

本資料は02年7月 / 日付けで登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

# 放射性廃棄物固化体の標準浸出試験法

Standard Leach Test Methods for Solidified  
Radioactive Waste Forms

1984年2月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

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)

## 放射性廃棄物固化体の標準浸出試験法



実施責任者 山本正男, 安藤久隆

報告者 石黒勝彦

佐々木憲明

期 間 1983年8月～1983年11月

目 的 放射性廃棄物固化体の浸出評価法について、国際的に広く用いられている法を調査するとともに、あわせて、動燃で実施されている試験法を整理し相互の対応を明らかにして、今後の試験評価に資する。

### 要 旨

ガラス固化体を中心とする放射性廃棄物固化体の浸出試験法について、世界的に用いられている代表的な方法の詳細を調査した。また、本開発室で実施している浸出試験法についても解説を行い、今回調査した他の試験法との関連を示した。本報における浸出試験法の記述は、それに従って実際に実験を行うことを想定したため、装置、手順、解析法の細部にわたっている。調査・解説を行った試験法は以下のとおりである。

- (1) IAEA 標準浸出試験法
- (2) ISO 標準浸出試験法
- (3) ANS 標準浸出試験法
- (4) MCC 浸出試験法 (MCC-1P, MCC-2P, MCC-3S, MCC-4S, MCC-5S)
- (5) PNC-RTD における浸出試験法

# 目 次

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 1. はじめに .....                  | 1  |
| 2. 浸出試験法の分類 .....              | 2  |
| 3. IAEA 提案標準浸出試験法 .....        | 4  |
| 4. ISO 標準浸出試験法 .....           | 8  |
| 5. ANS 標準浸出試験法 .....           | 13 |
| 6. MCC 浸出試験法 .....             | 16 |
| 6.1 MCC-1P 静的浸出試験法 .....       | 16 |
| 6.2 MCC-2P 高温静的浸出試験法 .....     | 29 |
| 6.3 MCC-3S 攪拌粉末浸出試験法 .....     | 34 |
| 6.4 MCC-4S 低流速浸出試験法 .....      | 40 |
| 6.5 MCC-5S Soxhlet 浸出試験法 ..... | 49 |
| 7. PNC-RTD における浸出試験法 .....     | 55 |
| 7.0 はじめに .....                 | 55 |
| 7.1 静的浸出試験-1 .....             | 55 |
| 7.2 静的浸出試験-2 .....             | 59 |
| 7.3 高温静的浸出試験 .....             | 63 |
| 7.4 大型静的浸出試験 .....             | 64 |
| 7.5 低速流水式浸出試験 .....            | 66 |
| 7.6 高温・高圧浸出試験 .....            | 69 |
| 7.7 Soxhlet 浸出試験 .....         | 71 |
| 7.8 溶解度測定試験 .....              | 75 |
| 7.9 国際的標準試験法との比較 .....         | 77 |
| 参考文献 .....                     | 79 |

## 1. は じ め に

動燃事業団東海事業所リサイクル技術開発室（RTD）では、昭和54年度より高レベル放射性廃液ガラス固化体開発のため、約700種の固化体を作製し、その評価を行ってきた。本報告は、固化体評価の中で中心的位置づけをなす浸出試験について、当開発室で採用している試験方法を紹介するとともに、この分野で国際的に広く用いられている標準試験法の詳細を示し、今後の廃棄物固化体の処理処分技術開発業務に資することを目的としてまとめたものである。

放射性廃棄物固化体を対象とする浸出特性評価試験の目的は一般に次の3つに要約される。第1は種々の固化体の開発過程において、それらの優劣を比較し、更により優れた固化体開発のための基礎資料を得ることである。第2は固化体製造において、これを品質管理に用いることである。第3は地層処分時における他の、固化パッケージ要素（例えば、キャニスター、オーバーパック、緩衝材等）や自然バリアー（地層中の岩石等）を含めた複合的浸出系において、バリアーの性能評価と核種移行の長期予測を行うために総合的な浸出挙動に関する知見を得ることである。日本を含め世界各国で行われてきた浸出試験は、そのほとんどが上記第1及び第2の目的に相当するものと言えよう。しかし、当初それらの試験方法は、各研究所で独自の方式が用いられており、異なる試験所での浸出データを相互に直接比較し、固化体の優劣を評価することは困難であった。又、浸出現象に対する影響因子も十分に把握されておらず、試験方法自体にも不備があったことは否めない。このような状況の中で試験法の標準化が叫ばれ、いくつかの標準試験法が提案されてきた。本報告ではこれ等の標準試験法について詳しく述べる。

一方、第3の目的、すなわち処分環境下での評価を目的とした浸出試験は、現在各国で始められつつあるが、国際的な標準試験法ではIAEA提案法に一部その記述を見るだけで完全なものとは未だ提案されていない。

本開発室でも、先述の3つの目的のために種々の浸出試験を実施している。これらは、JISやMCC（Material Characterization Center）などの標準浸出試験法に準拠したもの及び、RTD独自の方法から成る。処分環境下での評価を目的とした浸出試験は、その開始からまだ日が浅く、試行錯誤的に進めている段階なので試験方法として、確立したものではないが、現在実施している、又は計画している方法を示した。本報告の最後に当RTDにおける方法と他の標準試験法との対応について述べた。結論的には、RTDの採用している方法は、他の標準法、特にMCC法に近く、MCCが規定している5つの浸出方式をすべて含むものである。

## 2. 浸出試験法の分類

浸出試験法はその試験条件によっていくつかのグループに分類されるが、ここでは浸出液の交換や攪拌の有無及び交換方法により分類する。

まず、試験期間中に浸出液の交換や攪拌を全く行わない静的浸出法(Static法)と断続的又は連続的に浸出液を交換したり攪拌を行う動的浸出法(Dynamic法)とに分類される。静的浸出法では、固化体から一度溶出した成分や浸出によって生じた反応相が浸出反応の進行に影響を及ぼすことが多い。これは、一部の条件を除いて、一般に浸出を抑制する方向に働く。高レベル廃棄物ガラス固化体の地層処分環境と目される領域で起こり得る浸出反応は静的浸出に近いものと考えられている。<sup>1)</sup> 静的浸出法として国際的に標準化されているものはないが、広く用いられているものにMCC-<sup>2)</sup>1, 2, 試験法がある。

一方、動的試験法は定められた頻度で浸出液を交換するものと、流水機能を持った装置により液交換を行う方法とに分類される。前者で有名なのがIAEA試験法で、更にその改良型としてISO標準試験法<sup>4)</sup>、ANS標準試験法<sup>5) 6)</sup>がある。流水型の装置を用いるものでは、処分場地下水に相当する低流速で試験を行うMCC-4試験法<sup>2)</sup>がある。又、高流速条件で試験を行う方法として、世界的に広く用いられているSoxhlet法<sup>2)</sup>がある。これら動的試験法では、浸出液の交換頻度や流速が高くなるほど固化体の浸出に対して促進効果を持つことが知られている。その他、浸出液の交換は行なわないが、浸出系の平衡条件を得るために液の攪拌を行うMCC-3試験法<sup>2)</sup>がある。

以上、浸出液の交換や攪拌に注目して分類を行ったが、第1章でも触れたようにこれらはすべて固化体の性能比較用に開発されたものである。処分環境下での性能評価や長期予測のための標準試験法として確立したものはないが、MCC(Material Characterization Center, PNL)が現在この種の試験法の開発を行っている。

本報告では、次章からここで挙げた各標準試験法の詳説に入るが、それらの概要を一瞥し相互に比較できるように各試験法の基本条件を表2-1にまとめて示した。

表 2-1 標準浸出試験法一覽

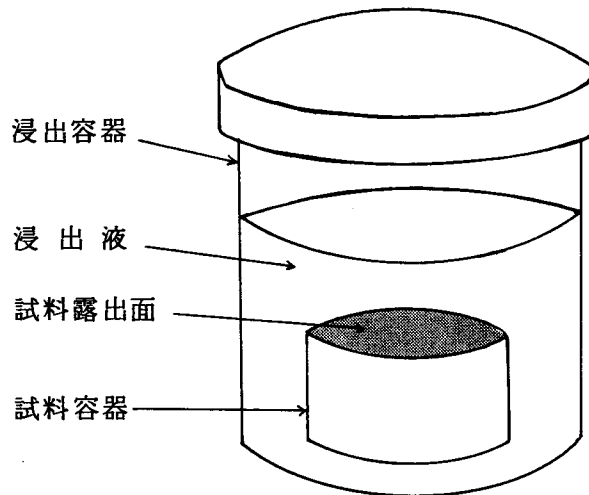
| 特 料                                    | 動 的 浸 出 試 験 |         |         |        |        | 静 的 浸 出 試 験 |        |
|--|-------------|---------|---------|--------|--------|-------------|--------|
|  | IAEA 提案法    | ISO 提案法 | ANS 提案法 | MCC-4S | MCC-5S | MCC-3S      | MCC-1P |
| 試 料                                    | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |
| 試 料                                    | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |
| 浸出容器(装置)                               | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |
| 浸出液                                    | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |
| 試験温度                                   | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |
| 浸出液体積<br>試料表面積                         | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |
| 流水又は<br>攪拌条件                           | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |
| 試験又は<br>浸出交換<br>時間<br>又は<br>浸出交換<br>頻度 | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |
| 備 考                                    | 浸出液の定期交換    | ANS 提案法 | MCC-4S  | MCC-5S | MCC-3S | MCC-1P      | MCC-2P |

### 3. IAEA 提案標準浸出試験法<sup>3)</sup>

#### 3.1 内部比較法

(目的) 研究所間は又は各製造プロセス間など, 固化体浸出特性に関連する種々相互比較に対して, 確固たる基礎を与える。

##### 3.1.1 試料及び浸出液容器に関する要件 (図3-1)



- $25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
- $V/SA \leq 10 \text{ cm}$

図3-1 IAEA 提案標準浸出試験法

##### 3.1.1.1 構造材料

###### ① 試料容器

- 試料と化学的に反応しない。
- 浸出液と化学的に反応しない。
- 浸出液中イオンに対する収着性を持たない。
- 試験中に受ける放射線照射によって影響を受けない。
- 試料調製中の各条件に耐える。
- 試料に対する密着性を有する。

###### ② 浸出容器

- 浸出液と化学的に反応しない。
- 試験中に受ける放射線照射によって影響されない。
- 浸出液中のイオンに対して収着性を持たない。

##### 3.1.1.2 寸法と形状

###### ① 試料容器の形状

- 円筒型で一端を封じたもの。



- 比放射能が  $1 \text{ Ci/l}$  以下の試料： $\phi 5 \text{ cm} \times \text{H } 5 \text{ cm}$
- 比放射能が  $1 \text{ Ci/l}$  以上の試料：

- (i) 容器の高さ／直径比を 1 とする。
- (ii) 容器の高さ、直径は各々  $2.5 \text{ cm}$  以上とする。

### ② 浸出容器の形状

- 試料の露出面は少なくとも  $5 \text{ cm}$  の浸出液に晒す。
- 浸出液の体積／露出試料表面積比は高々  $10 \text{ cm}$  とする。

### ③ 上記各規定寸法と異なる材料を用いるときには、理由とともにその寸法を報告する。

#### 3.1.2 試料調製に関する要件

##### 3.1.2.1 試料採取

- 試料はプロセスラインから採取する。
- 製造プロセス自体が開発の途上にある場合には、廃棄物と添加物の混合調製過程において、本プロセスと同様の方法をとるものとする。

##### 3.1.2.2 試料調製

#### ① セメント又はコンクリート／廃棄物混合物

- 空間部が残らないよう、完全に試料容器内を混合物で満たす。上端の露出面はスパチュラで、できるだけ平坦にする。
- 混合物を満たした試料容器は、水蒸気で飽和した雰囲気中で 28 日間（室温）放置する。
- 上記において、もし試料と容器の間にギャップを生じた時には以下の操作のいずれかを行う。
  - ① 両者の固着性のある防水型コンパウンドでギャップを埋める。
  - ② 試料を一たん容器から取り出し、浸出面以外の全面に上記の固着材をぬって容器に固定する。

#### ② ビチューメン（又は他のプラスチック）／廃棄物混合物

- 混合時と同じ温度の試料容器に混合物を流し込む。
- 容器は室温で自然冷却し、24 時間放置する。

#### ③ ガラス及びガラス相当固化体

- 熔融混合物を熔融と同じ温度の容器に流し込む。
- 室温で自然冷却し、少なくとも 20 時間以内にガラスの貯蔵条件の最高温度まで加熱し、500 時間維持する。
- その後、 $5 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C/hr}$  で室温まで冷却する。

#### 3.1.3 試験方法

##### ① 浸出液

- 高々  $1.5 \text{ } \mu\text{mho/cm}$  の電気伝導度を持つ、脱鉱物成分水（demineralized water）を用いる。

- ・ 浸出液の pH を測定し、記録する。

## ② 試験温度

- ・ 25℃±5℃とする。

## ③ 手順

- ① 試料容器に入った試料を浸出面（上端露出部）を上にして、浸出容器内に入れる。
- ② 浸出面より上部 5 cm を浸出液が覆うよう、液を浸出容器内に入れる。
- ③ 浸出液体積／浸出表面積比が 10 cm を越えないようにする。
- ④ サンプルング時には、浸出容器のふたをあけ、浸出液を別の容器に移しかえる。このとき、浸出固形物を容器内に残さない。
- ⑤ 新しい浸出液をはじめと同じ量だけ入れて、試験を継続する。

## ④ サンプルング頻度

以下の頻度で浸出液の交換及び分析を行うものとする。

- ① 毎日：
  - ・ 最初の一週間
  - ・ 又は浸出率がほとんど一定になるまで。
  - ・ 又は、pH が 8 以上に上がる時。
- ② 上記①以後の 8 週間は 1 回／週とする。
- ③ 上記②以後の 6 ヶ月は 1 回／月とする。
- ④ 以後は必要と思われる時まで、2 回／年で行う。

## ⑤ 分析

- ① 移し取った浸出液は一度攪拌して、静置する。
- ② pH を測定する。
- ③ 全  $\alpha$  放射能、全  $\beta - \gamma$  放射能及び特定放射性元素の濃度を測定する。
- ④ 上記③の計測方法を標準偏差とともに示し、精度を記す。
- ⑤ 放射能の計測において、固化体と浸出液とは同様の計測方法を用いる。

### 3.1.4 結果の報告

#### ① 試料に関する情報

- ・ 固化体の廃棄物含有率、重量又は体積分率。
- ・ 廃棄物の種類、化学組成、放射性同位元素濃度、比放射能。
- ・ 本規定の試料調装法と異なる場合にはその方法。
- ・ 試験手順に関する記述、本規定の手順と異なる場合には、それを用いた理由も記す。

#### ② 浸出試験結果の報告

- ・ 試料から放出された放射能の累積分率を時間の関数として、次式のようにプロットする。

$$(\Sigma a_n / A_0) / (F / V) \quad \text{vs} \quad \Sigma t_n$$

$$\text{又は、} \quad \Sigma a_n / A_0 \quad \text{vs} \quad \Sigma \sqrt{t_n}$$

ここで、

$a_n$  : 浸出液更新期間,  $n$  における浸出放射能

$A_0$  : 試料中の最初の放射性

$F$  : 試料の露出表面積

$V$  : 試料の体積

$t_n$  : 浸出液更新期間,  $n$  の時間 (days)

- 結果は、更新期間当りの浸出率,  $R_n$  を時間 (days) の関数として表しても良い。

$$R_n = (a_n/A_0) / \{(F/V) t_n\}$$

$R_n$  は上式で計算し,  $t_n - (t_n - t_{n-1})/2$  に対してプロットする。

### 3.2 環境条件的方法

(目的) 特定環境への特定廃棄物固化体の処分における合理的、現実的な放射能汚染の推定に必要な情報を得る。ただし、処分環境下における固化体の実際の性能を予測するためのものではない。

#### 3.2.1 試験手順

- 試料の調製及び浸出試験法は、以下の点を除いて、内部比較法 (3.1.1 ~ 3.1.4) に準ずる。
  - ① 浸出液は処分環境下の水を用いる。
  - ② 試験前に浸出液の化学組成, pH, CODを測定する。
  - ③ 浸出液の交換・サンプリング頻度 (3.1.3④①) は  
毎日 : • 最初の一週間, 又は  
• 浸出率がほぼ一定になるまでとする。

## 4. ISO 標準試験法<sup>4)</sup> (放射性廃棄物固化体の長期浸出試験法)

### 4.1 概要と適用範囲

(目的) 本試験法は、制御された研究室規模の条件下での固化体の浸出抵抗を以下の目的で比較するために用いる。

- a) 異なる種類、又は異なる組成の固化体間で比較する。
- b) 同一の固化体に対する異なる研究所間の結果を比較する。
- c) 異なる製造プロセスによる固化体浸出結果の相互比較を行う。

従って、固化体の処分場環境下に於ける耐久性を評価するために、本試験法のデータを長期的な定量的外挿に用いることは避ける。又、本試験法には処分条件に対応するような標準条件(温度、圧力、溶存イオン濃度等)の規定はなく、高温高圧下での試験も含んでいない。

(対象固化体) ガラス、ガラスセラミクス、セラミクス、ピチューメン、セメント、コンクリート、プラスチック。

(試験温度) 313K(40℃), 343K(70℃), 363K(90℃)

(標準試験条件)

本試験条件のうち、研究所間の比較を行うために、以下の条件を標準とする。

- A. HLW固化体、セメント又はコンクリート固化体 : 40℃及び70℃の脱イオン水中で1, 3, 7, 10, 14, 21, 28日間の試験を行い、浸出液中の主要母相成分3元素及び、主要廃棄物成分3元素を分析する。
- B. ピチューメン、プラスチック固化体 : ピチューメンに対しては40℃、プラスチックに対しては40℃及び70℃の脱イオン水中で試験を行い、1, 3, 7, 10, 14, 21, 28日間の試験を行う。浸出液の分析は、少なくとも、主要廃棄物成分3元素について行う。

### 4.2 試料、材料及び装置

#### 4.2.1 試料

##### ① 実験室規模の試料

- 2) 廃棄物成分の混合は、実廃棄物成分の平均値、又は適当な放射性同位体を添加した模擬廃棄物組成の平均値が試料となるようにする。トレーサーには担体を加える。高レベル廃棄物の模擬は表4-1に従って行う。

表 4 - 1 放射性元素の置換

| 放射性元素          | 置 換 元 素 |                |       |       |                  |
|----------------|---------|----------------|-------|-------|------------------|
|                | 仏ガラス    | 西独ガラス<br>セラミクス | 西独ガラス | 英国ガラス | 米国ガラス            |
| Tc             | Mo      | Mn             | Mn    | Mo    | Mo               |
| Ru             | —       | —              | —     | —     | Fe               |
| Rh             | Pd      | —              | —     | Pd    | Co               |
| Pm, Sm, Eu, Gd | Nd      | Nd             | Nd    | Nd    | RE <sup>1)</sup> |
| Np, Pu, Am, Cm | U       | U              | U     | U     | RE <sup>1)</sup> |
| U              | —       | —              | —     | —     | RE <sup>1)</sup> |

1) 市販の通常の混合希土類：0.2 w/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24 w/o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 48.0 w/o CeO<sub>2</sub>, 5.0 w/o Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>,  
17 w/o Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0 w/o Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8 w/o 0.8 w/o Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.0 w/o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- b) 廃棄物及び添加剤の平均組成, 及び化学形は実験室規模の試料調製においても同様に行う。
- c) 実験室規模の試料調製における各固化過程で, 時間, 温度に関してはできるだけ正確に本工程の模擬を行う。

② 実固化体からの試料

- ・ コアドリルかバイパスにより採取する。

4.2.2 浸出液

- a) 脱イオン水
- b) 合成地下水 (表 4 - 2 参照)

表 4 - 2 合成海水の成分

| 成 分                             | I        | II       | III      |
|---------------------------------|----------|----------|----------|
| NaCl                            | 23.497 g | 23.538 g | 23.538 g |
| MgCl <sub>2</sub>               | 4.981    | 4.985    | 5.934    |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 3.917    | 4.087    | 4.087    |
| CaCl <sub>2</sub>               | 1.102    | 1.108    | —        |
| KCl                             | 0.664    | 0.665    | 0.665    |
| NaHCO <sub>3</sub>              | 0.192    | —        | —        |
| KBr                             | 0.096    | 0.096    | 0.096    |
| Total                           | 34.449   | 34.379   | 34.321   |

- ・ 水で1000 gにする。

c) 典型的な処分場の水

- ・ 脱イオン水の最大電気伝導度は 150 μSm<sup>-1</sup> とする。

4.2.3 浸出容器

- ・ 浸出液に対して不活性で、耐放射線性の優れた材料を用いる。又、浸出成分に対する収着性を持たないこと。
- ・ 推薦材：PTFEテフロン、ポリエチルペンテン、ポリプロピレン
- ・ (浸出液の体積)/(試料の幾可学的表面積) 比：0.1～0.2 m, この値からはずれる場合にはその値と理由を明示する。
- ・ 試験期間中の浸出液の蒸発及び放射線分解による減量は、総量の10%を越えないものとする。
- ・ ブランクテストを同時に行う。

#### 4.2.4 試験温度

- 313 K (40 °C) ± 1 K
- 343 K (70 °C) ± 1 K
- 363 K (90 °C) ± 1 K

### 4.3 試験方法

#### 4.3.1 試料調製

- ・ 試料の幾可学的表面積の変化が試験中に5%以下となるような試料寸法とする。

##### ① ガラス, ガラスセラミクス, セラミクス試料

- ・ 200 grit ブレードにより切断加工したモノリシック固化体を用いる。研磨は行わない。
- ・ 幾可学的表面積は、 $0.5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4} m^2$ とする。
- ・ 形状は立方体か円柱(直径/高さ比=1)とする。

##### ② セメント, コンクリート試料

- ・ プラスチック製円筒容器に詰め、実際と同様の方法泡消し操作を行う。次に容器から引き出し、水蒸気で飽和した空気(相対湿度: 65 ± 5%, 温度: 298 ± 5 Kが望ましい)中に少なくとも28日間保存する。
- ・ 円柱状試料の上, 下端面を200 grit の研磨紙でみがいた後, 圧縮空気で除汚する。
- ・ 表面積:  $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} m^2$ , 直径/高さ比=1とする。

##### ③ ビチューメン, プラスチック試料

- ・ 大型試料からコアドリル又は切断(200 grit 刃)により, 適当な形状(②に準ずる)に切り出す。
- ・ 表面積:  $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} m^2$

#### 4.3.2 浸出容器

- ・ 試料の支持: PTFE又はPTFEでコートした線材を推薦する。(吊るし)
- ・ 試料の各面から少なくとも1 cm(大型試料は10 cm)は浸出液が満たしているものとする。
- ・ 容器の使用前に脱イオン水で洗浄する。攪拌器は用いない。

#### 4.3.3 浸出液の交換

- 4.3.4の交換頻度ごとに、浸出液の交換を行う。交換は新しい浸出液の入った浸出容器に試料をすばやく移し替えることによって行う。このとき、試料を乾燥させない。

#### 4.3.4 浸出液の交換頻度

- ① 試験開始から、1, 3, 7日目に交換する。
- ② 2週間目は2回/週、3～6週間目は1回/週、それ以後は1回/月の頻度で交換する。
- ③ 試験は浸出率が解析誤差内で一定となるまで行う。又、40℃の試験は6ヶ月以上行う。
- ④ 交換後の浸出容器内の物質は浸出液の分析のために用いる。もし、これが可能でないときはその理由を報告する。
- ⑤ 浸出液の交換頻度が本規定と異なるときは、その頻度を用いた理由とともに明示する。

### 4.4 分析

- 廃棄物成分元素は各々異なる浸出速度を持っているので、浸出前の試料と浸出液中の関連する放射性核種の濃度を分析する。
- 固化体母相の構成元素も同様方法で分析する。
- 浸出液及びブランク溶液のpHは、それらを室温まで冷却後、直ちに測定する。

### 4.5 試験の報告書

#### 4.5.1 試験試料に関する報告

- 実固化体からの試料採取手順、実験室規模試料の調製手順。
- 付加的情報（熱処理条件、放射線照射条件、均質性等）。
- 試験中、後における試料の割れ、ふくれに関する記述。

#### ① 固化体の種類と組成

- a) ガラス、ガラスセラミクス、セラミクス：基本物質の化学組成、最終生成物の廃棄物含有率。
- b) セメント、コンクリート：基本構成物質（H<sub>2</sub>Oも含む）の化学組成。添加剤の機能、組成、分量。最終生成物中の廃棄物含有率。
- c) ビチューメン：ビチューメンの種類、軟化点。乾燥廃棄物/ビチューメン比、水分の量、プロセス上の最高温度。
- d) プラスチック：種類、組成、物理的性質、触媒と促進剤、重合の種類、工程上の最高温度、最終生成物中の乾燥廃棄物の比と水分の量。

#### ② 試料中の廃棄物の種類と組成

- できるだけ明確に記述する。例えば、化学組成。
- 高レベル廃棄物においては、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の比放射能を示す。

- ③ 試料の主な物理的性質
- ④ 試料の試験前の密度と重量
- ⑤ 試料の浸出試験前後における寸法，幾可学的表面積，体積。

#### 4.5.2 浸出液に関する報告

- pH，使用した pH 緩衝材。
- 必要があれば，他の物理的性質。浸出液の試験前後，及びブランク液の電気伝導度，酸化還元電位等。
- $V/SA$  比が  $0.1 \sim 0.2 m$  でないときにはその値とそれを用いた理由。
- 浸出液の交換頻度が規定と異なるときは，その頻度とそれを用いた理由。
- 試験温度 (K)。

#### 4.5.3 分析法に関する報告

- 用いた分析方法について詳細に記述する。放射性物質についてはその計測方法を精度とともに記す。

#### 4.5.4 浸出試験結果の報告

- 得られたデータはすべて表にする。
- 各成分について，次式で定義される区間浸出率 (incremental leaching rates) を時間に対してプロットする。

$$R_n^i = a_n^i / (A_0^i \times F \times t_n)$$

$R_n^i$  : 成分  $i$  の区間浸出率 ( $kg/m^2 \cdot sec$ )

$a_n^i$  : 各浸出期間中に溶出した成分  $i$  の放射能 (dps) 又は重量 (kg)。

$A_0^i$  : 試料の比放射能 ( $dps \cdot kg^{-1}$ ) 又は試料中の成分  $i$  の重量分率。

$F$  : 試料の表面積 ( $m^2$ )

$t_n$  :  $n$  番目の浸出時間 (sec)

$t$  : 累積浸出時間 (sec)

$A_0^i$  :  $a_n^i$  は減衰に対する補正を行う。

$n$  : 時間区間。

- 4.4.5  $R_n$  がある期間後に一定となった場合には，そのときの  $R_n$  の平均値を精度とともに記す。



## 5. ANS 標準浸出試験法<sup>5), 6)</sup>

### 5.1 概要と適用範囲

- 低レベル廃棄物固化体の放射性核種に対する保持能力を評価する。
- 結果は FOM (figure-of-merit) によって表わす。
- 固定された浸出条件下 (単一浸出液, 単一温度条件, 規定された浸出液の交換頻度) で試験を行う。
- IAEA 試験法を実際的に改善したものである。

### 5.2 試験条件 (図 5-1 参照)

- 浸出液: 脱イオン水 (電気伝導度  $< 5 \mu\text{mho/cm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )
- 試験温度: 室温 ( $15 \sim 30^\circ\text{C}$ )
- 試料: 立方体, 球, 又は円柱の形状とし, すべての面が浸出液に触れるようにする。
- V/SA 比:  $10 \pm 0.2 \text{ cm}$
- 浸出液の交換頻度 (全部を交換する)
  - ① 5, 13, 24 時間後に各々行う。
  - ② ①以後の 4 日間は 24 時間毎に交換を行う。
- 交換後の浸出液は重要元素の濃度を分析する。
- 浸出容器: ステンレス, ガラス, プラスチック等浸出液や試料と化学的に反応しない材質とする。又, 浸出液中のイオン (試料から溶出したものも含む) に対して強い収着性をもたない材料を用いる。

### 5.3 FOM (Figure-of-Merit) の算出

$$(\text{FOM})_i = \log (\beta \div \bar{D}_i)$$

(FOM)<sub>i</sub>: 元素 i の figure-of-merit

$\beta$ : 任意定数 ( $1.0 \text{ cm}^2/\text{s}$ )

$\bar{D}_i$ : 標準試験における 7 個の  $D_i$  値の算術平均

$D_i$ : 元素 i の有効拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$$D_i = \left[ \left( \frac{\alpha_n}{A_0} \right) \left( \frac{V}{S} \right) \right]^2 \left[ \frac{t - \frac{1}{2} (\Delta t)_n}{(\Delta t)_n^2} \right]$$

$\alpha_n$ : 浸出期間 n の間に溶出した元素 i の放射能

$A_0$ : 元素 i の最初の全放射能

V: 試料の体積 ( $\text{cm}^3$ )

S: 試料の表面積 ( $\text{cm}^2$ )

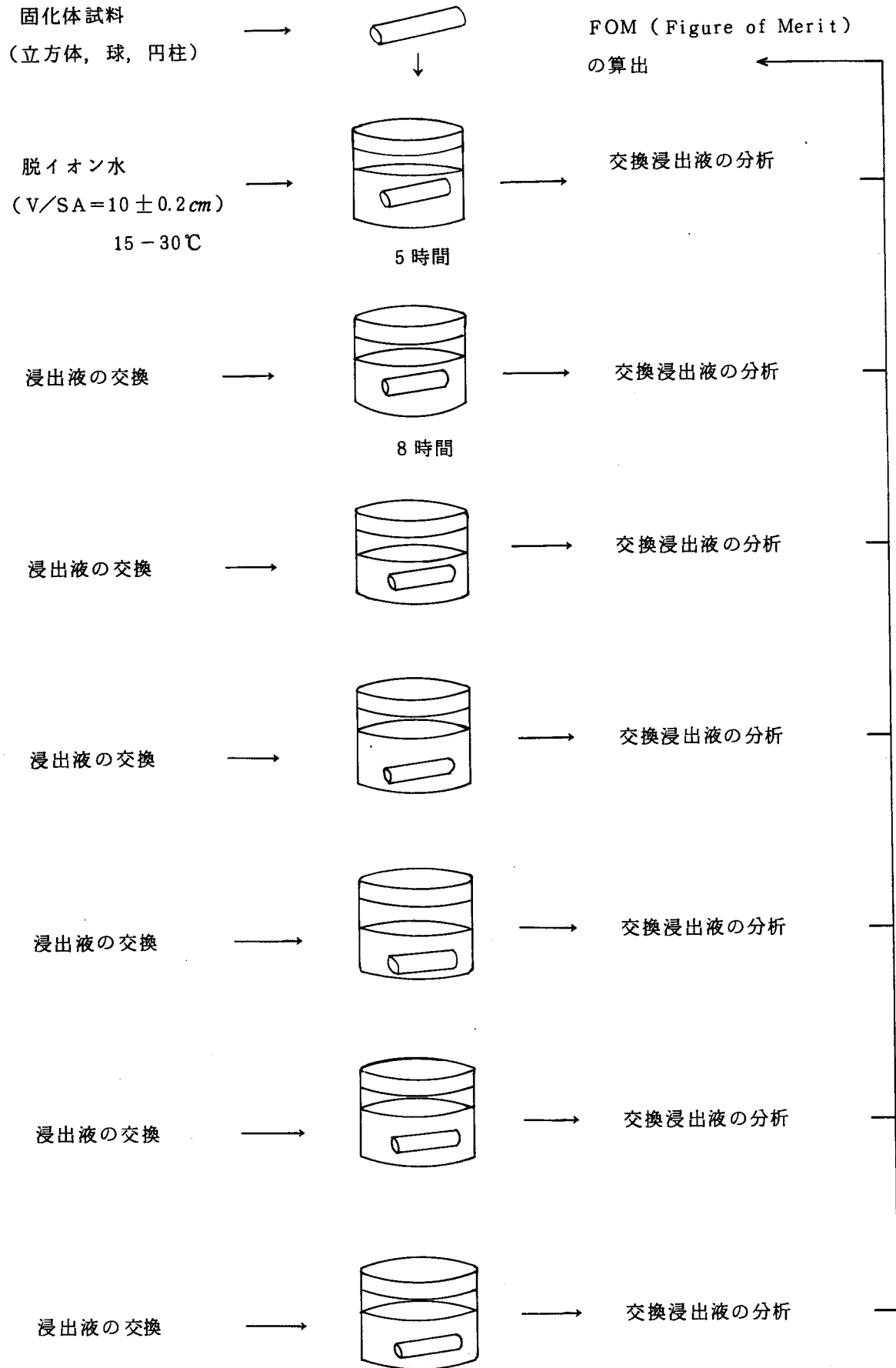


図 5 - 1 ANS 提案標準浸出試験の模式図

t : 経過時間 (s)

( $\Delta t$ )<sub>n</sub> : 浸出期間 n の時間 (s)

## 6. MCC 浸出試験法<sup>注)</sup>

### 6.1 MCC-1P 静的浸出試験法<sup>(2)</sup>

#### 6.1.1 概要

廃棄物固化体の化学的耐久性を評価するために設計された試験方法の一つで、モノリシックな固化体及び物理的複合固化体の各構成要素に対して適用できる。試験結果は、100℃未満の温度における溶液に晒された試料からの規格化された元素質量減少量 (Normalized Mass Losses) を算出するのに用いられる。

#### 6.1.2 適用とその限界

- 候補固化体の浸出挙動を比較するために考案された方法である。結果は許認可資料の一部となると共に、固化体の浸出抵抗のランク付けの基礎資料となる。
- 粉末試料、有機物試料には適用されない。
- テフロン製浸出試験容器に対する集積線量は  $10^5$  R を越えないものとする。集積線量は記録を要する。
- 本試験法は現時点で十分に確立されたものではない。現在、試験マトリクス B を使って、ラウンドロビンテストを実施中である。
- NBS は本試験法のための標準試料の供給を行うことになっているが、現時点で利用できる標準試料はない。
- 本試験法は空気飽和の浸出液を用いるもので Eh や溶存酸素量の測定までは求めている。それらについては現在 MCC で検討中である。

#### 6.1.3 装置及び分析に関する要件

##### ① 浸出容器 (図 6-1 参照)

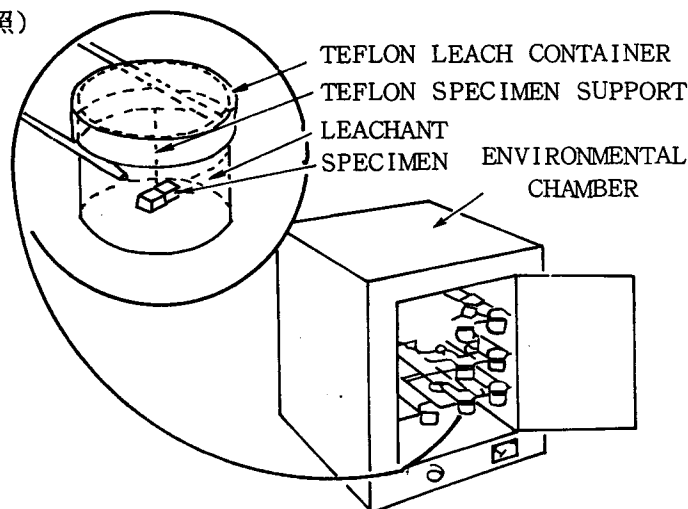


図 6-1 MCC-1 静的浸出試験装置例

注) MCC 試験番号に続く添字で、P は MRB (Materials Review Board) の承認済であること、S は未承認であることを示す。

- 材 質：PFAテフロン
- 容器の直径と高さの比：0.5～2.0
- 容 量：50 ml～1 l
- 試料支持具：テフロン製とする。試料との接触面積を試料全表面積の5%以下とする。
- 洗浄法：新規に使う容器，支持具（テフロン単線は除く）は洗浄に先だって200℃のオーブンで1週間加熱すること。新規使用又は使用済の容器，支持具（テフロン単線は除く）は以下の手順で洗浄する。

- ① 6 MHNO<sub>3</sub> - 0.2 MHF 中に 1 hr 浸漬
- ② 容器容量の3倍の高純度水（6.1.3②参照）で洗浄。
- ③ 6 MHNO<sub>3</sub> 中に 4 hr 浸漬（50℃）
- ④ 高純度水（≥60℃）中に 30 min 浸漬
- ⑤ 高純度水（80℃）中に 8 h 以上浸漬
- ⑥ 沸騰高純度水中に 30 min 浸漬
- ⑦ 容器容量の3倍の高純度水で洗浄

- 容器に対する集積線量は10<sup>5</sup>R以下とする。

#### ② 恒温槽（Environmental Chamber）

- 浸出容器の温度を40℃～100℃（±1℃）で制御する。
- 槽中で少なくとも10点の温度測定を行い，目標温度±1℃の均熱領域を決定する。
- 試験期間中の恒温性をモニターする。
- 放射性試料を用いる場合には，自己発熱が目標温度制御に影響しないことを確認する。
- 試料の出し入れ時における多少の温度変動は許容する。しかし，目標温度±1℃をはずれる時間が全試験時間の5%を越えないようにする。

#### ③ 天 秤

- 測定試料に応じて以下の精度を有すること。  
 浸出液+容器：浸出液の質量の±0.25%  
 指 薬：指薬質量の±1%  
 試 料：±0.5 mg

#### ④ 浸出液の体積測定

- 重量法又は，ピペット，ビュレット，フラスコ（表6-1）の要領で校正したもの）を用いて，±1%以上の精度で測定を行うこと。

表 6-1 必要な校正のスケジュール

| 測定項目 | 装置              | 点検の頻度と方法   |
|------|-----------------|--|
| 温度   | 熱電対又は温度計<br>熱電対 | 6ヶ月ごと。<br>NBS標準物, 水, 沸騰水を用いる。<br>6ヶ月ごと。<br>校正されたミリボルト電源      |
| 長さ   | マイクロメーター        | 6ヶ月ごと。<br>標準物, ゲージブロック                                       |
| 質量   | 天秤              | 3ヶ月ごと。<br>NBS標準分銅  |
| 化学濃度 | 分析機器            | ・3ヶ月ごと。<br>NBS標準物<br>・2回/日(ルーチン)<br>二次標準物                    |
| pH   | pHメーター          | ・市販の緩衝液を用いて毎日。<br>・各25番目の試料の後。                               |
| 体積   | 秤量フラスコ<br>ピペット  | ・精秤フラスコを用いる。<br>純水の質量を測ることによって求める。3ヶ月ごと。<br>・純水の質量を測る。3ヶ月ごと。 |

⑤ 溶液の分析

- ・ NBS に準拠した基準で標準化された装置で溶質濃度を求めよ。
- ・ 分析精度は ASTM E177-71 の定めに従って、報告せよ。
- ・ 各分析の検出限界値を明示せよ。
- ・ 結果が検出限界値の 10 倍よりも小さいときには、検出限界値決定の指針として次の文献を用いよ。

(Anal. Chem. 1980, 52 : 2242-2249.)

⑥ pH の測定

- ・ 校正された装置を用い、 $\pm 0.1$  の精度で測定すること。
- ・ ASTM D1293-78 Method A と市販の緩衝液を用いること。

⑦ 校正と標準

- ・ 上述の測定に用いる装置は、一連の実験に使用する前及び定期的に校正を行うこと。
- ・ 表 6-1 に最低限必要な校正頻度を示す。
- ・ NBS, ASTM など構成ある公認機関による標準化手順を用いること。

6.1.4 浸出液の調製と保存

① 一般試薬

- ・ 米国化学会の分析用試薬に関する仕様に適合した純度又はそれ以上の試薬を用いること。

② 水

- ・ 水とは、ASTM D1193-77 の Type I 又は II の空気と飽和した水をいう。(有機物  $< 0.1 \text{ mg/l}$ )。
- ・ ASTM D1193-77 に記載された方法で不純物濃度を確認せよ。

### ③ 塩水浸出液の調製法

- ① 48.2 g KCl, 90 g NaCl, 116.0 g  $MgCl_2$  (247.9 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) を水に溶かし, 約 900 ml の溶液とする。
- ② 0.01 M NaOH 又は 0.01 M HCl を適下することによって, 溶液の pH を  $6.5 \pm 0.1$  に調整する。
- ③ 水を加えて, 1.00 l の溶液とする。
  - ・ 組成の確認と不純物濃度を定めるため分析を行うこと。
  - ・ もし, 各成分組成から 10 % 以上の変動があるときは, 再調製を行うこと。

### ④ ケイ酸水浸出液の調整法

- ① 0.179 g  $NaHCO_3$  と 0.058 g  $SiO_2$  を水にとかして 900 ml の溶液とする。
- ② 0.01 M HCl で溶液の pH を  $7.5 \pm 0.1$  に調整する。
- ③ 水を加えて, 1.00 l の溶液とする。
  - ・ 組成の確認と不純物濃度を定めるため分析を行うこと。
  - ・ もし, 各成分組成から 10 % 以上の変動があるときは, 再調製を行うこと。

### ⑤ 処分場の水

- ・ 上記三種の浸出液 (水, 塩水, ケイ酸水) の他に, 浸出液として, 処分場の水を追加してもよい。
- ・ いつ, どこで採取されたか, 分析値, 合成水の場合はその調製法を明示すること。
- ・ 試験中の安定性 (組成変化, 容器との反応性, 析出物の有無等) をブランクテストによって確認すること。

### ⑥ 浸出液の貯蔵

- ・ 貯蔵容器は密閉構造でポリエチレン, ポリプロピレン製とする。
- ・ 使用前の容器洗浄法
  - ① 6 M  $HNO_3$  で 3 回洗浄する。1 回の洗浄に要する 6 M  $HNO_3$  は容量の 20 % 分とする。
  - ② 水で 3 回洗浄する。1 回の洗浄に要する水は容量の 20 % 分とする。
  - ③ 新しく調製した浸出液で 2 回洗浄する。1 回の洗浄に要する浸出液は容量の 10 % 分とする。
- ・ 大気中の  $CO_2$  の影響を除くため, 浸出液は調製後直ちに使用し, 1 週間以上の貯蔵は避けること。

## 6.1.5 試験試料の調製

### ① 試験試料の分析

- ・ 試料の作業方法・条件を明記せよ。
- ・ 試料は光学顕微鏡, XRD, SEM-EDX, 化学分析で分析し, マイクロクラック, 気孔率, 相の同定, 結晶粒の形状, 各相の相対的濃度, 均質性に関する情報を記録すること。

- 製造されたままの状態の表面が浸出されるような試料については、表面組成が bulk 組成と異なるか否かを、SEM-EDX 等の手法で確認すること。もし、相違があるときには、その影響について考慮すること。
- 不均一又は多相の固化体を用いるときには、それが代表的な分布であるかどうかを SEM-EDX、光学顕微鏡等の手段で確認すること。
- 上記においては、最も大きい単相粒の大きさが、最も小さい試料の大きさの  $\frac{1}{2}$  を越えないこと。又、1 個の単相粒の表面積が試料全体の表面積の 10% を越えないこと。

## ② 適用試料

- 本試験法に適用できる固化体の種類を表 6-2 に示した。現時点では有機質固化体には適用できない。

表 6-2 MCC-1 浸出試験法に適用できる廃棄物固化体

| 分類              | 固化体の例                                     |
|-----------------|---|
| 無機質固化体          | ガラス、セメント、サーメット、結晶性セラミクス                   |
| マクロスケール物理的複合固化体 | 金属母相中の被覆ガラス体、又は結晶性セラミクスビーズ、コンクリート母相中の仮焼体。 |

## ③ 調製法

### (A) 無機質固化体

- 試料を切り出す時には、200-grit 又はそれより細かい刃面のダイヤモンドカッタ又はコアドリルを用い、切断液は水とする。
- 試料の形状・大きさは規定しないが、試料表面積として、約 400 mm<sup>2</sup> を推せんする。
- 製造されたままの表面を用いるときには、表面で廃棄物元素の濃縮・枯渇があったり、微細構造、形態、気孔、組成等が試料内部と異なる可能性があるため、それ等の影響について疑問があるときには、切断加工試料による試験もあわせて行うべきである。(試料表面の均一性の評価には、SEM-EDX を用いるとよい。)
- 試料表面処理に関する基本原則は、その表面が不均一性による結果の変化を最小限に留める程度に固化体の bulk を反映したものでなければならないということである。
- 洗浄手順
  - ① 高純度水中で 5 分間の超音波洗浄
  - ② 無水エタノール中で 5 分間の超音波洗浄を 3 回。



③ 重量が一定となるまで乾燥して、秤量。（乾燥には、各々に試料に適した方法を用いる。ほとんどの無気孔性固化体には 110℃ - 1 hr で十分である。）

- ・ 試料表面積は全辺の寸法から算出する。単数個の試料を推薦するが、SA/V 比が満足されるならば、1 容器あたり 4 個まで許される。

(B) マクロスケール物理的複合固化体（指針）

- ・ 廃棄物を含む核を不活性材で被覆するような固化体は、被覆のない核と被覆材とを別々に浸出試験に供すること。
- ・ 試料表面積は少なくとも 400 mm<sup>2</sup> 以上をとること。
- ・ 表面積は各々のペレットの外径から計算し、SA/N 比は一律 0.0100 ± 0.0005 mm<sup>-1</sup> とすること。
- ・ 試料は容器のほぼ中央のテフロンネット上に支持する。
- ・ 他の複合固化体（例えば、金属マトリクス）もまた、各構成要素別に試験を行う。
- ・ 本試験の試料表面は、製造したままの面であるので、SEM-EDX 等を用いて、あらかじめ廃棄物成分の濃縮・枯渇を調べておくべきである。
- ・ 試料の手順

- ① 高純度水中、5 分間の超音波洗浄。
- ② 無水エタノール中、5 分間の超音波洗浄を 3 回。
- ③ 重量が一定となるまで、110℃ で乾燥。

④ 試料の取扱い方

調製や洗浄の終わったすべての試料は、はさみ器具、ピンセット、プランチック又はゴム製の手袋を用いて扱うこと。

6.1.6 試験手順

① 個々の試料の浸出

- ① 浸出液の一部をとって pH を測定する。測定に用いた液は捨てる。
- ② 試料の幾可学的表面積にあわせて、浸出液量を決める。SA/V = 0.0100 ± 0.0005 mm<sup>-1</sup>。
- ③ ②で測りとった液を浸出容器に入れる。液の中心付近に位置し、完全に液につかるよう試料を支持。容器全体の重量を測り、30 分以内に目標温度に設定した恒温槽内に入れる。
- ④ 試験時間は容器を恒温槽内に入れた時点をはじまりとし、その時刻を記録する。（時：分）
- ⑤ 24 時間後、容器の蓋を閉め直す。それ以後、試料表面層に影響を与えるような容器の移動を行わない。
- ⑥ 試験時間は、目標の 2% 以内に納まるようにする。試験終了時間（時：分）を記録する。浸出液の減少量を決めるために、容器（含、浸出液 + 試料）の重量を測る。液の減量が 10% 以上であれば、試験をやり直す。又、10% 以内であれば、試料をすばやく容器より取

り出し、容器は再び蓋をして冷却する。

⑦ 試料を高純度水中で約5分間すすぎ、水をすてる。モノリシック試料で表面分析に供する予定がないものは、乾燥して秤量する。取扱い中に試料から剥離した物質は、その重量を測り、更に分析を行う。

⑧ 冷却された浸出液から一部を取って、pHを測る。測定に用いた液は捨てる。

⑨ 浸出液中及び容器中に析出物又は剥離物がないか調べる。なければ⑩へ。上記の固形物が認められた時は、 $0.45\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜フィルターで分離する。分離物は秤量、分析し結果を記録する。この分離操作に用いた器具は、 $6\text{M HNO}_3$ で3回洗い、高純度水で3回ゆすぐ。

⑩ 塩水以外の浸出液には、もとの液量（最初の液量から⑧の操作による分を除いた量）の1%の濃硝酸を加える。塩水の場合には濃HClを加える。もし、⑥の操作で取り出した液量が最初の液量の90%～99%のときは、新しく高純度水を加えて、元の液量（最初の液量から⑧操作による分を除いた量）に戻す。これを化学分析する前に少なくとも、 $12$ 時間 $90^\circ\text{C}$ で熱する。

⑪ 加熱後はできるだけ早く、分析に供する。液は浸出容器ごと分析に供するか、又はポリエチレン、ポリプロピレンの瓶（容器の20%容量の $6\text{M HNO}_3$ で3回洗い、高純度水で3回すすいだもの）に移す。そして、化学分析を行う。

## ② 試験マトリクス

MCC-1 静的浸出方法はその目的に応じて、いくつかの試験マトリクスに分類される。

(A) マトリクスA-7d,  $90^\circ\text{C}$

(目的) 廃棄物固化体の開発における、スクリーニングテスト。

① 試験温度： $90^\circ\pm 1^\circ\text{C}$

② 各固化体について3個の試料で7日間。

③ 同一恒温槽を用い、1グループの試料について、1個のブランクテストを同時に行う。  
(7日間)

④ 21個の試料から1個を標準試料とする。

(B) マトリクスB-28d,  $90^\circ\text{C}$

(目的) 固化体の化学的耐久性の研究所内外での予備的比較に用いる。固化体の浸出抵抗の一次評価の基礎となる。

① 試験温度： $90^\circ\pm 1^\circ\text{C}$

② 試験マトリクスB (表6-3)を用いること。

表 6 - 3 試験マトリクス B

| 浸 出 液              | 試 料 数 |     |      |      |
|--------------------|-------|-----|------|------|
|                    | 3 日   | 7 日 | 14 日 | 28 日 |
| ケ イ 酸 水            | —     | —   | —    | 3    |
| 水                  | 1     | 1   | 1    | 3    |
| 塩 水                | —     | —   | —    | 3    |
| 処 分 場 水<br>(オプション) | —     | —   | —    | 3    |

③ 各浸出液の 28 日間の試験に対して、2 個のブランクテストを行う。

④ 各標準浸出液の 28 日間の試験に対して、標準試料（単数試片）の試験を行う。

(C) マトリクス C - 28 d, 40°, 70°, 90 °C

(目的) 浸出に及ぼす温度効果の予備的把握。

① 試験温度：参照試験温度は 90° ± 1 °C, 更に 40° ± 1 °C 及び 70° ± 1 °C 又はその一方でも行う。

② 試験マトリクス及びその他の手順はマトリクス B に準じる。

(D) マトリクス D - 長期試験, 90 °C

(目的) 参照温度 90 °C, 閉鎖系における定常状態, すなわち "飽和" 境界条件に近い状態での浸出速度を把握する。

① 試験温度：90° ± 1 °C

② 試験マトリクス D (表 6 - 4) の全部又は一部を用いる。一部とは、ある浸出液について 28 日以上試験を行う場合などをさす。又、56 日又はそれ以上の期間で試験を終了しても良い。終了時まで、ブランク及び標準参照試料による試験をあわせて行う。

表 6 - 4 試験マトリクス D

| 浸 出 液              | 3 日 | 7 日 | 14 日 | 28 日 | 56 日 | 91 日 | 182 日 | 364 日 | 12 ヶ月間隔<br>(オプション) |
|--------------------|-----|-----|------|------|------|------|-------|-------|--------------------|
| ケ イ 酸 水            | —   | —   | —    | 3    | 1    | 3    | 1     | 3     | 3                  |
| 水                  | 1   | 1   | 1    | 3    | 1    | 3    | 1     | 3     | 3                  |
| 塩 水                | —   | —   | —    | 3    | 1    | 3    | 1     | 3     | 3                  |
| 処 分 場 水<br>(オプション) | —   | —   | —    | 3    | 1    | 3    | 1     | 3     | 3                  |

③ 28 日, 91 日, 364 日 (364 日を越える場合は, 12 ヶ月ごとに最長時間まで) 試験に対して, 各浸出液に 2 個のブランク試験を行う。

④ 標準参照固化体 (単一試片) による試験を③と同一期間で行う。

⑤ 各浸出液による 28, 91, 364 日の浸出試料は各々少なくとも 1 個, また 364 日を越え

るすべての試料を固体分析に供する。これには、最低限、浸出表面及び断面の SEM-EDX 分析が含まれよう。

(E) マトリクス E-長期試験, 40°, 70°, 90 °C

(目的) 閉鎖系における定常状態, すなわち "飽和" 境界条件に近い状態での浸出速度に及ぼす温度の影響を把握する。

① 試験温度: 要求温度は  $90^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$ 。更に  $40^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$  および  $70^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$  又はその一方で行う。

② 試験マトリクス及び手順はマトリクス D に準じる。

#### 6.1.7 浸出の評価

##### ① ブランクデーターの使用

- ブランクデーターをさし引くことによって, 浸出液の濃度を補正する。
- マトリクス B~E で 3, 7, 14 日のデーターにはそれぞれのブランクデーターを用いる。マトリクス D, E で 56 日には 28 日, 182 日には 91 日のブランクデーターをそれぞれ用いる。

##### ② モル濃度, $M_i$

$$M_i = m_i / (A_i \cdot V) \quad (\text{mol/l})$$

ここで  $m_i$ : 浸出液中の元素  $i$  の質量 (g)

$A_i$ : 元素  $i$  の原子量

$V$ : 浸出液の体積 (l)

##### ③ 規格化された元素質量減少量, $(NL)_i$

$$(NL)_i = m_i / (f_i \cdot SA)$$

ここで  $f_i$ : 未浸出試料中の元素  $i$  の質量分率

$SA$ : 試料表面積 ( $m^2$ )

放射性試料を用いたときには, 次式を使う。

$$(NL)_i = (a_i/a_o) \cdot W_o / SA$$

ここで  $a_i$ : 浸出液中の放射性元素  $i$  の全放射能

$a_o$ : 試料中の放射性元素  $i$  のはじめの全放射能

$W_o$ : 試料の最初の質量

##### ④ 規格化された枯渇深さ, $(ND)_i$

$$(ND)_i = (NL)_i \cdot 10^3 / ds$$

ここで  $(ND)_i$ : 規格化された枯渇深さ ( $\mu\text{m}$ )

$ds$ : 試料の密度 ( $\text{kg}/m^3$ )

## 6.1.8 分析精度

### ① 分析手順

3個の試料を用いてブランクテストとともに試験を行った場合の分析液数は特定の浸出期間で1種類の浸出液に対して以下ようになる。

- ① B : ブランク浸出液 2
- ② SS : 標準参照固化体の浸出液 1
- ③ WF : 試験試料の浸出液 3

更に、標準参照浸出液、SLを加えると分析の順序は以下ようになる。

順序: 1 2 3 4 5 6 7 8 9  
浸出液: SL SS B WF WF WF B SS SL

ただし、通常のブランクテスト、標準試料試験に対する試料数が増える場合は次のようになる。

SL SS B WF<sub>1</sub> WF<sub>1</sub> WF<sub>1</sub> ……WF<sub>n</sub> WF<sub>n</sub> WF<sub>n</sub> B SS SL

### ② 標準参照浸出液, SL

- SLは用いる分析手法の精度及びその変位を評価するため、及びそれらの制御基準を対照チャート (control charts) (ASTME177-71 参照) 上で得るために用いる。
- 研究所の分析能力を評価するため、28日間で1日置きにSLを2試料分取し、分析する。
- 結果は (NL)<sub>i</sub> を算出するのに用いる元素の対照表をつくるのに用いる。

### ③ 標準参照固化体, SS

- MCCによるSSが評価に用いられるがこのときの分析は6.1.7①の順序にもとづくものとする。
- SSによる結果、試験の有効性の尺度となる。

### ④ 固化体試験のくり返し回数

- 28日の試験 (マトリクスB, D, E) においては3回の試験数により、実験手順による変位を評価する。
- (NL)<sub>i</sub>, Miの平均値, 標準偏差, 相対標準偏差を算出する。

### ⑤ 研究所の測定標準に関する情報

各研究所によって用いられた品質管理法と得られた実験結果について次項に関する手順と最新のデーターに関する情報を要する。

- 化学分析法の較正
- 重量, 体積, 表面積の各測定装置の較正
- Routine blind specimens 又は他の品質管理方法

### ⑥ 結果の偏差に関する考察

- MCC-1に定められた手順と異なる場合はその方法と結果に与える影響について考察す

ること。

#### 6.1.9 報告書の標準書式

##### ① 試験条件，試料調製の記述

###### (A) 試験試料の調製と組成

- 試料の調製法の詳細。出発物質，製造方法，寸法，形状，熱履歴に関する記述を含む。材料に識別用の番号を付けること。
- 化学組成－目標値及び分析値
- 微細構造に関する情報

###### (B) 試験装置

- 恒温槽－型式，モデル番号等。
- 上記の温度分布とモニタリング。目標温度の均熱領域の決定法を含む。モニタリング装置とそのモデル番号等。
- 浸出容器－モデル番号と製造元名。試料の支持方法も含める。
- 天秤－モデル番号と製造元名。

###### (C) 分析手法

- pHメーター・電極－モデル番号と製造元名。
- 溶液の分析。方法と装置に関する簡単な記述を含む。
- 固体分析。同上。
- 他の分析方法があれば記述。（例えば，溶存酸素，バクテリア）

###### (D) 較正と標準

- 装置のリストと較正方法
- 標準参照浸出液－原料，試料番号，公認された分析結果。
- 標準参照固化体－原料，試料番号，公認された浸出量。

###### (E) 浸出液の調製－試薬のリスト

- 脱イオン水の作製する装置に関する記述。モデル番号，製造元を含む。
- 浸出液作製に用いた試薬の製造元，カタログ番号，（必要ならばロット番号）を明らかにする。試薬の主な不純物リストを含む。

###### (F) 試料調製に関する記述

- サンプルング手順。（大型形状の試料から切り出す時に，必要ならばその位置をスケッチする。）用いた装置について記述する。製造元，モデル番号，切断刃，コアドリルの粗さを含む。
- 調製の日付，保管の状態。
- 表面積測定法の記述。
- 試料番号，重さ，寸法，表面積，各試料の用いられる浸出液の体積。

② 浸出液の分析（浸出前）

- 浸出液の調査バッチ番号。調製，分析，浸出試験開始の各日付。
- 浸出液中で分析されたすべての元素，イオン，有機物の分析結果，結果が検出限界値（D.L）の10倍より低い場合は括弧内にDLも示す。DL以下の場合にはNDとし，括弧内にDLを示す。
- 浸出液が標準浸出液と異なる時には，化学組成，試薬名，調製及び分析の日付を示すこと。浸出液が自然水の場合は，採取の日付，場所，地層の岩石組成を示し，更に化学組成，Eh（測定可能なとき），pH，分析の日付を示す。

③ 浸出液（浸出後），ブランク試料の分析

(A) 生データのまとめ

- 試料，ブランク試料の識別。
- 試験の日付，開始と終了の時間。
- 開始前，開始後の質量と減少率（％）。
- 一般的知見。固相の存在，変色等を含む。もし，固相が存在するときには，その取出し法と分析結果。
- 浸出液とブランク試料の試験後のpH。
- 浸出液とブランク試料の試験後の体積。
- 試験温度。
- 試験後の試料の重量，重量減少量。（適用可能なとき）
- 浸出液及びブランク試料で分析したすべての元素，イオン，有機物に関する分析結果。浸出液（浸出前）の分析の要領で分析限界値を記入する。

(B) 処理データのまとめ

- ブランクテストで補正され，平均化された分析結果。浸出試料物質，浸出液，浸出時間，温度を明示す。

④ データの図表化

(A) モル濃度， $M_i$

- 生データの表にあるすべての元素について，それらのモル濃度を時間（日）に対してグラフ化及び表化する。浸出した物質，浸出液，温度を明示する。3個の平均の場合には誤差範囲を示す棒線（ $\pm\sigma$ ）を含む。

(B) 規格化された元素質量減少量， $(NL)_i$

- $(NL)_i$ を時間（日）に対して図・表化する。（できれば，実際の質量減少量も含む。）浸出した物質，浸出液，温度を明示する。3個の平均の場合には誤差範囲を示す棒線（ $\pm\sigma$ ）を含む。

(C) 規格化された枯渇深さ， $(ND)_i$

- 算出した (ND)<sub>i</sub> を表にする。
- (NL)<sub>i</sub> 対時間図の右側の縦座標軸に (ND)<sub>i</sub> 座標をとる。

#### ⑤ 浸出後試料の分析

- SEM-EDX のような表面分析手法による解析結果と考察（マトリクス D 及 E の特定試料については要求されているが，他はオプション）。特に，表面分析結果が浸出液の分析値や浸出メカニズムにどのように関連するのかを考察する。

#### ⑥ 精度

##### (A) 対照チャートの作成

- (NL)<sub>i</sub> の算出を行う各元素に対する研究室の分析能力を確立する。
- 標準参照浸出液の 28 日間の分析に関するデーター及び平均値の表。
- 成分の日間・日中変動を評価し，対照チャートの限界とデーターに対する相対的な影響を確認する。

##### (B) 標準参照浸出液

- 標準参照浸出液に関する分析結果の図・表。  
(対照チャートの試験マトリクスで行った分析に対するもの。)
- チャートに照合しなかったり，汚染を示したりする系統的な状況が現れたときには報告する。

##### (C) 標準固化体浸出液の分析

- 標準固化体に対する浸出液の分析結果を表にし，MCC の結果と比較する。

##### (D) 測定標準に関する情報

- 測定に関する較正や精度管理のデーター，手法。
- 化学分析の較正法と較正の実施頻度。

#### ⑦ 考察

- 本試験手法と異なった操作を明示する。
- 偶発事故について，（例えば，電源電圧の変動等）。
- 結果の意義について。



## 6.2 MCC-2P 静的高温浸出試験法

### 6.2.1 概要

MCC-2 静的高温浸出試験法は、放射性廃棄物固化体の化学的耐久性を評価するために設計された一連の標準試験法の一つである。本試験法はモノリシックな廃棄物固化体及びマクロスケール物理的複合固化体の各構成要素に対して適用できる。試験データーは 100℃-190℃の溶液に晒された試料の規格化された元素質量減少量を算出するのに用いる。

### 6.2.2 適用とその限界

- 候補固化体の浸出挙動を比較するために考案された方法である。結果は許認可資料の一部となると共に、固化体の浸出抵抗のランク付けの基礎資料となる。
- 規定の試験温度は単に浸出の温度依存性を把握するために決められたものである。
- 粉末試料、有機物試料には適用されない。
- 200℃以上ではテフロンの水蒸気に対する透過性が増すので、テフロン張り容器の使用上限温度は 190℃とする。
- テフロン製浸出試験容器の集積線量は  $10^5$ R を越えないものとする。集積線量は記録を要する。
- 本試験法は空気飽和の浸出液を用いるもので Eh や溶存酸素量の測定までは求めている。それらについては現在 MCC で検討中である。

### 6.2.3 装置及び分析に関する要件

#### ① 浸出容器 (図 6-2 参照)

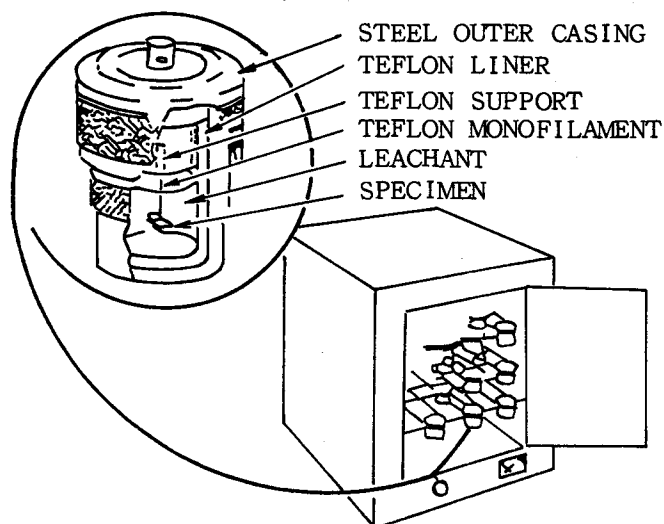


図 6-2 MCC-2 の高温静的浸出試験装置例

- ・ 材質：取り外し可能な PTFE テフロンの内張りとする。
- ・ 内容物の容量：20 ml - 1 l
- ・ 浸出液の減量が最初の容量の 10 % を越えないような密閉構造とする。
- ・ 試料支持具：MCC-1 の規定 (6.1.3 ①) に準じる。
- ・ 洗浄法：MCC-1 の規定 (6.1.3 ①) に準じる。

## ② 恒温槽

- ・ 浸出容器内の温度を 100° - 190 °C (±1 °C) で制御する。
- ・ 他は MCC-1 の規定 (6.1.3 ②) に準じる。

## ③ 天秤

- ・ 浸出試料に対して以下の精度を有すること。  
 浸出液 + テフロン製内容物：浸出液質量の ± 0.25 %  
 指 薬：指薬質量の ± 1 %  
 試 料：± 0.5 mg

## ④ 浸出液の容量測定

本規定を含め、以下に続く 6.2.5 ④ までは、MCC-1 の規定に準ずる。

## ⑤ 溶液の分析

## ⑥ pH の測定

## ⑦ 校正と標準

### 6.2.4 浸出液の調製と貯蔵

#### ① 一般指薬

#### ② 水

#### ③ 塩水浸出液の調製法

#### ④ ケイ酸水浸出液の調製法

#### ⑤ 処分場の水

#### ⑥ 浸出液の貯蔵

### 6.2.5 試験試料の調製

#### ① 試験試料の分析

#### ② 適用試料

#### ③ 調製法

#### ④ 試料の扱い方

### 6.2.6 試験手順

#### ① 個々の試料の浸出

- ① 浸出液の一部をとって pH を測定する。測定に用いた液は捨てる。
- ② 試料の幾可学的表面積にあわせて、浸出液を決る。SA/V = 0.0100 ± 0.0005 mm<sup>-1</sup>。浸

出液の体積の 1.15 倍に固化体の体積を加えたものが、内容物の容積の 90 % を越えないようにする。

- ③ ②で測りとった液を浸出試験容器に入れる。試料が液の中心付近に位置し、完全に液につかるよう支持する。テフロンの内容容器（内容物を含む）の重量を測定する。それから、30 分以内に浸出容器全体をあらかじめ目標温度に設定された恒温槽内に入れる。
- ④ 浸出容器を恒温槽内に入れた時点を浸出時間の開始とし、その時刻（時：分）を記録する。
- ⑤ 試験時間は、目標の 2 % 以内に納まるようにする。試験終了時間（時：分）を記録する。試験終了後、容器を恒温槽より取り出し、15 分間大気放冷する。外容器を取り外し、内容容器（内容物を含む）の重量を測って浸出液の減量を評価する。液の減量が 10 % 以上であれば、試験をやり直す。試料をすばやく容器より取り出し、再び蓋をして室温冷却する。
- ⑥ 試料を高純度水中で約 5 分間すすぎ、水をすてる。モノリシック試料で表面分析に供する予定のないものは乾燥して秤量する。取扱い中に試料から剥離した物質は、その重量を測り、更に分析を行う。
- ⑦ 冷却された浸出液から一部を取って pH を測る。測定に用いた液は捨てる。
- ⑧ 浸出液及び容器内に析出物又は剥離物がないか調べる。なければ⑨へ。上記の固形物が認められた時には、 $0.45\ \mu\text{m}$  以下の薄膜フィルターで分離する。分離物は秤量、分析し結果を記録する。この分離操作に用いた器具は、 $6\text{M HNO}_3$  で 3 回洗い、高純度水で 3 回ゆすぐ。
- ⑨ 塩水以外の浸出液には、もとの液量（最初の液量から⑦の操作による分を除いた量）の 1 % の濃硝酸を加える。塩水の場合には濃塩酸を加える。もし、⑤の操作で取り出した液量が最初の液量の 90 % ~ 99 % のときには、新しく高純度水を加えて、元の液量、最初の液量から⑦の操作による分を除いた量）に戻す。これを化学分析する前に少なくとも、12 時間  $90\ ^\circ\text{C}$  で加熱する。
- ⑩ 加熱後はできるだけ早く、分析に供する。液は浸出容器ごと分析に供するか、又はポリエチレン、ポリプロピレンの瓶（容器容量の 20 % の  $6\text{M HNO}_3$  で 3 回洗い、高純度水で 3 回ゆすいだもの）に移した後、化学分析を行う。

#### 6.2.7 試験マトリクス

(A) マトリクス A - 7 d,  $150\ ^\circ\text{C}$

(目的) 廃棄物固化体の開発におけるスクリーニングテスト。

- ① 試験温度： $150\ ^\circ\pm 1\ ^\circ\text{C}$
- ② 各固化体について 3 個の試料で 7 日間。
- ③ 同一恒温槽を用い、1 グループの試料について 1 個のブランクテストを行う。
- ④ 21 個の試料から 1 個を標準試料とする。

(B) マトリクス B - 28 d, 150 °C

(目的) 固化体の化学的耐久性の研究所内外での予備的比較に用いる。固化体の浸出抵抗の一次評価の基礎となる。

- ① 試験温度：150° ± 1 °C
- ② 試験マトリクス B (表 6 - 5) を用いること。

表 6 - 5 試験マトリクス B

| 浸 出 液              | 試 料 数 |     |      |      |
|--------------------|-------|-----|------|------|
|                    | 3 日   | 7 日 | 14 日 | 28 日 |
| ケ イ 酸 水            | —     | —   | —    | 3    |
| 水                  | 1     | 1   | 1    | 3    |
| 塩 水                | —     | —   | —    | 3    |
| 処 分 場 水<br>(オプジョン) | —     | —   | —    | 3    |

- ③ 各浸出液の 28 日間の試験に対して、2 個のブランクテストを行う。
- ④ 各標準浸出液の 28 日間の試験に対して、標準試料 (単数試片) の試験を行う。

(C) マトリクス C - 28 d, 110 °C, 150 °C, 190 °C

(目的) 浸出に及ぼす温度効果の予備的把握、(MCC - 1 の試験温度領域を越える温度範囲)

- ① 試験温度：110°, 150°, 190°C ± 1 °C
- ② 試験マトリクス及びその他の手順はマトリクス B に準じる。

(D) マトリクス D - 長期試験, 150 °C

(目的) 参照温度 150 °C, 閉鎖系における定常状態, すなわち "飽和" 境界条件に近い状態での浸出速度を把握する。

- ① 試験温度：150° ± 1 °C
- ② 試験マトリクス D (表 6 - 6) の全部又は一部を用いる。一部とは、ある浸出液について 28 日以上試験を行う場合などをさす。56 日またはそれ以上の期間で試験を終了しても良い。終了時まで、ブランク及び標準参照試料による試験を合わせて行う。

表 6 - 6 試験マトリクス D

| 浸 出 液              | 3 日 | 7 日 | 14 日 | 28 日 | 56 日 | 91 日 | 182 日 | 364 日 | 12 ケ月間隔<br>(オプジョン) |
|--------------------|-----|-----|------|------|------|------|-------|-------|--------------------|
| ケ イ 酸 水            | —   | —   | —    | 3    | 1    | 3    | 1     | 3     | 3                  |
| 水                  | 1   | 1   | 1    | 3    | 1    | 3    | 1     | 3     | 3                  |
| 塩 水                | —   | —   | —    | 3    | 1    | 3    | 1     | 3     | 3                  |
| 処 分 場 水<br>(オプジョン) | —   | —   | —    | 3    | 1    | 3    | 1     | 3     | 3                  |

③ 28日, 91日, 364日(364日を越える場合は, 12ヶ月ごとに最長時間まで)の試験に対して, 各浸出液に対して2個のブランク試験を行う。

④ 標準参照固化体(単一試片)による試験を③と同一期間で行う。

⑤ 各浸出液による28日, 91日, 364日の浸出試料は各少なくとも1個の試料, また364日を越えるすべての試料を固体分析に供する。これには, 最低限, 浸出表面及び断面のSEM-EDX分析が含まれよう。

(E) マトリクスE-長期試験, 110°, 150°, 190°C

(目的) 閉鎖系における定常状態, すなわち“飽和”境界条件に近い状態での浸出速度に及ぼす温度の影響を把握する。

① 試験温度: 要求される温度は150°±1°C。更に110°±1°Cおよび190°±1°C又はその一方の温度でも行う。

② 試験マトリクス及び手順はマトリクスDに準じる。

#### 6.2.8 浸出の評価

- 本規定及び, 以下に続く6.2.9, 6.2.10は相当するMCC-1の規定に準ずる。

#### 6.2.9 分析精度

#### 6.2.10 報告書の標準書式

### 6.3 MCC-3S 攪拌粉末浸出試験法

#### 6.3.1 概要

MCC-3 攪拌粉末浸出試験法は、放射性廃棄物固化体の化学的耐久性を評価するために設計された一連の標準試験法の一つである。本試験では粉末試料を連続攪拌して用いる。40°-190℃の閉鎖系における時間不依存の最終浸出液濃度を求める。モノリシックな無機固化体、及びマクロスケール物理的複合固化体の各構成要素に適用できる。

#### 6.3.2 適用とその限界

- 40°~190℃の温度範囲の反応に使用する。ただし、加速試験的評価を行うのは反応が同一のときのみとする。
- 試料の表面変質層を反応中に取り除く操作は含まれていないので、完全な溶解度を定めることはできない。
- 浸出液を試験温度・圧力下で採取できる装置が望ましい。
- 内容器材にテフロンを用いるとき、系の上限温度は190℃とする。
- テフロン容器の集積線量は $10^5$ R以上とする。
- 本試験は空気飽和の浸出液を用いるが、Eh測定的重要性、測定法、制御法に関する研究をMCCで現在行っている。
- モノリシックな無機系固化体、マクロスケール物理的複合固化体の廃棄物含有構成要素に適用できる。
- サーメット、メタルマトリクスのような展性試料や圧縮され易い試料には、それらの粉碎法が確立するまで使用しない。有機系固化体についても同様である。
- 浸出液中成分が固化体との反応のため、最初の $\frac{1}{2}$ 以下に減じるときには試験結果への影響に触れる。
- 本試験の攪拌操作は試料粉末どうしの固着凝集を防ぐために行うものである。

#### 6.3.3 装置及び分析に関する要件

##### ① 浸出容器

- 材質：PFAテフロン (< 100℃)  
PTFEテフロン (> 100℃, 内容器のみ)
- 容量：20 ml ~ 1 L
- 浸出液の減量が10%を越えないような密閉構造とする。
- 洗浄法：MCC-1の規定(6.1.3.①)に準じる。

##### ② 恒温槽

- 浸出容器内の温度を40°~190℃(±1℃)で制御する。
- 12 ± 2 回/minのサイクルで容器を回転又は揺動(少くとも180°以上)することにより内容物の攪拌する。

- その他はMCC-1の規定に準ずる。

- ③ 天 秤： MCC-1に準ずる。
- ④ 浸出液の容量測定： ”
- ⑤ 溶液の分析： ”
- ⑥ pHの測定： ”
- ⑦ 較正と標準： ”

#### 6.3.4 浸出液の調製と貯蔵

- ① 一般試薬： MCC-1に準ずる。
- ② 水： ”
- ③ 塩水浸出液の調製法： ”
- ④ ケイ酸水浸出液の調製法： ”
- ⑤ 処分場の水： ”
- ⑥ 浸出液の貯蔵 ”

#### 6.3.5 試験試料の調製

##### ① 試料の分析

- 製造法、条件を記録する。
- 光学顕微鏡、XRD、SEM-EDX、バルクの化学分析により、相の同定、結晶粒径、各相の相対濃度、均質性について調べる。

##### ② 試料固化体の粉砕

- ハンマーと金じきで適当な大きさにくだく。
- メノー、アルミナ又は炭化タングステン製の装置で更に粉砕する。
- 最終的な粉砕は試料の飛散を防ぐため、無水エチル又はイソプロピルアルコール中で行う。
- 粉砕は試料全体が325メッシュ(44 $\mu$ m)のナイロン又は鋼製スクリーンを通るまで行う。
- 110℃で24hr乾燥する。

##### ③ 試料の取扱い

- スパチラーと重量測定の紙を用いる。
- 粉末試料はガラス、ポリエチレン、ポリプロピレン容器に入れ、デシケーター内に保存する。ただし、1ヶ月以上の保存は行わない。
- 使用前に110℃-24hr再度乾燥する。

#### 6.3.6 試験手順

##### ① 個々の試料の浸出

- ① 浸出液の一部をとってpHを測定する。測定に用いた液は捨てる。

- ② 浸出液と試料の質量との比は  $10 \pm 0.1 \text{ ml/g}$  とする。XRD, 光学顕微鏡, SEM等, 試験後の分析に十分足りる量 ( $> 1.5 \text{ g}$ ) を試料にとる。110℃以上の試験においては, 浸出液の体積の1.15倍に試料体積を加えたものが, テフロン内容器の体積の90%を越えないようにする。
- ③ 測りとった粉末試料を浸出容器の中に入れる。浸出液を加え, 攪拌して粉末に付着している空気を取る。容器に蓋をして重量を測る。
- ④ 試験時間は容器を恒温槽内に入れた時点をはじまりとし, その時刻を記録する。(時:分)
- ⑤ 容器を  $12 \pm 2$  サイクル/分で回転又は揺動することにより, 試料の懸濁状態を維持する。
- ⑥ 試験時間は目標の2%以内に納まるようにする。試験終了時にはその時間を記録し, 恒温槽から容器を取り出す。100℃以下の容器は空冷とする。100℃以上の容器は外容器を取りはずし, 15分間空冷後, 冷水中で10分間冷却する。
- ⑦ 浸出容器に内容物を加えた質量を測定する。質量減少量が10%を越える場合には新しい試料で試験をやり直す。質量減少量が1~10%の場合には純水を加えて, 最初の浸出液量に戻す。
- ⑧ 浸出液のうちから, ピペットで1~5 mlを取り, 使い捨てのポリエチレンビーカーに入れてpHを測る。そのときpH測定に用いた液は捨てる。pH測定用に分取する液量が十分でない場合には, 純水で洗浄したpH電極で直接に測定する。
- ⑨ 0.22  $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後, 濾液をその液量の1%の濃硝酸が入ったポリエチレン試料容器に入れる。110℃以上の試験試料に対しては体積比10:1になるよう純水で希釈する。蓋をして, 分析まで保存する。
- ⑩ 本操作は, 次項②に規定される特定の試料に対してのみ行う。試料粉末の性状(色, 凝集, ゼラチン化など, 目視上の変化)を記録する。試料粉末を最初の浸出液量を越える量の純水で洗い, 0.22  $\mu\text{m}$ フィルター上にのせ, イソプロピルアルコールで乾燥する。乾燥後, 一部をXRD分析に用い, 他を光学顕微鏡, SEM分析に供する。
- ⑪ 1%  $\text{HNO}_3$  洗浄液を最初の浸出液量レベルまで浸出容器に入れ, 蓋をして90℃で少くとも12時間加熱する。
- ⑫ 酸性にした浸出液(⑨)と洗浄液(⑪)の液量を記録し, 両者をできるだけ早く分析に供する。分析は両者を別々に行い, FP成分等の濃度を決める。

## ② 試験条件

- ① 規定されている試験マトリクス(表6-7)の全部又は一部(浸出液の選択に対して)に従って行う。少くとも364日までの試験を計画すべきであるが, 91又は184日で既に時間に依存しない浸液濃度が得られたときには試験を終了してもよい。364日以内に, そ



のような飽和が得られないときは、試験を終了してもよいし、更に続けてもよい。ブランクテストと標準参照固化体に対する試験は、試験終了時まで行う。

表 6-7 MCC-3 試験マトリクス

| 浸出液  | 試料数 |     |     |      |      |                   |
|------|-----|-----|-----|------|------|-------------------|
|      | 28日 | 56日 | 91日 | 182日 | 364日 | 12ヶ月間隔<br>(オプション) |
| ケイ酸水 | 3   | 3   | 3   | 3    | 3    | 3                 |
| 水    | 3   | 3   | 3   | 3    | 3    | 3                 |
| 塩水   | 3   | 3   | 3   | 3    | 3    | 3                 |
| 処分場水 | 3   | 3   | 3   | 3    | 3    | 3                 |

- ② 各々の浸出液の28日、91日、及び364日以上試験については、各試験日数につき2個のブランクテストを行う。
- ③ 各々の浸出液に対し、28日、91日、及び364日以上試験については粉末状標準参照固化体による試験を各試験日数につき1試料行う。
- ④ 各浸出液による28、91、364日の浸出試料は各々少なくとも1個、又364を越えるすべての試料を固体状態分析に供する。これは最低限、各粒子の代表数において、XRD、浸出表面のSEM/EDX、光学顕微鏡による観察、分析を含む。

### 6.3.7 浸出の評価

#### ① ブランクデーターの使用

- 56日のデーターには28日のブランクデーター、182日のデーターには91日のブランクデーターを行い、補正を行う。
- 酸洗液中に検出された元素も記録し、浸出液濃度に加算する。

#### ② モル濃度, $M_i$

$$M_i = m_i / (A_i \cdot V) \quad (\text{mol/l})$$

ここで、 $M_i$  : 浸出液中元素  $i$  のモル濃度

$m_i$  : 浸出液中の元素  $i$  の質量 ( $g$ )

$A_i$  : 元素  $i$  の原子量 ( $g$ )

$V$  : 浸出液の体積 ( $l$ )

#### ③ 規格化された元素質量分率, $(NF)_i$

$$(NF)_i = m_i / (f_i \cdot W_0) \quad (\text{無次元数})$$

ここで、 $f_i$  : 浸出前の試料中の元素  $i$  の質量分率

$W_0$  : 浸出前の試料の質量 ( $g$ )

放射性試料を用いるときは、

$$(NF)_i = (\alpha_i/\alpha_0) \cdot (V/W_0)$$

ここで、 $\alpha_i$  : 浸出液中の放射性同位元素 i の全放射能

$\alpha_0$  : 試料中の i の浸出前の全放射能

### 6.3.8 分析精度

#### ① 分析順序

1 種類の浸出液に対する特定浸出時間（表 6 - 7 参照）終了後の浸出液数は次のようになる。

- |   |    |               |   |
|---|----|---------------|---|
| ① | B  | : ブランク浸出液     | 2 |
| ② | SS | : 標準参照固化体の浸出液 | 1 |
| ③ | WF | : 試験試料の浸出液    | 3 |
| ④ | R  | : 洗浄液         | 3 |

更に、標準参照浸出液、SLを加えると分析順序は以下のようなになる。

|     |   |    |    |   |    |    |    |   |   |   |    |    |    |
|-----|---|----|----|---|----|----|----|---|---|---|----|----|----|
| 順 序 | : | 1  | 2  | 3 | 4  | 5  | 6  | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 試 料 | : | SL | SS | B | WF | WF | WF | R | R | R | B  | SS | SL |

試料数が増える場合は、

SL SS B WF, WF<sub>1</sub>, ..., WF<sub>n</sub>, WF<sub>n</sub>, WF<sub>n</sub> R R R B SS SL の順となる。

#### ② 標準参照浸出液, SL

- MCC-1 に準ずる。

#### ③ 標準参照固化体, SS

- MCC-1 に準ずる。

#### ④ 固化体試験のくり返し回数

- MCC-1 に準ずる。

#### ⑤ 研究室の測定標準に関する情報

- MCC-1 に準ずる。

#### ⑥ 結果の偏差に関する考察

- MCC-1 に準ずる。

### 6.3.9 報告書の標準書式

#### ① 試験条件, 試料調製の記述

- 以下の項目を追加又は削除する以外は、MCC-1 の規定に準ずる。

① (B)の試験装置の項目に、浸出容器内容物の攪拌法に関する記述を追加する。

② 試料表面積に関する記述（6.1.9①(F)の第3, 4項）は不要。

#### ② 浸出液の分析（浸出前）

- 浸出液に自然水を用いる場合は、採取の日付、場所、地層の岩石組成を示し、更に化学組成、Eh（測定可能なとき）、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>比、pH、分析の日付を示す。

- 他の規定はMCC-1に準ずる。
- ③ 浸出液（浸出後）及びブランク試料の分析
- 以下の項目を追加又は削除する以外は，MCC-1の規定に準ずる。
    - ① 浸出前後の（浸出容器+内容物）の質量及び，質量減少率（%）を記述する。ただし，固化体試料のみの質量，質量減少量に関する記述は不要。
    - ② 浸出液の変色，固化体の凝集等に関する一般的観察による知見を記述する。
    - ③ 分析結果の記述（生データ，補正值）に洗浄液に関する結果も含める。
- ④ データの図・表化
- モル濃度（ $M_i$ ），規格化された元素質量減少分率， $(NF)_i$ を図及び表化する。要領はMCC-1に準ずる。
- ⑤ 浸出後試料の分析
- SEM-EDX，粉末XRD等による相解析の結果と考察。
- ⑥ 精 度
- MCC-1に準ずる。
- ⑦ 考 察
- 時間に依存しない最終的な浸出液濃度を決定できたならば，その妥当性に影響する因子について考察する。
  - 他は，MCC-1に準ずる。

## 6.4 MCC-4S 低流速浸出試験法

### 6.4.1 概要

MCC-4 低流速浸出試験法は、放射性廃棄物固化体の化学的耐久性を評価するために設計された一連の標準試験法の一つである。本試験法は、100℃未満の溶液中にある固化体の浸出率の温度、流速依存性に関するデータを提供する。又、試料としては、モノリシックな無機固化体及びマクロスケール物理的複合固化体の各構成要素が用いられる。本試験法は Lawrence Livermore 国立研究室で用いられている試験法に似ているが、市販の装置を利用できるように改善がなされている。

### 6.4.2 適用とその限界

- 本試験データは固化体間の比較に用いることを意図されている。結果は許認可資料の一部となると共に固化体の総合的ランク付けの基礎となる。
- 本試料法は粉末試料には適用しない。又、テフロン容器に対する集積線量は  $10^5 R$  未満とする。
- 容器に付着した元素は試験終了後に回収し、分析を行ってデータに加える。
- MCC-4 の試験精度に関する検討は、現時点で十分になされていない。これについては標準参照固化体が決まり、広範な試験が行なわれた後詳細が決定されよう。

### 6.4.3 装置及び分析に関する要件

#### ① 浸出装置 (図 6-3 参照)

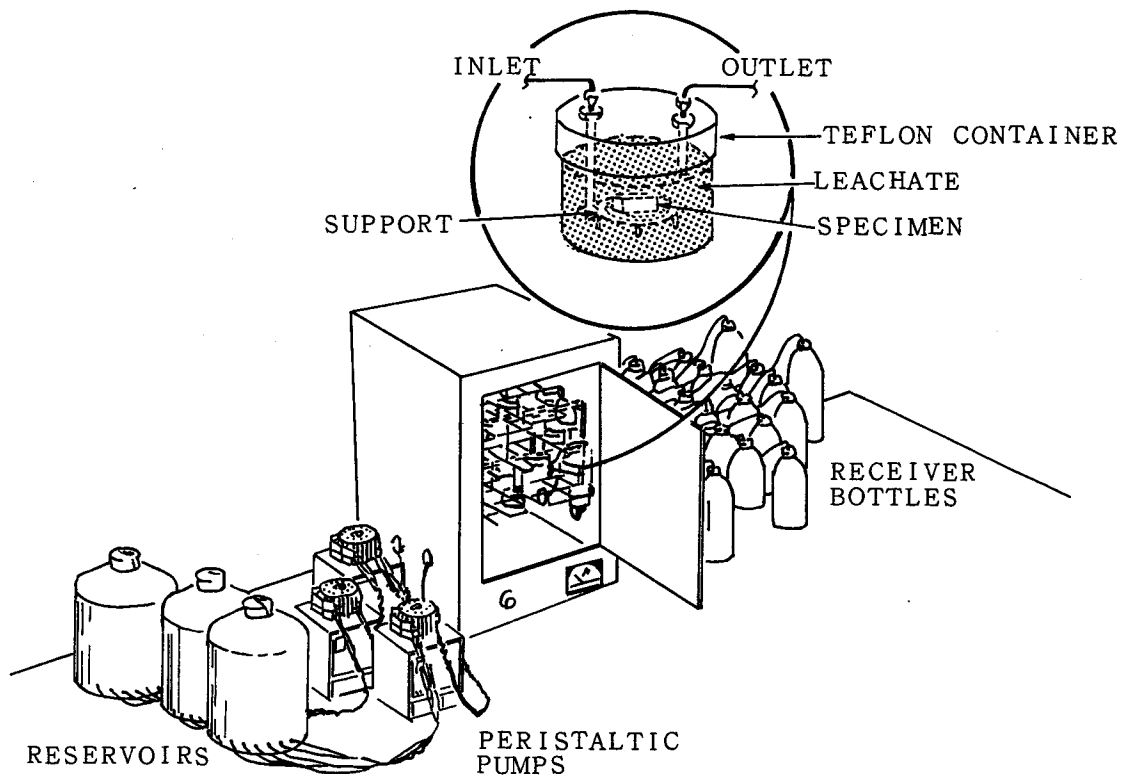


図 6-3 MCC-4 低速流水浸出試験装置

- 浸出容器：PFAテフロン製とし、容積は50 ml～1 lとする。
- 試料支持体：PFA又はFEPテフロン。試料を溶液の中心付近に位置させ、試料との接触面積は全体の5%を越えない。
- 浸出容器内の浸出液の標準体積は40 mlとする。
- 浸出液貯蔵瓶、浸出液回収瓶には蓋付の小さい空気孔をあける。
- 試験温度で試料、浸出液に触れる部分はすべてPFA又はFEPテフロン製とする。
- 新しいテフロン管は200℃のオーブン中に入れ、その管中にN<sub>2</sub>かArを約100 ml/分の流速で流す。
- 出水側のテフロン管は使い捨てとする。入水側の管は同一浸出液のときのみ再使用可とする。
- 他の容器、部品洗浄法はMCC-1に準ずる。
- 浸出液貯蔵瓶及び浸出液回収瓶はポリエチレン又はポリプロピレン製としてもよい。  
(洗浄法) ① 容積の約0.2の6MHNO<sub>3</sub>で3回洗う。  
② 容積の約0.2の水で3回洗う。  
③ 容積の約0.1の新しい浸出液で2回洗う。

## ② ポンプ

- 目標流速を±10%の範囲で維持できるポンプを用いる。
- 浸出液回収容器の重さをあらかじめ測っておき、その重量変化、容液の密度、所用時間から流速を求める。
- 各流速に対する平均流速、標準偏差(1σ)を報告する。

## ③ 恒温槽

- MCC-1に準ずる。

## ④ 天秤

- MCC-1に準ずる。

## ⑤ 浸出液の体積測定

- MCC-1に準ずる。

## ⑥ 溶液の分析

- MCC-1に準ずる。

## ⑦ PHの測定

- MCC-1に準ずる。

## ⑧ 較正と標準

- MCC-1に準ずる。

### 6.4.4 浸出液の調製と保存

#### ① 一般試薬

○ MCC-1 に準ずる。

② 水

○ MCC-1 に準ずる。

③ 塩水浸出液の調製法

○ MCC-1 に準ずる。

○ 23℃におけるこの塩水の密度は  $1.170 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3$  である。実験者が重量測定時の温度で密度を測定してもよいが、ASTM D 3505 又は他の確立された方法を用いる。

④ ケイ酸水浸出液の調製法

○ MCC-1 に準ずる。

○ この溶液の密度は水とほとんど変わらないので、質量から体積を計算するときには水の密度を用いる。(誤差 < 0.2)

○ ケイ酸には種々の組成 ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) があるので、使用前に各バッチを分析して  $\text{SiO}_2$  含有率を決める。

⑤ 処分場の水

○ MCC-1 に準ずる。

○ 密度の測定には ASTM D 3505 又は他の確立した方法を用いる。

⑥ 浸出液の貯蔵

○ MCC-1 に準ずる。

○ 1週間分の浸出液の貯蔵容器に入れ、1週間ごとに供給する。塩水浸出液の場合、容器上部の空間には  $\text{N}_2$  か  $\text{Ar}$  をパージする。

6.4.5 試験試料の調製

① 試験試料の分析

○ MCC-1 に準ずる。

② 適用試料

○ MCC-1 に準ずる。

③ 調製法

○ MCC-1 に準ずる。

④ 試料の取扱い方

○ MCC-1 に準ずる。

6.4.6 試験手順

① 個々の試料の浸出

① 浸出液の一部をとって pH を測定する。測定に用いた液は捨てる。

② 試料の幾何学的表面積にあわせて、浸出液量を決める。

$$SA/V = 0.0100 \pm 0.0005 \text{ mm}^{-1}$$

- ③ 流速を決める。参照流速は試料表面積  $400 \text{ mm}^2$  を基準としているので、表面積に 25% 以上の差があるものは流速を比例的に増減させる。
- ④ 装置のリークチェックを行う。
- ⑤ 流水用装置をセットし、試験温度で少なくとも 24 時間動作させて流速を較正する。
- ⑥ 試料を既に浸出液が入っている容器内にセットする。
- ⑦ 浸出液の回収容器の重量を測り、記録する。
- ⑧ 試験の開始は浸出容器を恒温槽に入れた時点とし、その時刻（時：分）を記録する。
- ⑨ 試験時間は目標と 2% 以内又 4 時間以内の誤差で終了するようにする。又、試験中は浸出容器の不必要な移動は避ける。
- ⑩ 次の日程（表 6-8）に従って、浸出液回収容器を交換する。

表 6-8 浸出液回収瓶の交換頻度

| 流速 ( $\text{ml}/\text{min}$ ) (a) | 交 換 頻 度 (b)                |
|-----------------------------------|----------------------------|
| 0.001                             | 7 日ごと                      |
| 0.01                              | 28 日までは毎月、水、金曜日、以降は 7 日ごと。 |
| 0.1                               | 同 上                        |

(a)  $400 \text{ mm}^2$  の試料を基準

(b) 月曜日開始を想定

- 浸出液回収瓶を交換した日時（時：分）を記録する。
- 回収液の体積はその重量から求める。
- 回収液の体積及び回収時間から流速を求める。目標流速より  $\pm 10\%$  誤差で維持できるようにポンプを調整する。蠕動型ポンプの場合、1~2 ヶ月ごとにチューブを交換する。
- 分析用の 7, 14, 21, 28, 56, 91, 364 日目の溶液試料以外は捨てる。
- ⑪ 分析用の浸出液から一部をとり、pH を測定する。測定に用いた液は捨てる。
- ⑫ 塩水浸出液以外の回収瓶に、もとの液量（最初の液量から⑪の操作で使った分を差し引いた量）の 1% 濃  $\text{HNO}_3$  を加える。塩水浸出液には濃塩酸を加える。FP 成分のような廃棄物成分を分析する前に、浸出液は少なくとも 12 時間室温で静置する。
- ⑬ 試験終了後、試料を取り出し、高純度水で約 5 秒洗う。
- ⑭ 試料を表面分析に供する。表面分析は最低限、表面及び深さ方向の SEM-EDX 分析から成る。
- ⑮ 試験終了後、浸出容器に残っている液を捨てる。そして、試料から剥離した固形物を取り除き、 $0.2 \text{ M HNO}_3$  を満たす。浸出液貯蔵瓶に  $0.2 \text{ M HNO}_3$  を入れ  $0.1 \text{ ml}/\text{min}$  ( $90^\circ\text{C}$ ) で 24 時間、浸出容器から新しい回収瓶 ( $> 150 \text{ ml}$ ) へと送り込む。これらの回収瓶と浸出容器の洗浄液を合わせて分析に供する。

- ⑯ ⑮で得た吸着物質の溶解液を分析し、廃棄物成分の濃度を求める。
- ⑰ ⑮で分離した固形物を分析する。可能ならばそれらの質量を測り、固化体から剥離したものか、溶液から析出したものかを判定する。

② 試験マトリクス

(A) マトリクスA (短期, 90℃, 0.01 ml/min)

(目的) 単一流速, 温度下で28日間の試験を行い, 固化体の浸出特性を予備的に比較する。浸出液は7, 14, 21, 28日目ごとに分析する。

- ① 参照試験温度: 90° ± 1℃
- ② 試験マトリクス: 表6-9参照

表6-9 試験マトリクスA (MCC-4)

| 浸出液             | 流速(a) (ml/min) | 試料数 |
|-----------------|----------------|-----|
| ケイ酸水            | 0.01           | 2   |
| 水               | 0.01           | 2   |
| 塩水              | 0.01           | 2   |
| 処分場水<br>(オプション) | 0.01           | 2   |

(a) 400 mlの試料を基準

- ③ 各々の浸出液に対し, 1個のブランクテストを行う。
- ④ 水に対する標準参照固化体の試験を1個行う。

(B) マトリクスB (長期, 温度: 3水準, 流速: 3水準)

(目的) 動的条件下で, 浸出液, 温度, 流速をパラメータに固化体の浸出挙動を把握する。浸出液の分析は, 7, 14, 28, 56, 182, 364日目ごとに行う。364日以上試験が続くときには, 以後半年ごとに分析する。

- ① 標準試験温度: 40°, 70°, 90° ± 1℃, 1水準のみのときは90° ± 1℃で行う。
- ② 試験マトリクスB (表6-10)の一部又は全部を行う。一部とは, 例えば一種類

表6-10 試験マトリクスB (MCC-4)

| 浸出液             | 流速(a) (ml/min)   | 試料数 |
|-----------------|------------------|-----|
| ケイ酸水            | 0.1, 0.01, 0.001 | 2   |
| 水               | 0.1, 0.01, 0.001 | 2   |
| 塩水              | 0.1, 0.01, 0.001 | 2   |
| 処分場水<br>(オプション) | 0.1, 0.01, 0.001 | 2   |

(a) 400 mlの試料を基準

の浸出液に対して, 又は一種類の流速に対して行う場合をいう。もし, 処分場の水に対して試験を行う場合には, 同一流速, 温度下で脱イオン水に対する試験も行う。



- ③ 浸出液の種類，流速，温度の各組合せに対して，1個のブランクテストを行う。
- ④ 各温度で 0.01 ml/min の水に対する試験を標準参照固化体を用いて各 1 個行う。
- ⑤ 試験終了後，浸出液の種類，流速，温度の各組合せに対して少なくとも 1 個の試料を表面分析に供する。

#### 6.4.7 浸出の評価

##### ① ブランクデーターと付着データーの扱い

- 相当するブランクデーターを差し引くことによって結果の補正を行う。
- 付着は時間に対して均一に起こり，溶液濃度に比例すると仮定する。
- j 番目の試験期間に溶出した元素 i の量は次式から求まる。

$$m_{i,j} = m'_{i,j} + m_{i,\alpha} \left( \frac{m'_{i,j}}{\sum_{j=1}^n m'_{i,j}} \right)$$

ここで， $m_{i,j}$  : j 番目の回収浸出液に基づく，元素 i の全質量 (g)

$m'_{i,j}$  : j 番目の回収浸出液の分析による元素 i の質量 (g)

$m_{i,\alpha}$  : 酸洗液中に検出された元素 i の質量 (g)

- この式は放射性試料の場合も同様に適用できる。

##### ② モル濃度， $M_i$

$$M_i = m_i / (A_i \cdot V) \quad (\text{mol/l})$$

ここで， $m_i$  : 浸出液中の元素 i の質量

$A_i$  : i の原子量

$V$  : 浸出液の体積 (l)

##### ③ 規格化された元素質量減少速度，(LR) $_i$

$$(LR)_i = m_i / (f_i \cdot SA \cdot t) \quad (\text{g/m}^2 \cdot \text{d})$$

ここで， $f_i$  : 未浸出試料中の元素 i の質量分率

$SA$  : 試料表面積 ( $\text{m}^2$ )

$t$  : 浸出液の回収時間 (d)

放射性試料の場合は

$$(LR)_i = (\alpha_i / \alpha_0) \cdot W_0 \cdot (SA \cdot t)^{-1}$$

$\alpha_i$  : 回収浸出液中の放射性元素 i の全放射能

$\alpha_0$  : 試料中の放射性元素 i のもとの全放射能

$W_0$  : 試料のはじめの質量 (g)

#### 6.4.8 分析精度

- 各浸出液のグループの次に標準参照浸出液の分析を行う。
- 浸出液試料の各バッチは無作為に番号付けをする。

- 塩水浸出液は塩濃度が高く、相互汚染を起こす可能性があるため他の試料とは別に取扱う。

① 標準参照浸出液, SL

- MCC-1 に準ずる。

② 標準参照固化体, SS

- MCC-1 に準ずる。

③ 試験のくり返し回数

- 2 回の試験数により、実験手順による変位を評価する。
- 平均、標準偏差、相対標準偏差をモル濃度、規格化された元素質量減少速度に対して算出し表にする。

④ 研究室の測定標準に関する情報

- MCC-1 に準ずる。

⑤ 結果の偏差に関する考察

- MCC-1 に準ずる。

6.4.9 報告書の標準書式

① 試験条件, 試料調製の記述

(A) 試験試料の調製と組成

- MCC-1 に準ずる。

(B) 試験装置

- 恒温槽 - 型式, モデル番号等
- 上記の温度分布とモニタリング, 目標温度の均熱領域の決定法を含む。モニタリング装置とそのモデル番号等。
- 浸出容器 - モデル番号と製造元。浸出液の入口, 出口部の接合について記す。容器中の浸出液の体積の

測定法と制御法について記す。試料の支持法について記す。

- ポンプ - 型式, モデル番号, 製造元。蠕動型のポンプの場合は, 管の材質, 長さ, ID を記す。
- ポンプ / 浸出容器, 浸出容器 / 浸出液回収瓶間の管 - テフロンの種類, 製造元, ID, 長さ。
- 浸出液回収瓶 - モデル番号と製造元。回収瓶への浸出液注入法及びその交換方法。
- 流速の決定法。
- 天秤 - モデル番号, 製造元。

(C) 分析手法

- MCC-1 に準じる。

(D) 較正と標準

- MCC-1 に準じる。

(E) 浸出液の調製—試薬リスト

- MCC-1 に準じる。

(F) 試料調製に関する記述

- MCC-1 に準じる。

② 浸出液の分析（浸出前）

- MCC-1 に準じる。

③ 浸出液（浸出後）とブランク試料の分析

(A) 生データのまとめ

- 試料，ブランク試料の識別。
- 試験の日付，開始と終了の時間。
- 各回収液量から求めた流速，平均流速，標準偏差。
- 一般的観察事項。固形物の存在，溶液の着色等。固形物が存在する場合は，その取り出し法と分析結果。
- 浸出液及びブランク液の最終 pH。
- 新しい液を加える前の浸出液貯蔵瓶中の pH。（毎週）
- 浸出液，ブランク液の全体積。
- 試験温度
- 試料の最終重量，重量減少量（適用可能のとき）
- 浸出液及びブランク試料で分析したすべての元素，イオン，有機物に関する分析結果。浸出液（浸出前）の分析と同じ要領で分析限界値を記入する。

(B) 処理データのまとめ

- ブランク及び付着物データで補正，平均化された分析結果。浸出試料物質，浸出液，浸出時間，温度を明示する。

④ データの図表化

(A) モル濃度， $M_i$

- 上記③(B)で表にしたすべての元素のモル濃度を時間（日）に対して表にし，又プロットする。時間のプロットは各区分に行う。各時間に対し，2点のプロットを行い，誤差棒は示さない。浸出物質，浸出液，温度を明示する。

(B) 規格させられた元素質量減少量， $(LR)_i$

- 前項(A)モル濃度と同じ要領で $(LR)_i$ の図・表化を行う。

⑤ 浸出後試料の分析

- MCC-1 に準じる。

⑥ 精 度

- MCC-1 に準じる。

⑦ 考 察

- MCC-1 に準じる。

## 6.5 MCC-5S Soxhlet 浸出試験法

### 6.5.1 概 要

MCC-5 Soxhlet 浸出試験法は放射性廃棄物固化体の化学的耐久性を評価するために設計された一連の試験方法の1つである。本試験法は、モノリシックな固化体とマクロスケール物理的複合固化体の構成要素に対して適用し、蒸留水中でその沸点（大気圧）における試料の規格化された元素質量減少量を測定するものである。

### 6.5.2 適用範囲と限界

- 本試験法は極限条件を用い短時間に固化体間の浸出挙動を比較するために設計された方法である。
- 本試験条件は、実際の浸出条件を想定したものではないので、処分場における浸出挙動評価には適用できない。
- 試験温度は研究所の標高に依存するので、起り得る結果へ与える影響は2倍程度と考えられる。（約5℃/1マイル）
- テフロン浸出容器に対する集積線量は $10^5$  Rを越えないようにする。
- 現時点で、本試験法に対する精度的な検討は十分になされていない。現在、ラウンドロビンテストを含む、この件に関する検討を行っている。
- 現在、利用できる標準参照固化体はないが、将来供給を予定している。
- 粉末試料、複合又は有機物固化体に本試験法は適用できない。

### 6.5.3 装置及び分析に関する要件

#### ① 装 置（図6-4）

- すべての接液部、蒸気接触部はPTFE又はPFAテフロン製とする。
- 浸出容器は試料との接液が沸点以下1℃以内で維持できるものとする。
- テフロンコンデンサーで再凝縮された液は、浸出容器の底部に入り、定常的にオーバーフローする。このオーバーフロー速度は、蒸発フラスコの入力熱量によって調整し、 $1 \pm 0.2 \text{ ml/min}$ とする。浸出容器中の浸出液体積は少くとも $10 \pm 1 \text{ ml}$ とする。
- 試料支持具と試料との接触面積は全試料面積の5%以内とする。
- コンデンサー以外の装置の洗浄法はMCC-1に準ずる。
- 新しいテフロンコンデンサーは他の部品同様、上記のような洗浄法をとるか、又は、試験蒸発量を越える条件で1週間以上装置を運転して蒸留水に晒す。

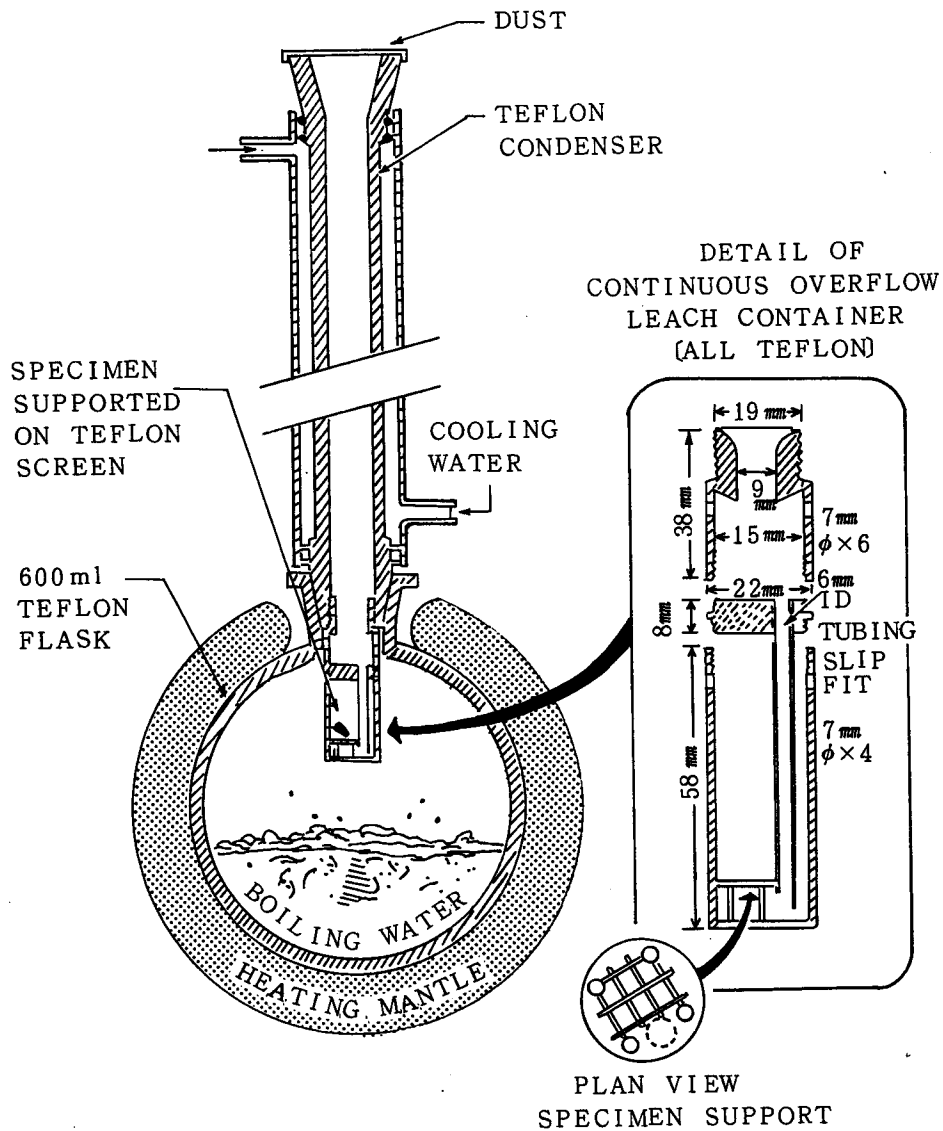


図 6 - 4 MCC-5 Soxhlet 浸出試験装置

② 天 秤

○以下の精度を有すること。

浸出液：浸出液質量の $\pm 0.25\%$

試 料： $\pm 0.5\text{ mg}$

③ 浸出液の体積測定

○MCC-1に準ずる。

④ 溶液の分析

○MCC-1に準ずる。

⑤ pHの測定

○MCC-1に準ずる。

## ⑥ 校正と標準

○ MCC-1 に準ずる。

### 6.5.4 水

○ MCC-1 に準ずる。

### 6.5.5 浸出試料の調製

○ MCC-1 に準ずる。

### 6.5.6 試験手順

#### ① 個又は試料の浸出

- ① 試料なしで浸出容器のオーバーフロー速度を  $1 \pm 0.2 \text{ ml/min}$  に以下の手順で調整する。
  - 小径のテフロンチューブをコンデンサー内に挿入する他は、通常の手順で装置を組み立てる。チューブの先には注射器 (15 ml) を取り付け、他の先端が浸出容器に底面に着くようにする。
  - コンデンサーへの水の供給とフラスコヒーターへの電力投入を行う。
  - 3 時間後に浸出容器中の液を注射器ですばやく抜き出す。5 分後にこの操作をくり返し、抜き取った液の体積を測る。この液量より蒸発速度 (オーバーフロー速度) を計算する。
  - 3 回連続して  $1 \pm 0.2 \text{ ml/min}$  の流速が得られるまで投入電力を調整して、上記の操作をくり返す。
  - 4 回の試験ごとに、このような流速の調整を行う。
- ② 流速調整に用いたテフロンチューブ、注射器、水を装置から取り除いた後、蒸発フラスコ中に 100 ml の高純度水を入れる。
- ③ SA/V 比が  $0.0100 \pm 0.0005 \text{ min}^{-1}$  となるような表面積を持つ試料を浸出容器の中央付近にセットする。
- ④ ① で決めた条件に基づき、冷却水と電力を投入する。
- ⑤ 試験の開始は、④ の電力を投入した時間をもってする。その時刻 (時:分) を記録する。又、毎日の気圧を記録する。
- ⑥ 試験終了日の開始時と同時刻帯に電源を切り、その時刻 (時:分) を記録する。
- ⑦ 試料を取り出し、装置を冷却する。試料が一定の質量を示すまで 110 °C のオーブンで乾燥する。質量を記録する。
- ⑧ 浸出液中に固形物があるときには、 $0.45 \mu\text{m}$  かそれ以下のフィルターで濾過する。固相は重量を測り組成分析を行う。この分離操作に用いた道具は  $6\text{MHNO}_3$  で 3 回洗い高純度水で 3 回洗浄する。
- ⑨ 浸出液の一部を取り、30 分以内に pH を測る。測定に用いた液は捨てる。残りの浸

出液にその 1 vol % の濃硝酸を加える。

- ⑩ 再び装置を組み立て、浸出容器を浸出液中につけて電力、冷却水を供給し、少くとも 12 時間おく。
- ⑪ 電源を切り酸を加えた浸出液を冷却する。浸出液を取り出し、その体積を測る。浸出液は新しいポリエチレンかポリプロピレン瓶（容量の 0.2 の 6  $\text{MHNO}_3$  で 3 回洗浄後高純度水で 3 回洗浄）に入れ、化学分析に供する。
- ⑫ 0.03  $\text{MNaOH}$  中に浸出容器を浸し、装置を組み立てる。冷却水と電力を供給し、少くとも 12 時間おく。
- ⑬ 電源を切り、 $\text{NaOH}$  溶液を冷やす。 $\text{NaOH}$  溶液を取り出しその外観と体積を記録する。溶液は新しいポリエチレンかポリプロピレン容器（洗浄法は⑪参照）に移し、化学分析に供する。

## ② 試験マトリクス

### (A) マトリクス A

（目的） 固化体間の化学的耐久性を短時間で比較する。

- ① 試験温度：研究所の標高における沸点
- ② 3 個の試料で 3 日 ± 30 分間行う。
- ③ 10 試料のうち 1 試料は標準参照固化体を用いる。

### (B) マトリクス B

（目的） 時間の関数として固化体の化学的耐久性を予備的に比較する。

- ① 試験温度：研究所の標高における沸点
- ② 試験時間：3, 7, 14 日（± 30 分）
- ③ 14 日：3 試料，3, 7 日：1 試料
- ④ 10 試料のうち 1 試料は標準参照固化体を用いる。

## 6.5.7 浸出の評価

- ① ブランクデーターと  $\text{NaOH}$  洗浄液データーの使用
  - ブランクデーターによる補正は必要としない。
  - $\text{NaOH}$  洗浄液中の元素は浸出成分として加える。
- ② モル濃度， $M_i$ 
  - $\text{MCC-1}$  に準ずる。
- ③ 規格化された質量減少量， $(NL)_i$ 
  - $\text{MCC-1}$  に準ずる。
- ④ 規格化された枯渇深さ， $(ND)_i$ 
  - $\text{MCC-1}$  に準ずる。



#### 6.5.8 分析精度

- ① 標準参照浸出液, SL
  - MCC-1 に準ずる。
- ② 標準固化体, SS
  - MCC-1 に準ずる。
- ③ 研究所の測定標準に関する情報
  - MCC-1 に準ずる。
- ④ 結果の偏差に関する考察
  - MCC-1 に準ずる。

#### 6.5.9 報告書の標準書式

- ① 試験条件, 試料調製の記述
  - (A) 試験試料の調製と組成
    - MCC-1 に準ずる。
  - (B) 試験装置
    - 装置の型式, モデル番号等。特製部分に関する詳細な記述。(オーバーフロー様式等)
    - 天秤: モデル番号, 製造元。
  - (C) 分析手法
    - MCC-1 に準ずる。
  - (D) 校正と標準
    - MCC-1 に準ずる。
  - (E) 水(浸出液)
    - 脱イオン水を供給する装置に関する記述。製造元及びモデル番号を含める。
  - (F) 試料調製に関する記述
    - MCC-1 に準ずる。
- ② 浸出液(浸出後)とブランク試料の分析
  - (A) 生データのまとめ
    - 試料, ブランク試料の識別
    - 浸出開始と終了の日時
    - 浸出容器のオーバーフロー速度
    - 一般的観察事項, 固相の存在, 液の変色等を含む。固相が存在するときは, その取出し法と分析結果。
    - 浸出液及びブランク液の最終 pH。
    - 浸出液及びブランク液の最終体積。

- 気 圧
  - 試料の最終質量と質量減少量
  - 浸出液，ブランク液の分析で検出したすべての元素，イオン，有機物の分析結果，結果が検出限界値の10倍を越えない時には，検出限界値を括弧内に示す。検出限界値以下のときはNDと書き，括弧内に検出限界値を示す。
  - NaOH洗浄液の分析結果を上記と同じ要領で表にする。
- (B) 処理データのまとめ
- NaOH洗浄液の分析結果を加えて補正した結果を表にする。浸出物質，時間，温度を明示する。
- ③ データの図・表化
- (A) モル濃度， $M_i$
- MCC-1に準ずる。(マトリクスBのみ)
- (B) 規格化された元素質量減少量， $(NL)_i$
- MCC-1に準ずる。(マトリクスBのみ)
- (C) 規格化された枯渇深さ， $(ND)_i$
- MCC-1に準ずる。
- ④ 精 度
- MCC-1に準ずる。
- ⑤ 考 察
- MCC-1に準ずる。

## 7. PNC - RTD における浸出試験法

### 7.0 はじめに

PNC東海事業所リサイクル技術開発室(RTD)において、高レベル放射性廃液模擬ガラス固化体の浸出特性評価に用いている試験方法について述べる。既に試験方法が確立したもののから装置作製中のものまでをそれらの物理的な浸出条件によって分類すると以下のようなになる。

- A 静的浸出試験-1 (JIS準拠, 粉末試験)
- B 静的浸出試験-2 (モノリシック試験)
- C 高温静的浸出試験
- D 大型静的浸出試験
- E 低速流水式浸出試験
- F 高温・高圧浸出試験
- G Soxhlet 浸出試験
- H 溶解度測定試験

このうち、A、B、Gの試験法はほぼ確立しているが、C、D、E、Fは装置の製作を終え、試験データを蓄積する段階であり、Hは装置の製作段階にある。従って、試験法の詳細はA、B、Gについて述べ、他は装置の紹介と試験法の概念を示すにとどめる。

### 7.1 静的浸出試験-1 (JIS準拠粉末試験法)

#### 7.1.1 概要

- 短期スクリーニング試験、固化体間の浸出率の比較用として用いる。
- 試料の調製法は、JIS R 3502 にほぼ準拠している。
- 長期浸出評価、処分環境下における浸出特性評価、浸出メカニズム研究には適さない。
- 100℃以下の浸出液に対する試験で、粉末試料を用いる。

#### 7.1.2 装置 (図7-1参照)

##### ① 浸出容器

- FEPテフロン製三角フラスコ 注(テフロンコンデンサー付)

容量: 100 ml

- 容器洗浄法

- ① 6M HNO<sub>3</sub> + 0.2MHF 溶液に12時間以上浸す。
- ② 沸騰した蒸留水で3回ゆすぐ。

---

注) 昭和55年度までは石英ガラスフラスコ使用

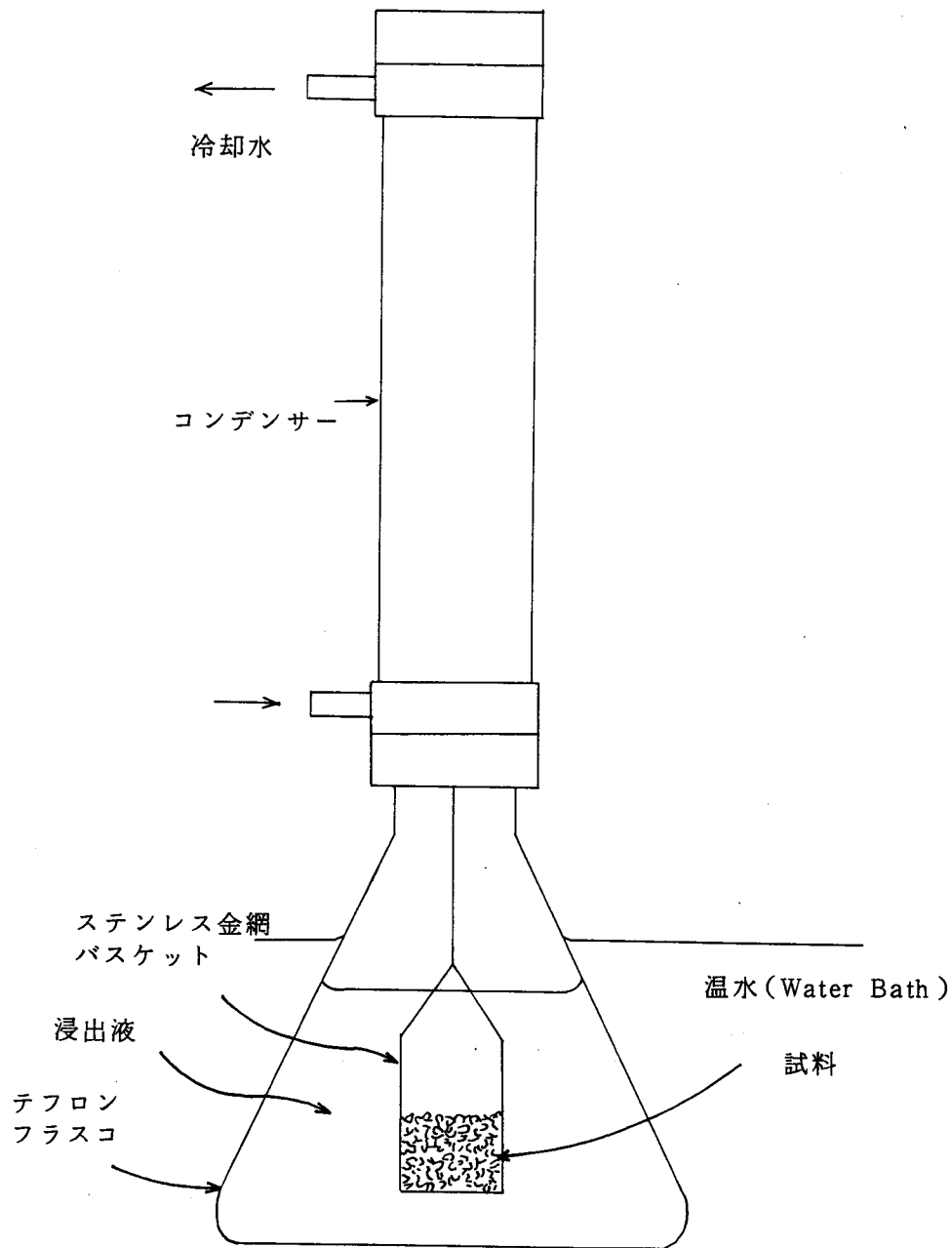


図 7-1 静的浸出試験-1, 装置

② 試料バスケット

○ 200 メッシュ, 10 mmφ のステンレス製金網を用いる。

○ 洗浄法

① バスケットを蒸留水中に逆さにして 2～3 分間超音波洗浄を行う。

② ①と同様にアセトン中で超音波洗浄を行う。

③ 乾燥器中で 110°～130 °C にて 60 分間乾燥し, デシケータ中で放冷する。

③ ウォーターバス

○設定温度±1℃で制御する。

### 7.1.3 浸出液

#### ① 蒸留水

○イオン交換後，蒸留したもの。

#### ② pH緩衝液

① pH = 2.3

$$\frac{0.02 \text{ mol glycine sulphate (6.465 g)}}{1 \text{ l 蒸留水}}$$

② pH = 4

$$\frac{0.5 \text{ mol glycine + HCl (数滴)}}{1 \text{ l 蒸留水}}$$

③ pH = 5.7

$$\frac{0.02 \text{ mol glycine (1.501 g)}}{1 \text{ l 脱イオン水}}$$

④ pH = 9.5

$$\frac{0.05 \text{ mol THAM}^* (6.057 \text{ g})}{1 \text{ l 蒸留水}}$$

\* THAM :  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$

⑤ pH = 12

○LiOHで調製する。

### 7.1.4 試料調製

- ① ガラス固化体をアセトンで洗浄し，乾燥する。
- ② 鋼製粉碎器で固化体を粉碎する。
- ③ 10～15分間フルイ振とう機を使用し，標準網フルイ420μを通過し，250μに留まる大きさの粉末を取る。
- ④ これを小型の250μフルイに2～3gずつ移し，エチルアルコール中で約10～20分間超音波洗浄する。
- ⑤ 操作④を2度くり返し微粉を除いた後，110°～130℃の乾燥器で1時間乾燥し，デシケータ中で放冷する。
- ⑥ 操作⑤の後，サンプルビンに移し，デシケータ中で保存する。
- ⑦ 調製試料の一部をとりB.E.T.法で比表面積を測定する。

### 7.1.5 試験手順

- ① 調製した試料1.00gをステンレス製金網へ秤り取り，これを金網とともに精秤する。
- ② 浸出容器中に浸出液50mlをホールピペットで取り入れる。これをあらかじめ設定温度

に保持したウォーターバス中に入れ、10分以上保持する。

- ③ 浸出容器は浸出液の液面がウォーターバス液面よりも2 mm程度深くなるように設置する。ウォーターバス中の液面は制御器により一定に保つ。
- ④ 浸出容器中に試料を入れたステンレス製金網をつるし、試料部分が浸出液中に全部浸っていることを確認する。
- ⑤ 操作④終了後、24時間保持する。
- ⑥ 24時間浸出後、ステンレス製金網とともにガラス試料を取り出し、直ちにエチルアルコールで湿し試料の付着水をアルコール置換した後、乾燥器中で110°~130℃、1時間保ち乾燥する。
- ⑦ その後、デシケーター中で放冷する。
- ⑧ 試料をステンレス製金網とともに秤量し、重量減少量を求める。
- ⑨ 浸出液は放冷後、一部をとってpHを測定する。又、必要なときにはポリエチレンビンに移し、原子吸光やICP等適当な化学分析に供する。

#### 7.1.6 データ整理

##### ① 重量減少法

$$\text{浸出率 } R_w = \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot 6 \cdot t} \quad (\text{g/cm}^2 \cdot \text{day})$$

$W_0$  : 浸出前の試料重量 (g), 通常 1.00 g

$W$  : 浸出後の試料重量 (g)

$t$  : 浸出時間 (日), 通常 1日

$6$  : 試料の比表面積 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

##### ② 化学分析法

$$\text{浸出率 } R_i = \frac{A_i}{f_i \cdot W_0 \cdot 6 \cdot t}$$

$R_i$  : 元素 i の浸出率 ( $\text{g/cm}^2 \cdot \text{day}$ )

$A_i$  : 浸出された成分 i の量 (g)

$f_i$  : 浸出前の試料中の成分 i の重量分率

#### 7.1.7 試験条件の選択

- ① 通常の浸出率評価では次の試験条件を用いる。
  - 試験温度 : 99 ± 1℃
  - 浸出液 : 蒸留水
  - 試験時間 : 24時間
  - 試料数 : 3個を同時に行う。
  - 評価 : 重量減少法により浸出率を評価する。(3個の平均値)

- ② pH試験が必要な場合は、上記①の要領で7.1.3(2)のpH緩衝液の全部又は一部を浸出液として用いた試験を行う。
- ③ 浸出率の温度依存性を求める場合には、100℃以下の数点の温度に対し、①の要領で試験を行う。又、浸出率のアレニウスプロットより見かけの活性化エネルギーを算出する。
- ④ 浸出の時間依存性を調べるときには、試験時間を24時間以上又は以下にとってもよい。
- ⑤ 浸出液の化学分析は必要に応じて行うが、分析元素は最低限以下のものを含める。  
(Si, B, Na, Cs, Sr, Mo)
- ⑥ 本試験法はガラス固化体の浸出率を短時間の試験結果に基づき比較するもので、浸出挙動の詳細な比較には適さない。

## 7.2 静的浸出試験－2（モノリシック試験）

### 7.2.1 概要

- 静的浸出試験－1の補助として浸出率の比較用に用いる他、浸出メカニズムの研究用に用いる。
- 100℃以下の浸出液に対し、モノリシック試料を用いる。
- MCC-1試験法に対応にした試験法である。
- 長期浸出試験にも適用するが、試験中の浸出液の交換は行わない。
- 本試験法はモノリシック試料を用いる他の試験法の基本である。

### 7.2.2 装置（図7-2参照）

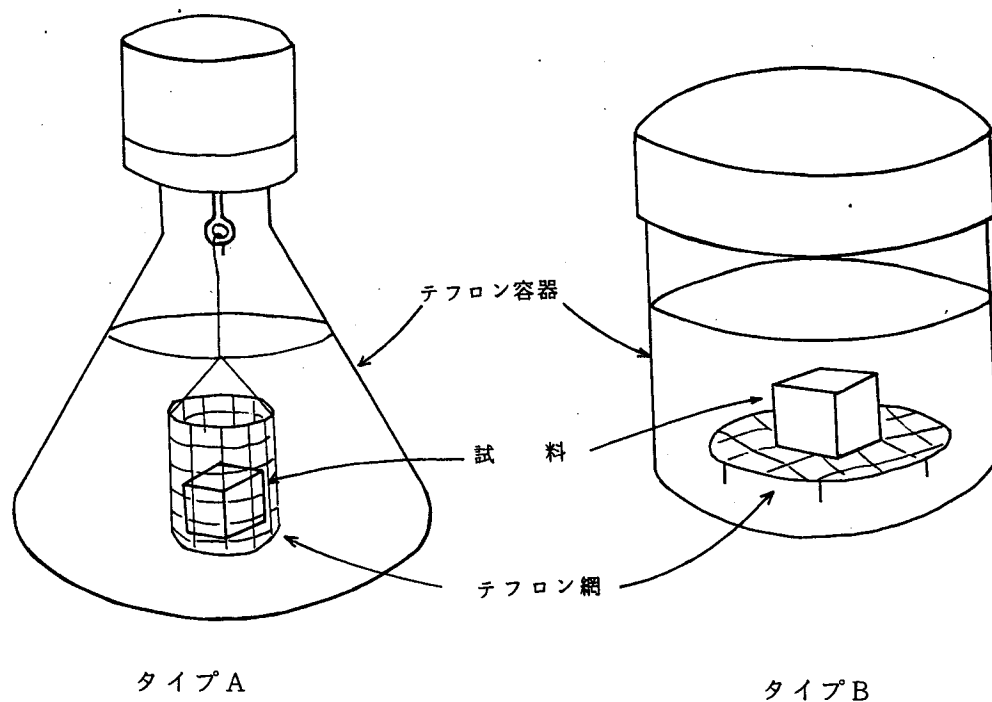


図7-2 静的浸出試験－2，試験装置

### ① 浸出容器

A FEPテフロン製三角フラスコ（コンデンサー付又は密栓式）

B PFAテフロン製容器（MCCタイプ）

○比較的短期間（～10日間）の試験にはA又はB，長期の試験にはBの容器を用いる。

○容器洗浄法

① 6MHNO<sub>3</sub> + 0.2MHF溶液に12時間以上浸す。

② 沸騰した蒸留水で3回ゆすぐ。

### ② 試料の支持

① 上記容器Aに対してはステンレス金網製バスケット又はPTFEテフロン網バスケット内に試料を入れ、テフロンでコートした鋼線又は白金線で溶液内に吊るす。ただし長期試験、岩石等の複合共存試験にはテフロン製バスケットを用いる。

② 容器Bに対しては、底面にセットされたPTFE製ネットの中央部に試料をのせる。

### ③ 恒温槽

① 容器Aによる短期試験にはウォーターバス（設定温度±1℃で制御）を用いる。

② 容器Bによる長期試験には熱風循環式の恒温槽（測定温度±1℃で制御）を用いる。

## 7.2.3 浸出液

○静的浸出試験-1に規定されているもの（7.1.3）及び、地下水合成地下水、岩石共存液等。

○液量は $SA/V = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ となるように調製する。

## 7.2.4 試料調製

① ガラス固化体（φ50×H40～H80程度のもの）をダイヤモンドカッターで切断し、適当な形状のブロックを切り出す。ブロックの標準形状は10×10×10mmとする。又、ダイヤモンド刃は200～400 gritの切断面が得られるものを用いる。

② 水及びアセトンで試料を軽く洗浄した後、400～600 gritの研磨紙又は研磨板で湿式研磨する。

③ 6μのダイヤモンドペーストで研磨する。

④ 0.3μ以下のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はCeO<sub>2</sub>粉を用いてパフ研磨する。

⑤ 水で研磨粉をよく落としてからエチルアルコールなどを用いて軽く乾燥する。

⑥ マイクロメーターで試料の全辺の長さを測定し、幾何学的表面積を算出する。

⑦ 蒸留水、アセトン、アルコールの順でそれらの液中で超音波洗浄を行う（各数分程度）

⑧ 120℃のオープン中で1時間以上乾燥後、デシケータ内で放冷、保管する。

## 7.2.5 試験手順

① 試料を電子天秤で10<sup>-6</sup>gの単位まで秤量する。

② 浸出容器内に浸出液を入れる。浸出液量はSA/V比が0.1 cm<sup>-1</sup>となるように定める。



- ③ 試料を浸出容器内にセットする。
- ④ 容器に蓋をして、全体の重量を測る ( $10^{-2}$  g の単位まで)。
- ⑤ 容器を恒温槽中にセットする。このときを浸出の開始時間とする。
- ⑥ 規定の浸出時間に達したら、容器を取り出し大気放冷後、全体重量を測定する ( $10^{-2}$  g の単位まで)。
- ⑦ 容器から試料をとり出し蒸留水で軽く洗う。水中で顕微鏡写真をとる場合を除いては 120℃ のオーブン中で 1 時間以上乾燥し、デシケータ内で放冷する。
- ⑧ 試料の重量を測り、重量減少量を算出する。
- ⑨ 浸出液より一部を採取し pH を測定する。又、残りの液の全部又は一部を化学分析に供する。
- ⑩ 浸出液中の析出物、剥離物等の固形物が観察された場合は 0.5  $\mu$  のフィルターで分離した後分析に供する。
- ⑪ 上記の分離物は、SEM-EDX、EPMA 等の表面分析、及び化学分析に供する。

#### 7.2.6 データー整理

##### ① 重量減少量

$$\text{重量減少量, } WL = (W_0 - W) / SA$$

WL : 単位面積当りの重量減少量 (g/cm<sup>2</sup>)

W<sub>0</sub> : 最初の試料の重量 (g)

W : 試験後の試料の重量 (g)

SA : 試料の幾何学的表面積 (cm<sup>2</sup>)

○ WL を浸出時間, t に対して図・表化する。

##### ② 規格化された元素質量減少量, (NL)<sub>i</sub>

$$(NL)_i = m_i / (f_i \cdot SA) \quad (\text{g/cm}^2)$$

m<sub>i</sub> : 浸出液中の元素 i の質量 (g)

f<sub>i</sub> : 未浸出試料中の元素 i の質量分率

SA : 試料表面積 (cm<sup>2</sup>)

○ (NL)<sub>i</sub> を浸出時間 t に対して図・表化する。

##### ③ モル濃度, M<sub>i</sub>

$$M_i = m_i / (A_i \cdot V) \quad (\text{mol/l})$$

A<sub>i</sub> : 元素 i の原子量 (g)

V : 浸出液の体積 (l)

○ 長期試験に対しては M<sub>i</sub> を時間 t に対して図・表化する。

#### 7.2.7 試験後の固化体の表面解析

##### ① 表面観察

○長期浸出試験又は加速試験に供した試料は、その全体概観及び代表的表面を浸出液又は蒸留水中に浸漬した状態で顕微鏡観察する。また、試料乾燥後も同様の部分を観察する。

○上記の試料はSEMにより表面を観察する。そのときEDXにより代表的構造、特徴的構造部分の組成分析を行う。

## ② 浸出表面及び深さ方向の組成分析

○比較的浸出表面が平滑で浸出層が薄い( $\leq 1 \mu\text{m}$ )と思われる試料は、AES(オージェ電子分光分析)又はESCA(X線光電子分光分析)に供する。このときArスパッタを併用し、浸出層深さ方向の組成分析を行う。

○上記においてSIMS(二次イオン質量分析)を併用して分析を行ってもよい。

○浸出層が $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度と思われる場合には、SIMSにより深さ方向の組成分析を行う。

○浸出層が $10 \mu\text{m}$ 以上と思われる試料はその断面をSEM-EDX又はEPMAにより分析し、深さ方向の組成分布に関する情報を得る。

## ③ 浸出表面のXRD(反射X線回折)解析

○浸出表面層が数 $\mu\text{m}$ 以上ある場合には、XRDにより表面の結晶化の有無を調べる。

### 7.2.8 浸出条件の選択

#### ① 標準試験条件

① 試験温度： $99 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (又は $90 \text{ }^\circ\text{C}$ )

② 浸出液：蒸留水

③ 試験時間：1, 3, 7, 14, 28日

④ 試料数：各2~3個

⑤ 評価：重量減少法及び化学分析法により浸出量を評価する。

⑥ 標準分析元素：Si, B, Na, Cs, Sr, Mo, R.E

#### ② pH試験

○必要なときに、7.1.3(2)の緩衝液を用いて行う。

#### ③ 温度依存性試験

○少くとも $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ を試験温度に含める。

#### ④ 長期浸出試験

○試験時間：3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 364日、364日以後は6ヶ月間隔とする。

#### ⑤ 複合共存浸出試験

○工学バリアー、自然バリアーの構成要素(キャニスター、オーバーパック、緩衝材、岩石等)の共存下における浸出試験は本試験法を基本とし、浸出液、試料の調製等を変えることによって行うことができる。

### 7.3 高温静的浸出試験

#### 7.3.1 概要

- 100℃以上 200℃以下の温度における浸出液に対し、モノリシック試料を用いて行う。
- MCC-2 に対応した試験法である。
- 長期試験，複合共存試験にも適用する。
- 圧力は水の飽和蒸気圧とする。

#### 7.3.2 装置

##### ① 浸出容器 (図 7-3 参照)

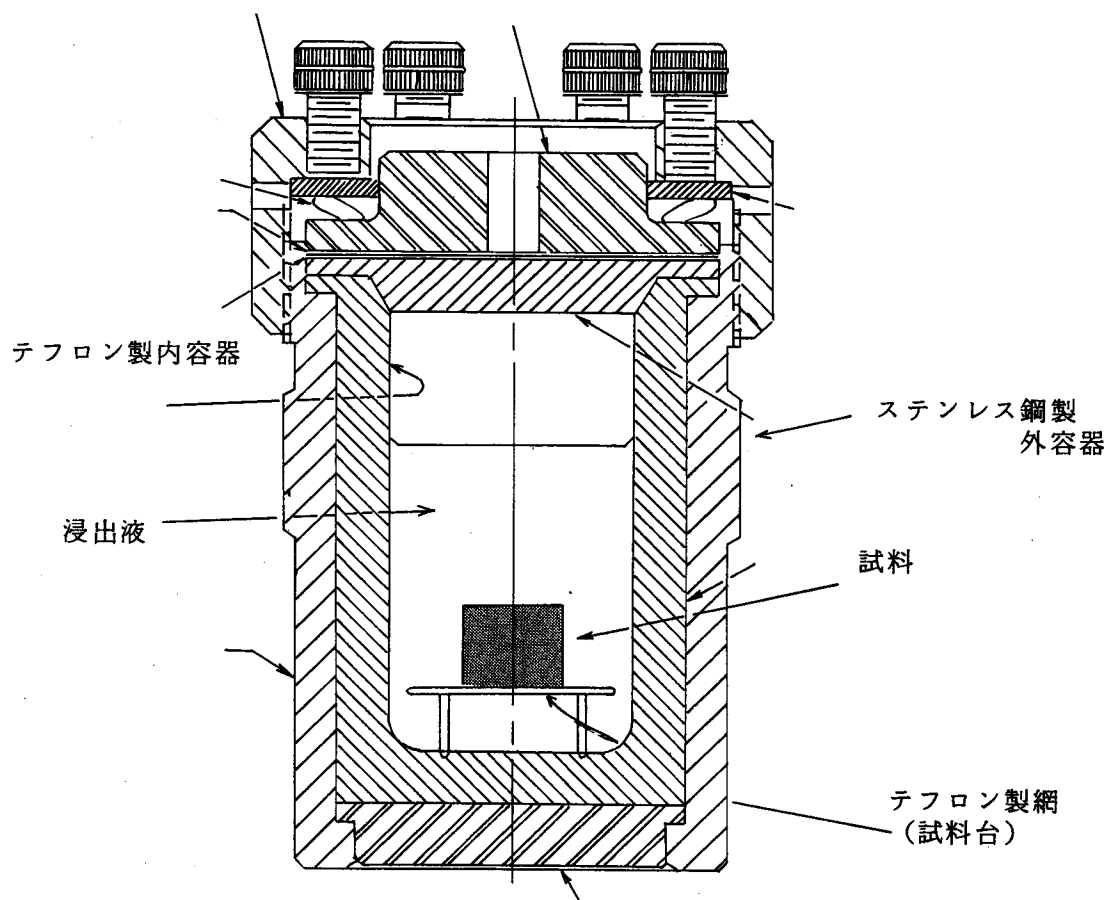


図 7-3 高温静的浸出試験容器

- PTFEテフロン製内容器とステンレス製外容器から成る。内容積：125 cc
- 試料の支持はテフロン製ネットスクリーンによる。
- テフロン容器の洗浄法は 7.2.2 (1) に準ずる。

##### ② 恒温槽

- 熱風循環式恒温槽 (設定温度  $\pm 1$ ℃ で制御) を用いる。

##### ③ 浸出液

○ 蒸留水

○ 地下水，合成地下水，岩石飽和液等

### 7.3.3 試料調製

○ 静的浸出試験－2（7.2.4）の手順に準ずる。

### 7.3.4 試験手順

○ 静的浸出試験－2（7.2.5）の手順に準ずる。ただし，この場合の全体重量とはテフロン容器（蓋も含む）と内容物の重量とする。

### 7.3.5 データ整理

○ 静的浸出試験－2（7.2.6）に準ずる。

### 7.3.6 試験後の固化体の表面解析

○ 静的浸出試験－2（7.2.7）に準ずる。

### 7.3.7 試験条件の選択

#### ① 標準試験条件

① 試験温度：150℃

② 浸出液：蒸留水

③ 試験時間：3，7，14，28日

④ 試料数：各2～3個

⑤ 評価：重量減少法及び化学分析法

⑥ 標準分析元素：Si，B，Na，Cs，Sr，Mo，R.E，Li

#### ② 温度依存性試験

○ 少なくとも110℃，150℃，190℃を試験温度に含める。

#### ③ 長期試験

○ 試験時間：3，7，14，28，56，91，182，364日。364日以後は6ヶ月間隔とする。

#### ④ 複合共存浸出試験

○ 工学バリアー，自然バリアーの構成要素の共存下における浸出試験は，上記の条件のうち浸出液，試料の調製等を変えることにより行うことができる。

## 7.4 大型静的浸出試験

### 7.4.1 概要

○ 実規模のガラス固化体の100℃以下の静的浸出挙動評価を行う。特に，クラックの浸出に及ぼす影響，as-cast面からの浸出評価，実規模工学バリアー下における浸出挙動評価等，実規模試験が不可欠な試験に用いる。

○ 試料は実スケールのガラス固化体を用いる。このときキャニスターの有無は試験目的に依る。

7.4.2 装置

(図7-4参照)

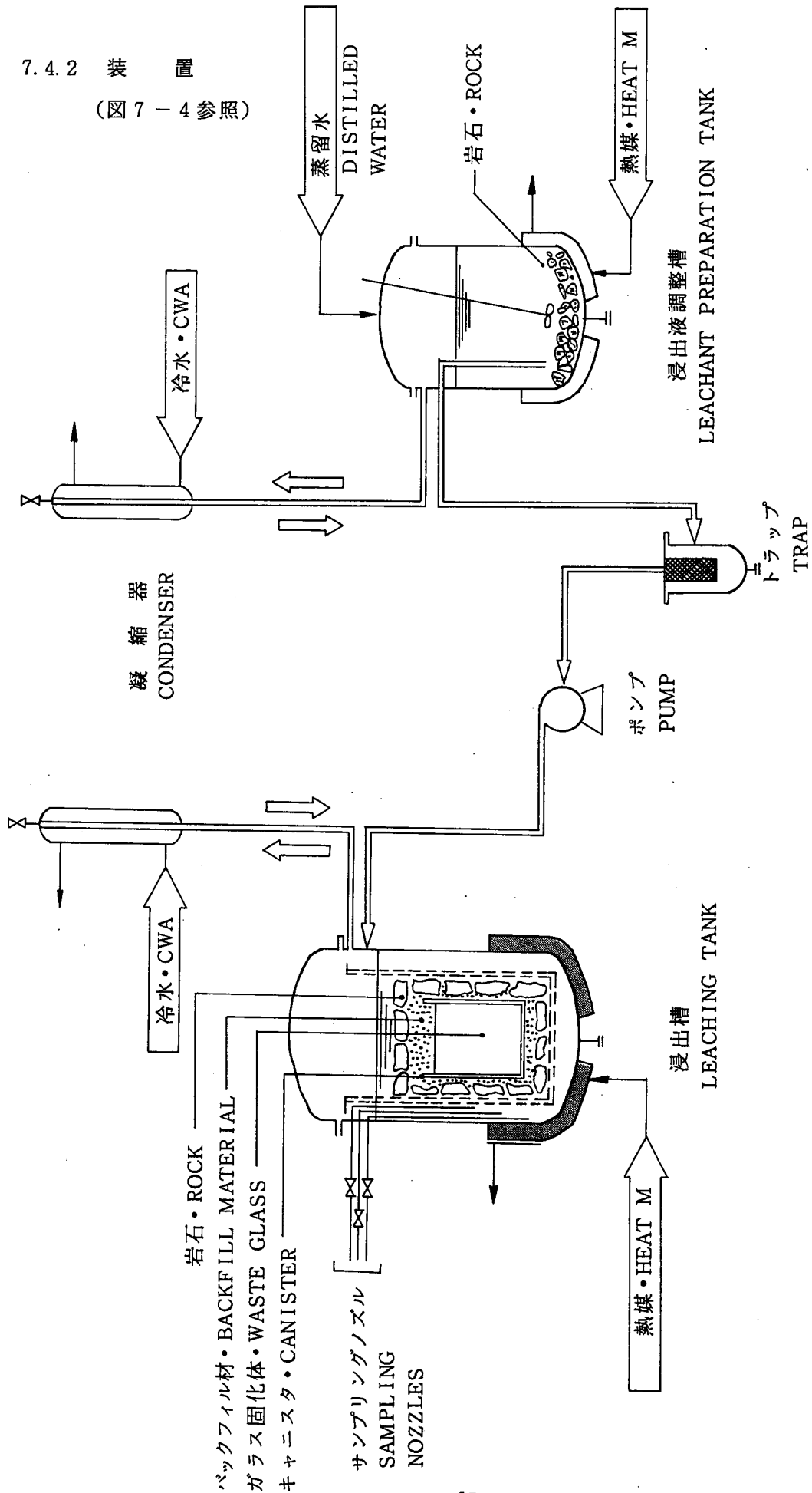


図7-4 大型静的浸出試験装置概念図

### ① 浸出槽

① 寸法：内径 100 cm × 高さ 200 cm

② 材質：Ti 製

○本装置の浸出液接液部は原則としてTi又はテフロン製である。

③ サンプリングロ：槽の上，中，下，各2ヶ所にサンプリングノズルを有する。

④ 試料容器：内径 45 cm × 高さ 120 cm の内容器，内径 83 cm × 高さ 160 cm の外容器（各Ti製）を用いる。内容器は $\phi$  3 cm，外容器は $\phi$  2 cmの孔がパンチングされている。

### ② 浸出液貯槽

○容量：200 ℓ，Ti 製

○攪拌装置を有し，100℃以下の温度で浸出液の調製を行う。

### 7.4.3 浸出液

○蒸留水

○地下水，合成地下水，岩石共存液等。

### 7.4.4 試料

① ガラス固化体：径 43 cm以下，高さ 120 cm以下，重量 450 kg以下

② 緩衝材等：重量 1600 kg以下

③ 岩石：重量 1200 kg以下

### 7.4.5 試験条件

#### ① 試験温度

○98℃，90℃，70℃，40℃

#### ② 試験時間

○28日以上とし，3，7，14，28，56，91，182，364日目に浸出液をサンプリングし，化学分析に供する。

#### ③ 複合共存試験

○緩衝材，岩石等共存物質は内容器と外容器との間に充てんする。

#### ④ 試験後固化体の表面分析

○試験後の固化体接液部の一部を採取して，表面分析に供する。

## 7.5 低速流水式浸出試験

### 7.5.1 概要

○100℃未満の温度条件下で，処分場地下水流速相当の条件下におけるモノリシック固化体の浸出挙動を調べる。

○本試験法の試験条件設定においては，MCC-4試験法を参考とした。

○本試験法は経験上の蓄積が十分でないので確立したものとは言えない。従って，今後装

置の改造，試験手順の変更等が行なわれる可能性を含む。

### 7.5.2 装置

#### ① 浸出容器（図7-5参照）

#### 流水式浸出試験容器

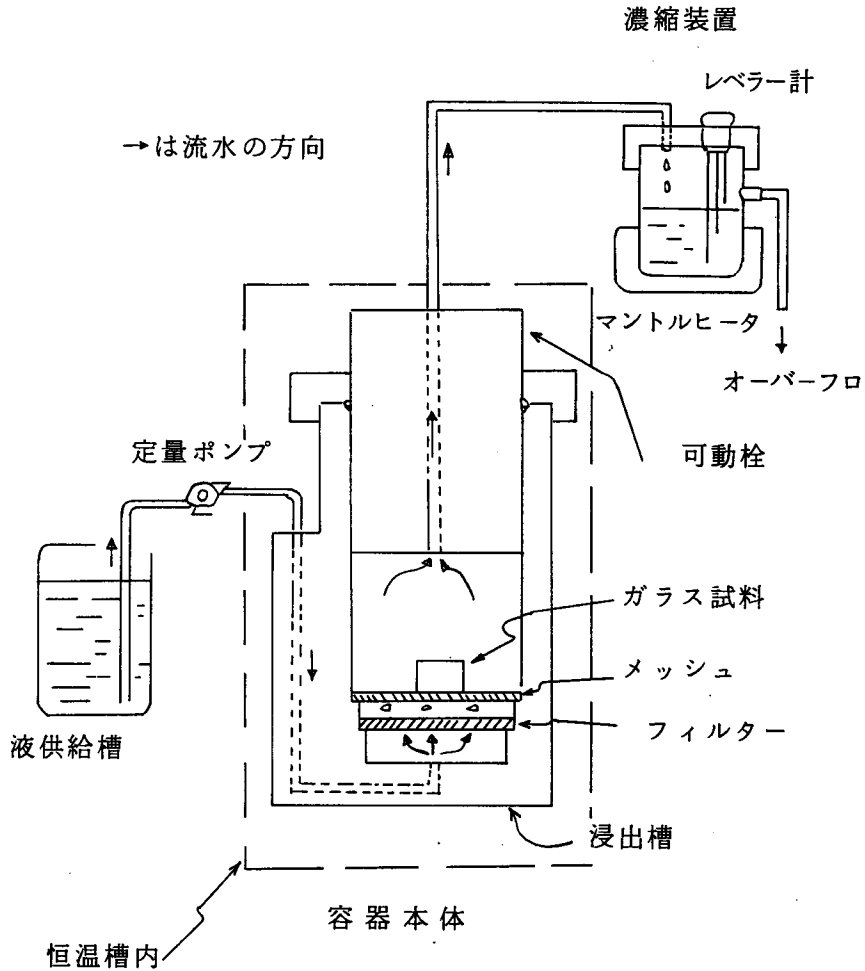


図7-5 低速流水式浸出試験装置

- ① タイプA（PNC考案）
  - 材質：PTFEテフロン
  - 内容量：≤ 180 cc（可変型）
- ② タイプB（MCC-4タイプ）
  - 材質：PFAテフロン
  - 内容量：300 cc

#### ② ポンプ

- 動型 (> 0.4 cc/min)

○ 動部接液チューブはシリコンゴム又はタイゴン製

### ③ 恒温槽

○ 熱風循環式：設定温度±1℃で制御

### ④ その他

#### ① 浸出液供給ビン及び浸出液回収ビン

○ PTFEテフロン製，容量各1ℓ又は2ℓ

#### ② チューブ

○ ポンプ 動部の他はテフロン製

#### ③ 浸出液蒸発濃縮槽

○ PTFEテフロン製，容量1000cc

## 7.5.3 浸出液

### ① 蒸留水

### ② 地下水，合成地下水，岩石共存液等

### ③ pH緩衝液

## 7.5.4 試料調製

○ 静的浸出試験法-2に準ずる。

## 7.5.5 試験手順

① 試料の幾何学的表面積にあわせて，浸出液量を決める。 $SA/V = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ とする。

② 流速を決める。

③ 試験温度で24時間流水系を作動させて，流速を調製する。

④ 試料を浸出液の既にある浸出容器中にセットする。

⑤ 浸出液回収容器の重量を測る。

⑥ 浸出容器を既に昇温されている恒温槽内にセットする。このときを浸出の開始とする。

⑦ 回収容器の交換は以下の要領で行う。

3, 7, 14, 28 日目に交換，28 日目以後は7 日ごとに交換する。

3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 364 日目の回収浸出液を分析に供する。pH測定は各回収ごとに行う。

⑧ 回収した容器に1%  $\text{HNO}_3$ を加え，室温で24時間静置した後化学分析に供する。

⑨ 試験終了後固化体を取り出し，蒸留水で軽く洗う。

⑩ 110℃のオーブンで2時間以上乾燥の後，固化体重を測り重量減少量を求める。

⑪ 更に，SEM-EDX等の表面分析に供する。

⑫ 浸出容器に残っている析出物があれば，これを分離し分析に供する。浸出液を除いた後，容器内に0.2 M  $\text{HNO}_3$ を満たす。更に，浸出液供給瓶に0.2 M  $\text{HNO}_3$ を入れ，0.1 ml/min (90℃)で24時間新しい回収瓶へ流水する。回収した洗浄液は分析に供する。



### 7.5.6 データ整理

#### ① モル濃度, $M_i$

$$M_i : m_i / (A_i \cdot V) \quad (\text{mol}/\ell)$$

$m_i$  : 浸出液中の元素  $i$  の質量

$A_i$  : 元素  $i$  の原子量

$V$  : 浸出液の体積

#### ② 規格化された元素質量減少速度, $(LR)_i$

$$(LR)_i = m_i / (f_i \cdot SA \cdot t) \quad (\% / \text{cm}^2 \cdot \text{d})$$

$f_i$  : 未浸出試料中の元素  $i$  の質量分率

$SA$  : 試料表面積 ( $\text{cm}^2$ )

$t$  : 浸出液の回収時間 (day)

○  $M_i$ ,  $(LR)_i$  を浸出時間に対して図表化する。浸出期間  $t_{n-1} \rightarrow t_n$  に対しては  $(t_n + t_{n-1})/2$  を浸出時間とする。

### 7.5.7 試験条件の選択

#### ① 温度

○ 90℃ (98℃) を基本とする。温度依存性試験は 40°, 70℃ を試験温度に加える。

#### ② 時間

① 短期試験 : 28 日間 (3, 7, 14, 28 日目に分析)

② 長期試験 : 56 日以上 (3, 7, 14, 28, 56, 91, 182, 364 日目に分析を行う。以後は半年ごとに分析を行う。)

#### ③ 流量

○ 基本流量

① 0.1 CC./min ~ 0.2 CC./min

② 1 CC./min ~ 2 CC./min

○ 1 m/year ~ 100 m/year の流速に相当する流量の範囲内で試験を行う。

## 7.6 高温・高圧浸出試験

### 7.6.1 概要

○ 処分環境下で想定される高温・高圧条件下 ( $\leq 300^\circ\text{C}$ ,  $300 \text{ kg}/\text{cm}^2$ ) での浸出挙動を評価するため、オートクレーブを用いて行う。

○ 静的又流水系でモノリシック固化体を試料とする。

○ 工学バリアー, 自然バリアーの各構成要素を共存させ, 処分環境を模擬した試験を行う。

### 7.6.2 装置 (図 7-6 参照)

#### ① オートクレーブ

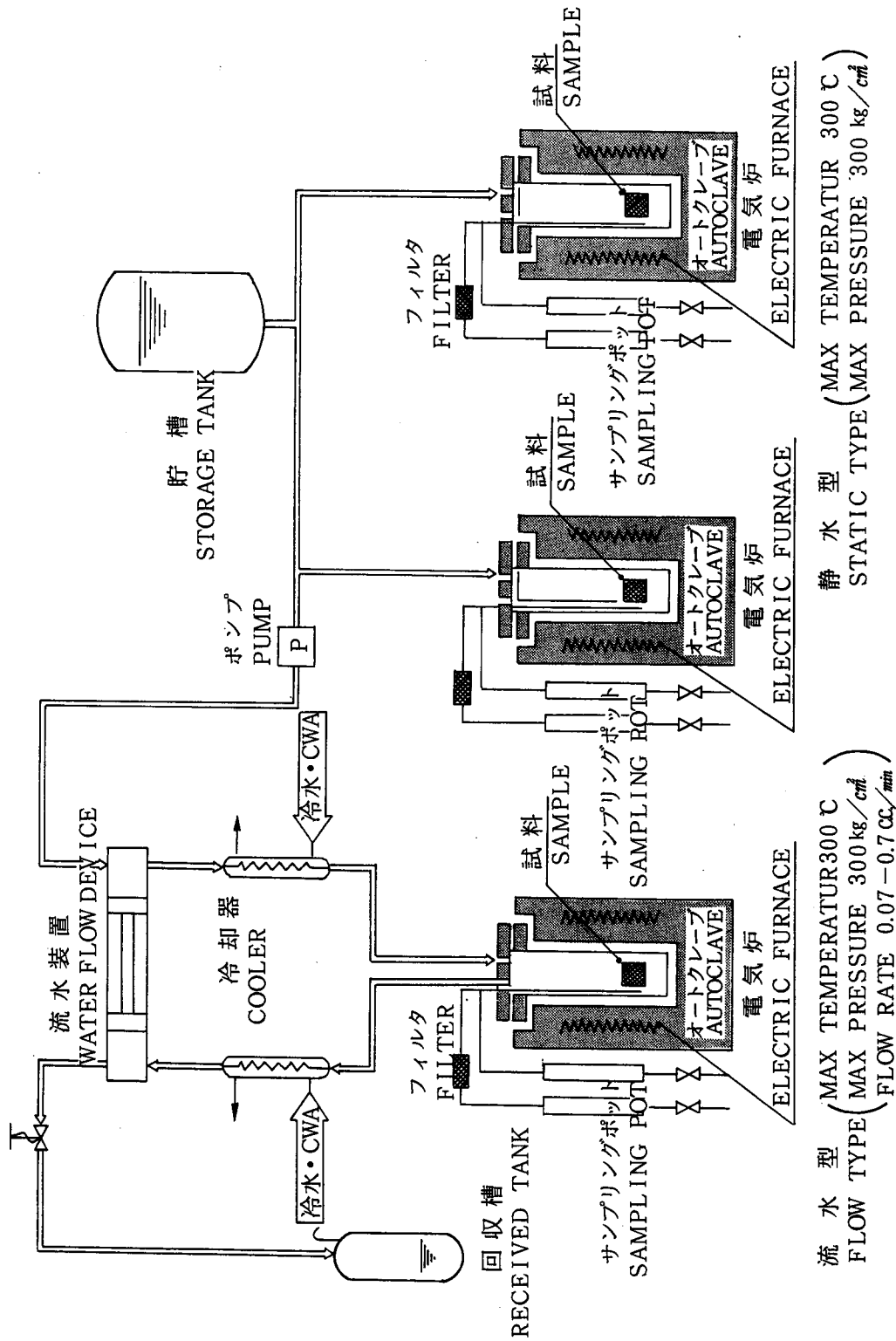


図 7-6 静水型及び流水型高温高圧浸出試験装置概念図

- 内容積：630 cc
- 最高使用温度・圧力：300 °C，310 kg/cm<sup>2</sup>
- 材質 内容器：SUS316 を金で内張り  
蓋板：Ti-2
- サンプルング装置：2本，内1本は2 μmのフィルター付

○オートフープ本体以外の接液部はステンレス鋼又はテフロン製。

## ② 流水装置

○流量制御範囲：4～100 cc/hr

### 7.6.3 浸出液

○蒸留水

○地下水，合成地下水，岩石共存液

### 7.6.4 試料

○調製法は静的浸出試験-2に準ずる。ただし，試料寸法はSA/V比が $0.1\text{ cm}^{-1}$ となるよう調製することを基本とする。複合共存試験等において上記が満足できないときはこの限りでない。

○緩衝材，岩石粉末等を固化体と共存される場合には，これらを納める金又は白金製の容器を用いる。

### 7.6.5 試験条件

#### ① 試験温度・圧力

○200℃～300℃， $300\text{ kg/cm}^2$ 以下の条件を基本とする。

#### ② 試験時間

○28日以上とし，静的試験では3，7，14，28，56，91，182，364日目に浸出液のサンプリングを行い，浸出液の分析を行う。

○流水系では3，7，14回目の全回収液，28，56，91，182，364日目はその日まで7日分の回収液から分取して分析する。

#### ③ 流水条件

① 静的浸出試験 流速：0 cc/hr

② 流水系浸出試験

(a) 流速：4 cc/hr (地下水流速10 m/year相当)

(b) 流速：45 cc/hr (地下水流速100 m/year相当)

○流水系は上記(a)(b)を基本条件とする。

#### ④ 複合共存浸出試験

○工学バリアー，自然バリアーの各構成要素を共存させて浸出試験を行う場合は，上記(1)～(3)で共存系を選択して試験を行う。

## 7.7 Soxhlet 浸出試験

### 7.7.1 概要

○100℃以下の蒸留水による高流速条件下の試験であり，粉末試料又はモノリシック試料を用いて行う。

- ガラス組成開発時のスクリーニング，固化体間の化学的耐久性の比較に用いる。処分環境下の性能評価に用いることはできないが，固化体の intrinsic な耐久性評価に適する。
- 静的試験法に比べると試料調製や試験手順，装置等による結果への影響が比較的小さいと考えられるので上記のような比較評価には適する。
- 同温度の他の試験法に比べると，固化体環境としてはかなり苛酷条件の部類に属する。

### 7.7.2 装置

#### ① サイフォン式フロー型 (図7-7参照)

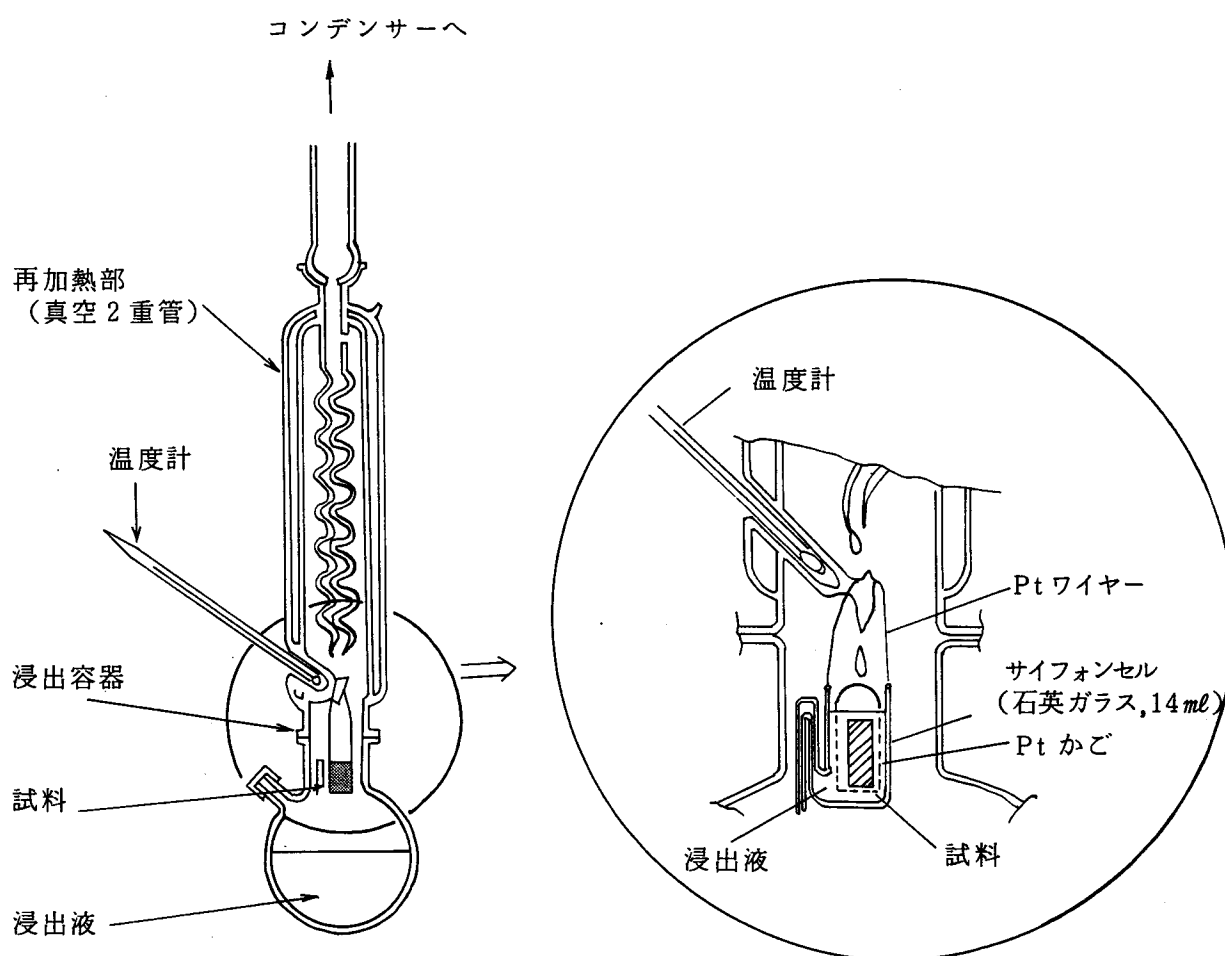


図7-7 サイフォン交換型 Soxhlet 浸出試験装置 (石英ガラス製)

- 材質：PTFE テフロン又は石英ガラス
- サイフォンセル容量：15 ml
- 最大蒸発量：400 ml/hr
- 真空ポンプにより系内の水の飽和蒸気圧を調整して，浸出温度を設定できる。

② オーバーフロー型 (図7-8 参照)

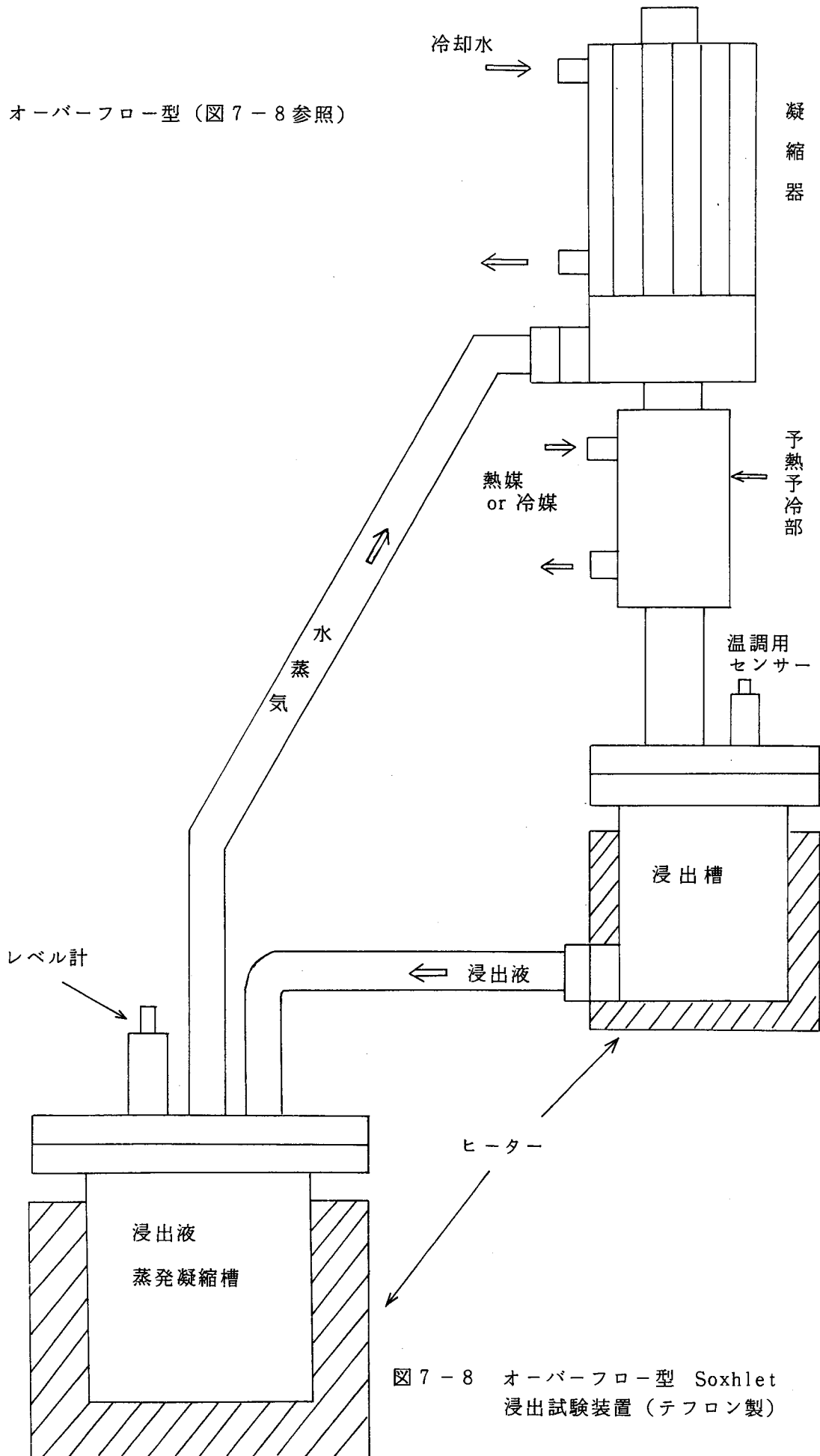


図7-8 オーバーフロー型 Soxhlet 浸出試験装置 (テフロン製)

- 材質：テフロン製（PTFE）
- 試料セル容量：15, 30, 50 ml
- 最大蒸発量：400 ml/hr
- サイフォン式にも転用可能

### 7.7.3 浸出液

- 蒸留水

### 7.7.4 試料調製

#### ① 粉末試料

- 静的浸出試験法－1に準ずる。

#### ② モノリシック試料

- 静的浸出試験法－2に準ずる。

### 7.7.5 試験手順（サイフォン式フロー型，常圧）

- ① 試料の重量をはかり，試料バスケットの中に入れる。
- ② 装置に冷却水を通じる。
- ③ 蒸発フラスコ内に蒸留水 500 ml を入れ，フラスコをセットする。
- ④ 装置のヒーター電源に所定の電力を投入する。
- ⑤ 温度が沸点に達し，滴下が安定したところでフラスコをはずし，試料バスケットをセットする。
- ⑥ 滴下数を測定して滴下速度を求める。
- ⑦ 所定の浸出時間に達したら電源を切り，フラスコをはずして，試料を取り出す。
- ⑧ 試料を洗浄・乾燥後，重量を測定する。又，浸出液の pH 及び元素濃度を静的浸出試験法－2と同じ要領で測定する。このとき，試料の洗浄・乾燥法は静的浸出試験法－1，2に準ずる。

### 7.7.6 データー整理

- 静的浸出試験法－1，2に準ずる。

### 7.7.7 試験条件の選択

#### ① スクリーニング用標準試験

- 温度：大気圧における沸点
- 浸出液：蒸留水
- 時間：24 時間
- 試料：粉末（250～420 μm）－1 g，同一試料 3 個を同時に試験する。
- 評価：重量減少法により浸出率（3 個の平均値）を評価する。又，必要に応じて浸出液の化学分析も行う。

#### ② 試験温度

- 大気圧における沸点を基本温度とする。
- 温度依存性試験では、70℃、40℃を試験温度として含むものとする。

### ③ 試験時間

- 組成開発、スクリーニング用の標準試験時間は24時間とする。
- 1日以上試験評価の場合は、3、7、14、28日間を基本試験時間とする。
- 長期試験を行う場合には、毎月又は3ヶ月毎に浸出液を交換し、その化学分析を行う。

### ④ 浸出液のフロー速度

- ① サイフォン式：粉末試料については15回/hr(225cc/hr)を基本流速とする。モノリシック試料の場合は、4回/hr(60cc/hr)以上の流速で試験を行う。
- ② オーバーフロー式：60cc/hr以上の流速下で試験を行うものとする。

## 7.7.9 その他

### ① 容器洗浄法

- ① 石英ガラス容器
  - 硝酸(1+1)約20mlで洗い、更に水道水、蒸留水の順に十分洗浄する。
- ② テフロン容器
  - 6MHNO<sub>3</sub>+0.2MHF溶液に12時間以上浸す。
  - 沸騰した蒸留水で3回ゆすぐ。

### ② ブランクテスト

- ① 石英ガラス製装置では10日以上ブランクテストを行い、Siの溶出量を評価する。ただし、ブランクテスト結果で補正したSiの浸出量は参考値とする。又、ブランクテストによる結果の補正が困難な場合はSiの浸出評価は行わない。
- ② テフロン製装置においても、10日以上ブランクテストを行う。

## 7.8 溶解度測定試験

### 7.8.1 概要

- 固化体成分元素の浸出液への溶解度を190℃以下の温度条件下で評価する。
- 粉末試料を用い、所定温度の浸出液を含む振とう容器内で長期間反応させて評価する。
- 本試験法の条件設定においては、MCC-3試験法を参考とした。

### 7.8.2 装置

#### ① 浸出容器

- ① < 100℃：テフロン製とする。(静的浸出試験法-2で使用する密閉式のもの)
- ② > 100℃：テフロン製の内容器とステンレス製の外容器から成る。(高温浸出試験法と同型のもの)

#### ② 振とう式恒温槽

○ 熱風循環式で 40°～190℃（±1℃）に制御できる性能を有する。

○ 上記の温度条件下で(1)で規定の浸出容器を水平振とう（< 2回/sec，振巾～5cm）する。

### 7.8.3 浸出液

○ 静的浸出試験法－1（7.1.3）に規定されているもの及び地下水，合成地下水，岩石共存液等

○ 液量：60cc程度とする。

### 7.8.4 試料調製法

○ 粉碎器で 60 μm 以下の粉末にする。

○ エチルアルコール中で軽く超音波洗浄した後，110℃のオーブンで 24 hr 乾燥する。

### 7.8.5 試験手順

① 試料 6 g を試験容器内に測り取る。更に浸出液 60 ml を容器内に注入する。

② 蓋をして容器の全体重量（容器＋内容物）を測定する。

③ 容器をあらかじめ温度設定した恒温槽内に入れると同時に振とうし，その時点を試験開始時間とする。

④ 試験終了時に，容器を恒温槽より取り出し空冷する。

⑤ 浸出容器に内容物を加えた全体重量を測定した後，減量分の蒸留水を加えてもとの液量に戻す。

⑥ 浸出液から一部をとり，pH を測定する。

⑦ 残液を遠心分離器にかけ，分離液を更に 0.2 μm 程度のフィルターで濾過する。濾液にその液量の 1% HNO<sub>3</sub> を加えて化学分析までポリエチレン容器に保存する。このとき，110℃以上の試験試料は 10 倍に蒸留水で希釈してから保存する。

⑧ 分離された固相試料は蒸留水で洗浄後，光学顕微鏡，XRD，SEM-EDX，EPMA 等による解析に供する。

⑨ 1% HNO<sub>3</sub> 溶液，60 cc を用いた浸出容器に入れ，蓋をして 90℃で 24 時間加熱する。

⑩ 浸出液（⑦）及び洗浄液（⑨）を化学分析に供し，溶出成分濃度を求める。

### 7.8.6 データ整理

① モル濃度， $M_i$

$$M_i = m_i / (A_i \cdot V)$$

$M_i$ ：元素  $i$  の浸出液中モル濃度 (mol/l)

$m_i$ ：浸出液中の元素  $i$  の質量 (g)

$A_i$ ：元素  $i$  の原子量 (g)

$V$ ：浸出液の体積 (l)

② 規格化された元素質量分率，(NF) <sub>$i$</sub>



$$(NF)_i = m_i / (f_i \cdot W_0) \quad (\text{無次元数})$$

$f_i$  : 浸出前の試料中の元素  $i$  の質量分率

$W_0$  : 浸出前の試料の質量 (g)

$m_i$  : 浸出液中の元素  $i$  の質量 (g)

○ 上記  $M_i$ ,  $(NF)_i$  を浸出時間に対して図表化する。

#### 7.8.7 試験条件の選択

##### ① 試験温度

○  $40^\circ$ ,  $90^\circ$ , ( $99^\circ$ ),  $150 \pm 1^\circ\text{C}$  を基本条件とする。

○ 温度依存性を調べる時には, 更に室温 ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ),  $70^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  を加える。

##### ② 試験時間

○ 各浸出液, 各試験温度に対し各 3 個の同一試料を用いて, 28, 56, 91, 182, 364 日間試験を行う。

○ 364 日以後の試験は 182 日間隔とする。

##### ③ 高温試験 ( $> 200^\circ\text{C}$ )

○  $200^\circ\text{C}$  以上の試験は, 金製のキャプセル内に試料, 浸出液を封入し, それをオートクレーブに入れて行う。このときの振とうの有無及び振とう条件等は別に定めるものとする。

##### ④ 浸出液の化学分析

○ 原則として全固化体成分元素を分析する。(0.1 wt% 以下の成分は除く。)

#### 7.9 国際的標準試験法との対応

7.1 ~ 7.8 で紹介した試験方法における試験条件は PNC-RTD 独自のものもあれば, 先に紹介した世界の標準試験法を参考にして定めたものも多い。ここではこれらを整理して, RTD における試験法と他の標準試験法との対応を明らかにする。

PNC-RTD では, 静的試験法及び動的試験法の両方法を用い浸出評価を行っている。RTD における静的浸出試験は粉末試料を用いる静的浸出試験法-1 を除けば, MCC-1, 2 を参考としたものである。一方, 動的試験においても MCC-3, 4, 5 に対応する浸出液の攪拌や流水方式を採用し, IAEA 法や ISO 法に見られる浸出液の交換法は採用していない。これは以下の理由による。

○ IAEA 法, ISO 法では定期的に浸出液を交換することによって動的効果を浸出系に与えている。しかし, 継続的液の交換がもたらす物理的・化学的效果を評価することは難しい。

○ MCC 法に見られるような連続的な浸出液のフロー方式のほうが処分環境での想定に近い。従って固化体以外のパッケージ要素を共存させた試験への応用が可能である。

このように, PNC-RTD における浸出試験方法は MCC-1 ~ 5 試験法に対応する試験を

すべて含んでいる。ただし、組成開発時の第1段階のスクリーニングには、粉末試料による短期静的試験（静的試験法-1）を用いている。

表7-1 PNC (RTD)における浸出試験法とMCC試験法との対応関係

| PNC(RTD)試験法  | MCC-test | 備 考   |
|--------------|----------|---|
| 静的浸出試験法-2    | MCC-1P   | ・実験条件・手順はMCC-1Pとほぼ対応                        |
| 高温静的浸出試験     | MCC-2P   | ・実験条件・手順はMCC-2Pとほぼ対応                        |
| 溶解度測定試験      | MCC-3S   | ・実験条件・手順はMCC-3Sに準拠。<br>・振とう方式、頻度がMCCとやや異なる。 |
| 低速流水式浸出試験    | MCC-4S   | ・実験条件・手順はMCC-4Sに準拠。<br>・浸出容器の構造がやや異なる。      |
| Soxhlet 浸出試験 | MCC-5S   | ・通常はサイフォン型の液交換<br>・オーバーフロー式(MCC式)も可能。       |

表7-1にRTDに於ける試験方法と対応するMCC法との対応関係を各試験条件ごとに示した。基本条件はほぼ合致していることがわかるが、試料の調製法等一部で相異もみられる。このうち、試料の調製法については浸出率との関連も深いので以下に説明を加える。

MCC試験法では試料表面は200 gritのダイヤモンド刃又はコアドリルによる切断面そのものとし、研磨等の処理は施さないものとしている。

一方、RTDでは切断面を更に鏡面仕上げしているのでMCCの規定と異なる。Auger電子分光法による解析により本開発室における鏡面仕上げ面は $100 \text{ \AA}$ 程度のアルカリ、アルカリ土類成分欠乏層を有する点<sup>9)</sup>でbulkの組成と異なることがわかった。しかし、1日間の浸出層厚さが $100 \text{ }^\circ\text{C}$ の水で $1000 \text{ \AA}$ 程度<sup>9)</sup>であることを考えると、この加工層の影響は浸出の極初期を除いてほとんど無視できよう。又、鏡面を出発点とすることは浸出による表面形態や表面組成変化の解析に実験上有利な点が多い。切断面(～400 gritダイヤモンド刃)と鏡面仕上げ面とで浸出率を比較すると短期の浸出(～1日)では前者のほうが後者よりも見かけで3倍ほど高い値を示す。しかし、これは400 grit程度の加工表面の粗さ係数(真の表面積/幾何学的表面積)が約3<sup>10)</sup>であることを考えれば、両者の露出表面積の違いによると思われる。長期浸出試験では、浸出表面の粗さも大きく変化するのでこのような相違は小さくなるものと考えられる。

処分環境を模擬した系による浸出試験は現在試行錯誤的に試験を行っている段階で、方法の確立には至っていない。しかし、MCCは既にMCC-14として処分を対象とした評価方法を確立したと言われている。本開発室でも現在Ehの測定、熱履歴を模擬した熱処理、共存系の確立等の検討を行っており、MCC-14に対応する試験方法の確立に取り組んでいる。

## 参 考 文 献

- 1) PNL-4576 , UC-70
- 2) MCC/PNL , Nuclear Waste Materials Handbook  
DOE/TIC-11400 (限定配布版)
- 3) Hespe, E.D. , Atomic Energy Rev, 9(1971) 195.
- 4) ISO 6961-1982 (E)
- 5) Neilson, R.M. , Trans. Am. Nucl. Soc. 33(1979) 203
- 6) Godbee, H.W. and Compere, E.L. , Trans. Am. Nucl. Soc. 33(1979) 205-207
- 7) 佐々木憲明ほか, PNC N841-83-12
- 8) PNC-RTD , 内部技術資料
- 9) Ishiguro, K. et al. , "Scientific Basis for Nuclear Management" vol. 6, P135  
-142 (North Holland , 1983)
- 10) O'Conner, T.L. and Uhlig, H.H. , J. Phys. 61(1957) 402