78	-	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-		

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

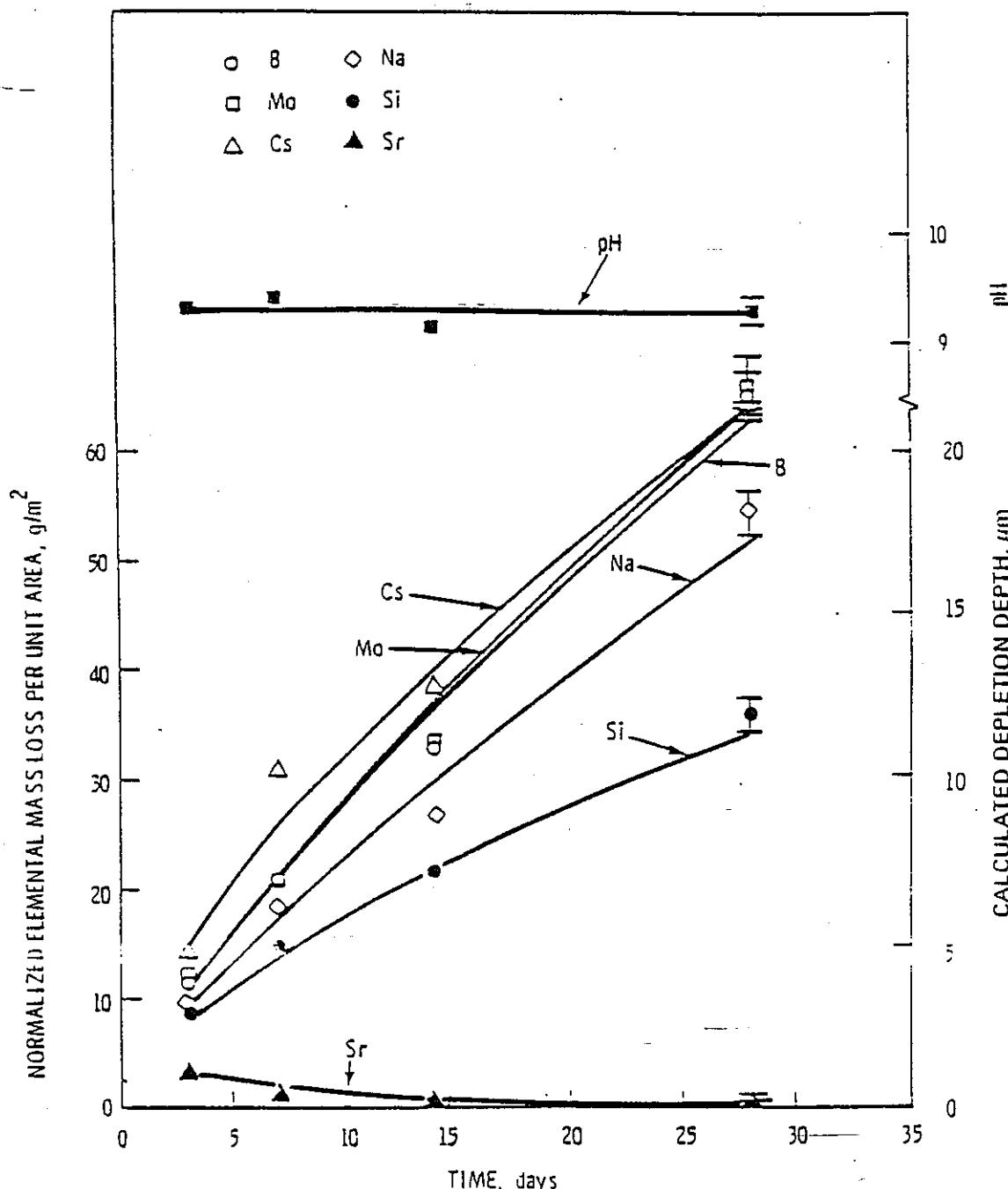


FIGURE 4.1 Normalized Elemental Mass Loss Versus Time for Specimens Leached in Water at 90°C. The error bars represent one standard deviation above and below the individual NLI value.

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

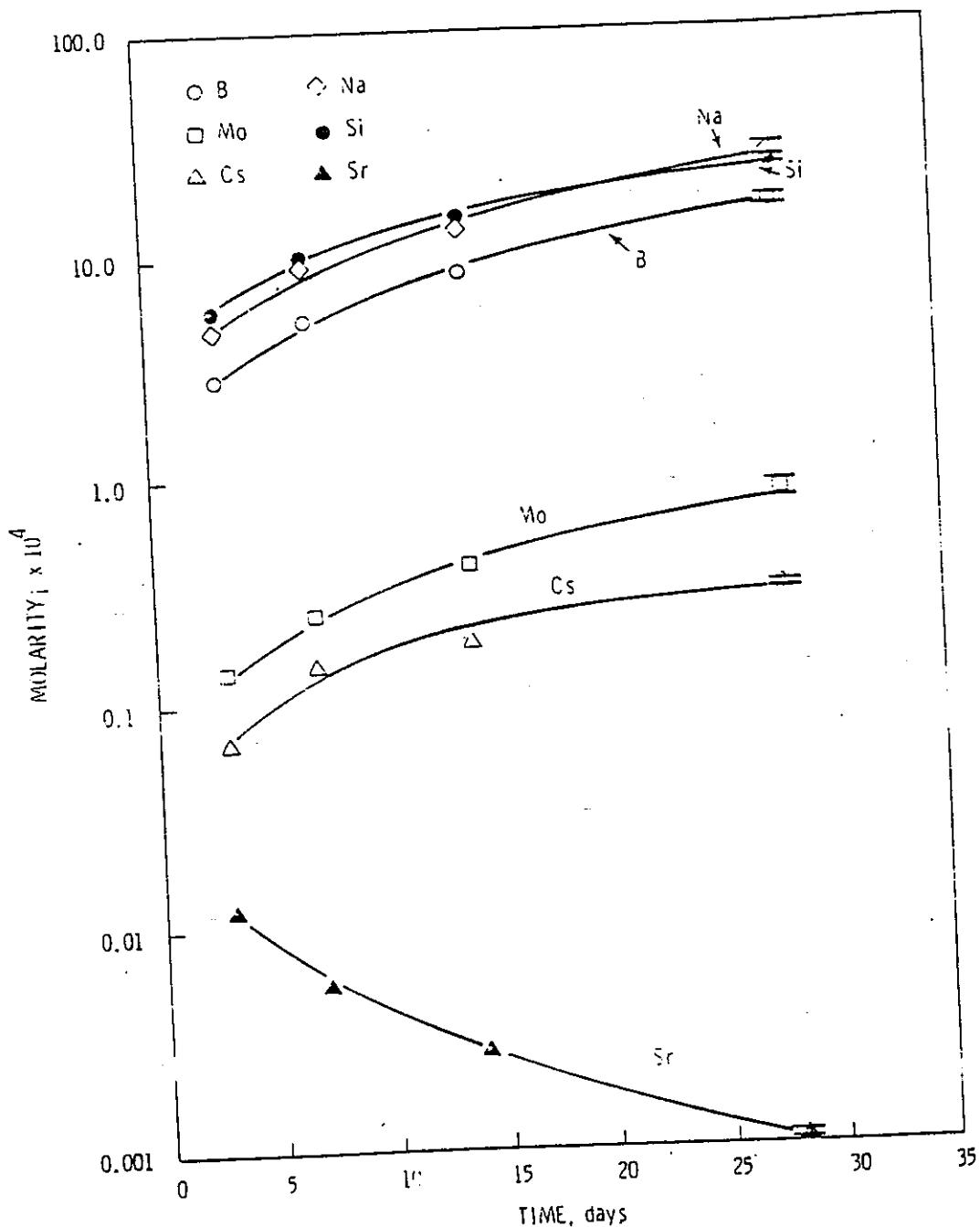


FIGURE 4.2 Molarity Versus Time for Specimens Leached in Water at 90°C. The error bars represent one standard deviation above and below the individual NLI value.

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
 MCC-1P, Matrix B
 J. R. Doe
 Pacific Northwest Laboratory
 Date Submitted 12/8/80

5.0 POST-LEACH SPECIMEN ANALYSIS

Figures 5.1 to 5.3 summarize the solid-state analysis done on 28-d leached specimens. Each specimen was first surface profiled using an argon-ion beam coupled with ESCA. Because the leached layer was quite thick only the first 3.5 μm were profiled. The specimen was then carbon coated and the surface examined with SEM-EDX. Finally, the specimen was mounted in thermally set epoxy, sectioned, carbon coated, and examined with SEM-EDX. Profile information that was gathered by ESCA and SEM-EDX were qualitatively the same.

These figures show the basic difference between the leaching in dilute aqueous systems and that in the brine. Several elements build up in a surface layer on the specimens leached in dilute aqueous solutions, whereas these same elements tend to be leached from the layer in brine-leached specimens.

Microscopic examination of the water-leached specimen (Figure 5.1 ESCA) showed that the transition elements of Fe, Ni, and Zn accumulated at the surface as did Si. Other elements were depleted at the surface and gradually increased with depth toward the unleached glass. The observed penetration depth from the SEM photomicrograph (Figure 5.1) was about 18 μm , which corresponded to an 18.5 μm depletion depth calculated from the Na leachate analysis (Table 3.2). Elements such as Cs, B, and Mo were leached to a depth of about 23 μm , based on the solution concentrations.

The analyses of the silicate-water-leached specimens and leachates showed similar data. Iron was uniformly enriched in the leached layer and was not further enriched at the immediate surface. (Compare Figures 5.1 and 5.3.) Also, the penetration depth based on B, Cs, and Mo was the same as that for water.

Although ESCA was only done to a depth of 3.5 μ , this was sufficient to corroborate the data from the SEM analysis of the specimen cross section. Of particular interest are the Na and K profiles from the specimens leached in brine (Figure 5.2). Despite the very high concentrations of these ions in the brine, virtually no Na or K was found in the two gel layers

adjacent to the leachates. While the next gel layer was depleted in Na, K was found to be somewhat higher. One would have expected the profiles for both Na and K to be similar to that of Mg.

6.0 PRECISION AND ACCURACY

6.1 Preparation of Control Chart

The entries in Table 6.1 are defined as follows:

"DATE" Column. The calendar date on which the replicates^(a) were run opposite the "1" under "REP" and the time, in minutes, between the completion of analysis opposite the "2" under "REP."

"DATA" Columns. The data entered are

Y_{eij} , the mg/liter results for the e th element, $e = 1, 2, 3, \text{ or } 4$, for four elements to be specified.

i th day, $i = 1, \dots, 14$.

j th replicate within day, $j = 1 \text{ or } 2$.

Average Columns. The arithmetic averages, $\bar{Y}_{ei.}$, are calculated by

$$\bar{Y}_{ei.} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 Y_{eij} = \frac{1}{2} \bar{Y}_{ei.}$$

The dot notation means that the subscript replaced by the dot has been summed over. A bar over the summed quantity means an average.

The results in rows 1-through 4 at the bottom of Table 6.1 were obtained from analysis-of-variance calculations defined in the bottom part of Table 6.1a.

^(a)Replicates were run by shaking the reference leachate container, opening the lid, pipetting the aliquot required for one analysis, closing the lid, and then analyzing the first aliquot. The second aliquot was then drawn and analyzed, going through the same steps as for the first. No analysis intervened between the two aliquots.

MCC-1P Static Leach Test Method Example Report

PNL 76-681Batch 5-51 Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

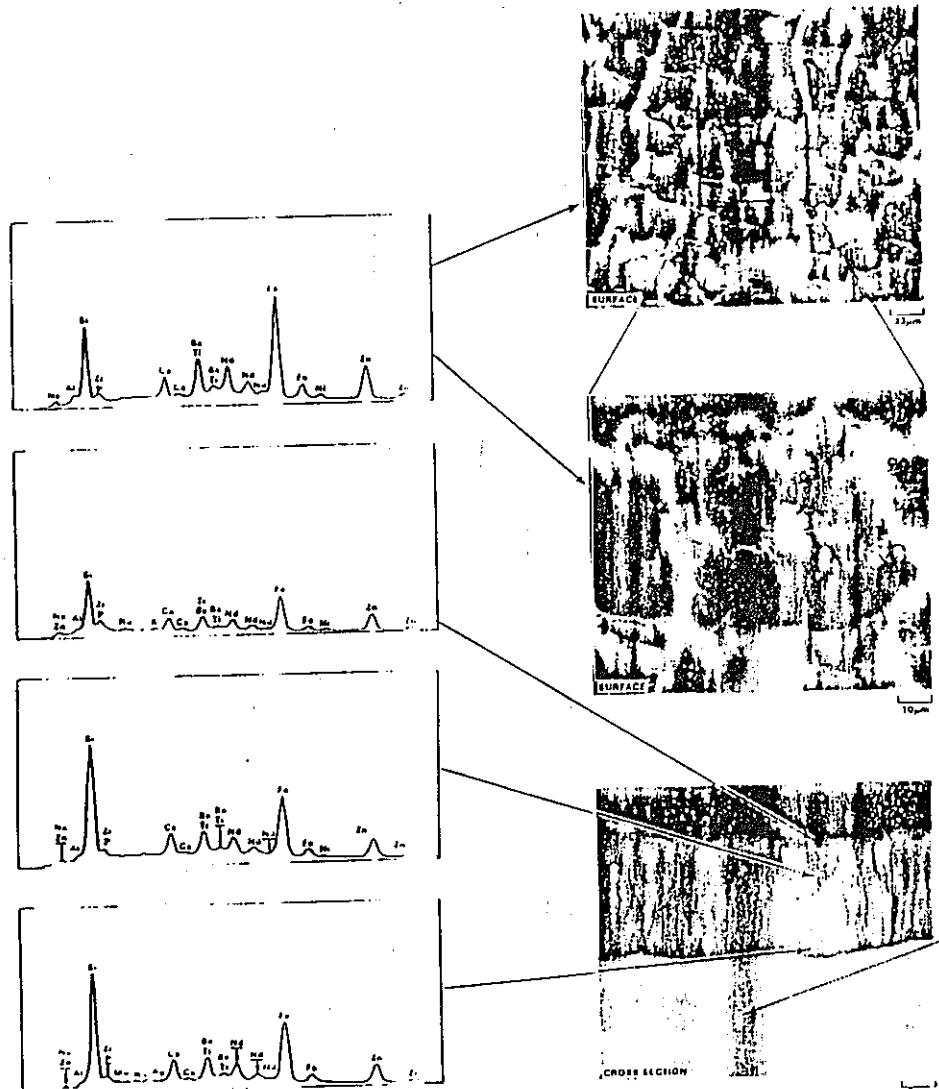
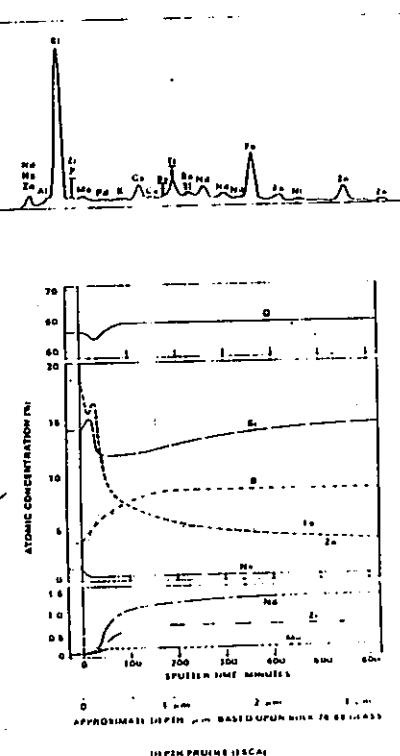


FIGURE 5.1 Solid-State Analyses from Water-Leached Specimens Showing SEM Photomicrographs, EDX Spectra, and ESCA Depth Profiles.

MCC-1P Static Leach Test Method Example Report

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

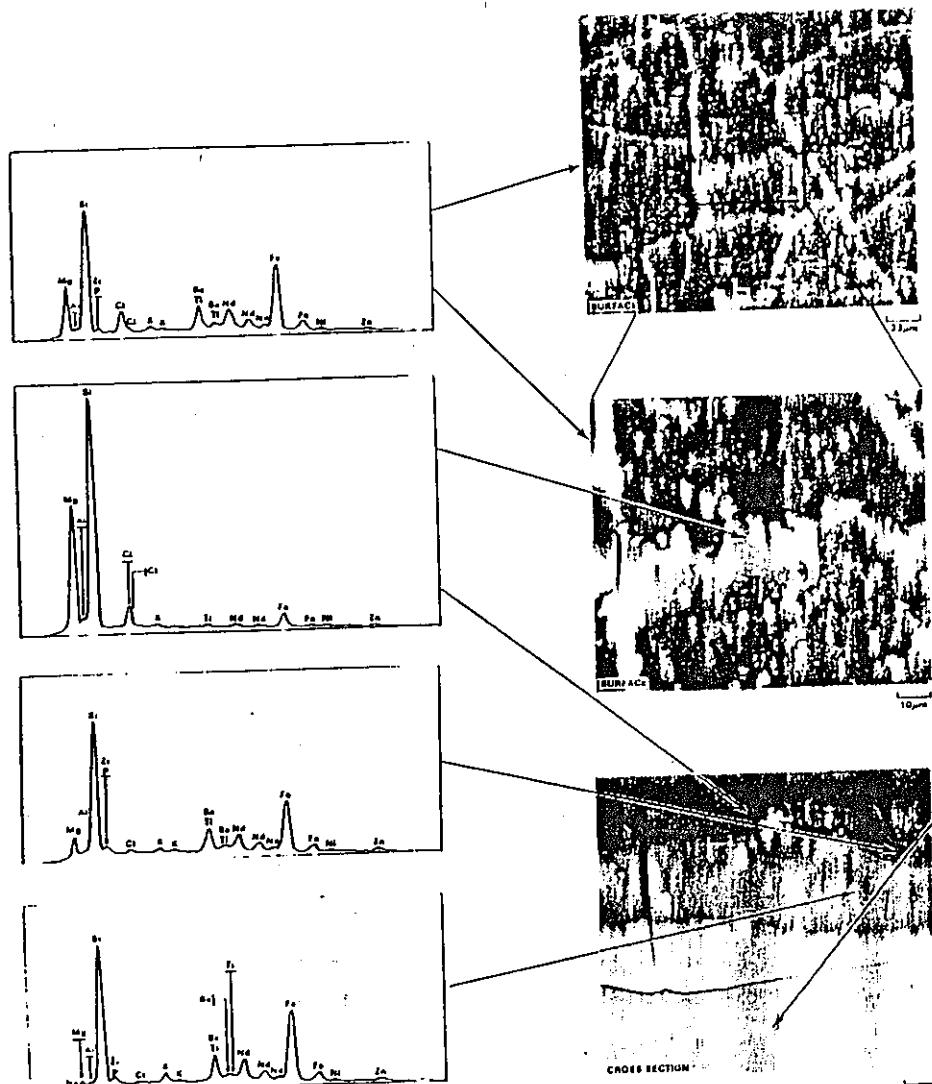
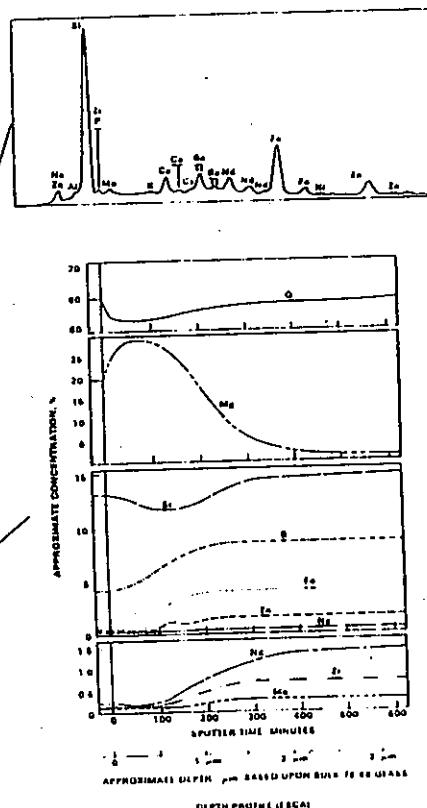


FIGURE 5.2 Solid State Analyses from Brine-Leached Specimens Showing SEM Photomicrographs, EDX Spectra, and ESCA Depth Profiles

PNL 76-681 Batch 5-51 Glass
 MCC-1P, Matrix B
 J. R. Doe
 Pacific Northwest Laboratory
 Date Submitted 12/8/80

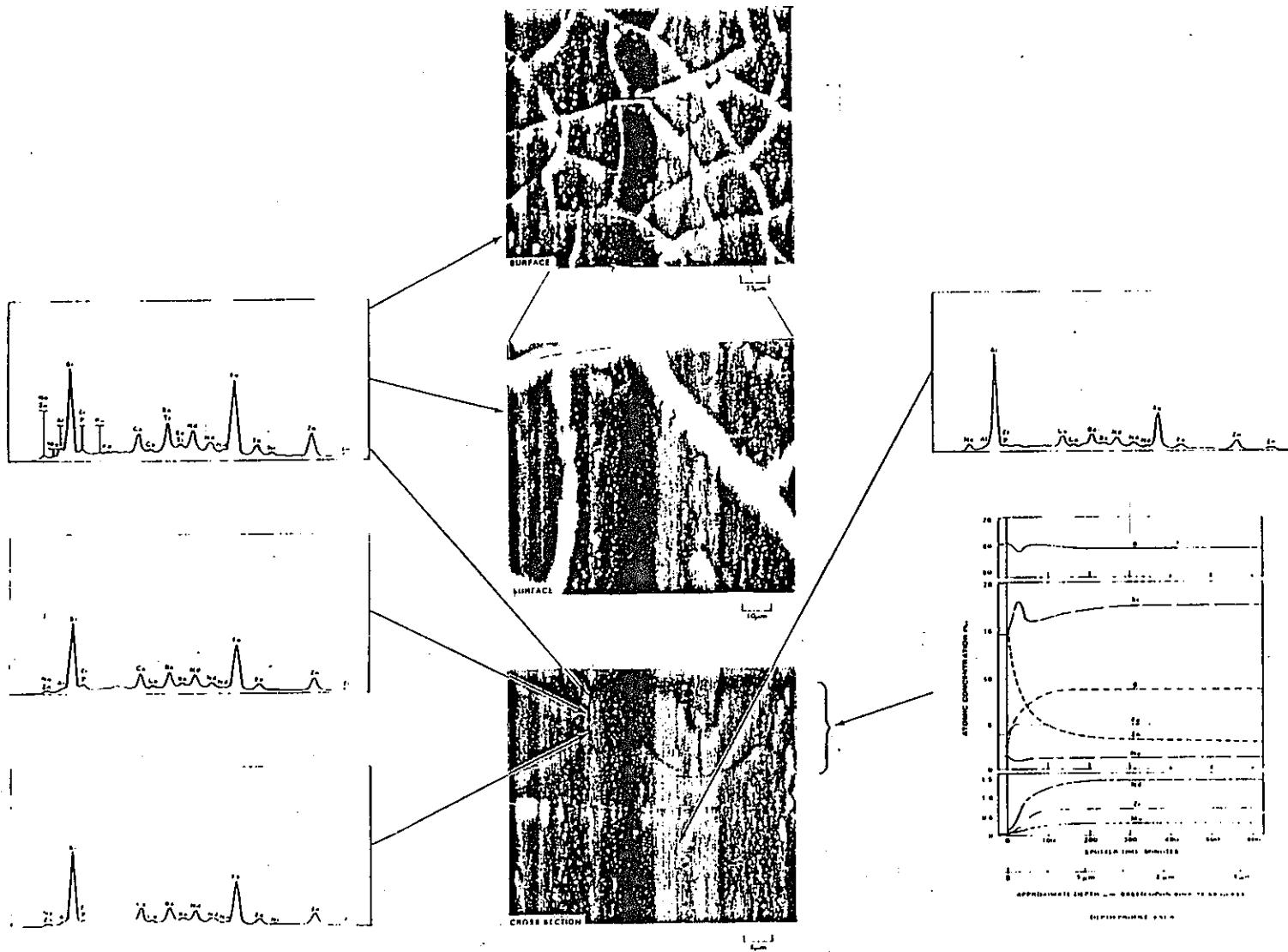


FIGURE 5.3 Solid-State Analyses from Silicate-Water-Leached Specimens Showing SEM Photomicrographs, EDX Spectra, and ESCA Depth Profiles

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
 MCC-1P, Matrix B
 J. R. Doe
 Pacific Northwest Laboratory
 Date Submitted 12/8/80

TABLE 6.1 Data from Reference Leachate Analysis

Observ.	REP	Date	P	Data				Daily Averages (\bar{y}_{ei})		
				Ca	Na	SI	B	CA	NA	SI
1	1	9/11/80	47.9	0.033	80.0	18.9	48.10	0.0300	81.0	19.05
	2	23(a)	48.3	0.027	82.0	19.2				
2	1	9/12/80	49.7	0.027	85.0	20.0	49.60	0.0265	84.0	19.90
	2	5	49.5	0.026	83.0	19.8				
3	1	9/15/80	48.4	0.029	84.0	19.6	48.50	0.0295	84.5	19.65
	2	15	48.6	0.030	85.0	19.7				
4	1	9/16/80	48.5	0.012	81.0	19.5	48.65	0.0105	81.0	19.55
	2	10	48.8	0.009	81.0	19.6				
5	1	9/17/80	48.8	0.026	82.0	19.4	48.65	0.0255	82.0	19.35
	2	12	48.5	0.025	82.1	19.3				
6	1	9/18/80	48.4	0.026	82.0	19.5	48.40	0.0245	82.8	19.55
	2	15	48.4	0.023	83.5	19.6				
7	1	9/19/80	49.5	0.026	82.0	19.6	49.35	0.0260	81.8	19.55
	2	15	49.2	0.026	81.6	19.5				
8	1	9/22/80	48.6	0.031	84.0	19.4	48.15	0.0310	82.0	19.20
	2	20	47.7	0.031	80.0	19.0				
9	1	9/23/80	48.4	0.027	79.0	19.2	48.70	0.0250	80.0	19.35
	2	23	49.0	0.023	81.0	19.5				
10	1	9/24/80	48.0	0.026	81.0	19.2	48.10	0.0250	81.5	19.30
	2	10	48.2	0.024	82.0	19.4				
11	1	9/25/80	49.1	0.018	82.0	19.7	49.15	0.0190	81.0	19.75
	2	15	49.2	0.020	80.0	19.8				
12	1	9/26/80	49.6	0.014	81.0	20.0	49.40	0.0155	80.5	19.95
	2	23	49.2	0.017	80.0	19.9				
13	1	9/29/80	49.2	0.014	80.0	19.9	49.25	0.0150	80.0	19.90
	2	15	49.3	0.016	80.0	19.9				
14	1	9/30/80	49.1	0.017	82.0	19.8	49.35	0.0145	82.5	19.95
	2	20	49.6	0.012	83.0	20.1				

Standard Value

Ze: 50.00 — 80.00 20.00

Average

 \bar{y}_{ei} : 48.81 0.0227 81.76 19.57

Between Days s.d.

Sde: 0.491 0.00638 1.069 0.276

Within Days s.d.

Sre: 0.277 0.00206 1.171 0.144

Single Determination Precision

spe: 0.564 0.00670 1.586 0.311

% Relative spe

 100 spe/ \bar{y}_{ei} : 1.16 29.51 1.94 1.59

Estimated Bias

 \bar{y}_{ei} -Ze: -1.19 — 1.76 -0.43

% Relative Bias

 100(\bar{y}_{ei} -Ze)/Ze: -2.38 — 2.20 -2.15

Upper Control Chart Limit

 UCL = \bar{y}_{ei} +3spe: 50.50 0.0428 86.52 20.50

Lower Control Chart Limit

 LCL = \bar{y}_{ei} -3spe: 47.12 0.0026 77.00 18.64

(a) Time in minutes between completion of analysis of REP 1 and REP 2.

PNL 76-68 Batch 5-61 Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

TABLE 6.1a Worksheet for Table 6.1

$$SLMS = \bar{y}_{ei} = \sum_{j=1}^2 \bar{y}_{eij}$$

i	B	Ca	Na	Si
1	96.2	0.060	162.0	38.1
2	99.2	0.053	168.0	39.8
3	97.0	0.059	169.0	39.3
4	97.3	0.021	162.0	39.1
5	97.3	0.051	164.1	38.7
6	96.8	0.049	165.6	39.1
7	98.7	0.052	163.6	39.1
8	96.3	0.062	164.0	38.4
9	97.4	0.050	160.0	38.7
10	96.2	0.050	163.0	38.6
11	98.5	0.038	162.0	39.8
12	98.8	0.029	161.0	39.9
13	98.5	0.030	160.0	39.8
14	98.7	0.029	165.0	39.9
$\bar{y}_{ei} = \sum_{i=1}^{14} \bar{y}_{eij}$	1366.7	0.635	2289.3	548.0

Squared Sums

$$(y_{ei})^2/28 = CF = 66709.60321$$

$$0.01440089$$

$$187158.4514$$

$$10725.14286$$

$$\sum y_{ei}^2/2 = D = 66716.875$$

$$0.0155135$$

$$187206.0100$$

$$10727.39$$

$$\sum_{ij} y_{eij}^2 = E = 66717.95$$

$$0.0155730$$

$$187225.22$$

$$10727.68$$

Analysis of Variance for Each Element

Source	df	Sums of Squares	Mean Squares (MS)	Variance Compo.	Standard Deviation
Days	13	D-CF	(D-CF)/13 = MSD _e	1/2(MSD _e + MSE _e)	s _{de}
Within Days	14	E-D	(E-D)/14 = MSE _e	MSE _e	s _{re}
Total	27	E-CF			

Single Determination Precision

$$1/2 [MSD_e + MSE_e]$$

$$s_{pe}$$

	B	Ca	Na	Si
mean \bar{y}_{ei}	48.81	0.0227	81.76	19.57
UCL = $\bar{y}_{ei} + 3s_{pe}$	50.50	0.0428	86.52	20.50
UCL = $\bar{y}_{ei} - 3s_{pe}$	47.12	0.0026	77.00	18.64

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
MCC-1P, Matrix B
J. R. Doe
Pacific Northwest Laboratory
Date Submitted 12/8/80

Examples of the type of control charts obtained are given in Figures 6.1-6.4. The data from Table 6.1 provides the data for the control-chart limits. The calculations based on these statistics are

Upper control limit = mean + 3 (Standard Deviation)

$$UCL = \bar{y}_{e..} + 3 (\text{spe})$$

Lower control limit = mean - 3 (Standard Deviation)

$$LCL = \bar{y}_{e..} - 3 (\text{spe})$$

Example for Boron:

$$\cdot UCL = 48.81 + 3 (.564) = 50.50$$

$$LCL = 48.81 - 3 (.564) = 47.12$$

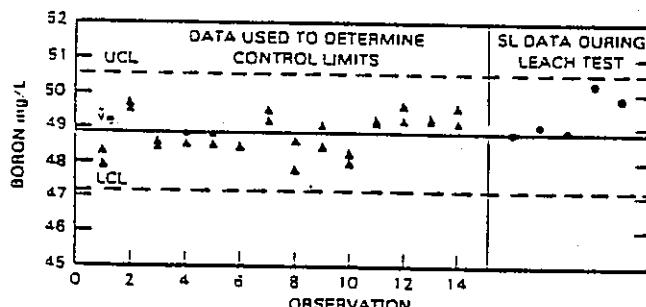


FIGURE 6.1 Example Control-Chart Plot of Standard Leachate for Boron

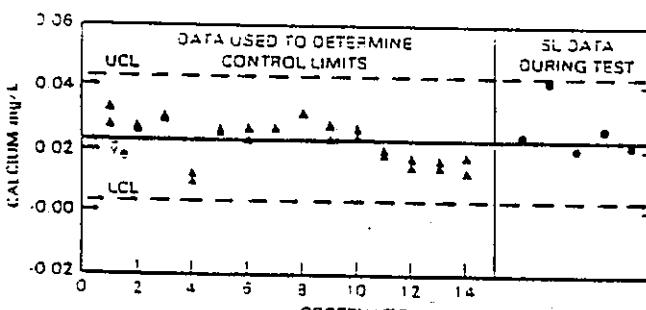


FIGURE 6.2 Example Control-Chart Plot of Standard Leachate for Calcium

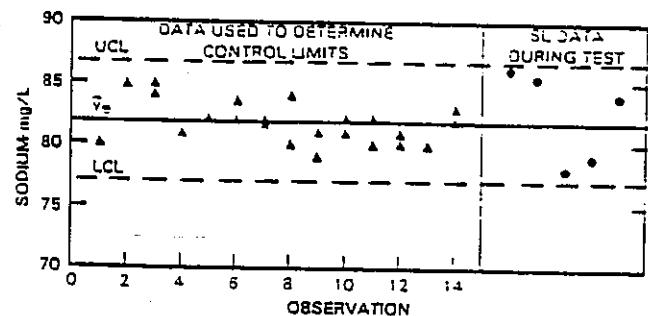


FIGURE 6.2 Example Control-Chart Plot of Standard Leachate for Sodium

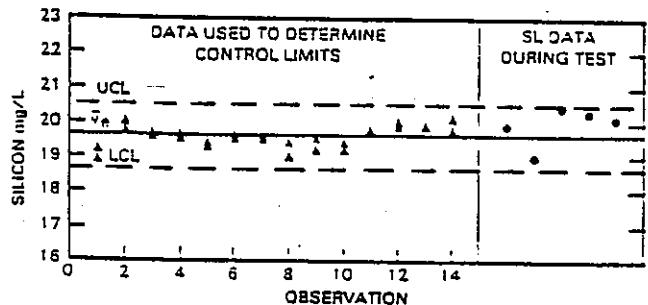


FIGURE 6.4 Example Control-Chart Plot of Standard Leachate for Silicon

6.2 Reference Leachate Analyses

Data from analysis of SL, performed before and after waste-form analysis, are tabulated in Table 6.2. The data from Table 6.2 are included in the control charts Figures 6.1-6.4 above. These data points fall within the limits defined by the dashed lines. Therefore, the plots indicate no significant lack of statistical control in the measurements.

TABLE 6.2 Data from Reference Leachates, mg/liter

	B	Ca	Na	Si
48.8	0.024	86.10	19.9	
49.0	0.041	85.43	19.0	
48.9	0.020	78.00	20.4	
50.2	0.026	79.00	20.3	
49.8	0.021	84.00	20.1	
Standard Value	49.4	0.026	82.51	19.9

PNL 76-68 (Batch 5-6) Glass
 MCC-1P, Matrix B
 J. R. Doe
 Pacific Northwest Laboratory
 Date Submitted 12/8/80

6.3 Approved Reference Waste-Form Specimen Leachate Analysis

TABLE 6.3 Data from Reference Specimen Leachates.
 mg/liter

	Si					
	Pre	Post	Value	e = 2	e = 3	e = 4
SW	65.96	75.66	70.81			
DIW	65.96	73.72	71.78			
Brine	—	—	—			
ALT-1	—	—	—			

6.4 Laboratory-Measurement-Control Information

For further information on calibration procedures and frequency or calibrating contact:

J. R. Doe
 Pacific Northwest Laboratory
 Richland, WA 99352
 (Telephone 509-379-3332)

6.5 Summary Statement of Data Quality

The leachate pH data are believed to be accurate to within 0.2 pH unit. The normalized elemental mass loss data are believed to be reproducible within this laboratory within 20% of the value given, except for elements such as strontium, which are precipitating. The data for these elements are believed reproducible within this laboratory to within a factor of two. Until further testing is done with an ARM it is not possible to make a statement concerning the accuracy of the normalized elemental mass loss data.

7.0 DISCUSSION

• Deviations from the Procedure:

Kerosene was used as a cutting fluid. Since glass is a fully dense material, it is not anticipated that the use of kero-

sene as a cutting fluid had a major effect on the leaching. Other experiments using a variety of cutting fluids have not detected any differences in the leachability. The specimens were then cleaned in acetone followed by the MCC-1 ethanol washes. This also was not believed to have a significant effect on the leachability of the waste form.

• Inadvertent Happenings:

On 6/25/80 the power was interrupted for a period of 20 min. During that time, the temperature of the oven was monitored continuously. The temperature decreased from 90.1°C to 85.6°C. After the power resumed, the temperature was re-established in 3 min.

• Significance of Results:

Cesium was the most leachable ion in both the water and the silicate water. The presence of the large amount of alkali in the brine leachant perhaps depressed the cesium leachability. In water, a decreasing amount of Ca⁺ and Sr⁺ was found in the leachates with time. After 28 d. the concentration of Ca⁺ and Sr⁺ in these leachates was approximately 0.01 that in brine. The calcium solution analyses were substantiated by the solid-state analyses (Figures 5.1, 5.2, and 5.3). Calcium was depicted in the gel layer of the brine-leached specimen and enhanced at the surface of the water-leached and silicate-water-leached specimens. This is shown by the peak heights of calcium and barium relative to silicon in the SEM-EDX spectra of the leached surface and the unleached bulk glass (Figures 5.1 and 5.3).

Mass loss for the specimens leached for 28 d in brine was less than that for the specimens leached in either water or silicate water. The decreased mass loss was due to the decreased loss of silicon and the replacement of some of the leached ions by both Mg⁺⁺ and Cl⁻.

It is clear from the elemental distributions in the leached layers of the specimens studied that the leaching mechanism is very complex. In some cases, the elemental profiles might have been predicted, e.g., sodium in the water-leached specimens. In other cases, the profiles are unexpected, e.g., sodium and potassium in the brine-leached specimens.

This Page Left Intentionally Blank

APPENDIX

FACTORS AFFECTING APPROVAL STATUS OF MCC-1 STATIC LEACH TEST METHOD

This section identifies additional information that the MCC will provide the MRB before requesting full approval of the MCC-1 Static Leach Test Method. The date at which this information is to be available is shown in parenthesis after each item.

A.1 Expected Precision and Accuracy (April 1984)

An extensive interlaboratory test program of the MCC-1 Static Leach Test Method has been conducted. The preliminary results, which have been published, will document the within and between laboratory precision obtained with three test materials: an NBS borosilicate glass, a simulated waste glass provided by the MCC, and crystalline basalt. The results and experience gained during the interlaboratory tests may suggest further improvements that can be made in the MCC-1 test method.

A.2 Long-Term Tests (April 1984)

One-year tests will be conducted with the three reference leachants and at least one waste form.

A.3 Teflon Cleaning Procedure (April 1984)

Even with the rigorous cleaning procedure required in the present procedure, small amounts of fluoride ion are found to leach from the Teflon containers used in the MCC-1 Static Leach test Method. The MCC will continue to investigate fluoride effects on leach testing results, in conjunction with university experts.

A.4 Lower Limits of the Test (April 1984)

Improved definition of the lower limits of the test will be sought via two avenues of investigation. One avenue will be to attempt to define standard statistical methods for use when the backgrounds from the blank and specimen concentrations are close. The problem with this approach is that it will undoubtedly require the use of more than the number of blanks and test specimens defined in the present test. This may be warranted in some cases, but it is doubtful that it is warranted in all cases. The MCC will attempt to resolve this question.

The other avenue is to require the use of ultrapure chemicals throughout the test. The MCC will conduct tests to

determine how much the limits of the test can be lowered by this technique and what other ramifications it might have, i.e., what type of "clean-room" techniques would also have to be employed. The MCC will make appropriate recommendations.

A.5 Oxygen Fugacity (April 1984)

The present version of the test specifies use of "air-saturated" leachants, but does not require quantification by measurement of Eh or dissolved oxygen. The MCC will study techniques for making these measurements and define how the measurements should be made on MCC-1 leachant and leachate solutions.

For radioactive materials, the MCC will study the use of both air-saturated and deaerated solutions to separate the effect of radiolysis of the aqueous solution from that of the radioisysis of N₂ gas and dissolved N₂ and concomitant formation of HNO₃.

In addition, methods will be investigated in conjunction with ongoing programs for controlling Eh during leaching, since the leaching behavior of some waste form constituents that can exist in two or more valence states may be affected by Eh. The goal of these investigations is for the MCC to be able to define a technique for performing leach tests at controlled oxidizing and reducing conditions. However, it is not yet clear that the MCC-1 Static Leach Test Method will be amenable to such Eh control.

A.6 Relationship Between the MCC-1 Test Method and Waste Acceptance Criteria

The MCC views this as a very important factor but one that is difficult to address, particularly in terms of schedule. The MCC-1 leach-test data can potentially be very significant since advantages are being claimed for several of the newer waste forms in the area of hydrothermal stability. The MCC will work closely with NWTS and others as waste acceptance criteria are developed. If it becomes apparent that modification of MCC-1 is required to make the test results more pertinent to the criteria, such modification will be made before the procedure is submitted to the MRB for full approval.

A.7 Consensus

Consensus on the practicality of the MCC-1 Static Leach Test Method is being sought through round-robin testing, work-

shows, and interactions with investigators using the test. This information will be documented and given to the MRB.

A.8 Reference Materials (April 1984)

The MCC-1 Static Leach Test Method requires that reference materials be used as internal standards each time the test is run. MCC-approved reference waste-form materials will be available and documentation of their use will be provided before the MCC requests full approval status for MCC-1.

A.9 Leachant Preparation (April 1984)

Some difficulties in the preparation of the silicate water leachant have been reported. These problems are being investigated and will be resolved before full approval status of MCC-1 is sought.

A.10 Radiation-Induced Leach Container Effects (April 1984)

There is evidence in the literature that gold and fused quartz, the two preferred leach container materials for intensely radioactive waste forms, may alter radiolysis chemistry. Also, radiation enhances the susceptibility of gold to corrosion by some leachants. The MCC will furnish evidence to the MRB that either substantiates the use of these, or other, leach container materials for intensely radioactive waste forms, or defines limits on their applicability.

A.11 Leachant Stability (April 1984)

Because brine and silicate leachants are susceptible to loss of CO₂ and reaction with atmospheric CO₂, leachant stability is being investigated. The MCC is presently involved in studies to establish guidelines for the method and storage duration permissible for these leachants in sealed containers.

付録—2

表面分析法

略称	名称	略称	名称
AES	オージェ電子スペクトロメトリー (Auger Electron Spectrometry)	PIXE	粒子誘起X線発光スペクトロメトリー (Particle Induced X-ray Emission Spectrometry)
ATR	全反射吸収法 (Attenuated Total Reflection)	(R) NRA	共鳴核反応分析 (Resonant) Nuclear Reaction Analysis
CEMS	転換電子メスバウアースペクトロメトリー (Conversion Electron Mossbauer Spectrometry)	RBS	ラザフォード後方散乱スペクトロメトリー (Rutherford Backscattering Spectrometry)
CL	カソードルミネッセンス法 (Cathode Luminescence)	RHEED	反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction)
CPAA	荷電粒子放射化分析 (Charged Particle Activation Analysis)	SAM	走査型オージェ電子顕微鏡 (Scanning Auger Electron Microscope) (Micro Auger Electron Spectrometry : μ -AES)
EELS	電子エネルギー損失スペクトロメトリー (Electron Energy Loss Spectrometry)	SERS	表面高感度ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering)
EPMA	電子プローブマイクロアナリシス (Electron Probe Microanalysis)	SEM	走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope)
ESR	電子スピニ共鳴	SEXAFS	表面広域X線吸収微細構造 (Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure)
FEM	電界放射顕微鏡 (Field Emission Microscope)	SIMS	二次イオン質量スペクトロメトリー (Secondary Ion Mass Spectrometry)
FIM	電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscope)	SNMS	二次中性粒子質量スペクトロメトリー (Sputtered (Secondary) Neutral Mass Spectrometry)
IMMA	イオンマイクロプローブ質量分析 (Ion Microprobe Mass Analysis)	SSMS	スパークソース質量スペクトロメトリー (Spark Source Mass Spectrometry)
ISS	イオン散乱スペクトロメトリー (Ion Scattering Spectrometry)	STEM	走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope)
LAMMA	レーザーマイクロプローブ質量分析 (Laser Microprobe Mass Analysis)	TEM	透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope)
LEED	低速電子線解析 (Low Energy Electron Diffraction)	UPS	紫外光電子スペクトロメトリー (Ultraviolet Photoelectron Spectrometry)
MEED	中速電子回折	XPS	X線光電子スペクトロメトリー (光電子スペクトロメトリー) (X-ray Photoelectron Spectrometry)
MOLE	ラマンマイクロプローブ法 (Molecular Optical Laser Examiner)		(Electron Spectrometry for Chemical Analysis : ESCA)
NMR	核磁気共鳴	XRD	X線回折法 (X-ray Diffractometry)
PAS	光音響スペクトロメトリー (Photo Acoustic Spectrometry)	XRF	蛍光X線スペクトロメトリー (X-ray Fluorescent Spectrometry)

付録一 3

)

)

10.3 金属ベローズの交換方法について

図5-10 金属ベローズ設置断面概念図に示すように、金属ベローズは上端を金属円板に下端を金属環に溶接で一体構造とし、金属環とベローズポートとの隙間にO-リングを挿入し止め金具により固定して気密性を確保する。

また、油圧シリンダはフランジと一体構造にし、グローブボックスの下側からベローズの筒部にロッドを挿入し、フランジをボルトナット締めにより設置する

ベローズ交換は、以下の手順で実施する。

1. 油圧シリンダ及び止め金具の取り外し。
2. ビニールバッグの取り付け。(気密保持のためグローブボックス外からベローズ用金属環下部円周部をシールしてビニールバッグを取り付ける。この時O-リングにはさまれた旧ビニールバッグ残片の接着面をはがし、中に折り込む。)
3. グローブ操作により旧金属ベローズをグローブボックス内へ抜き出す。(旧品は後でラージポートからバッグアウト。)
4. 新しい金属ベローズ及びO-リングの設置。(グローブボックス外からベローズポートの中に挿入する。この時ビニールバッグはポートとO-リングの隙間にはさまれる。)
5. 止め金具及び油圧シリンダの取り付け。
6. グローブボックス内に残ったビニールバッグの切り取り。(後でグローブボックスからバッグアウトする。)

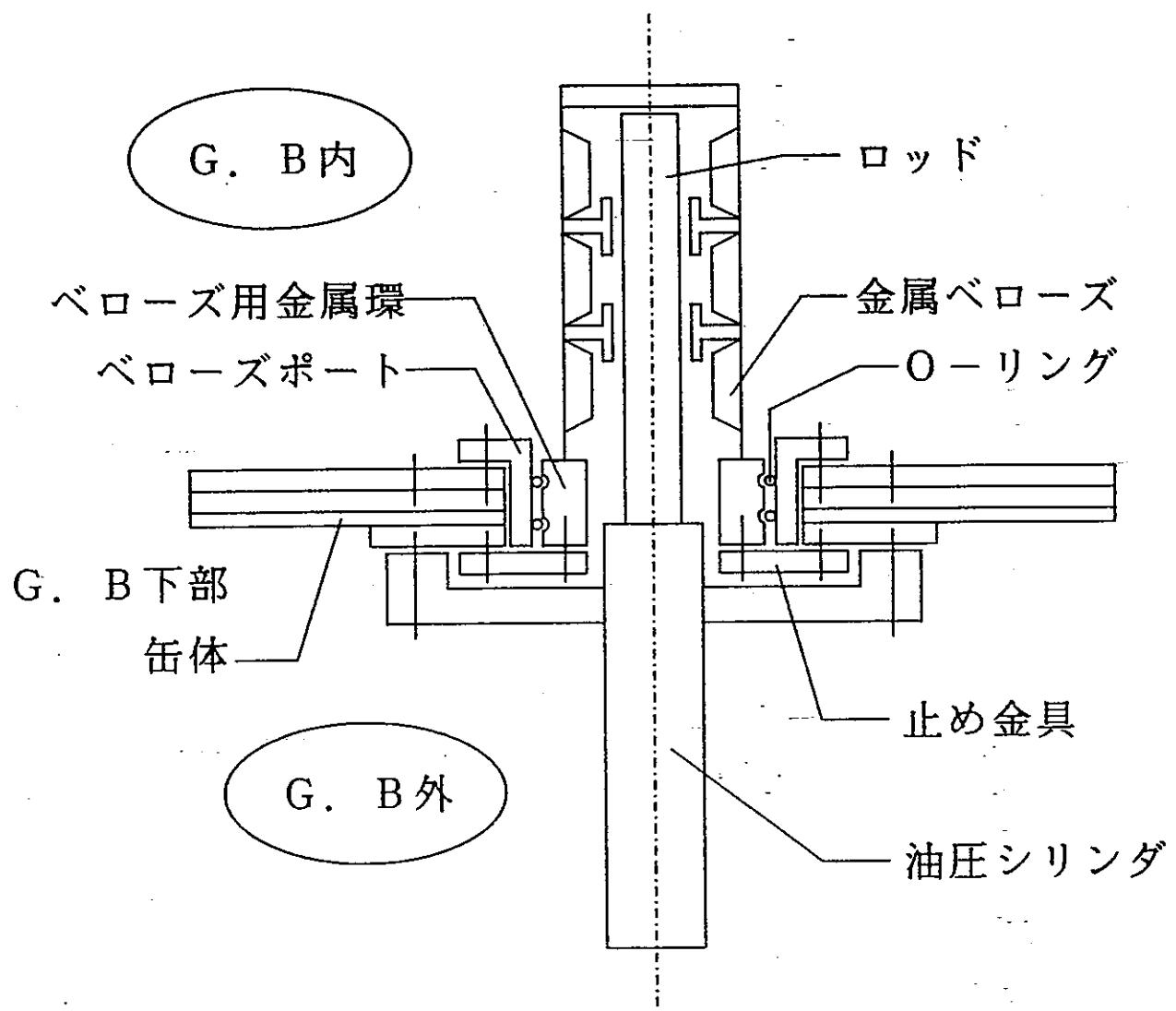
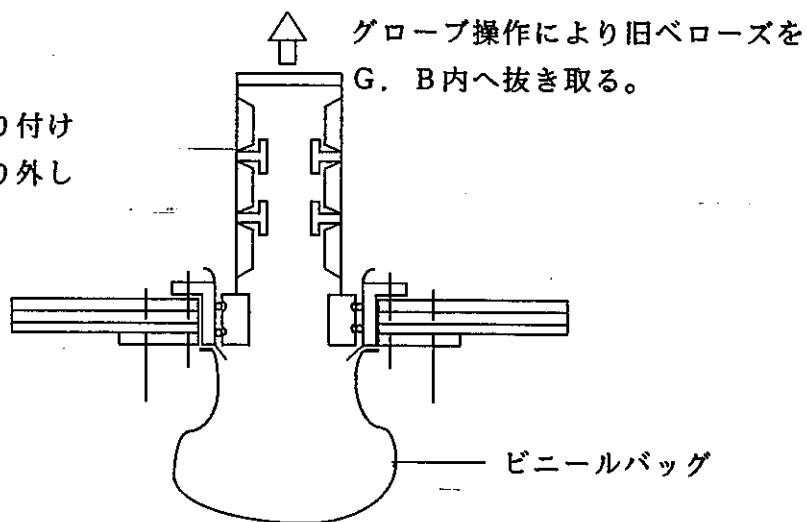


図10-1 金属ベローズ設置断面概念図

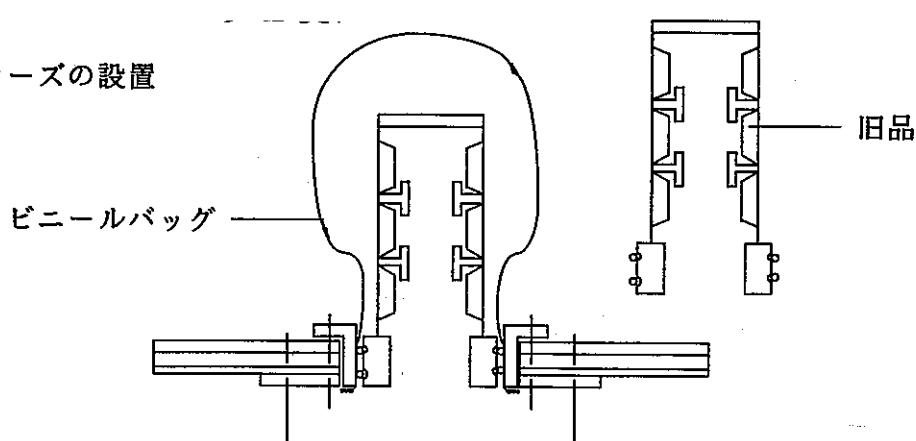
1~3

ビニールバッグの取り付け
および旧ベローズ取り外し



4

新金属ベローズの設置



5~6

油圧シリンダの取り付け

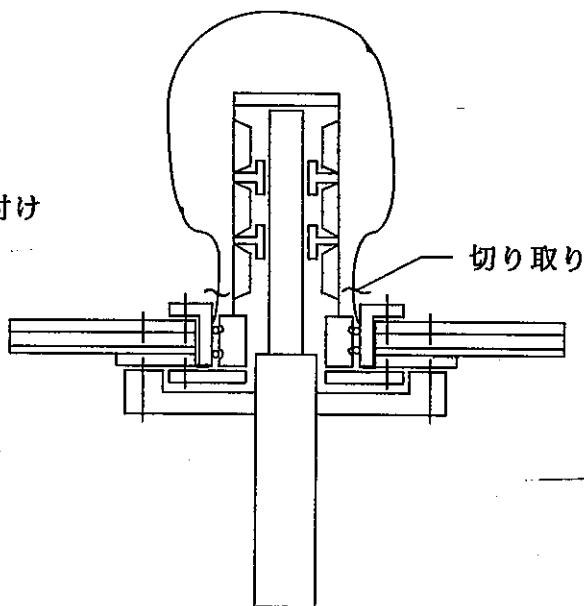


図10-2 金属ベロー交換概念図

10.4 設備概算御見積

固相分析装置に、PIXE+RBSもしくは XPSを選定した場合について設備概算御見積を示す。概念設計終了後の現段階での見積については、見積精度、今後の仕様の変更の可能性について、十分な留意が必要と考えられます。

)

)

「TRU固化体特性評価試験設備の概念設計」に基づく設備概算御見積（第1案）

	数 量	単 価	金 額
1. グローブボックス (4ヶ)	6m ³	8,000,000	48,000,000
2. 水熱固化試験装置 (グローブボックスを含む)	1式		60,000,000
3. 液相側分析装置 (LPAS)	1式		120,000,000
4. 固相側分析装置 (注1) (XPS)	1式		100,000,000
5. 雾囲気制御グローブボックス	1式	150,000,000	
			478,000,000
6. 工事費 (据付及びダクトユーティリティ接続、計装機器含む)	1式	50,000,000	
			528,000,000

「T R U 固化体特性評価試験設備の概念設計」に基づく設備概算御見積（第2案）

	数 量	単 価	金 額
1. グローブボックス	6m ³	8,000,000	48,000,000
	(4ヶ)		
2. 水熱固化試験装置	1式		60,000,000
	(グローブボックスを含む)		
3. 液相側分析装置	1式		120,000,000
	(LPAS)		
4. 固相側分析装置 (注1)	1式		300,000,000
	(PIXE+RBS)		
5. 雾囲気制御グローブボックス	1式		150,000,000
			678,000,000
6. 工事費	1式		50,000,000
	(据付及びダクトユーティリティ接続、計装機器含む)		
			728,000,000