

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

アスファルトから浸出する 可溶性有機成分に関する評価試験

1994年7月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

引
回

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

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

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

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



アスファルトから浸出する可溶性有機成分 に関する評価試験

加川昭夫, 須黒寿康, 福本雅弘,
宮本陽一, 中西芳雄

要 旨

有機系TRU廃棄体（マトリックスが有機物であるもの及び廃棄物中に有機物を含むもの）は地下深部へ処分した際、廃棄体から地下水中へ溶解した有機成分（以下、可溶性成分）とTRU元素等の長寿命核種が安定な錯体を形成して、TRU核種の溶解度を上げたり、核種移行速度が速まるおそれがある。

このため、今回、東海事業所から発生する有機系TRU廃棄物の内、貯蔵量が多く今後も増加が考えられるアスファルト固化体を評価対象として、アスファルト中の可溶性成分の回収試験及びアスファルト中の可溶性成分の浸出試験及び金属イオン（ニッケル、ジルコニウム）との錯体生成試験を行った。

可溶性成分のメタノール・クロロホルム混合溶媒による抽出を行った結果、溶出量はアスファルト40gに対して約1mg(35ppm)と微量であった。一方、水酸化ナトリウムによる抽出を行った結果、抽出物のFT-IRから有機金属錯体形成を生じる可能性のある有機配位子としてカルボン酸の吸収スペクトルを得た。また、FABによりこのカルボン酸の分子量を測定した結果、分子量は100～900までのカルボキシル変性物であることがわかった。

アスファルト+金属イオン（ニッケル、ジルコニウム）+イオン交換・蒸留水による363Kの浸出試験では浸出液中の全有機炭素量を測定した結果、アスファルトに対して約300～400 μ gC/gと微量であった。

さらに、浸出液中の有機金属錯体の確認として、金属錯体の代表的な抽出溶媒であるMIBK（メチルイソブチルケトン）の浸出試験で得られた浸出液を抽出したが、有機金属錯体は抽出されなかった。

以上より、今回の評価試験の限りにおいては、アスファルトの可溶性成分量は少なく、処分の性能評価に影響する錯体生成も認められなかった。

目 次

1. まえがき	1
2. 試験方法	2
2.1 試験使用アスファルト仕様及び組成	2
2.2 アスファルト中の可溶性成分の回収試験	3
1) 溶媒抽出試験	3
2) アルカリ抽出試験	3
3) 熱水・加圧抽出試験	4
2.3 アスファルト中の可溶性成分の浸出試験	4
1) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-I	4
2) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-II	4
3) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-III	4
2.4 錯体分析方法	5
1) 浸出液の分析	5
2) 錯体の無機分析	5
3) 錯形成剤による錯体抽出方法の検討	6
2.5 測定装置と主な測定条件	8
3. 試験結果	9
3.1 アスファルト中の可溶性成分の回収試験	9
1) 溶媒抽出試験	9
2) アルカリ抽出試験	10
3) 熱水・加圧抽出試験	10
3.2 アスファルト中の可溶性成分の浸出試験	10
1) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-I	10
2) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-II	12
3) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-III	12
3.3 錯体分析結果	13
4. 考 察	16
5. まとめ	17
6. 今後の計画	20
7. 謝 辞	21
8. 参考文献	21

1. ま え が き

アスファルト固化体の処分に向けた性能評価に反映するデータの一つとして、アスファルトから浸出する可溶性有機成分の評価試験を実施した。

試験は、事前の評価試験としてアスファルト中の可溶性成分を回収する方法として、メタノール・クロロホルム溶媒抽出試験、アルカリ抽出試験及び熱水・加圧抽出試験を実施し、可溶性成分の同定等の分析を行った。

一方、アスファルト中の可溶性成分の浸出試験として、温度363K、イオン交換・蒸留水の条件で浸出試験を実施し、可溶性成分の同定等を行った。また、浸出試験で得られた浸出液中の錯体分析も併せて行った。

本報告書はこれら試験の方法及び結果をまとめたものである。

2. 試験方法

2.1 試験使用アスファルト仕様及び組成

今回の試験に使用したアスファルトの仕様を示す。このアスファルトは東海事業所のアスファルト固化処理施設で使用しているアスファルトと同一のものである。

代表的なアスファルトの仕様を以下に示す。アスファルトのタイプにはストレートアスファルトとブローンアスファルトに分けることができ、ストレートアスファルトは一般的に道路舗装等に多く使用されており、伸度や粘着力に優れている特徴を有し、一方のブローンアスファルトはストレートアスファルトを加熱し、空気を吹き込んで酸化重合させたもので、一般的には屋根ふき用、電気絶縁用として使用されているものである。

アスファルト仕様

商品名：ADコンパウンド
 メーカー：昭和シェル石油株式会社
 タイプ：ブローンアスファルト
 軟化点：358±5 K
 針入度：40±5 ×10⁻⁴m, 298K
 引火点：>533K
 伸 度：> 3 cm
 比 重：1.025±0.025×10³kg/m³

アスファルトの成分と元素組成を以下に示す。

成分組成		元素組成	
成分	Wt%	元 素	Wt%
飽和成分	26.0	C	83.8
芳香族	31.6	H	10.4
レジン	17.3	N	0.4
アスファルテン	25.1	S	5.03
		O	< 1
		V	0.0172
		Fe	0.0017
		Ni	0.0062
石油学会規格, JPI-5S-22-83 アスファルトのカラムクロマト グラフィーによる組成分析法に よるデータ (ADコンパウンド代表例)		(ADコンパウンド代表例)	

アスファルトの成分は4つの成分に分けることができ、飽和成分についてはアスファルトのやわらかさを支配する成分で分子量は300～2,000で主にパラフィンやナフテンが構成物質となっている。芳香族はアスファルトの接着性等の化学的性質を支配する成分で分子量は300～2,000で芳香族の小さな集合体が構成物質となっている。レジンとは赤褐色の半固体または固体成分で分子量は500～50,000の縮合した芳香族環構造物質となっている。アスファルテンについては暗褐色、黒褐色の固体粉末で加熱しても溶けず分解してコークスになるもので分子量は1,000～100,000で縮合した芳香族環の層状構造物質である。

元素組成については、主要元素は炭素と水素と硫黄であり、バナジウム、鉄、ニッケルの金属元素が微量に存在している。

2.2 アスファルト中の可溶性成分の回収試験

浸出試験の実施前に、アスファルト浸出試験で得られる有機成分量は極微量であり、これを直接分析し成分の同定を行うのは困難であると考え、原料のアスファルト中からメタノール・クロロホルム混合溶媒抽出試験、アルカリ抽出試験及び熱水・加圧抽出試験により、分析可能な量の可溶性成分を回収しこれを分析するものとした。

以下に試験方法を示す。

1) 溶媒抽出試験

操作手順を図-1に示す。

試験は、アスファルト40gを秤り採り、約100cm³のクロロホルムにいったん完全に溶解させる。これに多量のメタノールを添加するとメタノールに溶解しない大半のアスファルト主成分が析出する。メタノールにも溶解する極性成分は上澄み液中に溶解しているので、これを濾過・乾固して回収する。次に、乾固物にメタノール50cm³を加えてクロロホルムが全く存在しない状態でも溶解する極性の大きな成分のみを再溶解させ、溶液を再度濾過・乾固させた後、水50cm³で抽出を行い、水に溶解する可溶性成分のみを回収することとした。このように、アスファルトは非常に疎水性が大きいため、極性溶媒はアスファルト内部に侵入できず、可溶性成分をいきなり抽出することは困難であるため、上記のように段階を迫って目的物質の可溶性成分を抽出するものとした。

このようにして、得られた回収物の分析はFT-IR（フーリエ変換赤外分光法）、NMR（核磁気共鳴）、GC（ガスクロマトグラフィー）、FDMS（フィールドディソープション質量分析法）を実施した。

2) アルカリ抽出試験

操作手順を図-2に示す。

今回の試験目的であるアスファルト中の可溶性有機物と金属とによる錯体の形成の確認については、金属と錯体を形成する可溶性成分は必ずしも水のみには溶解するとは限らない

ため、アルカリ水溶液での抽出試験を行った。

操作は、アスファルト40gを秤り採り、クロロホルムに溶解させる。これに、0.1 Nの水酸化ナトリウムを加えて分液ロートに移し、よく振り混ぜてアスファルト中の可溶性成分（カルボン酸塩類等）を水溶性のナトリウム塩として水層側へ抽出する。水層を別の容器に移し、さらにクロロホルム層に水酸化ナトリウム50cm³を加えての抽出操作を2回行う。水層を一つにして、これにクロロホルム100cm³を加えて分液ロートで振り混ぜ、非水溶性成分を洗浄する。洗浄により、得られた不溶性のゲル状物は水で洗浄した後、乾燥して分析試料とする。一方、水層は塩酸で中和してpH2程度の酸性に調整後、可溶性成分を水に不溶なカルボン酸に戻し、これをクロロホルムで逆抽出させ、濃縮乾固させる。分析はFT-IR及びFAB（高速原子衝撃質量分析法）を実施した。

3) 熱水・加圧抽出試験

試験はアスファルトを約9gを秤り採り、テフロン製の浸出容器に入れた後、イオン交換蒸留水を40g加えて、オートクレーブにより453Kで4時間の加圧浸出試験を行った。分析は抽出物をFT-IR, NMRにより実施した。

2.3 アスファルト中の可溶性成分の浸出試験

363Kで次の3ケースでイオン交換・蒸留水による浸出試験を実施した。

1) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-I

操作手順を図-3に示す。

試験に用いるアスファルト量とイオン交換・蒸留水量の比を1:10となるように設定し、アスファルト10gに対してイオン交換蒸留水100cm³とした。これをテフロン製の浸出容器に入れ、恒温槽を363Kに設定して91d静置させた。

91d静置後、容器を室温に放置して放冷させ0.45μmフィルタによる濾過を行い、濾過液を分析試料とした。分析は、TOC（全有機炭素）、pH（水素イオン指数）、Eh（酸化還元電位）とし、有機物分析については、濾過液を濃縮乾固させた後、FT-IR, GC/MS（ガスクロマトグラフィー/質量分析法）NMRを実施した。

2) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-II

操作手順を図-4に示す。

操作手順はタイプ-Iと基本的に同様である。異なる点は、浸出の初期段階においてアスファルトから浸出する可溶性成分と錯体を生成するのに必要となる金属イオンとして、ニッケルイオン若しくはジルコニウムイオンを $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の濃度で添加しているものである。分析項目はタイプ-Iと同様である。

3) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-III

操作手順を図-5に示す。

操作手順はタイプⅡと同様である。異なる点は、タイプⅡの試験では錯体形成に必要な金属イオンの添加を浸出の初期段階に行ったのに対して、タイプⅢではアスファルトとイオン交換蒸留水による浸出を363 Kで浸出させた後、容器を室温中に放冷させ、その後、金属イオンとしてニッケルイオン若しくはジルコニウムイオンを添加し（濃度はタイプⅡと同様である。）さらに、室温にて56 d静置養生させたものである。分析項目はタイプⅠ、Ⅱと同様である。

2.4 錯体分析方法

1) 浸出液の分析

錯体分析については、浸出試験で浸出液中に錯体生成に必要な金属イオンを添加した浸出試験タイプⅡ、Ⅲについて、分析を実施した。

錯体分析操作手順を図-6に示す。

手順は、試料（20 cm³）を分液ロートに採り、錯体の溶媒抽出剤としてMIBK（メチルイソブチルケトン）10 cm³を加えて振り混ぜた後、静置してMIBK層を分離し、MIBK 10 cm³で再抽出を行った。

次に、得られたMIBK層を合わせて乾燥した濾紙で濾過した後、蒸発を行い、硝酸と硫酸で加熱分解し、さらに希硝酸で溶解して定容した。

この溶液についてICP-AES（高周波誘導結合プラズマ原子発光分析法）でニッケル若しくはジルコニウム濃度を測定し、有機金属錯体として試料中に含まれるニッケルとジルコニウム量を求めた。

また、浸出試験に用いたテフロン製の浸出容器の壁に有機金属錯体が吸着している可能性も考えられるので、浸出容器内をMIBK 10 cm³により洗浄して、同様の分析方法にて有機金属錯体として試料中に含まれるニッケルとジルコニウム量を求めた。

また、参考として浸出試験で得られた試料中の全ニッケル及び全ジルコニウム量のICP-AESによる定量分析も行った。操作手順を図-7に示す。

手順は、試料（1 cm³）を硝酸と硫酸で加熱分解し、希硝酸で溶解して定容し、この溶液について、ICP-AESで全ニッケル及び全ジルコニウムを測定し、試料中に含まれる含有量を求めた。

2) 錯体の無機分析

溶媒抽出剤として、今回多くの金属錯体の抽出に一般的に使用されるMIBKを選定したが、MIBK中に錯体形成に関与しない金属イオンの混入を防止する検討を行う必要がある。このため、浸出液中から錯体のみをMIBKにより、抽出する最適方法の検討を行った。

操作手順を図-8に示す。

手順はニッケル（ニッケルの希硝酸溶液：Niとして 1 g/dm^3 ）及びジルコニウム（オキシ硝酸ジルコニウムの希硝酸溶液：Zrとして 1 g/dm^3 ）の標準原液を水で希釈して試験液を調整（試験液濃度はNi：50，Zr：75 mg/dm^3 ）した。次に、この試験液を分液ロートに採り、MIBK 10 cm^3 を加え振り混ぜた後、MIBK層を分離した。さらに、MIBK 10 cm^3 により再抽出を行い、MIBK層を合わせて、このMIBK層を①MIBK層をそのまま、②MIBK層を水 10 cm^3 で洗浄、③MIBK層を乾いた濾紙で濾過の3通りとして、この液を硝酸と硫酸で加熱分解し、希硝酸で溶解して定容してICP-AESでニッケル、ジルコニウムを測定することにより、MIBK層中のニッケル、ジルコニウム抽出量を求めた。

なお、上記の②MIBK層の水による洗浄及び③MIBK層の濾紙による濾過については、MIBK中に混入した水溶性の微粒子に付随する金属イオンを取り除く方法として行ったものである。

MIBK層中のニッケル、ジルコニウム抽出量を表-1に示す。表より、①MIBK層をそのままのケースでは、ニッケル、ジルコニウムともわずかにMIBKに抽出された（試料中に含まれるニッケル、ジルコニウム量の約0.03wt%）。しかし、②MIBK層を水 10 cm^3 で洗浄、③MIBK層を乾いた濾紙で濾過のケースではニッケル、ジルコニウムをほぼ完全に取り除くことができた。

表-1 MIBK層中のニッケル、ジルコニウム抽出量

方法	抽出量 (μg)	
	ニッケル	ジルコニウム
①MIBK層をそのまま	0.5	0.6
②MIBK層を水 10 cm^3 で洗浄	<0.1	<0.1
③MIBK層を乾いた濾紙で濾過	<0.1	<0.1

3) 錯形成剤による錯体抽出方法の検討

錯体抽出方法の検討では、錯形成剤として水溶液中の微量金属のキレート剤として、最

も一般的に使用されているDDTC(ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム)を選定し、浸出試験に用いた金属イオンとしてのニッケルイオン及びジルコニウムイオンの錯体生成の可能性及び錯体抽出方法の検討を行うものとした。

操作手順を図-9に示す。

手順はニッケルとジルコニウムを各々50 μ gを含む溶液にクエン酸二アンモニウムを加え、pH8~9として分液ロートに採取した。これに、DDTC溶液を添加した後、MIBK10 cm^3 で2回抽出した。このMIBK層を合わせて、溶媒抽出方法の検討で実施した試験と同様に①MIBK層をそのまま、②MIBK層を水10 cm^3 で洗浄、③MIBK層を乾いた濾紙で濾過の3通りとして、この液を硝酸と硫酸で加熱分解し、希硝酸で溶解して定容しICP-AESでニッケル、ジルコニウムを測定し、MIBK層中の錯体として含まれるニッケル、ジルコニウム量を求めた。

錯形成剤によるMIBK層中の錯体として含まれるニッケル、ジルコニウム量を表-2に示す。表より、錯体として含まれるジルコニウム量がほとんど抽出されなかった。これは、ジルコニウムの錯体が抽出されなかったのではなく、錯体が生成しなかったためと考えられた。

一方、ニッケルについては、ほぼ100wt%に近い抽出率となった。これより、表-1及び表-2の試験結果から、MIBK層をそのままとするケースでは若干の無機金属イオンが混入するため、操作が簡便であり、錯体抽出率が高かったMIBK層を乾いた濾紙で濾過したのち、加熱蒸発・分解する方法を選定し、浸出試験で得られる試料の錯体分析方法として行うこととした。

表-2 MIBK層中の錯体として含まれるニッケル、ジルコニウム量

方法	抽出量 (μ g)		抽出率 (wt%)	
	ニッケル	ジルコニウム	ニッケル	ジルコニウム
①MIBK層をそのまま	49.6	0.2	99.2	0.5
②MIBK層を水10 cm^3 で洗浄	48.7	0.7	97.5	1.3
③MIBK層を乾いた濾紙で濾過	49.2	0.1	98.3	0.2

2.5 測定装置と主な測定条件

今回の検討で使用した測定装置のメーカー・型式および主な測定条件は次のとおり。

全有機炭素分析計	住化分析センター製	12N型
pHメーター	堀場製	F-13
酸素還元電極	オリオンリサーチ製	96-78
	参照電極	Sat. KCl-AgCl (204mV vsN. H. E/21°C)
赤外分光分析装置	日本電子製	JIR-100
	透過法 (KBr錠剤)	分析能 4 cm^{-1}
核磁気共鳴分析装置	日本電子製	GSX-400
	試料管径	5mmφ
	共鳴周波数	^1H : 400MHz ^{13}C : 100MHz
	溶媒	重クロロホルムまたは重水
質量分析装置	日本電子製	DX-303
	FD-MS測定条件	
	エミッター: カーボン	カソード電圧: 5.0V
	日本電子製	SX-102
	FAB-MS測定条件	
	衝突ガス: Xe	マトリックス: トリエタノールアミン
	モード: ネガティブ	
	GC-MS測定条件	
	カラム DB-WAX	0.25mm×30m 70→230°C(12°C/min.)
	注入モード: スプリット	イオン化モード: EI+
ガスクロマトグラフ	ヒュウレット・パッカー製	5890 series II
	カラム DB-5	0.25mm×30m 100→300°C(8°C/min.)
	注入モード: スプリット	検出器: FID
ICP発光分析装置	セイコー電子工業製	シーケンシャル型 SPS4000
	〃	SPS1200VR
	〃	SPS1100

3. 試験結果

3.1 アスファルト中の可溶性成分の回収試験

1) 溶媒抽出試験

アスファルト 40 g を試料として溶媒抽出を行った結果、メタノール溶解成分量としては 0.254 g (アスファルトに対して 0.64 wt%) の回収量となった。また、水溶性成分量としては 0.0014 g (アスファルトに対して 35 ppm) の回収量となった。これより、試験の目的とした水溶性成分の回収量は約 1 mg と予想以上に微量なものとなった。

分析方法は FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC, FDMS とした。以下に分析結果を示す。

図-10, 図-11 にメタノール成分の IR スペクトルを示す。スペクトルで 2900, 1460, 1380 cm⁻¹ に炭化水素の吸収が認められ、その他に水溶性成分に寄与するものとして可能性のあるスペクトルとして 1680 cm⁻¹ にカルボキシル基を有するカルボン酸及び 1600 cm⁻¹ のその塩の吸収が認められた。

図-12 の ¹H-NMR スペクトルは極めて単純で、以下の 5 種類のブロードな吸収が認められるが、これらはいずれもアスファルトそのものの ¹H-NMR スペクトル (図-13) と同じとなった。

0.8 ppm	脂肪族メチル
1.3 ppm	脂肪族メチレン
0.8 ~ 2.0 ppm	ナフテン (脂環構造)
2 ~ 3 ppm	芳香環隣接メチル・メチレン
6.8 ~ 8 ppm	芳香族

一方、¹H-NMR スペクトルより分解能が高いスペクトル情報が得られる ¹³C-NMR 分析を行った結果を図-14 に示す。図より 14.1, 22.7, 29.7, 31.9 ppm に直鎖構造に起因するものが認められ、他に 10 ~ 40 ppm に脂肪族炭素、117 ~ 140 ppm に芳香族炭素が認められた。

GC では n-パラフィンと思われる規則的なピークを測定した。(図-15 参照) しかし、ピーク全体としては大きなベースの盛り上がりを示しており、特定の有機物を同定することはできず、非常に複雑な化合物であることが確認された。

FDMS では、C19 ~ 30 の n-パラフィンを確認でき、メタノール溶解成分は 200 ~ 800 までの分子量の化合物から構成されていることが分かった。

(図-16, 図-17 参照)

水溶性成分の分析については、FT-IR, ¹H-NMRを実施した。図-18に水溶性成分のFT-IRスペクトル、図-19に水溶性成分の¹H-NMRスペクトルを示す。FT-IRスペクトルでは、分析試料の水溶性成分量が約1mgと非常に少ないため、物質を解明することが可能なスペクトルを得ることができなかった。

2) アルカリ抽出試験

アスファルト40gを試料としてアルカリ抽出試験を行った結果、アルカリ抽出物量は0.002g（アスファルトに対して50ppm）となり、溶媒抽出試験と同様にその回収量は極めて微量なものとなった。また、ゲル状物量については更に微量となり測定は実施しないものとした。アルカリ抽出物及びゲル状物についてFT-IRを行った。

アルカリ抽出物については、 1700 cm^{-1} にカルボキシル基（-COOH）を有するカルボン酸の特性吸収が認められた。（図-20参照）このカルボン酸の内容、分子量特性などを確認するためFABによる分析を行った結果、分子量100～900までの複雑な分布を持つアスファルト中のカルボキシル変性物であることが分った。また、 C_{14} ～ C_{27} の直鎖成分の存在も確認した。（図-21, 図-22参照）また、ゲル状物については、 1600 cm^{-1} と 1400 cm^{-1} にカルボン酸塩（-COONa）の特性吸収を認めた。（図-23参照）

3) 熱水・加圧抽出試験

アスファルト8.867gを試料として熱水・加圧浸出試験を行った結果、抽出物量は0.0095g（アスファルトに対して0.11wt%）と微量な結果となった。この抽出物について、FT-IR（図-24参照）及び¹H-NMR（図-25参照）を行ったところ、明確な吸収スペクトルを得ることができなかった。また、試験に使用したテフロン製の浸出容器がポリマーの加水分解等、本試験とは別の用途にも使用したものであったため、ブランク試験での¹H-NMR（図-26参照）を行ったところブランク試験においてもスペクトルが見られたので熱水抽出物の¹H-NMRスペクトルがアスファルトから浸出したものかあるいはポリマーの加水分解によって容器へ付着した有機物からのスペクトルなのかを判別することが困難となった。

3.2 アスファルト中の可溶性成分の浸出試験

1) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプ-I

試料条件は、浸出期間91d, ブランク91dである。この試料について、液中のTOC量の測定結果並びにEh, pH測定結果を表-3, 4に示す。

表-3 TOC分析結果

試料	ブランク91d	浸出91d
測定値	4.0	31.5
ブランク補正值	—	27.5

(単位mgC/dm³)

TOC測定試験の結果から、浸出液に対して約30ppm程度、つまり100cm³当たり約3mg程度の有機物が浸出(アスファルトに対して275μgC/gアスファルト)しており、この有機物を濃縮乾固して固形分のFT-IR及びNMRを行った。図-27に示すIRスペクトルでは1050cm⁻¹付近にエーテルやアルコールに基づく強い吸収が認められ、図-28、図-29の¹H-NMRスペクトルでは、3.7ppm付近にトリエチレングリコールのスペクトルを確認した。一方、溶媒抽出試験で実施した水溶性成分の¹H-NMRスペクトル(図-19参照)について、再度スペクトルを拡大した結果(図-30)、ジエチレングリコールと思われるスペクトルを確認することができた。

図-29の3.7ppm付近をより正確に同定するために、タイプ-I浸出試験と同条件で得られた別の浸出液を濃縮し、GC/MS及びNMR分析を実施した結果(図-31、図-32、図-33、図-34、図-35参照)、主要成分としてトリエチレングリコール、微量成分としてグリセリンとジエチレングリコールを同定した。

以上より、アスファルト中にはトリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールが存在し浸出したものと考えられた。

表-4 Eh, pH測定結果

試料	ブランク91d	浸出91d
Eh	+393	+370
	+597	+574
pH	4.49	3.53

Ehの測定温度は294K、参照電極はAg・AgCl/KCl飽和(単位mV)

Ehの下段は標準水素電極に対する値に換算したもの(単位mVvs.NHE)

Ehは浸出91dでは約+370mVとなり、ブランクに対して約20mV程度減少していた。また、pHは浸出91dでは約3.5となり、ブランクに対して約1程度酸性側にシフトした。

2) 363K, イオン交換・蒸留水浸出試験タイプⅡ

試料条件は、ニッケル系の場合の浸出期間91d, ブランク28d及びジルコニウム系の場合の浸出期間91d, ブランク91dである。この試料について、液中のTOC量結果並びにEh, pH測定結果を表-5, 6に示す。

表-5 TOC分析結果

試料	ニッケルblank28d	ニッケル浸出91d	ジルコニウムblank91d	ジルコニウム浸出91d
測定値	4.9	48.5	8.7	40.0
blank補正值	—	43.6	—	31.3

(単位mg C/dm³)

TOC測定試験の結果から、浸出液に対してニッケル系については約40ppm, ジルコニウム系については約30ppm程度の有機物が浸出していた。(アスファルトに対してニッケル系は436μgC/g-アスファルト, ジルコニウム系は313μgC/g-アスファルト)なお、この有機物の同定分析はタイプⅠ試験で実施した有機物の同定結果とほぼ同じと考え実施しなかった。

表-6 Eh, pH測定結果

試料	ニッケルblank28d	ニッケル浸出91d	ジルコニウムblank91d	ジルコニウム浸出91d
Eh	+405	+341	+457	+398
	+609	+545	+661	+602
pH	3.88	3.99	2.66	2.60

Ehの測定温度は294K, 参照電極はAg・AgCl/KCl飽和(単位mV)

Ehの下段は標準水素電極に対する値に換算したもの(単位mVvs.NHE)

Ehは、ニッケル系91dでは約+340mV, ジルコニウム系91dでは約400mVとなり、各々のblankより約60mVの減少となった。また、pHはニッケル及びジルコニウム系とも大きな変化とはならなかった。

3) 363K, イオン交換蒸留水浸出試験タイプⅢ

試験条件は、ニッケル系浸出期間28d, ブランク28dである。この試料について、液中のTOC量測定結果及びEh, pH測定結果を表-7, 8に示す。

表-7 TOC分析結果

試料	ニッケルブランク28d	ニッケル浸出28d
測定値	4.3	12.5
ブランク補正值	—	8.2

(単位mg C/dm³)

TOC測定結果からニッケル系では約8mg程度の有機物が浸出していた。(アスファルトに対して82 μ g C/g-アスファルト)

なお、この有機物の同定分析はタイプ-I試験で実施した有機物の同定結果とほぼ同じと考え実施しなかった。

表-8 Eh, pH測定結果

試料	ニッケルブランク28d	ニッケル浸出28d
Eh	+422	+391
	+626	+595
pH	3.88	3.68

Ehの測定温度は294K、参照電極はAg・AgCl/KCl飽和(単位mV)

Ehの下段は標準水素電極に対する値に換算したもの(単位mVvs. NHE)

Ehは、浸出28dでは約+390mVとなり、ブランクに対して約30mVの減少となった。また、pHは大きく変化しなかった。

3.3 錯体分析結果

浸出試験タイプ-II及びIIIで得られた浸出液中の錯体中のニッケル及びジルコニウム並びに浸出容器壁付着ニッケル及びジルコニウム量の測定結果を表-9に示す。

表-9よりタイプ-II, IIIの浸出試験で得られた試料についてMIBK抽出を行ったが抽出液中のニッケル及びジルコニウムはともに検出限界値以下となった。

また、浸出容器壁への錯体の付着を考慮しての分析においても、抽出液中のニッケル及びジルコニウムはともに検出限界値以下となった。

以上より、浸出試験での錯体生成はなかったと考えられた。

表-9 浸出液中の錯体中のニッケル及びジルコニウム並びに浸出容器壁付着ニッケル及びジルコニウム量測定結果

試料	分析値			
	浸出液中(mg/dm ³)		浸出容器壁(μg)	
	ニッケル	ジルコニウム	ニッケル	ジルコニウム
タイプ-Ⅱ ジルコニウムブランク91d	—	< 0.01	—	< 0.2
タイプ-Ⅱ ジルコニウム浸出91d	—	< 0.01		< 0.2
タイプ-Ⅱ ニッケルブランク28d	< 0.01	—	< 0.2	—
タイプ-Ⅱ ニッケル浸出91d	< 0.01	—	< 0.2	—
タイプ-Ⅲ ニッケルブランク28d	< 0.01	—	< 0.2	—
タイプ-Ⅲ ニッケル浸出28d	< 0.01	—	< 0.2	—

また、試料中の全ニッケル及び全ジルコニウム量の分析結果を表-10に示す。

表より、タイプ-Ⅱ試験ではブランクはニッケル及びジルコニウム量は初期の添加濃度を示しているが、ジルコニウム浸出91dではジルコニウム量が大幅に減少し、ニッケルはニッケル浸出91dで増加していることが認められた。この原因としては、詳細なことは分からないが、ジルコニウムの場合はアスファルトへの吸着が考えられ、ニッケルの場合は本来アスファルト中には数ppm程度のニッケルが含まれているため、このニッケルが浸出したものと考えられた。

なお、タイプ-Ⅲ試験ではブランク及び浸出液中のニッケル濃度がタイプ-Ⅱのニッケル濃度より低くなっている。これについては、浸出容器壁へのニッケルの吸着及び分析の問題等が考えられるが、詳細な原因究明については今後の検討が必要である。

表-10 浸出液中の全ニッケル及びジルコニウム量

試料	分析値	
	浸出液中(mg/dm ³)	
	ニッケル	ジルコニウム
タイプ-II ジルコニウムブランク91d	—	7.8
タイプ-II ジルコニウム浸出91d	—	8.6
タイプ-II ニッケルブランク28d	6.0	—
タイプ-II ニッケル浸出91d	7.5	—
タイプ-III ニッケルブランク28d	1.4	—
タイプ-III ニッケル浸出28d	1.5	—

4. 考 察

アスファルト中の可溶性成分の回収試験として実施した溶媒抽出試験及びアルカリ抽出試験により、いずれの抽出物にもカルボキシル基 ($-COOH$) を有するカルボン酸のFT-IRの吸収スペクトルを認めることができた。アスファルト中の可溶性有機成分と金属イオンとによる有機金属錯体の形成において、このカルボン酸 ($RCOOH$) が $RCOO^-$ と H^+ とに解離することにより、有機金属錯体の生成に重要な役割を果たすことが考えられる。

そこで、有機配位子としてカルボキシル基を有する主要な有機物を選定すると表-11-1, 2にまとめることができる。

しかしながら、今回試験で得られた抽出物の分析では、抽出物 (カルボン酸) の同定を行うまでには至らず、また、363Kのイオン交換・蒸留水による浸出試験においてもカルボン酸の溶出は認められなかった。

よって今後は、TRU廃棄物処分の人工バリアを考慮した浸出試験により、より処分環境に近い条件下で、このようなアスファルトから錯体形成に影響を与えるカルボン酸の溶出現象が起こるのかどうかを確認する必要がある。

現在のところ考えられているTRU廃棄物の人工バリアシステムでは、TRU廃棄物はベントナイトとコンクリートの人工バリアによって覆われる。(図-36参照) そのため、地下水はコンクリート中の水酸化カルシウムによって、飽和の水酸化カルシウム溶液となってTRU廃棄物と接触することになる。

以上より、今後の試験として、浸出液には飽和の水酸化カルシウム溶液を使用し、雰囲気は低酸素、低二酸化炭素とし、Ehをコントロールした条件でのアスファルトの浸出試験が必要となる。

一方、アスファルトからのイオン交換・蒸留水への浸出液中の可溶性有機成分として、トリエチレングリコール等を同定したが、このトリエチレングリコール中には、錯体形成に影響するカルボキシル基を有していないため、錯体形成の可能性はないものと考えられた。このトリエチレングリコール等は、もともとのアスファルトの中に含まれていたものであるのか、浸出試験においてアスファルトが劣化して生成したものであるのかについては、今回の試験では明確にできなかった。今後溶媒抽出試験での水溶性成分のGC/MSによる同定分析やより長期のイオン交換・蒸留水浸出試験の結果を得て、明確になると考えられる。

また、363K、イオン交換・蒸留水による浸出試験で得られた浸出液に対して、金属錯体の代表的な抽出剤であるMIBKで抽出を行ったが、各浸出液中のTOC量からも分かるように有機物浸出量は微量であり、金属錯体を検出することはできなかったが、今回の試験の限りにおいてはアスファルトは安定な物質であり、錯体の形成を認めることはできなかった。

5. ま と め

1) アスファルト中の可溶性成分の回収試験

溶媒抽出及びアルカリ抽出試験で得られた抽出可溶性成分量はいずれも極微量であった。

また、この抽出物は錯体形成の有機配位子と考えられるカルボキシル基を確認したが、詳細な同定はできなかった。さらに、溶媒とアルカリ抽出による抽出物の分子量は100～900までの非常に複雑な化合物であった。

2) アスファルト中の可溶性成分浸出試験

浸出液中のTOC量は浸出液100 cm³ に対して3～4 mgであり、アスファルトは予想以上に安定な物質であることが分かった。なお、この浸出液に対して代表的な金属錯体の抽出溶媒のMI BKにより、抽出を行ったが錯体を形成するような有機物は存在せず金属錯体は認められなかった。

一方、浸出液中にトリエチレングリコール等の存在を同定したものの、カルボキシル基を有していないことから錯体形成はしないものと考えられた。

表-11-1 カルボキシル基を有する代表的な有機物

有機物	構造式	カルボキシル基数
糖類 (Saccaric acid)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CHOH})_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	2
グルタル酸 (Glutaric acid)	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_3 \text{COOH}$	2
しゅう酸 (Oxalic acid)	$\text{HOOC} - \text{COOH}$	2
クエン酸 (Citric acid)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{COOH} \\ \\ \text{HOCCOOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{COOH} \end{array}$	3
グリセリン酸 (Glyceric acid)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	1
グルコン酸 (Gluconic acid)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array}$	1

表-11-2 カルボキシル基を有する代表的な有機物

有機物	構造式	カルボキシル基数
グリコール酸 (Glyconic acid)	$\text{HOCH}_2 \text{COOH}$	1
エチレンジアミン 四酢酸 (EDTA)	$ \begin{array}{ccc} \text{HOOCH}_2 \text{C} & & \text{CH}_2 \text{COOH} \\ & \diagdown & / \\ & \text{NCH}_2 \text{CH}_2 \text{N} & \\ & / & \diagdown \\ \text{HOOCH}_2 \text{C} & & \text{CH}_2 \text{COOH} \end{array} $	4

6. 今後の計画

今後のアスファルトから浸出する可溶性有機物の評価試験については、以下の試験を計画している。

(1) 処分環境を模擬した雰囲気でのアスファルト浸出試験

処分環境条件を模擬する雰囲気制御グローブボックスを用いて、低酸素、低二酸化炭素の雰囲気下で、Ehをコントロールした試験条件で、TRU廃棄物の人工バリア材であるコンクリートからの水酸化カルシウムによる地下水の高pH化及び実際のアスファルト固化体中に含まれる硝酸ナトリウムによる酸化の効果を考慮して、①アスファルト+硝酸ナトリウム+飽和水酸化カルシウム溶液及び②アスファルト+飽和水酸カルシウム溶液による363Kでの浸出試験を行い、浸出液中の可溶性有機物の分析を行う。

アスファルトの水酸化カルシウム溶液による化学的な劣化については、Vassilevらによる研究¹⁾ではアスファルトのマルテンがアスファルテンに変化することが示されているが、可溶性有機物の生成についての研究はない。

(2) アスファルトの放射線劣化試験

アスファルトの劣化機構として、放射線による劣化を考慮した浸出試験を行う。試験はアスファルトと浸出液（飽和水酸化カルシウム溶液等）系において、コバルトによるγ線照射を行い、浸出液中の可溶性有機物の分析を行う。

なお、このような研究はVan Loonらによるアスファルトの放射線分解物によるCu²⁺、Ni²⁺及びUO₂²⁺の錯化の研究がある。²⁾

7. 謝 辞

本評価試験を遂行するに当たり、浸出液の分析等に際して御協力を頂いた株式会社東レリサーチセンター有機分析化学研究部の八嶋氏を初め関係者の方々に感謝の意を表します。

8. 参考文献

- 1) G. P. Vassilev, ch. Daiev, Alkaline solutions-bitumen interactions, Journal of Nuclear Materials, Vol.187, 99-102, 1992.
- 2) L. R. Van Loon, Z. Kopajtic, Complexation of Cu^{2+} , Ni^{2+} and UO_2^{2+} by Radiolytic Degradation Products of Bitumen, Radiochimica Acta, Vol.54, 193-199, 1991

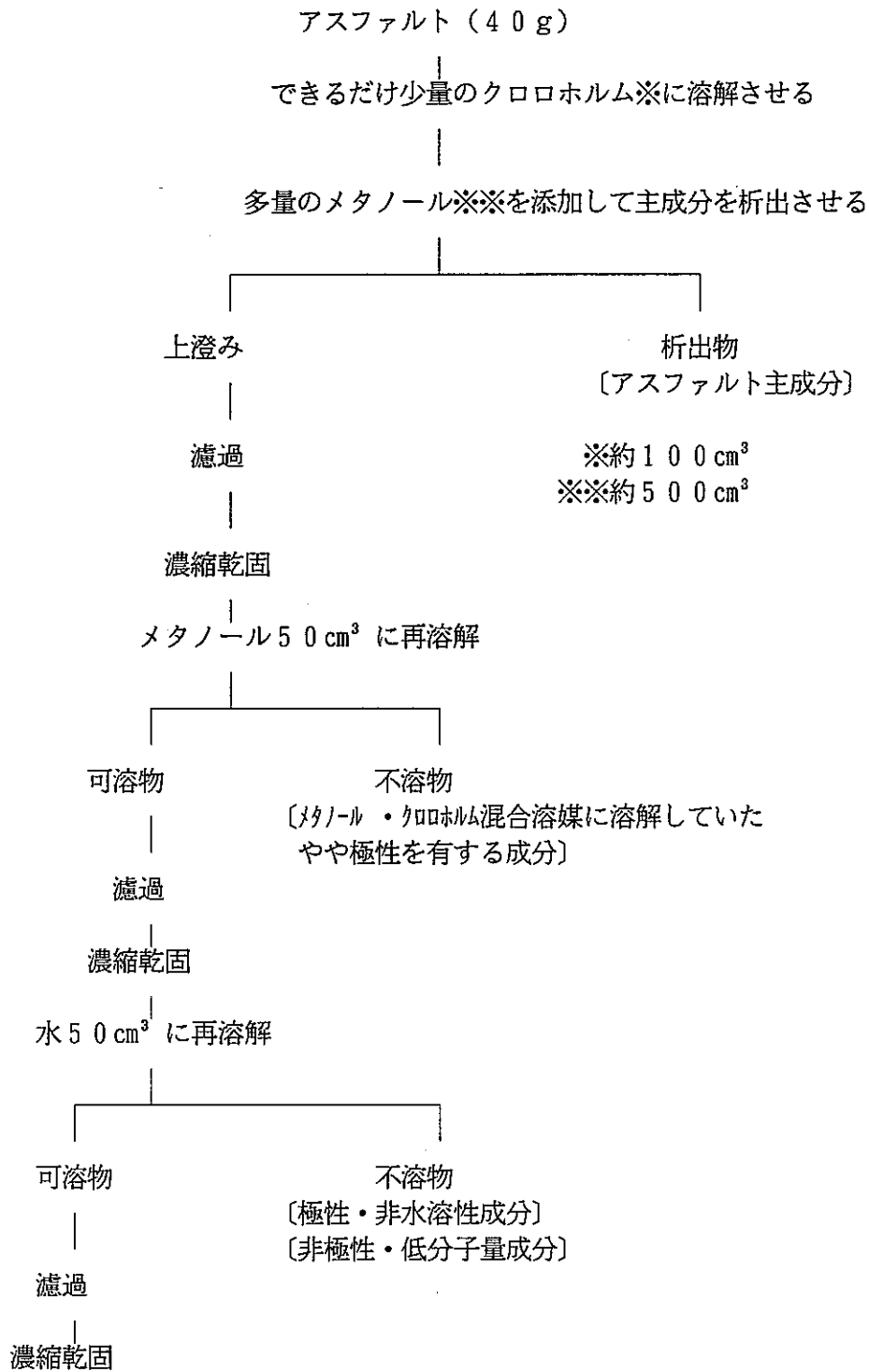


図-1 溶媒抽出法によるアスファルト中の可溶性成分の回収試験操作手順

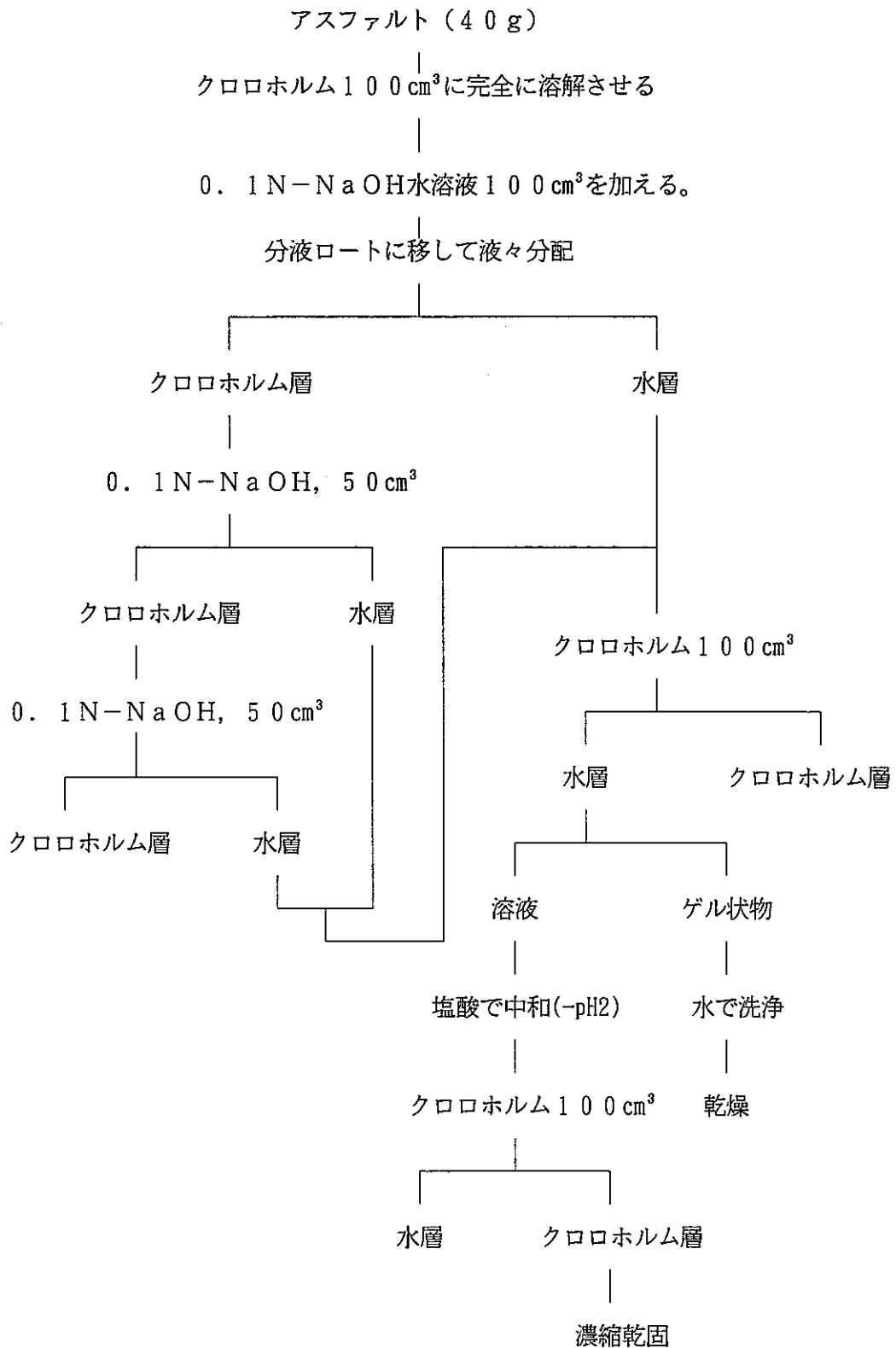


図-2 アルカリ抽出法によるアスファルト中の可溶成分の回収試験操作手順

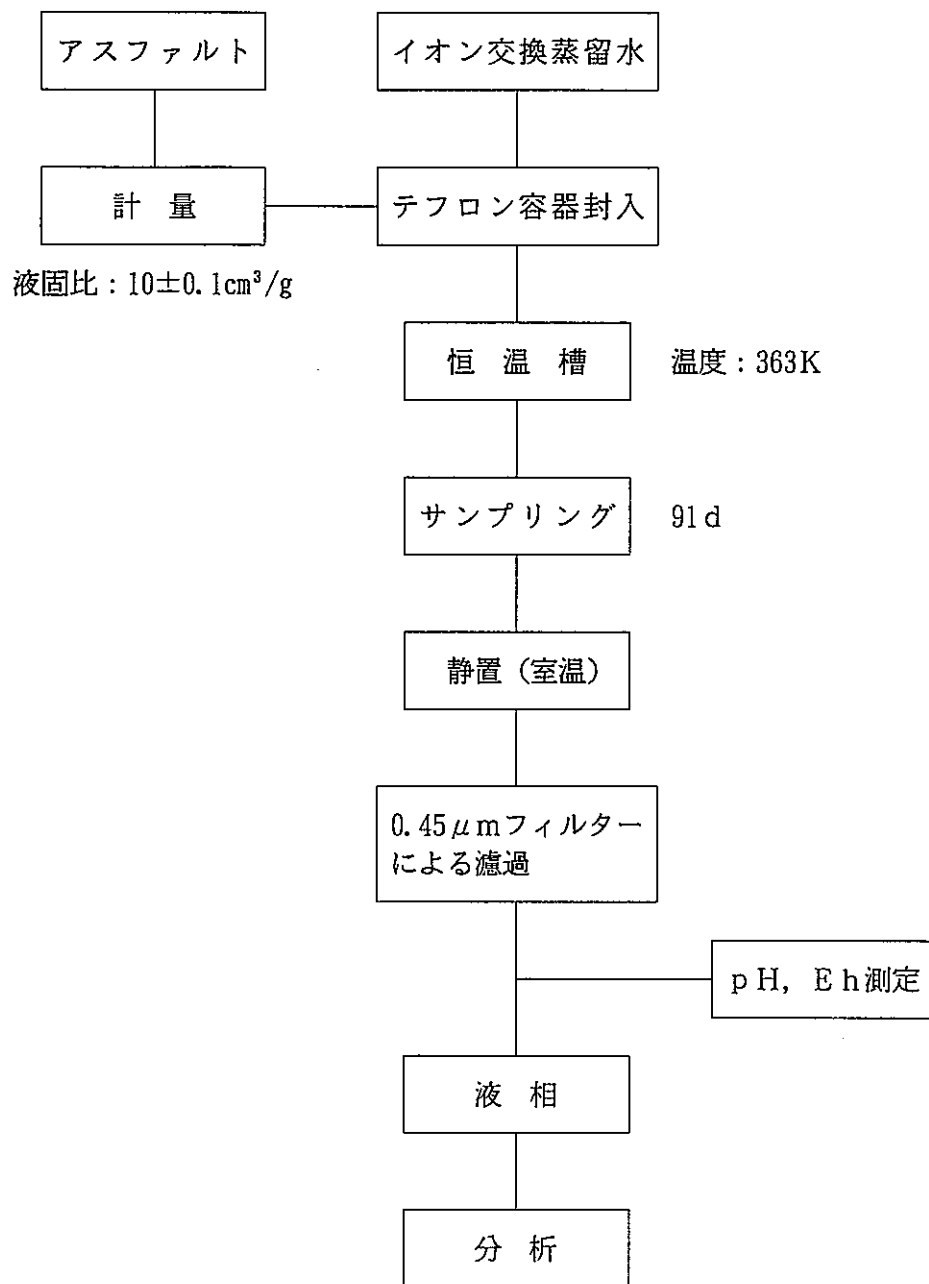


図-3 363K, イオン交換蒸留水浸出試験タイプ I 操作手順

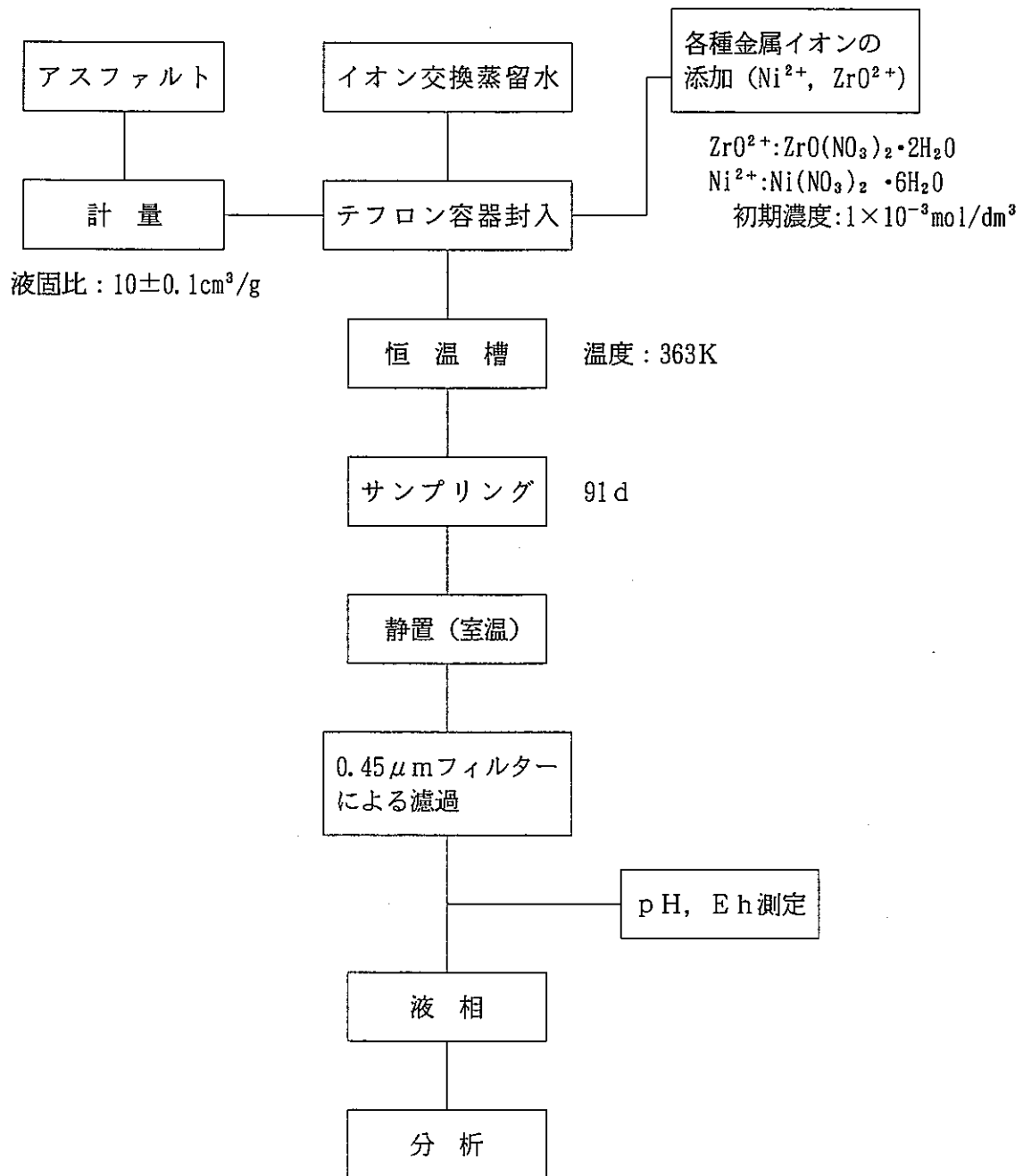


図-4 363K, イオン交換蒸留水浸出試験タイプ-II 操作手順

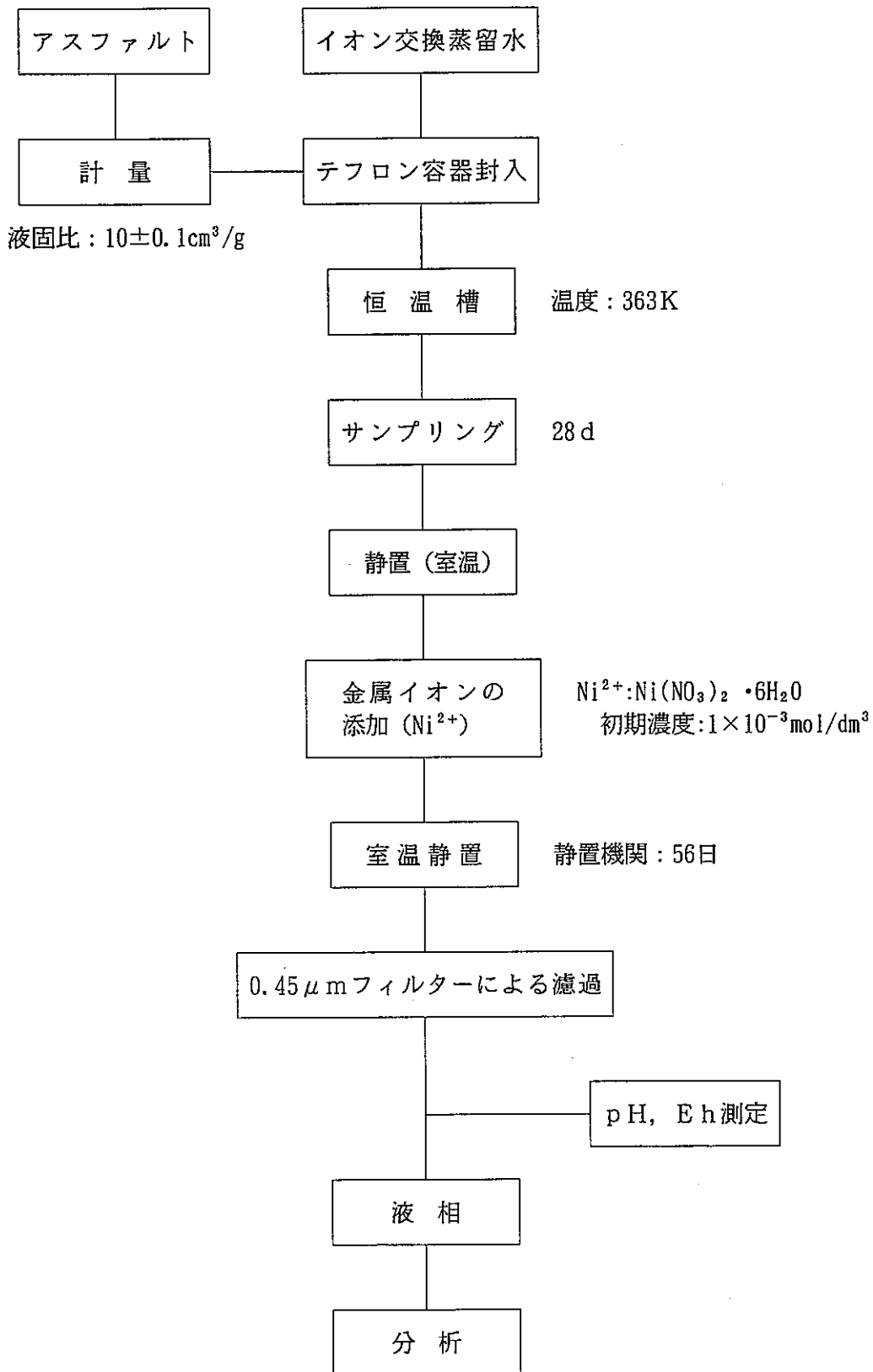


図-5 363K, イオン交換蒸留水浸出試験タイプ-Ⅲ操作手順

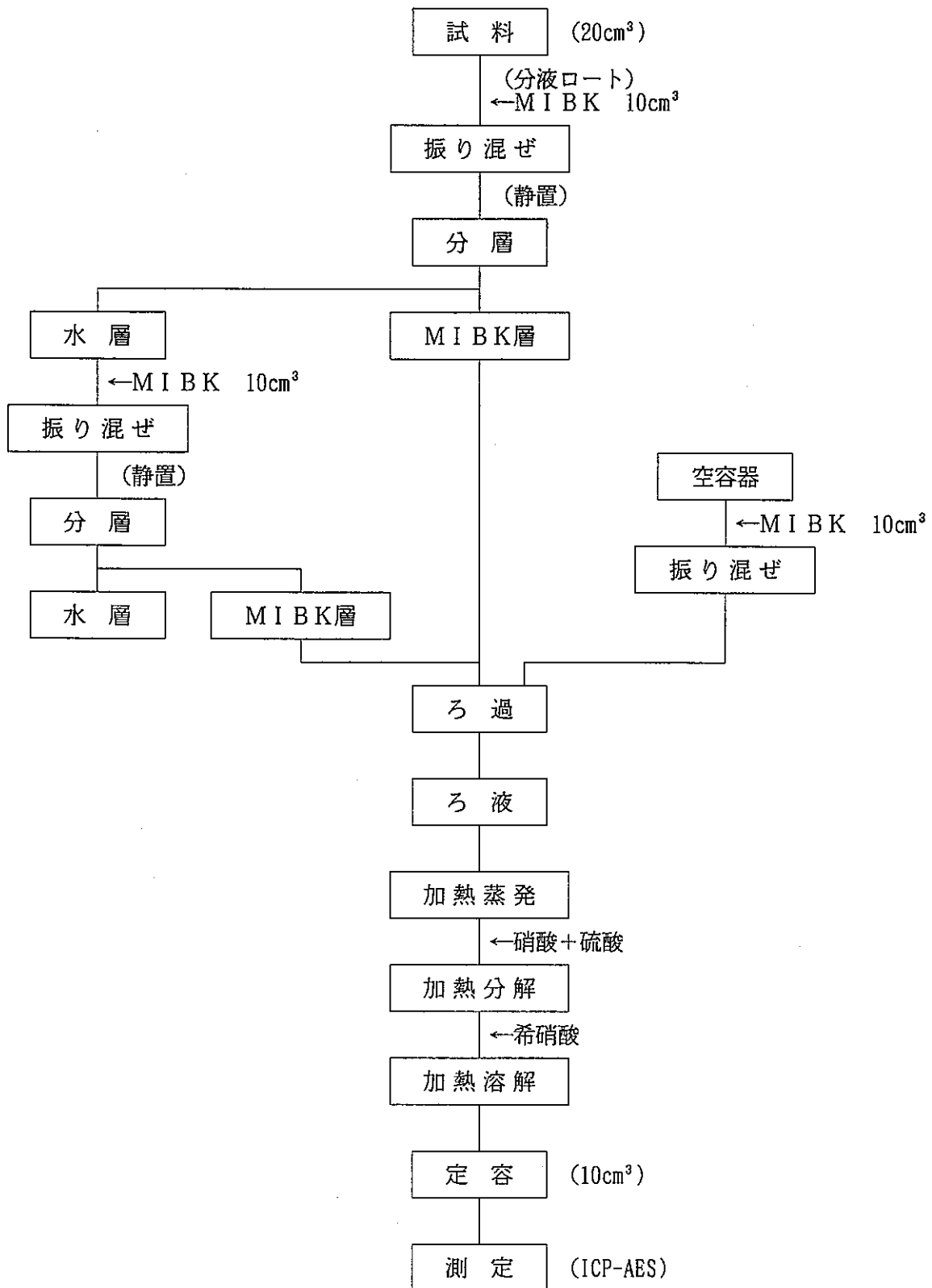


図-6 鉛体分析操作手順

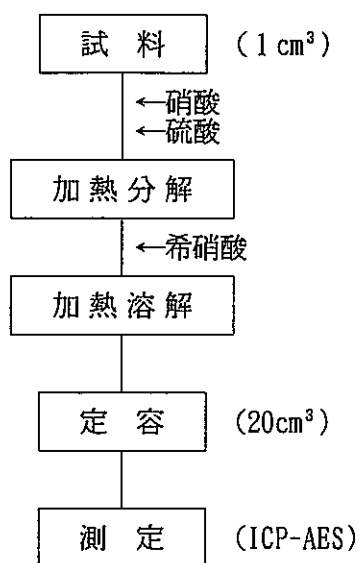


図-7 試料中の全ニッケル及び全ジルコニウム
分析操作手順

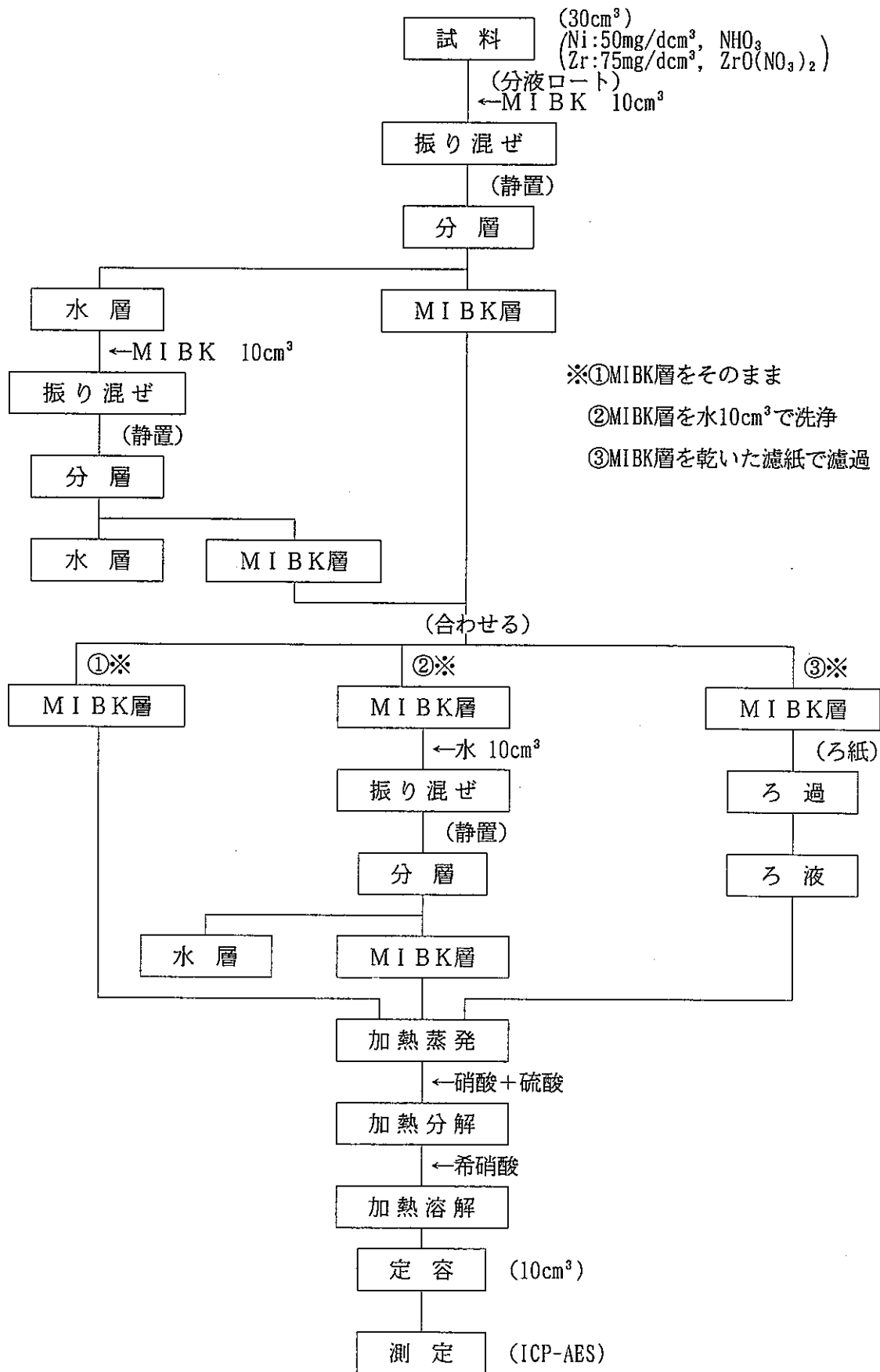


図-8 鉛の溶媒抽出方法検討操作手順

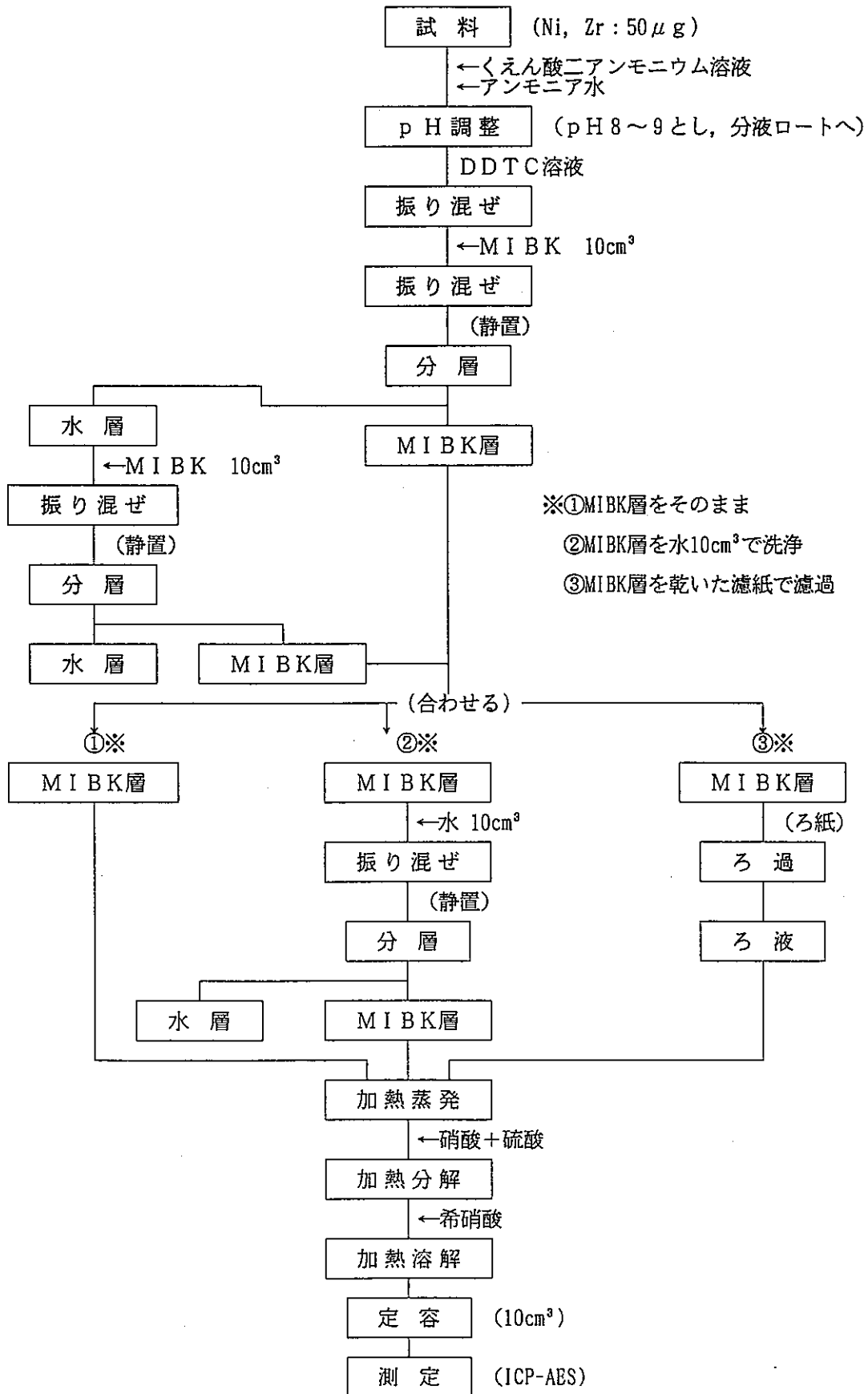
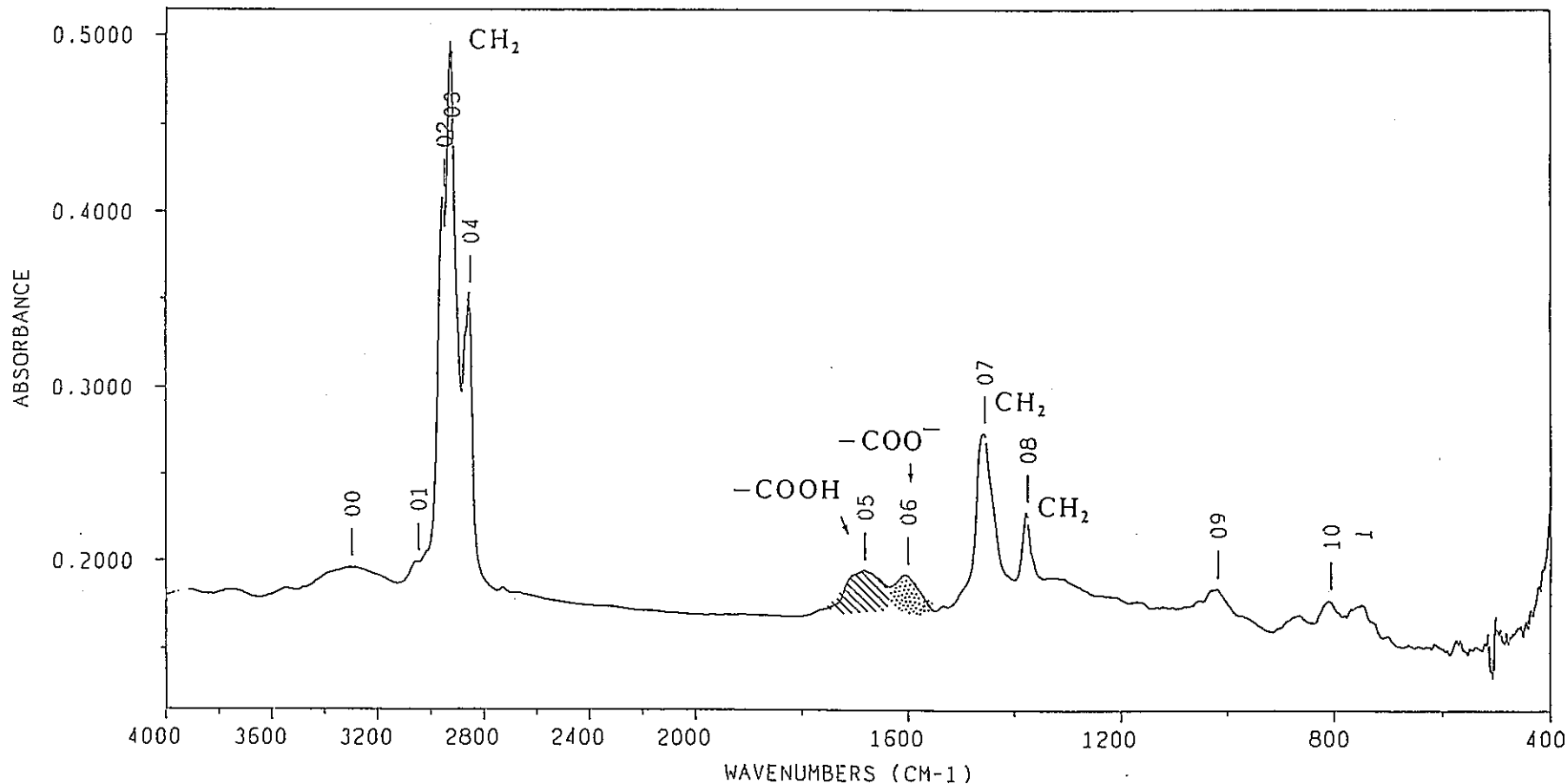


図-9 錯形成剤による錯体抽出方法の検討操作手順

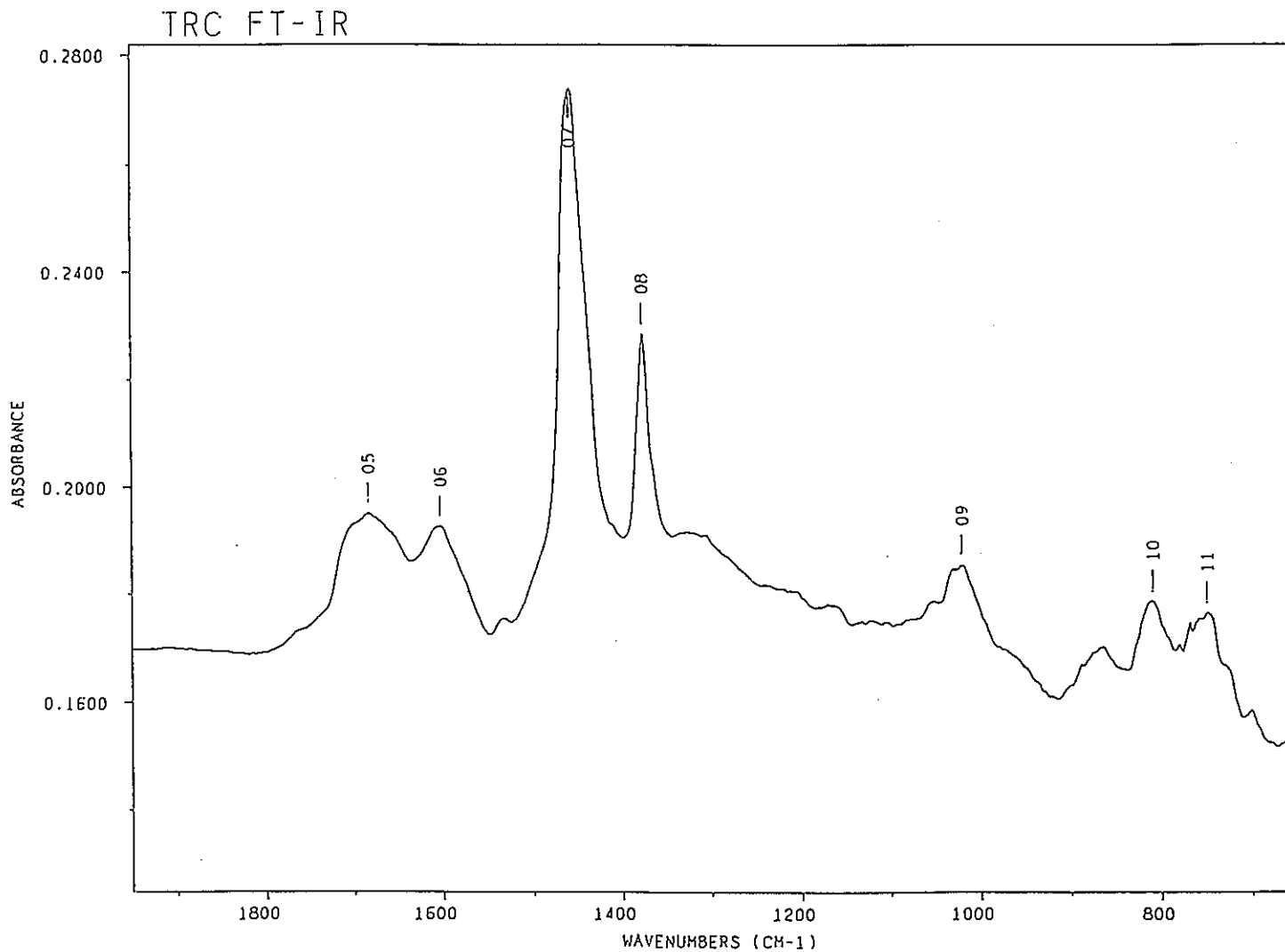
TRC FT-IR



SAMPLE NAME : Asphalt MeOH
 COMMENT : cast YAS026 14-Oct-93
 SAMPLING RATE : 1 LAMBDA FOLD : 0
 RESOLUTION : 4 CM-1 INTERPOLATION : 1
 TIMES : 10

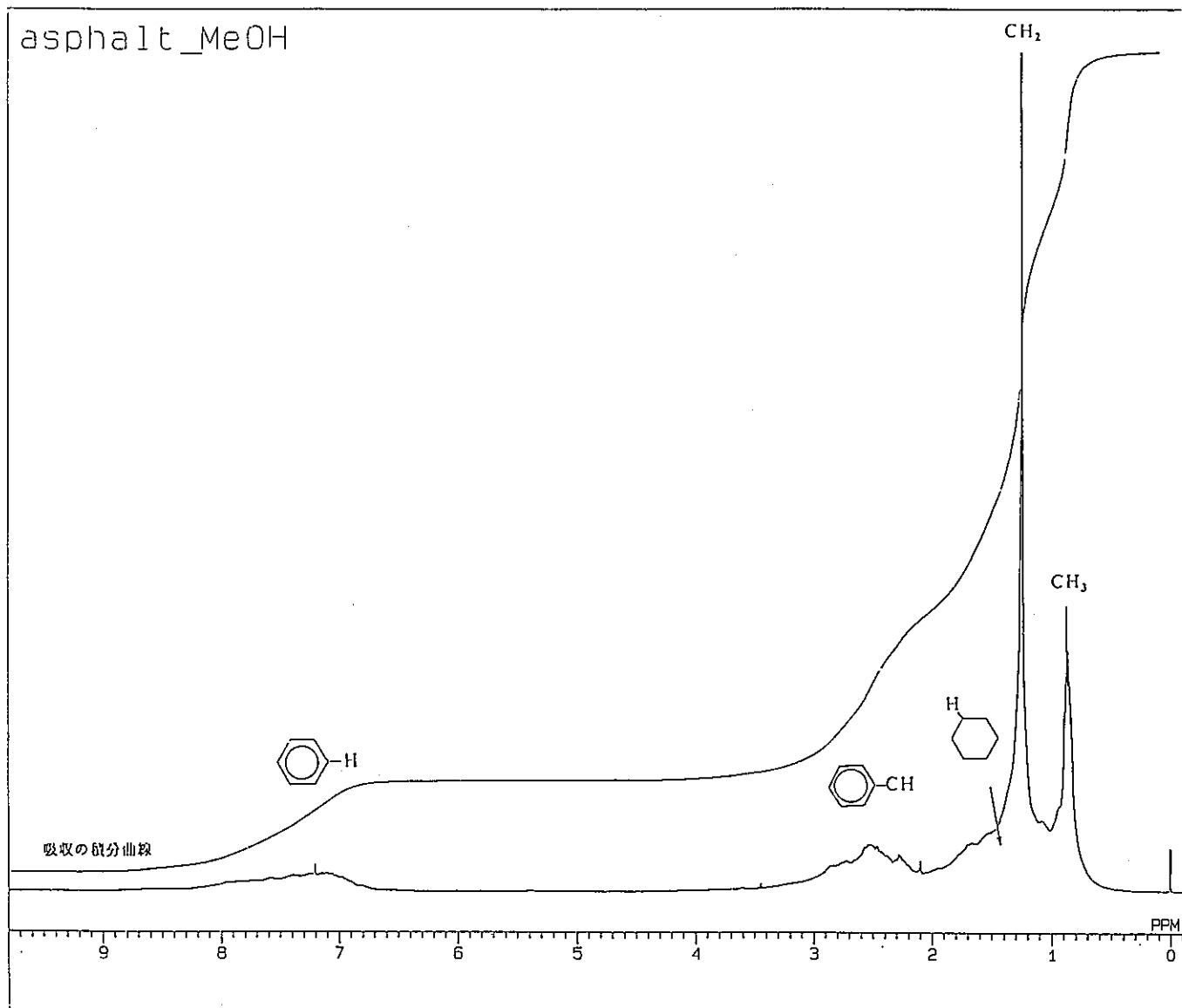
ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT
00	3299.65	0.1967	03	2925.52	0.4969	06	1602.58	0.1928	09	1020.17	0.1855
01	3050.87	0.2001	04	2854.17	0.3540	07	1457.94	0.2742	10	808.04	0.1789

☒-10 メタノール溶解成分のIRスペクトル



SAMPLE NAME · Asphalt MeOH
 COMMENT · cast YAS026 14-Oct-93
 SAMPLING RATE · 1 LAMBDA FOLD · 0
 RESOLUTION · 4 CM-1 INTERPOLATION · 1
 TIMES · 10

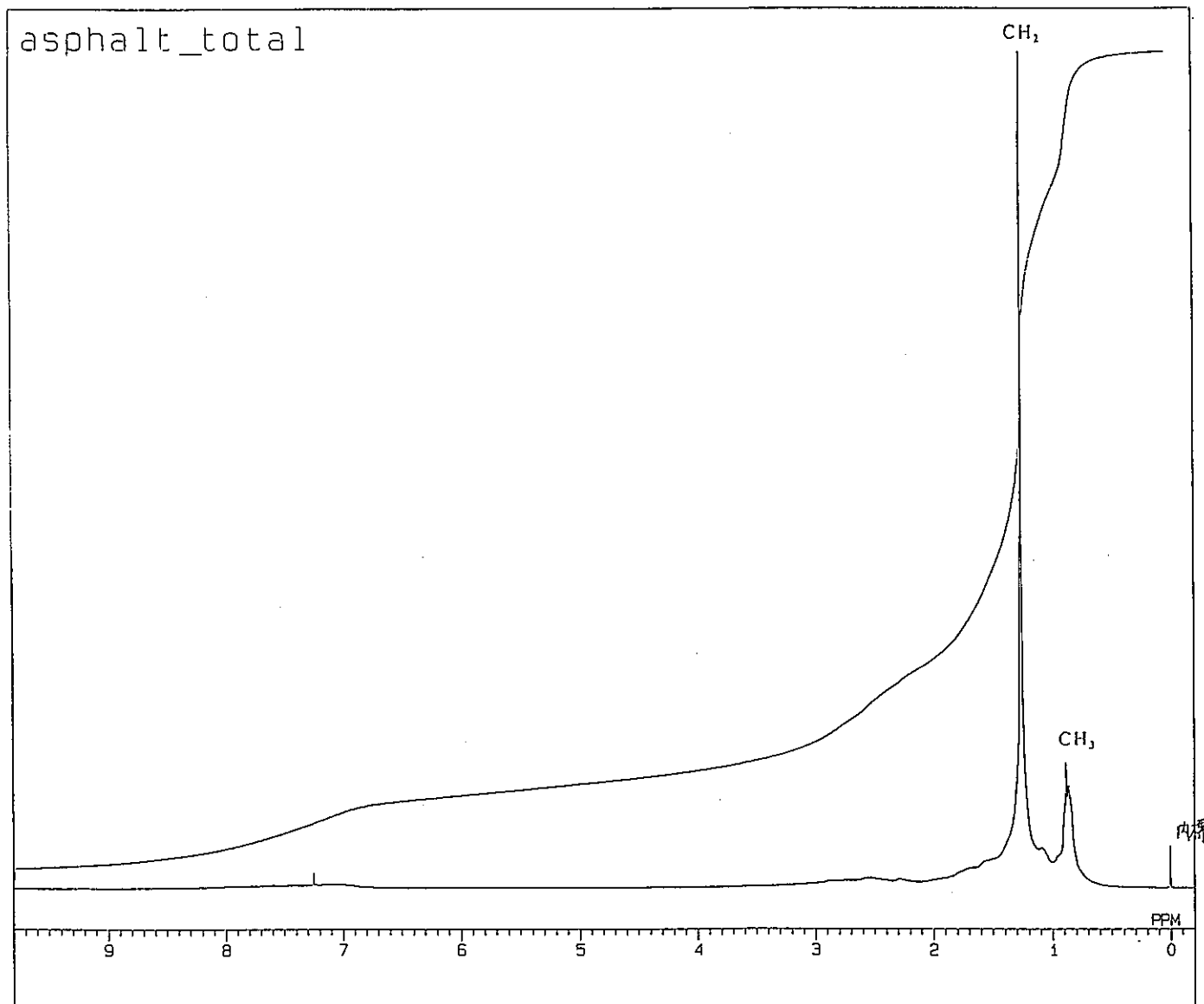
図-11 メタノール溶解成分のIRスペクトル (拡大)



18-OCT-93 13.41.06
COMNT asphalt_MeOH
OFIL [100,100]H10151901
EXMOD SGNON
OENUC 1H
OBFRQ 399.65 MHz
OBSET 120.00 kHz
OBFIN 14700.0 Hz
POINT 32768
FREQU 8000.0 Hz
FILTR 6000 Hz
PW1 4.7 us
ACQTM 2.048 sec
PD 5.952 sec
DEADT 10.0 us
DELAY 60.0 us
SCANS 16
BF 0.25 Hz
EXREF 0.00 ppm
TEMP. 25.0 c
SLVNT COCL3

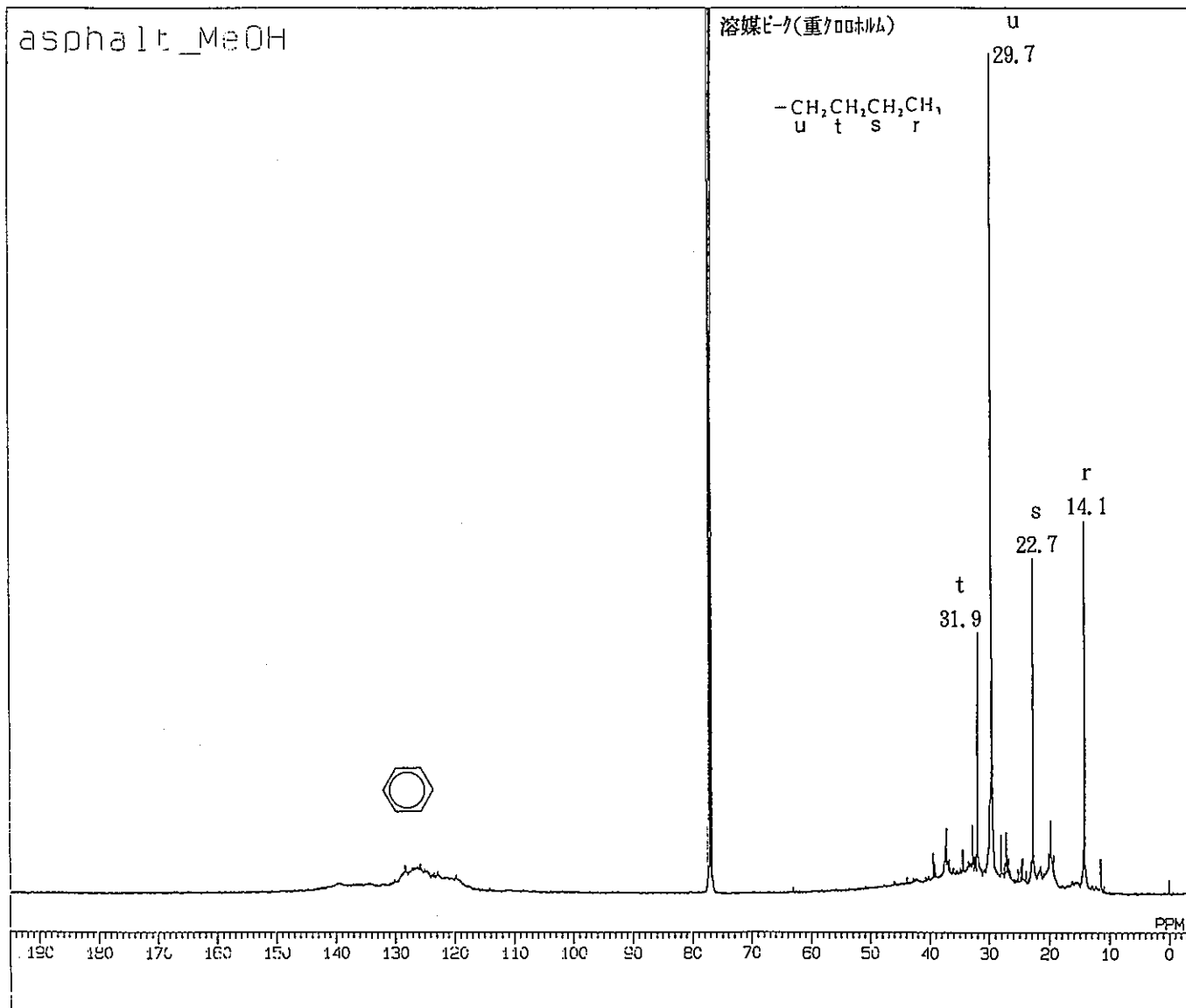
PNC P8410 94-078

図-12 メタノール溶解成分の¹H-NMRスペクトル



18-OCT-93 13.30.00
COMNT asphalt_total
DFILE [100,100]H10151801
EXMOD SGNON
QENUC 1H
QBFRQ 399.65 MHz
QBSET 120.00 kHz
QBFIN 14700.0 Hz
POINT 32768
FREQU 8000.0 Hz
FILTR 6000 Hz
PW1 4.7 us
ACQTM 2.048 sec
PD 5.952 sec
DEADT 10.0 us
DELAY 60.0 us
SCANS 24
BF 0.25 Hz
EXREF 0.00 ppm
TEMP. 25.0 c
SLVNT CDCL3

図-13 アスファルト全体の¹H-NMRスペクトル



18-OCT-93 08. 42. 05
 COMNT asphalt_MeOH
 OFILE [100. 100]H101801CF
 EXMOD SGECM
 OBNUC 13C
 IRNUC 1H
 OBFRO 100. 40 MHz
 OBSET 120. 00 kHz
 OBFIN 16650. 0 Hz
 POINT 65536
 FREQU 25000. 0 Hz
 FILTR 25000 Hz
 PW1 4. 3 us
 ACQTM 1. 311 sec
 PD 1. 689 sec
 DEADT 15. 0 us
 DELAY 46. 0 us
 SCANS 73542
 BF 1. 00 Hz
 EXREF 0. 00 ppm
 TEMP. 25. 0 c
 SLVNT CDCL3

図-14 メタノール溶解成分の¹³C-NMRスペクトル

***** TORAY RESEARCH CENTER *****

SAMPLE : ASPHART MeOH
COLUMN : DB5 0.25MMx30M
GC_TEMP : 100DEG< 0.00MIN>=== 8.0 DEG/MIN===300DEG<10.00MIN>
INJECTION : 300 DEG
DETECTOR : FID --- 300 DEG
METHOD : SPLIT

***** CHROMATOGRAM *****

ATT2 = 1 THRSH = 1 CHT_SP = 0.5

START PENDING
RUN # 2 OCT 13, 1993 18:07:55
START

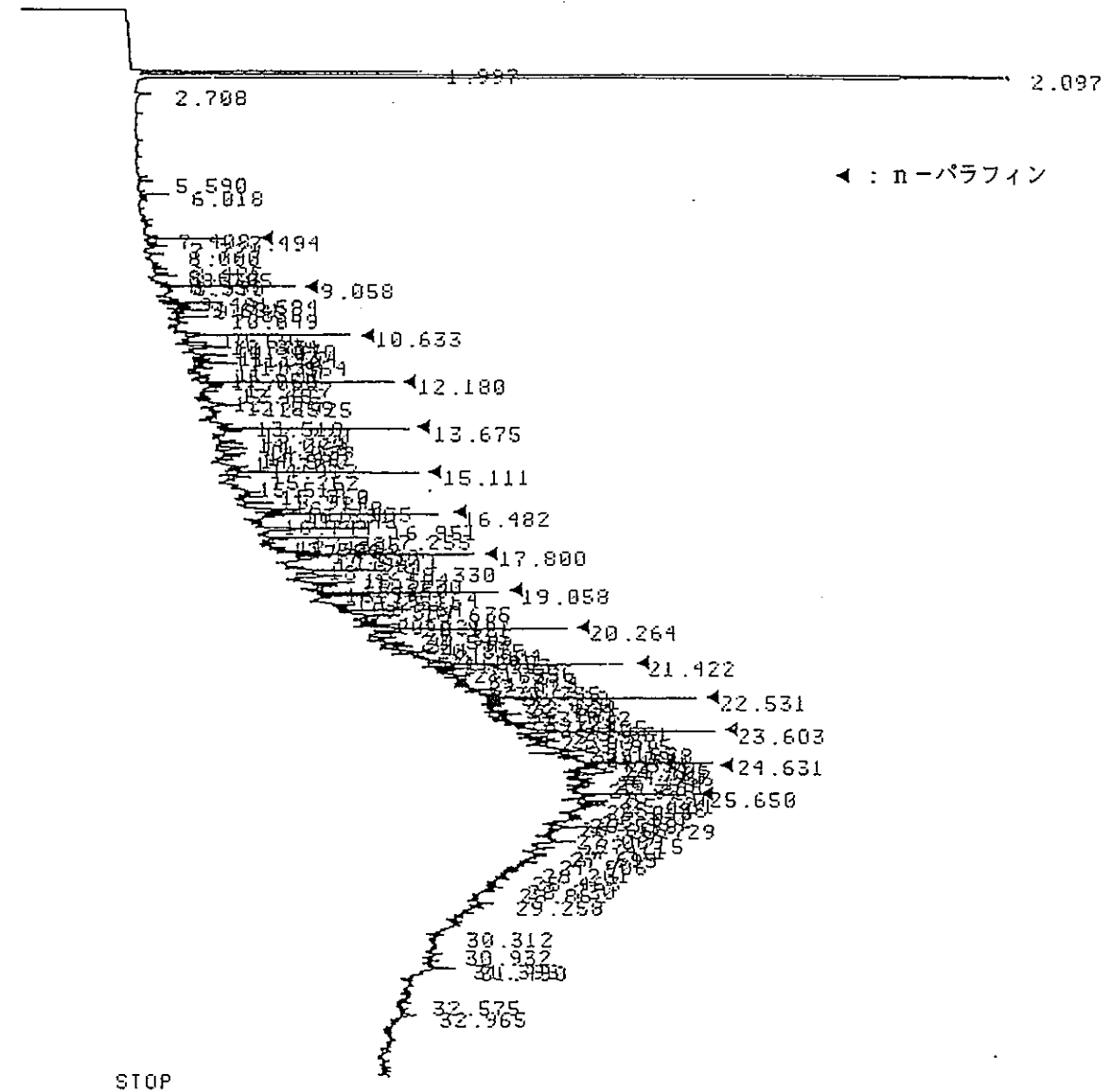


図-15 メタノール溶解成分のガスクロマトグラム

MASS SPECTRUM Data File: OF10YS 18-OCT-93 14:06
 Sample: Asphalt MeOH YS-T400197
 RT 3'37" FD (Pos.) FD 170.6mA BP: m/z 366.0000 Int. 0.0959 Lv 0.00
 Scan# (5 to 60)

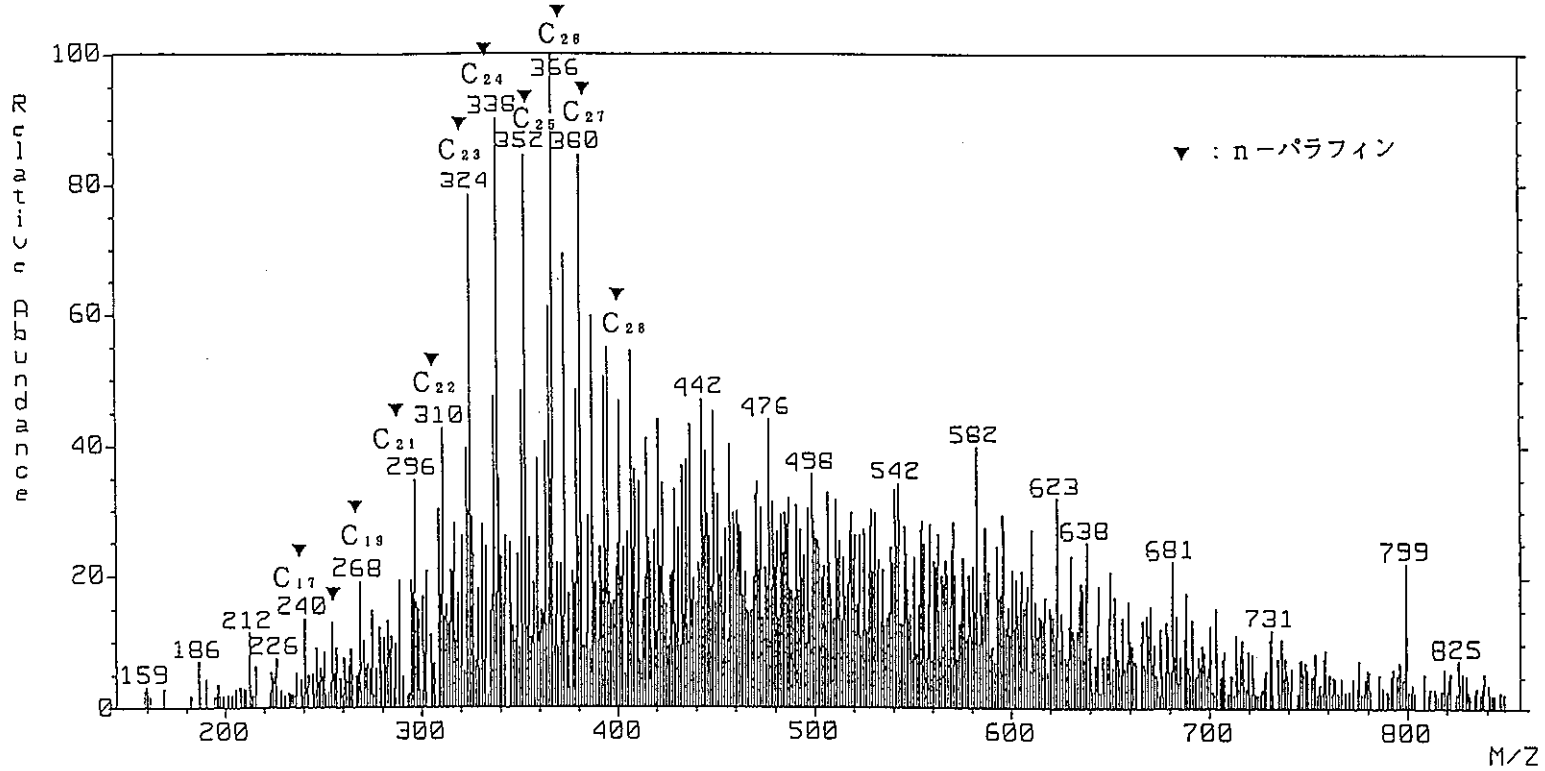


図-16 メタノール溶解成分のFD MS分析

MASS SPECTRUM Data File: OF10YS 18-OCT-93 14:06
 Sample: Asphalt MeOH YS-T400197
 RT 3.37" FD (Pos.) FD 170.6mA BP: m/z 366.0000 Int. 0.0959 Lv 0.00
 Scan# (5 to 60)

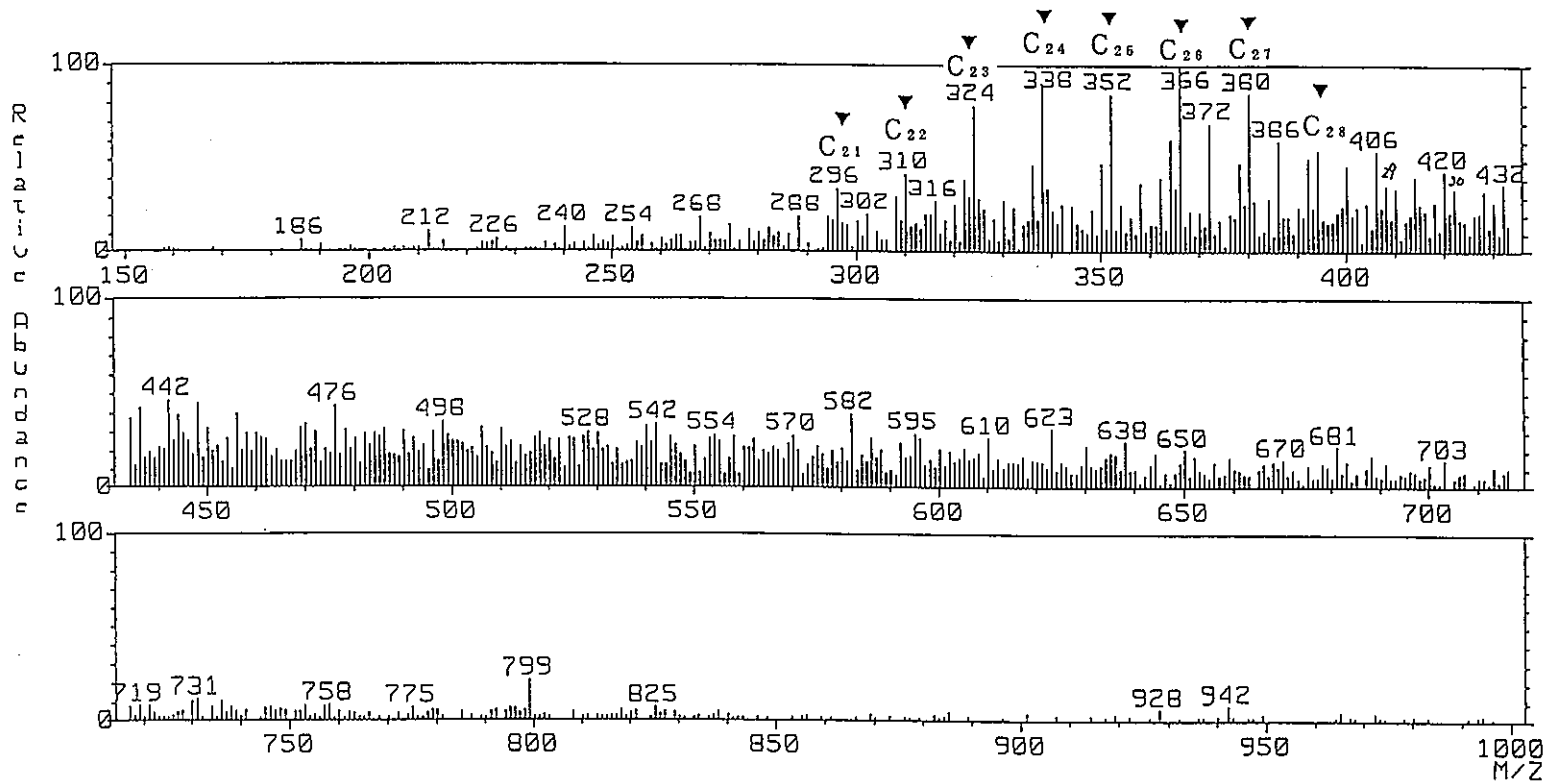
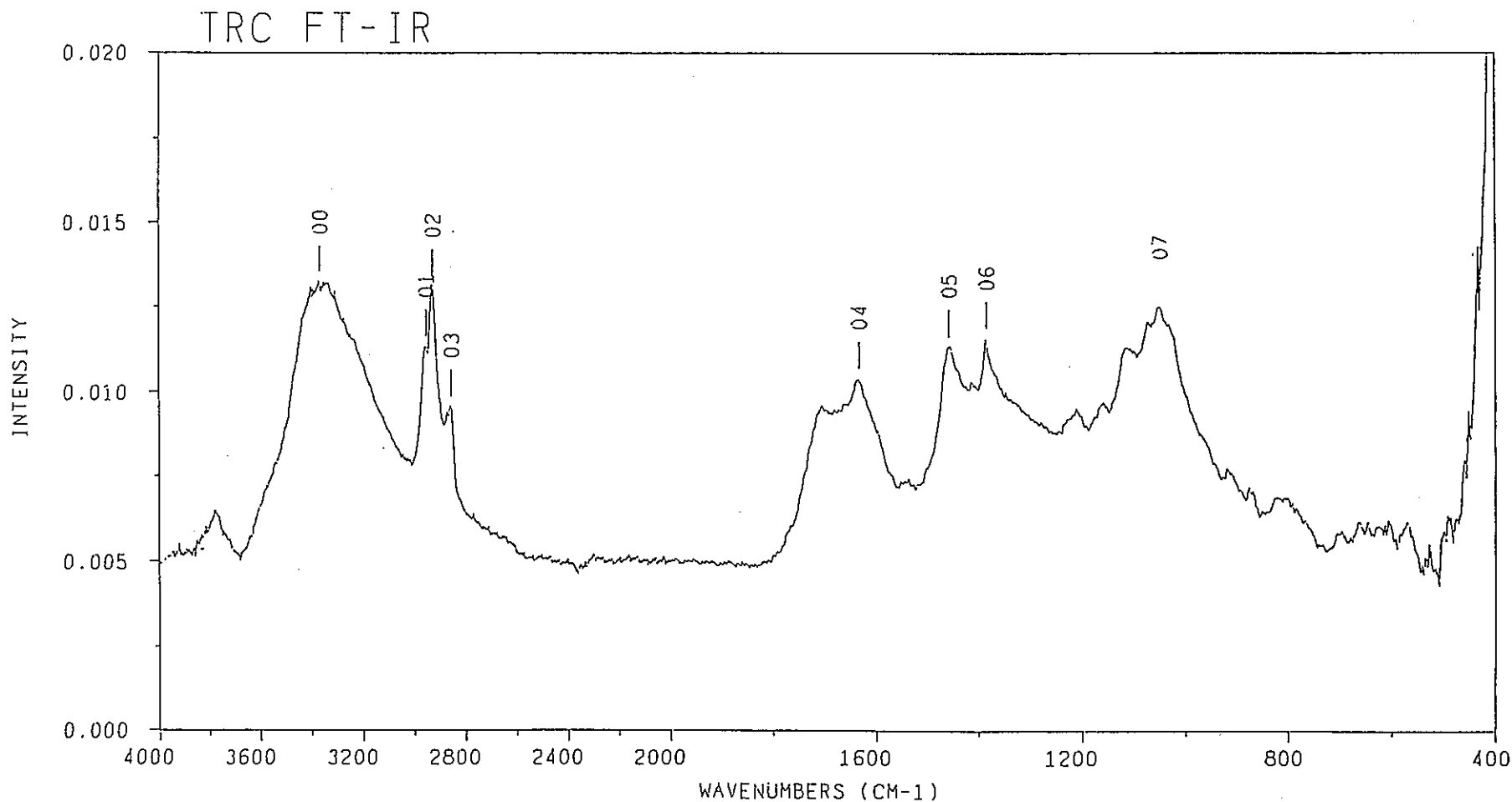


図-17 メタノール溶解成分のFD MS分析 (拡大)

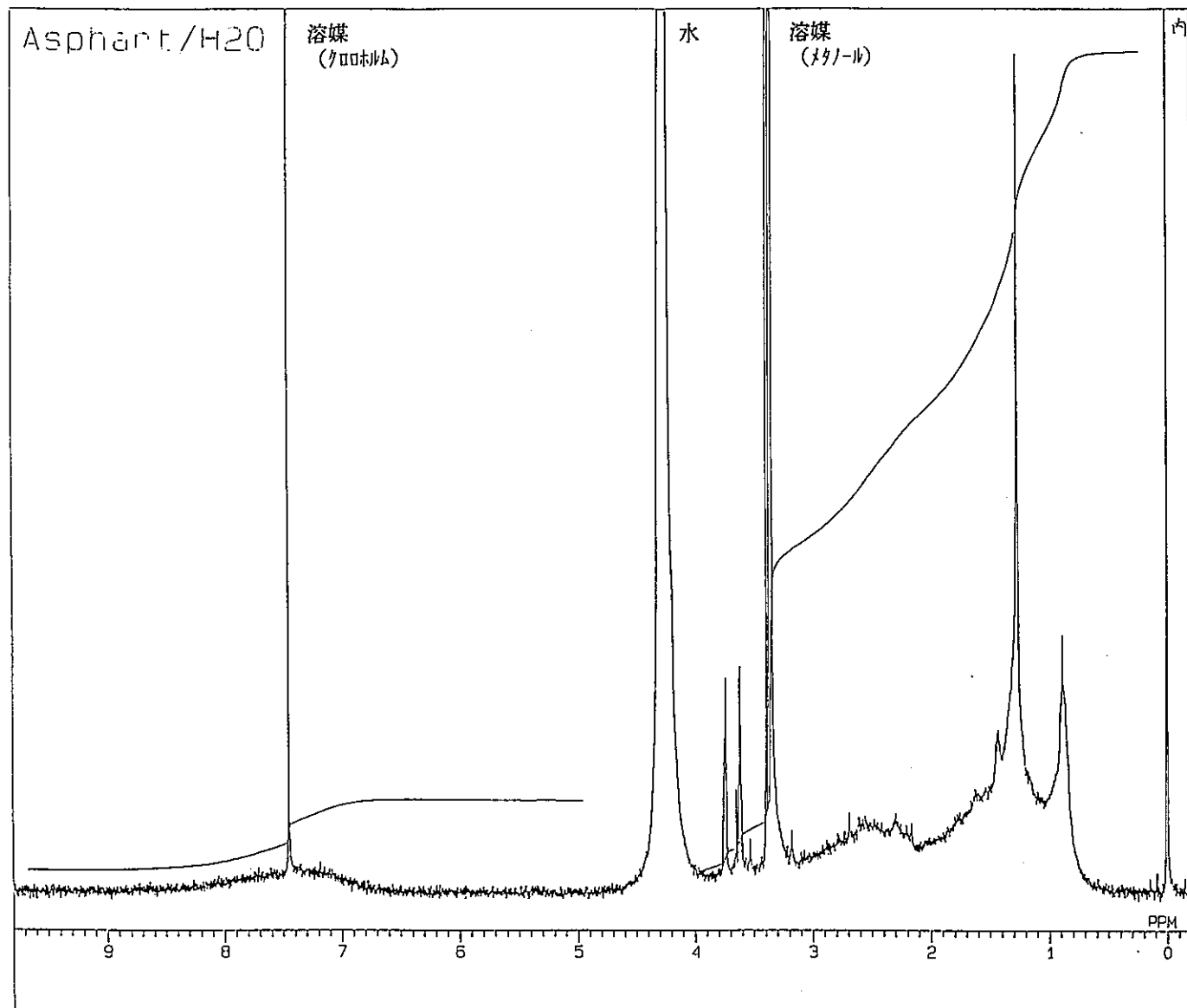


- 39 -

SAMPLE NAME : ASPHART H2O
 COMMENT : YAS028
 SAMPLING RATE : 1 LAMBDA FOLD : 0
 RESOLUTION : 4 CM-1 INTERPOLATION : 1
 TIMES : 190 BEX : 1

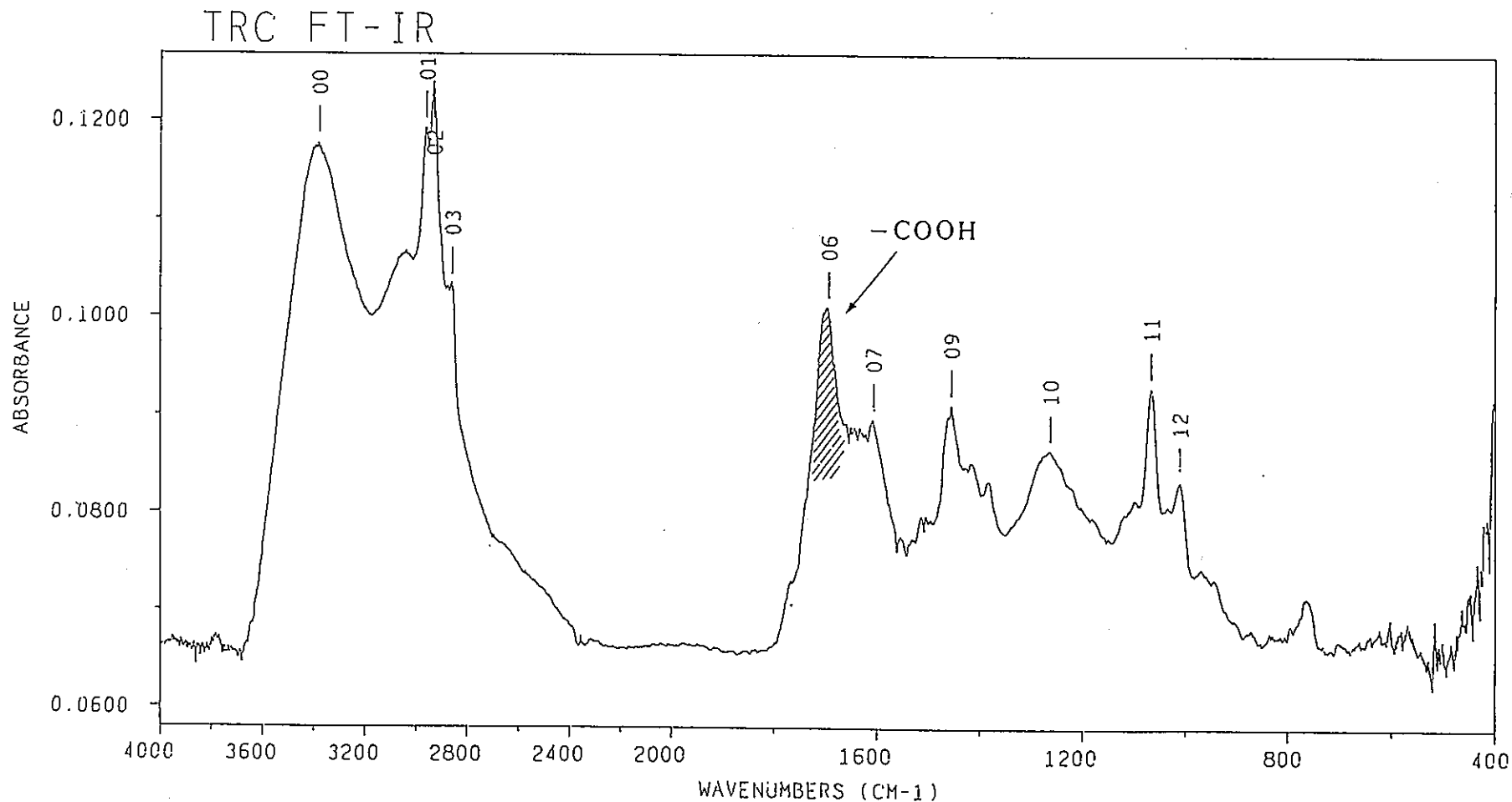
ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT
00	3367.14	0.0132	02	2927.45	0.0131	04	1633.43	0.0104	06	1384.66	0.0115
01	2954.45	0.0113	03	2856.09	0.0096	05	1457.94	0.0113	07	1049.10	0.0125

図-18 水溶性成分のIRスペクトル



04-NOV-93 14. 41. 42
COMNT Asphalt/H2O
OFIL [100, 100] H11040901
EXMOD SGNON
DENUC 1H
OBFRQ 399.65 MHz
OBSET 120.00 kHz
OBFIN 14700.0 Hz
POINT 32768
FREQU 8000.0 Hz
FILTR 6000 Hz
PWI 4.7 us
ACQTM 2.048 sec
PD 5.952 sec
DEADT 10.0 us
DELAY 60.0 us
SCANS 64
BF 0.25 Hz
EXREF 0.00 ppm
TEMP. 25.0 c
SLVNT COCL3

図-19 水溶性成分の¹H-NMRスペクトル



SAMPLE NAME : Asphalt NaOH soluble
 COMMENT : CAST YAS030
 SAMPLING RATE : 1 LAMBDA FOLD : 0
 RESOLUTION : 4 CM-1 INTERPOLATION : 1
 TIMES : 20

ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT
00	3378.72	0.1178	03	2856.09	0.1035	09	1454.08	0.0912	11	1064.53	0.0929
01	2958.30	0.1193	06	1693.21	0.1011	10	1261.23	0.0866	12	1008.60	0.0833
02	2827.45	0.1210	07	1693.21	0.1011						

図-20 アルカリ抽出物の IR スペクトル

[Mass Spectrum]

Data : ZF02YS1-1

Date : 16-Feb-94 16:23

Sample: Asphalt/Acid, TEA-, CHCL3sol Note : YS-T400197

Inlet : Direct

Ion Mode : FAB-

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 0.17 min Scan# : (1,6)

Temp : 0.0 deg.C

BP : m/z 255.0000 Int. : 4.46

Output m/z range : 10.0000 to 1500.0000

Cut Level : 0.00 %

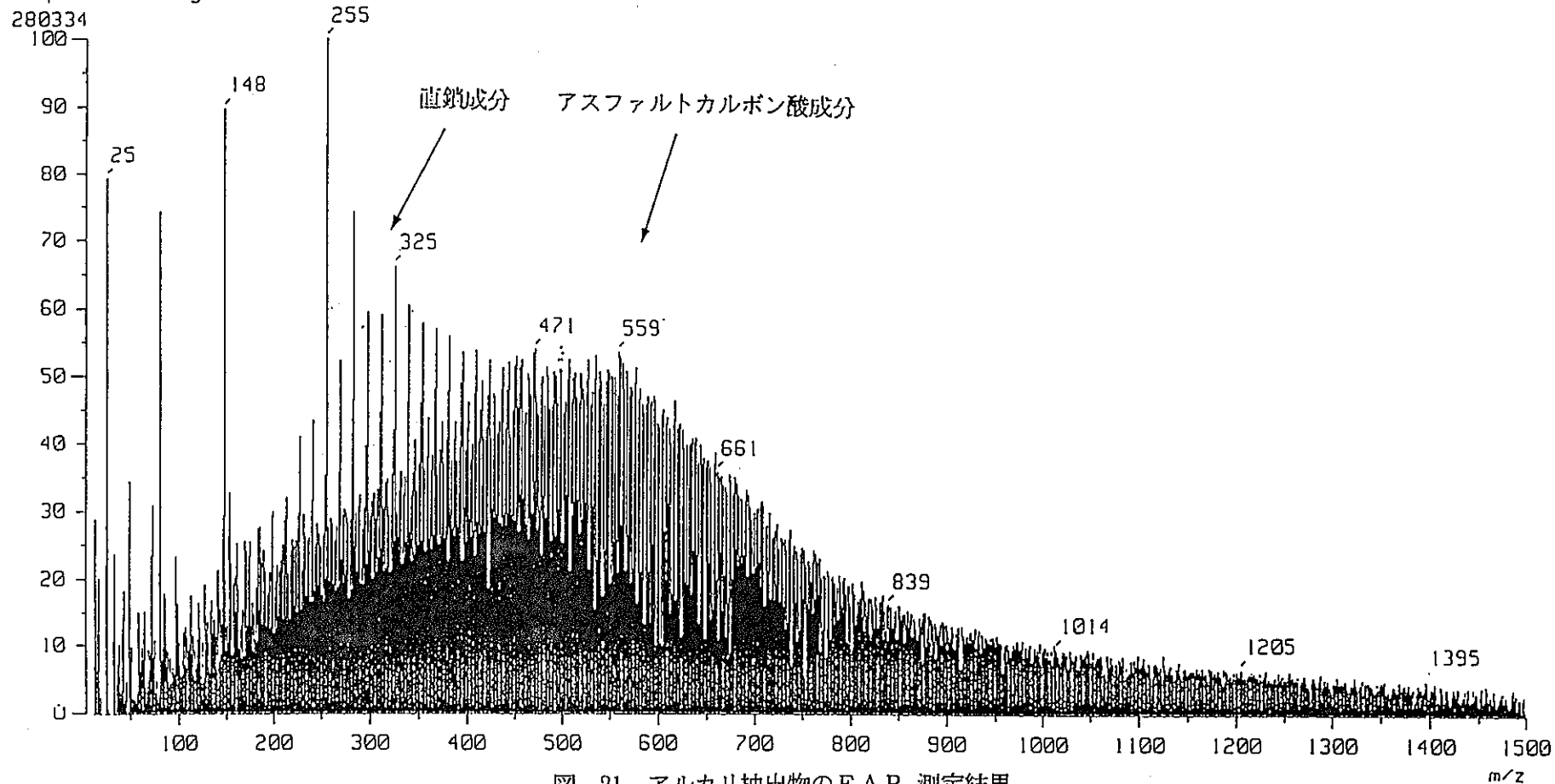


図-21 アルカリ抽出物のFAB測定結果

[TIC]

Data : ZF02YS1-1

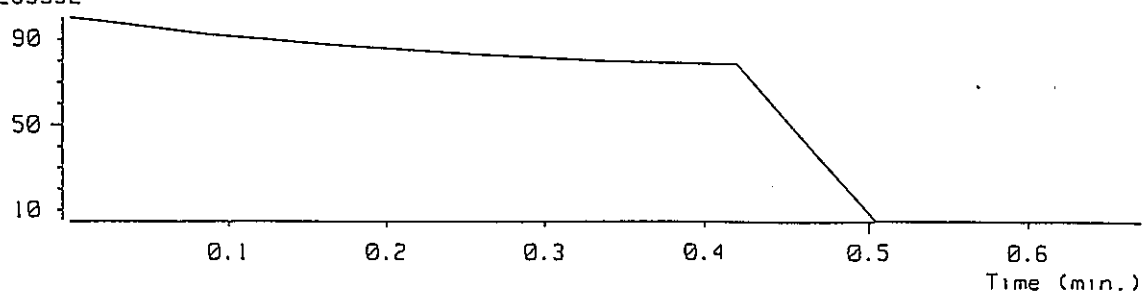
Date : 16-Feb-94 16:23

Sample: Asphalt/Acid, TEA-, CHCL3sol Note : YS-T400197

Inlet : Direct

Ion Mode : FAB-

84265392



[Mass Spectrum]

RT : 0.17 min

Scan# : (1,6)

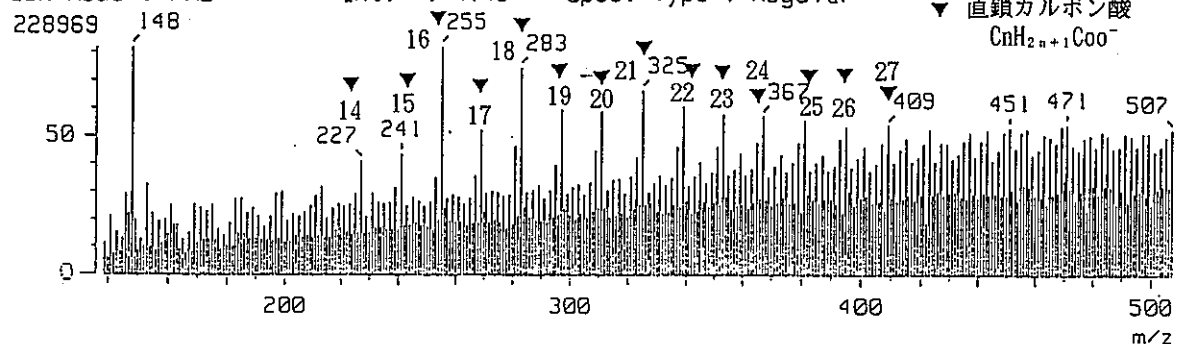
Temp : 6.4 deg.C

Ion Mode : FAB-

Int. : 4.46

Spec. Type : Regular

▼ 直鎖カルボン酸
C_nH_{2n+1}COO⁻



[Mass Spectrum]

RT : 0.17 min

Scan# : (1,6)

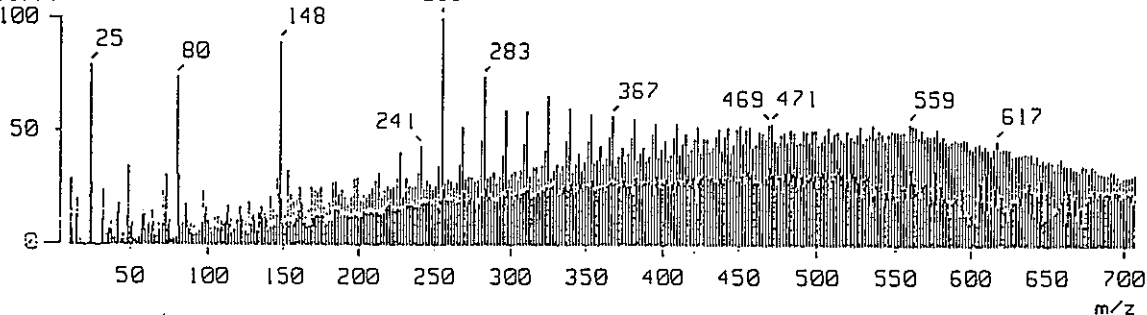
Temp : 6.4 deg.C

Ion Mode : FAB-

Int. : 4.46

Spec. Type : Regular

281777



[Mass Spectrum]

RT : 0.17 min

Scan# : (1,6)

Temp : 6.4 deg.C

Ion Mode : FAB-

Int. : 4.46

Spec. Type : Regular

92104

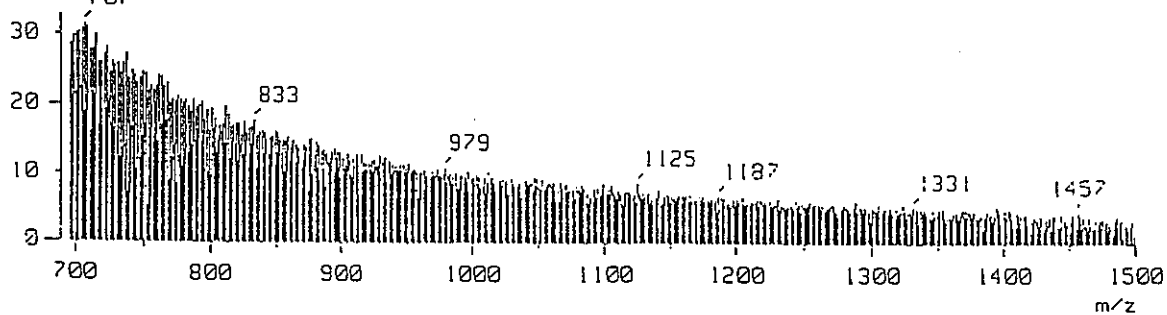
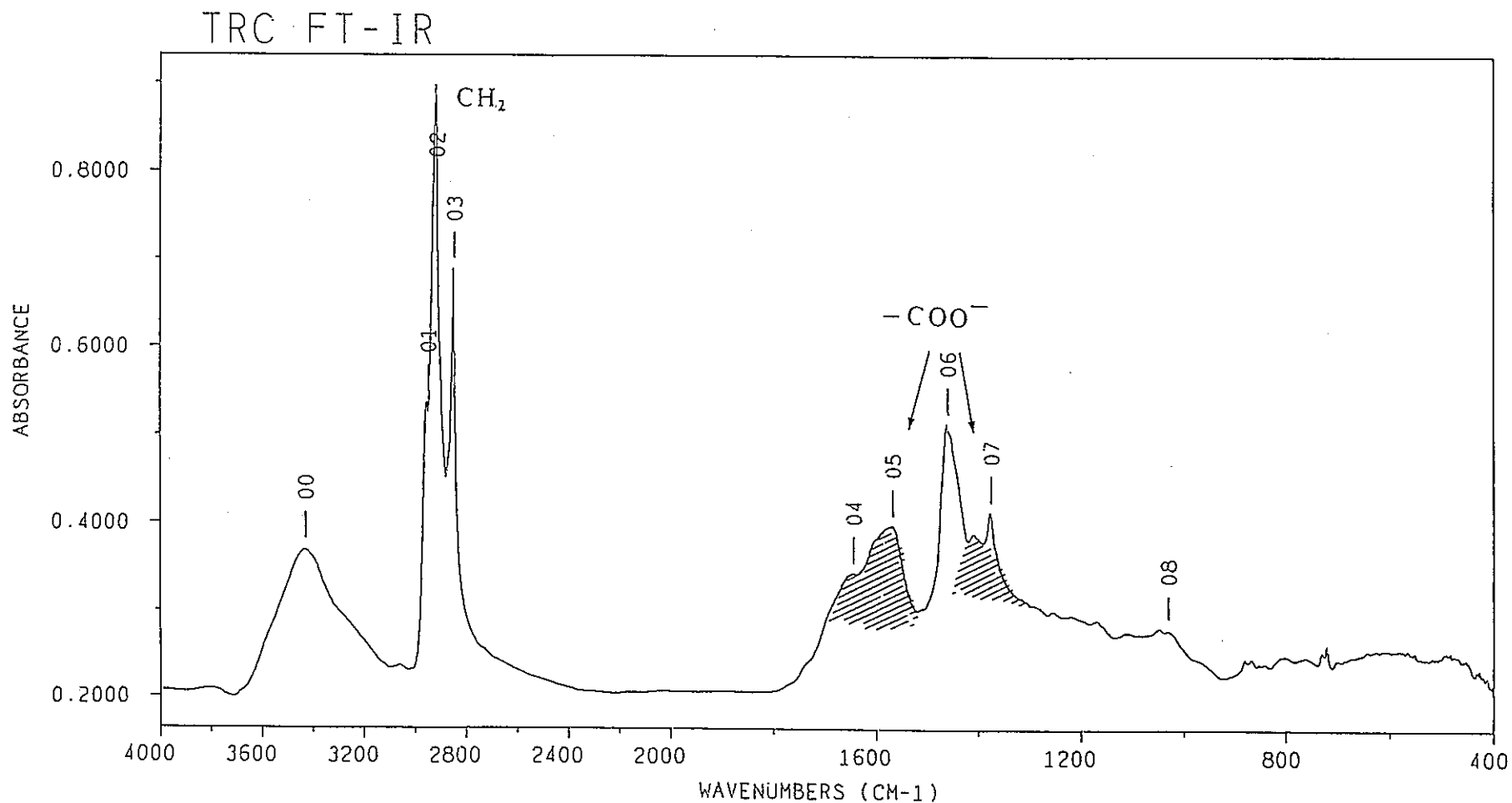


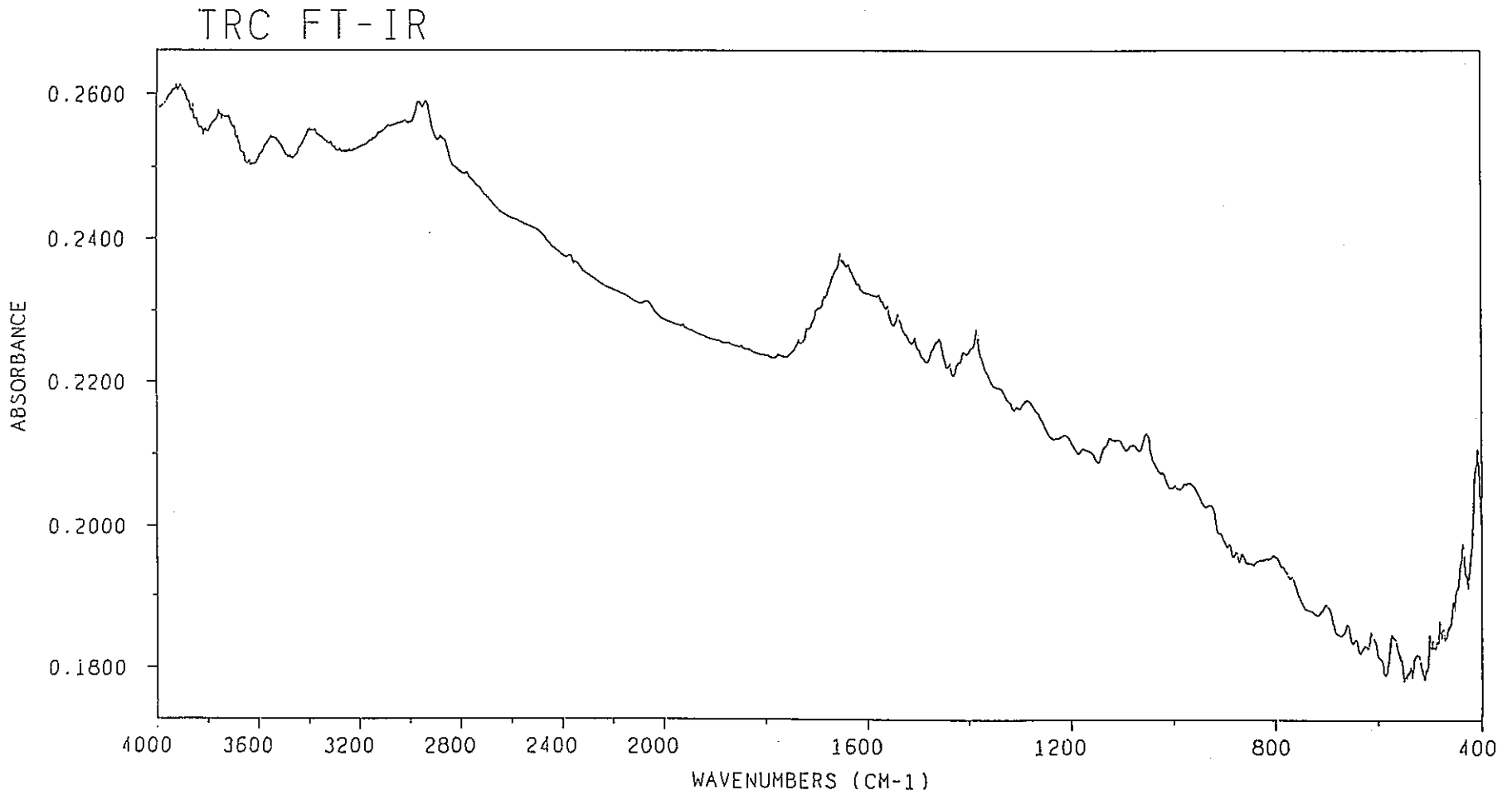
図-22 アルカリ抽出物のFAB測定結果(拡大)



SAMPLE NAME : Asphalt NaOH insol.
 COMMENT : KBr 15-Nov-93 SNB936
 SAMPLING RATE : 1 LAMBDA FOLD : 0
 RESOLUTION : 4 CM-1 INTERPOLATION : 1
 TIMES : 20

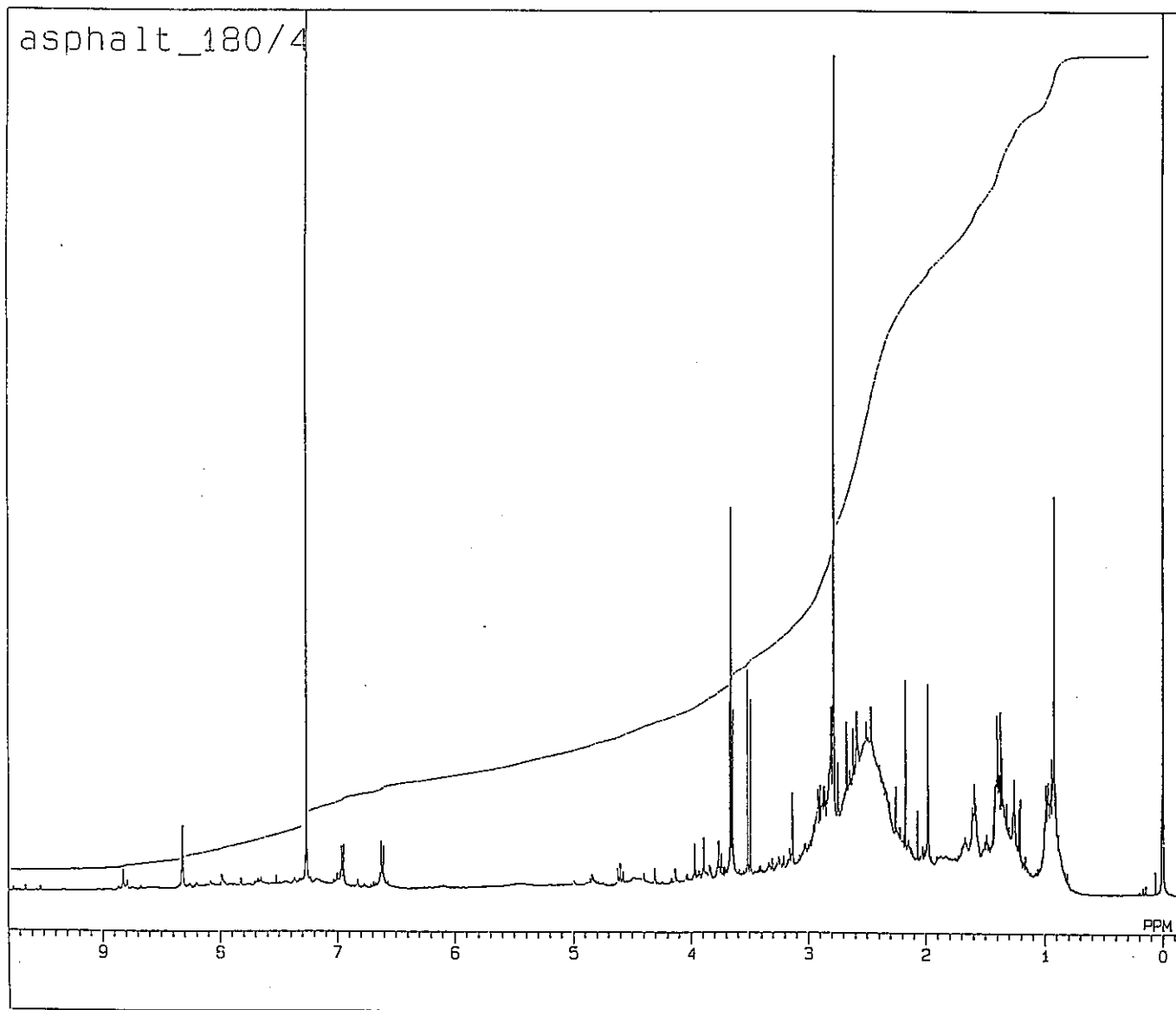
D-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT
00	3434.64	0.3697	03	2850.31	0.6893	05	1569.79	0.3970	J7	1376.94	0.4130
01	2952.52	0.5379	4	1646.93	0.3432	6	1461.80	0.5143	08	1031.74	0.2772
2	2919.73	0.8980									

図-23 ゲル状物のIRスペクトル



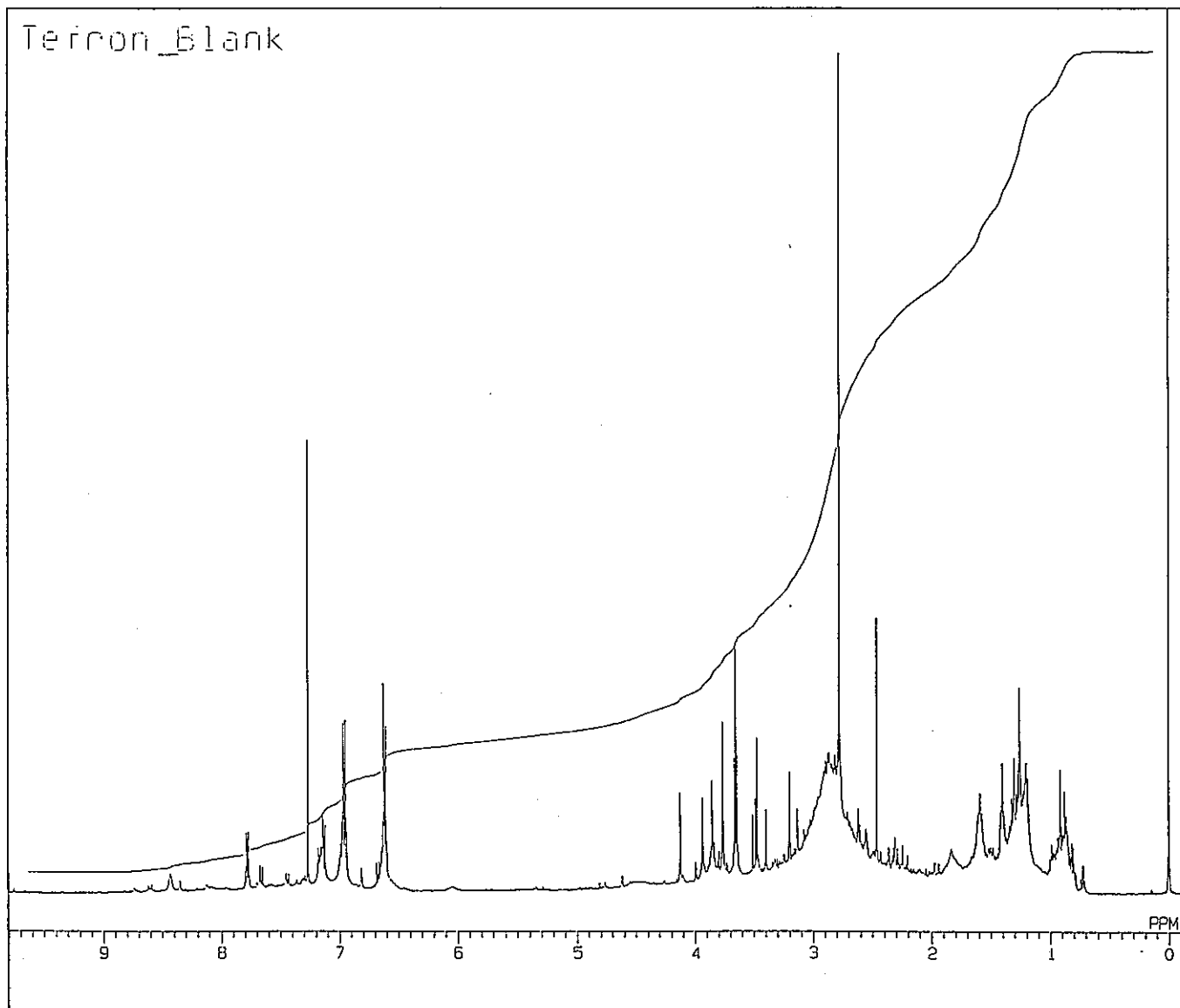
SAMPLE NAME : Asphalt 180/4
 COMMENT : cast YAS027 14-Oct-93
 SAMPLING RATE : 1 LAMBDA FOLD 0
 RESOLUTION : 4 CM-1 INTERPOLATION 1
 TIMES : 100

図-24 熱水抽出物のIRスペクトル



18-OCT-93 13.45.52
COMNT asphalt_180/4
DFILE [100,100]H10180501
EXMOD SGNON
OBNUC 1H
OBFRQ 399.65 MHz
OBSET 120.00 kHz
OBFIN 14700.0 Hz
POINT 32768
FREQU 8000.0 Hz
FILTR 6000 Hz
PW1 4.7 us
ACQTM 2.048 sec
PO 5.952 sec
DEADT 10.0 us
DELAY 60.0 us
SCANS 256
BF 0.25 Hz
EXREF 0.00 ppm
TEMP. 25.0 c
SLVNT COCL3

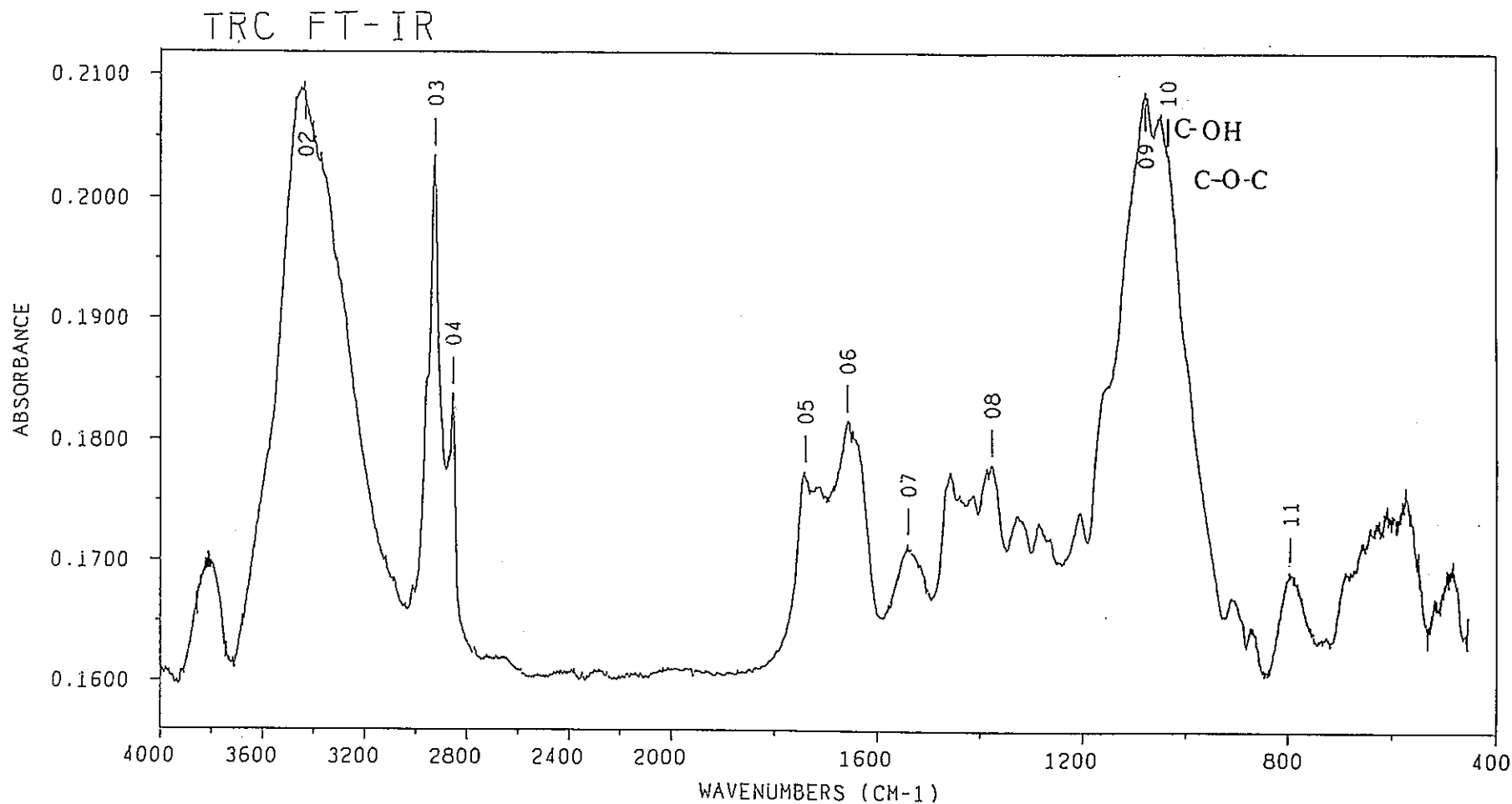
図-25 熱水抽出物の¹H-NMRスペクトル



04-NOV-93 14.21.02
 COMNT Teflon_Blank
 DFILF [100,100]H11040801
 EXMOD SGNDN
 OBNUC 1H
 QBFRQ 399.65 MHz
 QBSET 120.00 kHz
 QBFIN 14700.0 Hz
 POINT 32768
 FREQU 5000.0 Hz
 FILTR 6000 Hz
 PW1 4.7 us
 ACQTM 2.048 sec
 PD 5.952 sec
 DEADT 10.0 us
 DELAY 60.0 us,
 SCANS 64
 BF 0.25 Hz
 EXREF 0.00 ppm
 TEMP. 25.0 c
 SLVNT COCL3

PNC PN8410 94-078

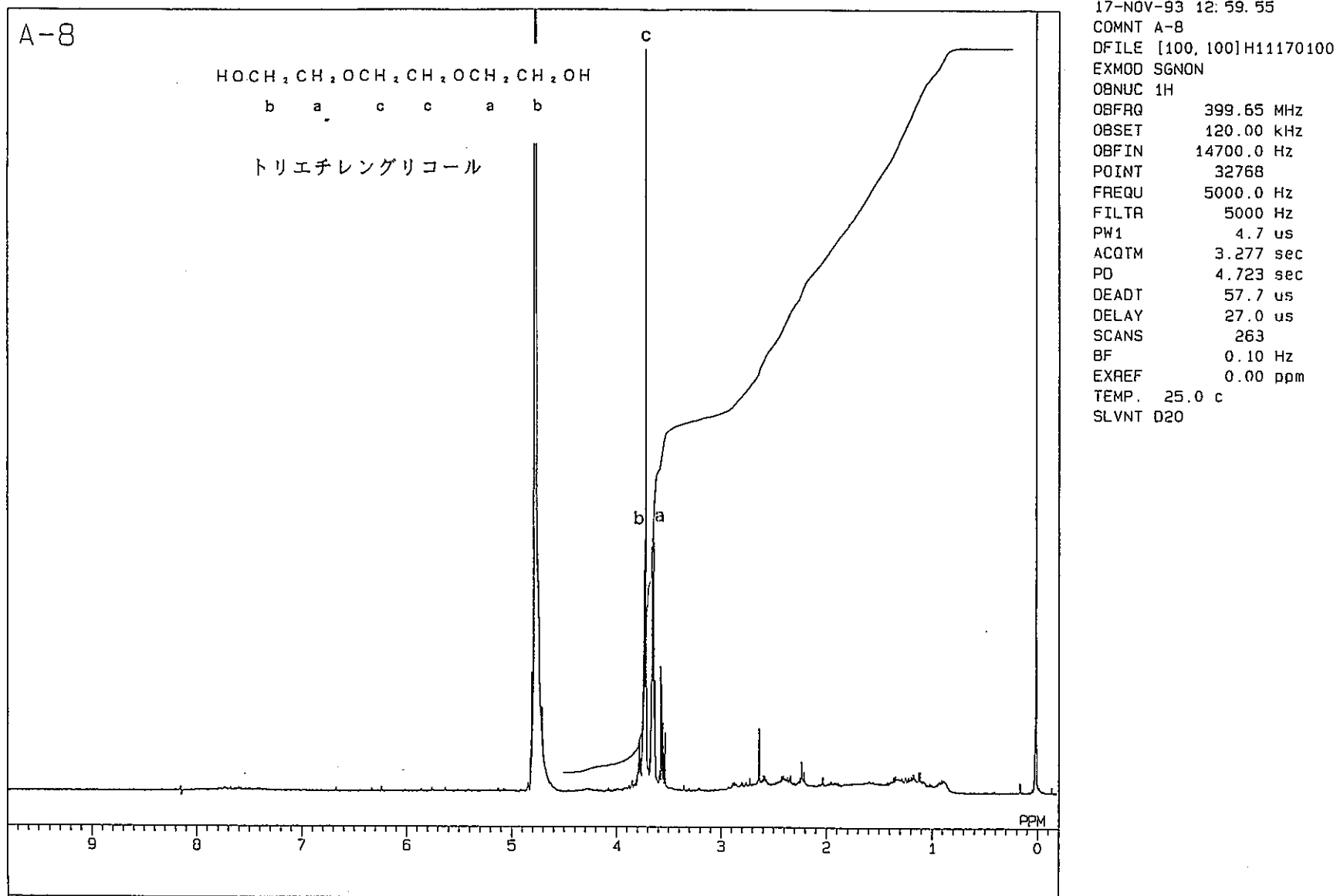
図-26 テフロン容器ブランクの¹H-NMRスペクトル



SAMPLE NAME : A-8
 COMMENT : KBr 18-Nov-93 SNB966
 SAMPLING RATE : 1 LAMBDA FOLD : 0
 RESOLUTION : 4 CM-1 INTERPOLATION : 1
 TIMES : 80

ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT
02	3434.64	0.2094	05	1741.43	0.1774	08	1376.94	0.1780	10	1033.67	0.2038
03	2925.52	0.2036	06	1658.50	0.1817	09	1078.03	0.2088	11	796.47	0.1691
04	2854.17	0.1838	07	1540.86	0.1714						

図-27 タイプ-I 乾固物のIRスペクトル

図-28 タイプ-I 乾固物の¹H-NMRスペクトル

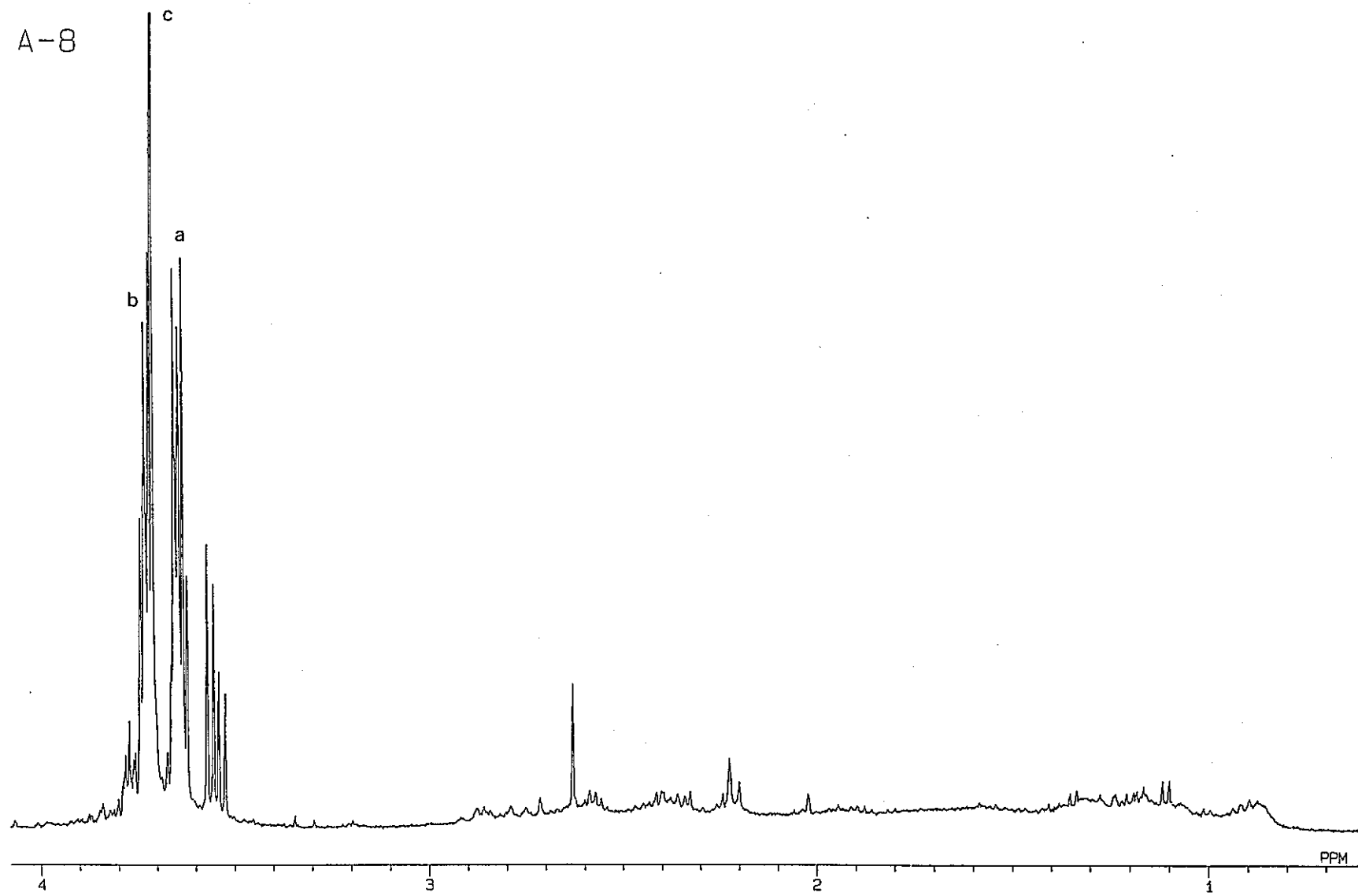
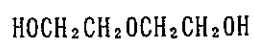


図-29 タイプ-I 乾固物の¹H-NMRスペクトル (拡大)

Asphart/H2O



⋮
⋮
a b

ジエチレングリコール

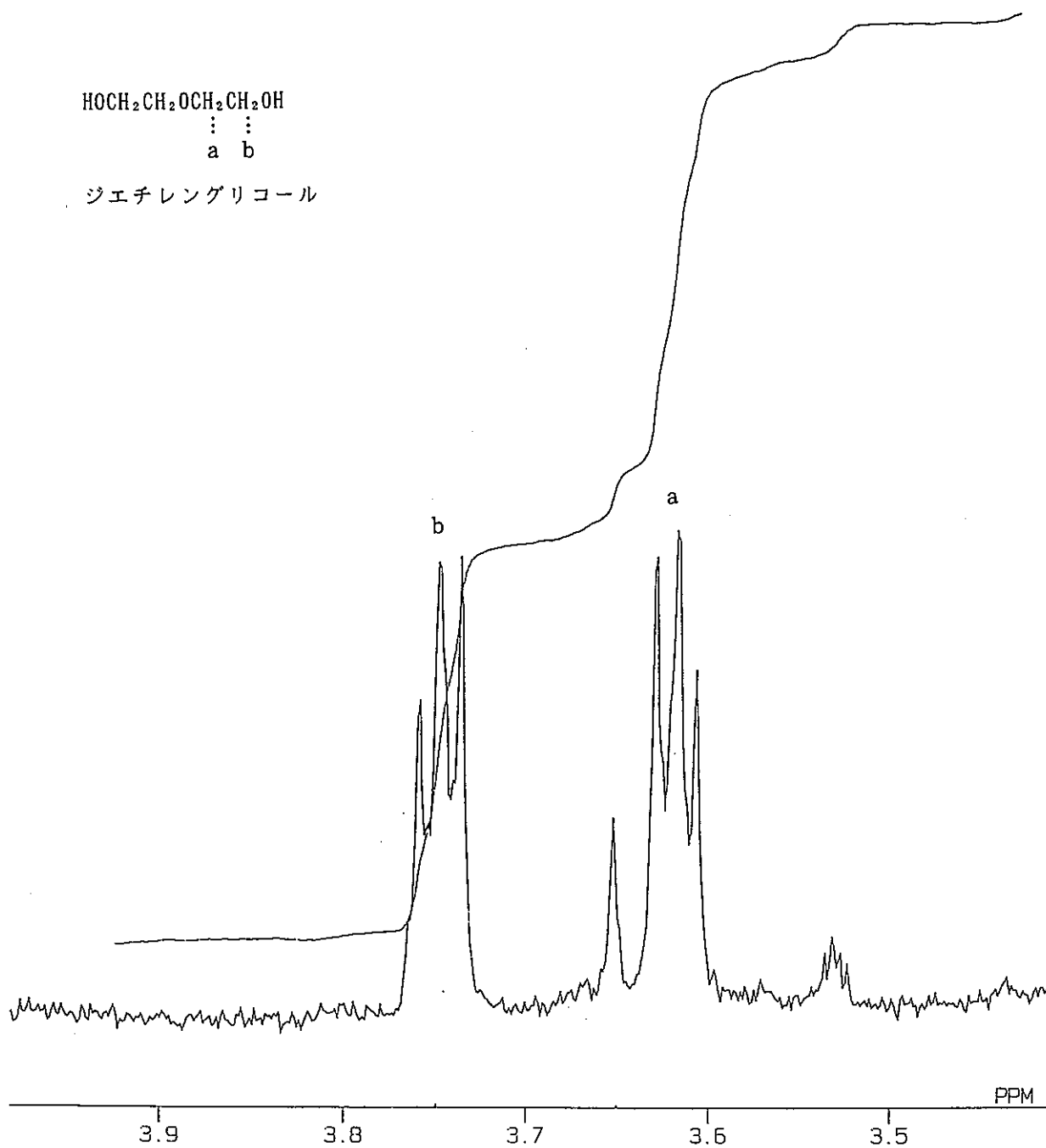


図-30 水溶性成分の¹H-NMRスペクトル (図-19の拡大)

[TIC]
Data : OG02YS01 . Date : 28-Feb-94 14:50
Sample: A-9 Note : T400197
Inlet : GC Ion Mode : EI+
Ion Species : Regular [MF-Linear]
TIC Range : m/z 10 to 400 Output RT Range : 0.00 to 29.99 min

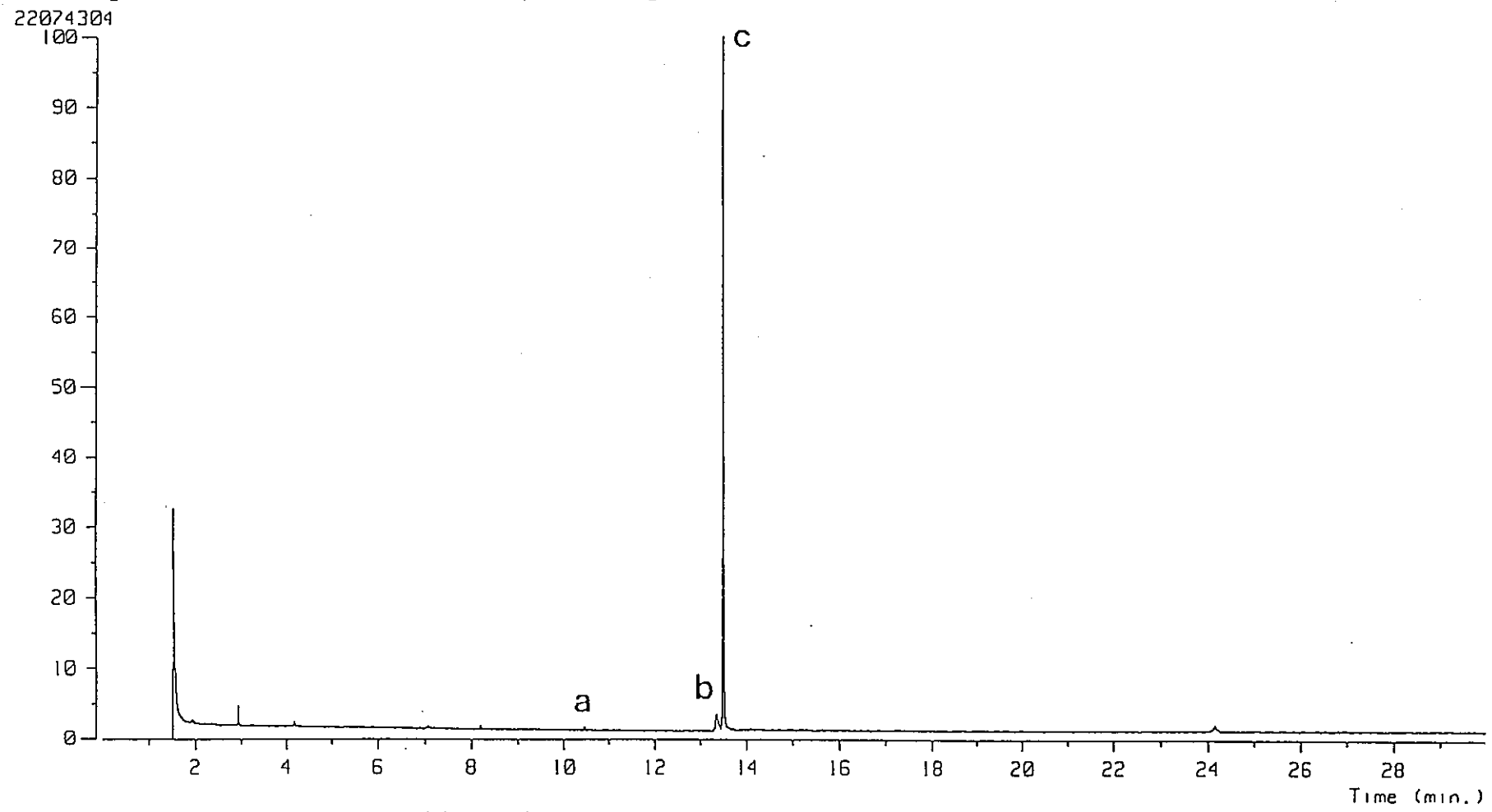


図-31 タイプ-I 浸出液のGC/MS分析結果 (クロマトグラム)

[Mass Spectrum]

Data : OG02YS01

Date : 28-Feb-94 14:50

Sample: R-9

Note : T400197

Inlet : GC

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 13.49 min

Scan# : 2029-2022

Temp : 0.0 deg.C

BP : m/z 45.0000

Int. : 1021.97

Output m/z range : 10.0000 to 400.0000

Cut Level : 0.00 %

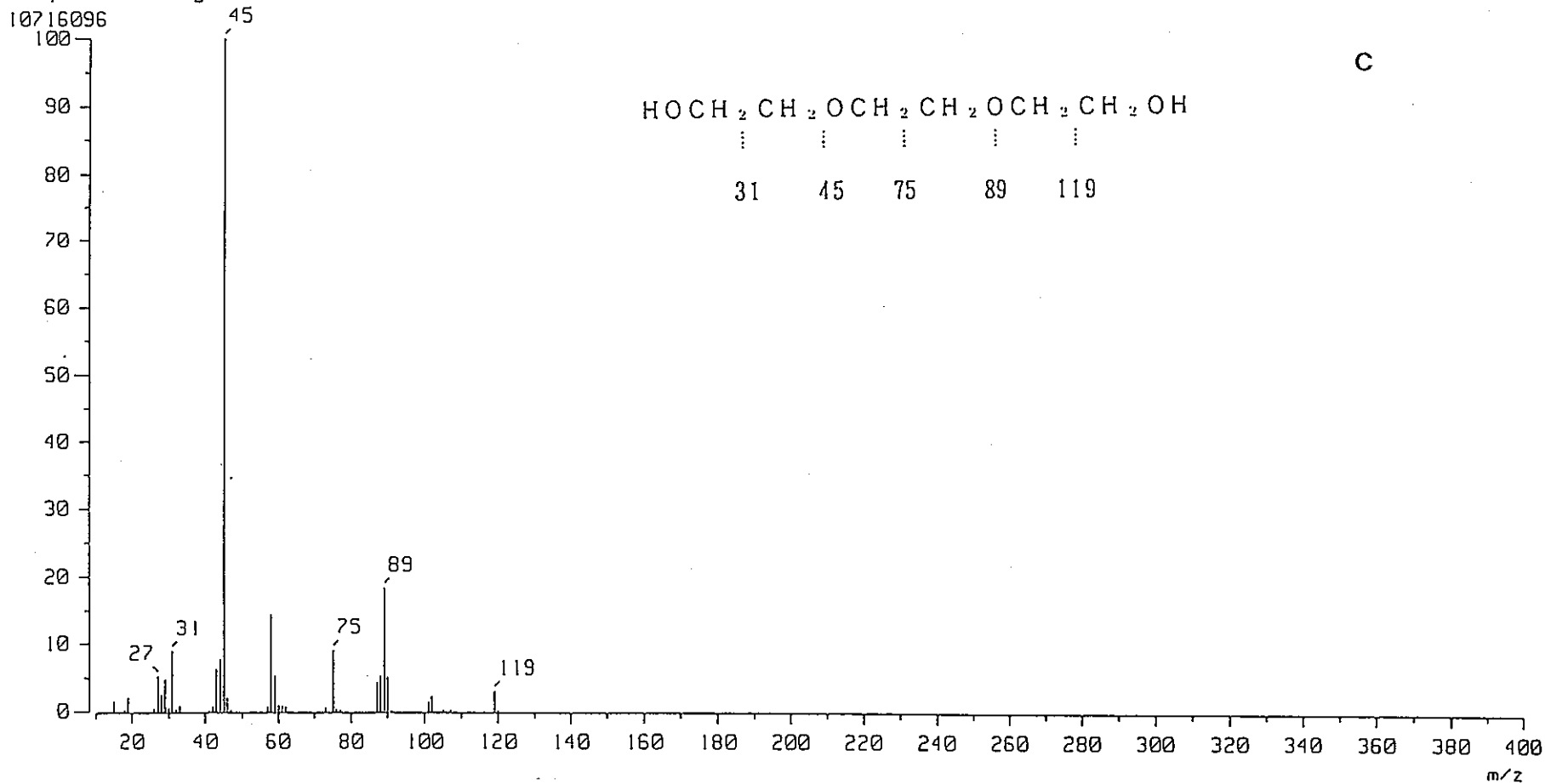


図-32 タイプ-I 浸出液のメインピークの質量スペクトル

[Mass Spectrum]

RT : 10.46 min

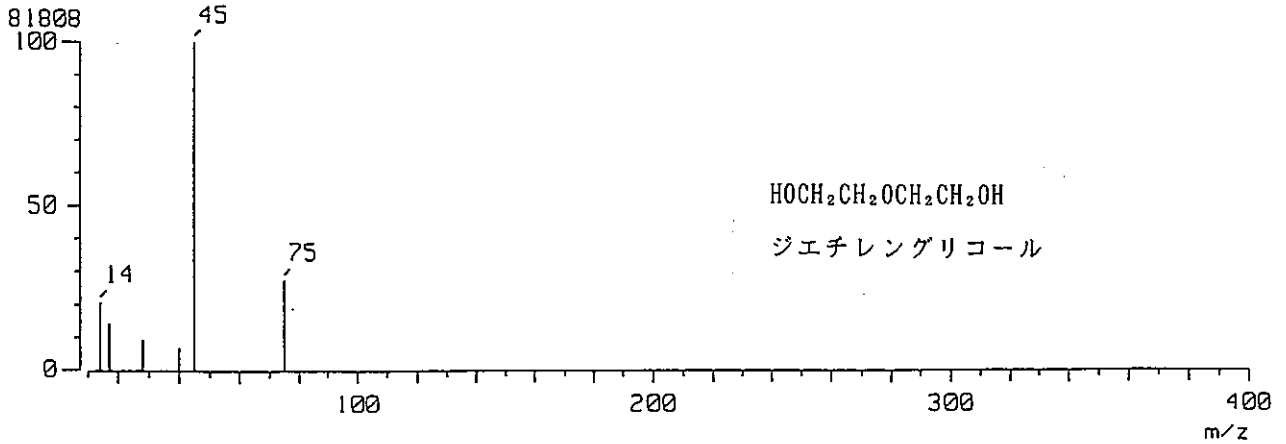
Scan# : 1574-1569

Temp : 0.3 deg.C

Ion Mode : EI+

Int. : 7.80

Spec. Type : Regular



[Mass Spectrum]

RT : 13.34 min

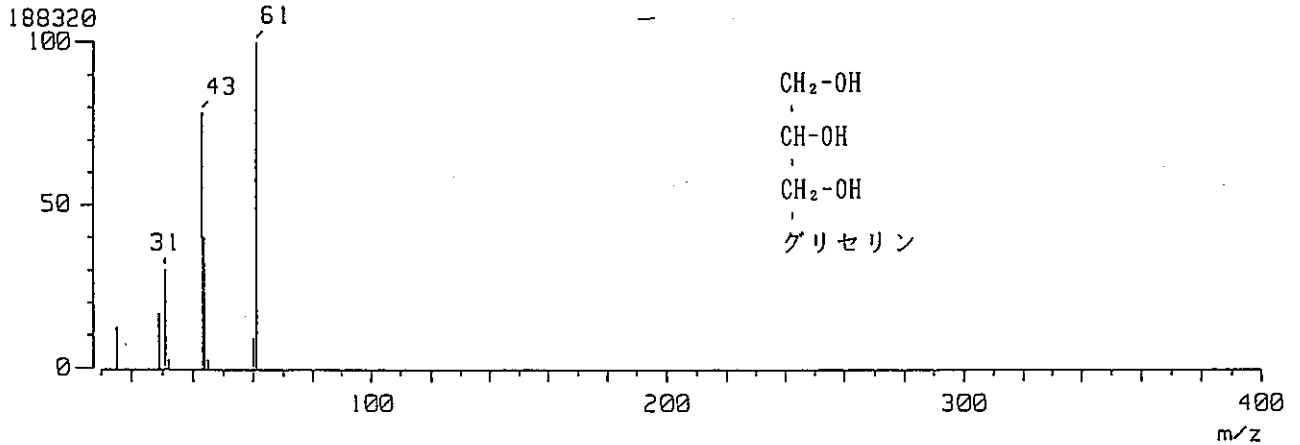
Scan# : 2006-1997

Temp : 0.2 deg.C

Ion Mode : EI+

Int. : 17.96

Spec. Type : Regular



[Mass Spectrum]

RT : 13.49 min

Scan# : 2029-2022

Temp : 0.0 deg.C

Ion Mode : EI+

Int. : 1021.97 Spec. Type : Regular

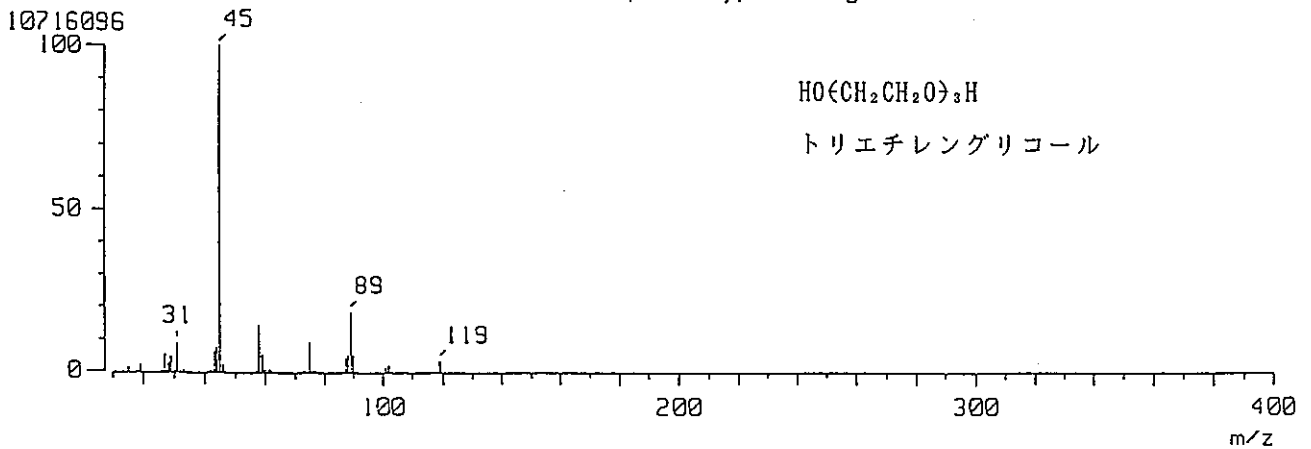
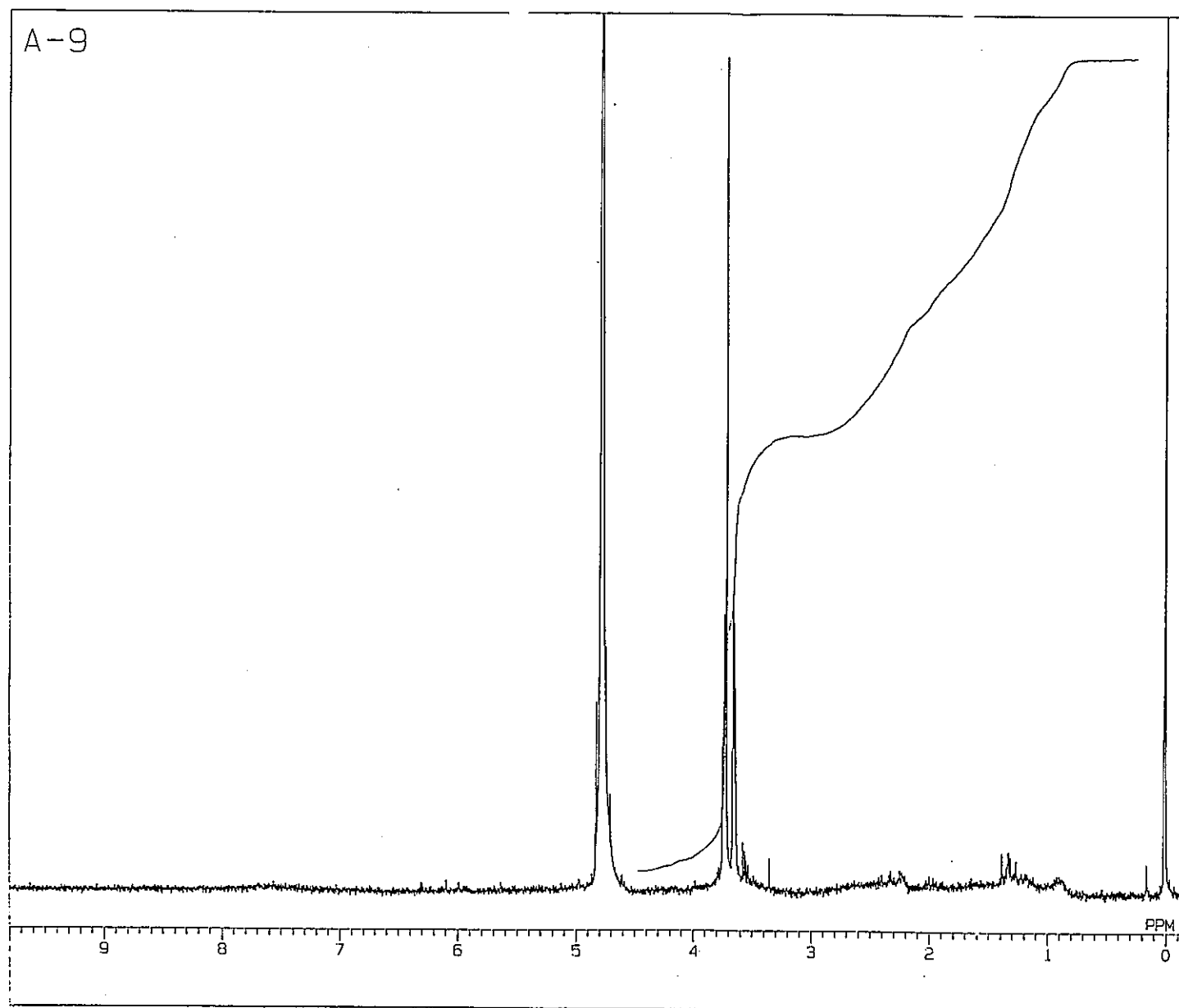


図-33 タイプ-I 浸出液の微小ピークの質量スペクトル

図-34 タイプ-I 乾固物の¹H-NMRスペクトル

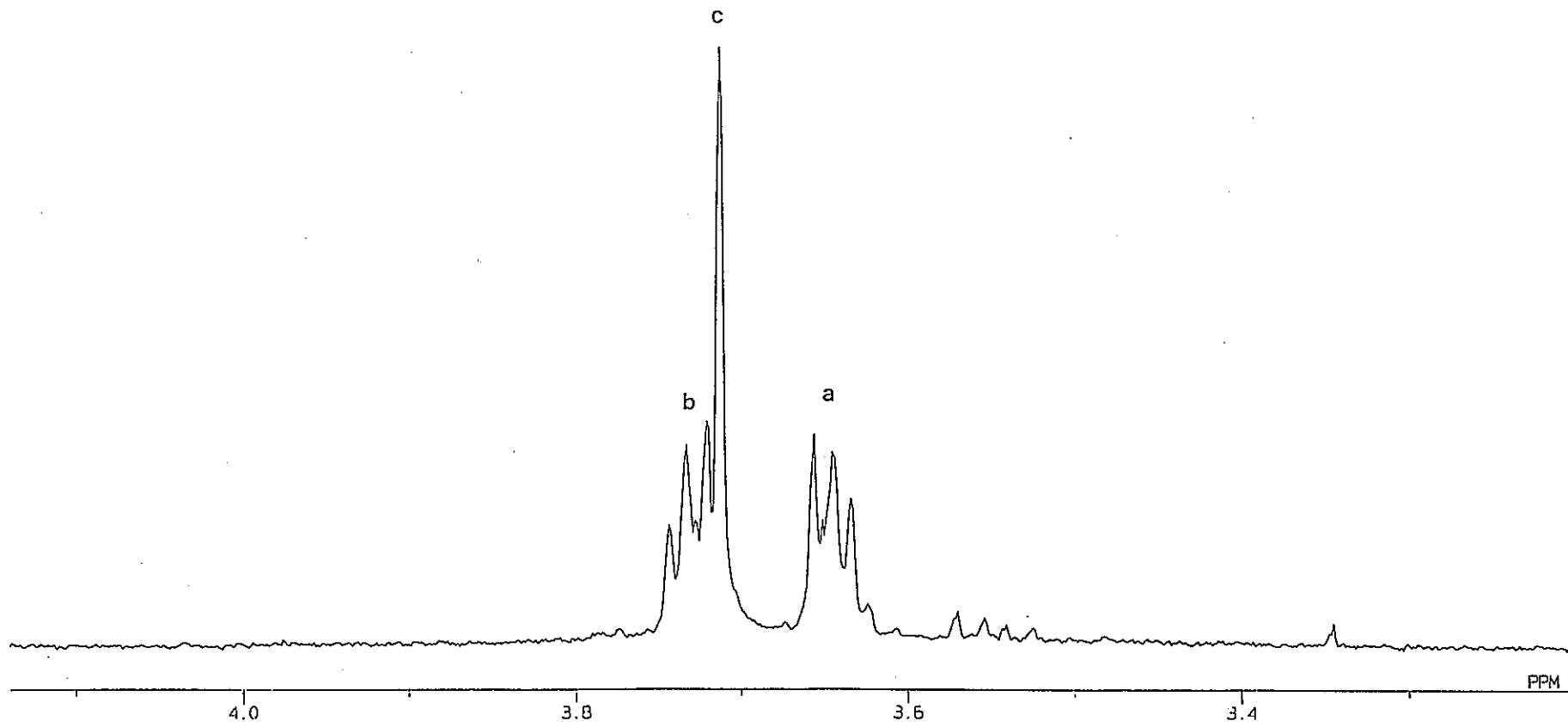
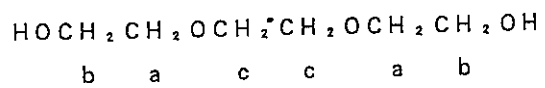


図-35 タイプ-I 乾固物の¹H-NMRスペクトル (拡大)

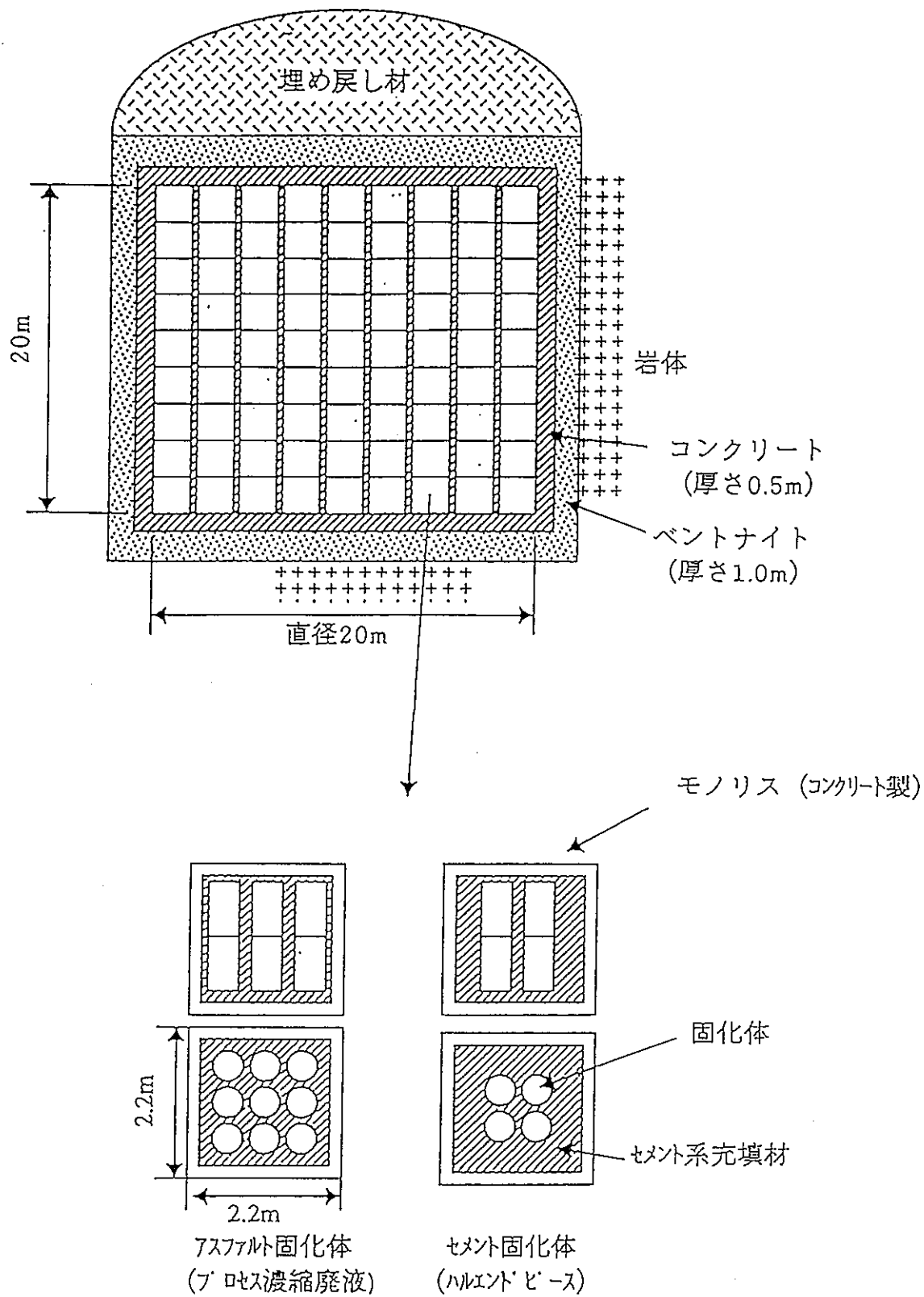


図-36 人工バリアシステム概念