

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]

# PNC-Battelle PNL 共同研究 TRU 元素溶解度測定評価試験技術の習得

— 海外出張報告 —

1991年6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)  
2001

製  
下  
り



# PNC - Battelle PNL 共同研究 TRU 元素溶解度測定評価試験技術の習得

— 海外出張報告 —

報告者\* 芦田 敬, 園部一志, 山田一夫

## 要 旨

PNC (動燃事業団) - Battelle PNL 共同研究の一環として, PNL スタッフの指導のもとで TRU 元素の溶解度測定方法を習得した。

溶解度測定試験に必要な技術として, トリウム等の TRU 元素の固相の作製, エックス線回折, 試験溶液の pH 調整, 酸化還元電位 (Eh) 測定, 固液分離, 分析前処理, 酸化状態分析, データ解析等の一連の試験手法に関するものの他, 雰囲気制御グローブボックスの運転方法等について, PNL の実験専門のスタッフ (Specialist) の指導を受け習得した。

---

\* 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室

## 目 次

1. 序 論 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 出張日程 .....	2
1.3 PNL組織 .....	2
1.4 Dr. D. Rai Gr.の研究内容 .....	3
1.5 面会者 .....	4
2. 溶解度試験手法 .....	5
2.1 実験室及び装置 .....	5
5 2.2 試験方法 .....	6
(1) 固相の作製 .....	6
(2) 平衡液のpH調整 .....	7
(3) 試験液の酸化還元電位 (Eh) 測定 .....	7
(4) 固液分離 .....	8
(5) 固相のエックス線回折 .....	8
(6) Puの酸化状態測定 .....	9
(7) 溶解度試験解析手法 .....	9
3. 施設、設備等の管理方法 .....	10
3.1 雰囲気制御グローブボックスへの物品の搬出入 .....	10
3.2 出入管理 .....	10
3.3 放射線管理 .....	11
3.4 雰囲気制御グローブボックス内の汚染管理 .....	11
4. ま と め .....	12
4.1 PNLとPNCでの溶解度試験の比較 .....	12
4.2 PNCの試験において考慮すべき点 .....	13
5. 感想、意見等 .....	14
6. その他の打合せ .....	15

6.1	電気伝導度法による拡散係数測定に関する打合せ	15
6.2	鉄-ガラス反応試験に関する打合せ	15
7.	施設見学	17
7.1	ハンフォード・サイエンスセンター	17
7.2	FFTFビジターセンター	17
7.3	WPPSSビジターセンター	17
8.	謝 辞	18

## 1. 序 論

### 1.1 はじめに

動燃事業団（以下、PNC）と米国 Battelle PNL（Battelle Pacific Northwest Laboratory）との間で、1988年（昭和63年度）から高レベル放射性廃棄物の地層処分に係る性能評価に関する共同研究を進めている。この研究は、PACEプログラム（Performance Assessment Center for Engineered Barriers Program）と呼ばれ、以下のような項目に分類されている。

TASK 1. Strategic Planning and Technology Transfer for Near-Field Performance Assessment(PA)

TASK 2. Development of Near-Field PA Models

TASK 3. Data Acquisition Test for Near-Field PA Models

TASK 4. AREST-PNC Code Integration

上記の項目のうちTASK 3については、以下の2つの項目に細分化されている。

TASK 3A. Development of Thermochemical Data for Am and Other Actinides

TASK 3B. Validation of the solubility-Limits to the Release of Radionuclides from Borosilicate Glass

このうちTASK 3Aに関しては、平成4年度からPNCのプルトニウム燃料第1開発室においてプルトニウム（Pu）の熱力学的データを取得することを目標に以下のように進めてきた。

<昭和63年度>

- ① 炭酸アメリシウム（ $\text{AmOHCO}_3$ ）を用いた溶解度測定試験 <PNL>
- ② 水酸化ネオジウム（ $\text{Nd(OH)}_3$ ）を用いた溶解度測定試験及びコールドにおける溶解度測定手法のトレーニング <PNC>

<平成元年度>

- ① 水酸化トリウム（ $\text{Th(OH)}_4$ ）及びリン酸アメリシウム（ $\text{AmPO}_4$ ）を用いた溶解度測定試験 <PNL>
- ② Pu溶解度測定用雰囲気制御グローブボックスの基本設計 <PNC>

- ③水酸化ネオジウム ( $\text{Nd(OH)}_3$ )を用いた溶解度測定試験の継続 < PNC >  
<平成2年度>
- ① 酸化トリウム ( $\text{ThO}_2$ ) の溶解度に及ぼすフッ素, 塩素,  $\text{SO}_4$ の影響把握試験他  
< PNL >
- ② Pu溶解度測定用雰囲気制御グローブボックスの詳細設計及び許認可手続  
< PNC >
- ③ 水酸化ネオジウム ( $\text{Nd(OH)}_3$ )を用いた溶解度測定試験結果の公開 (日本化学会)  
< PNC >

しかし、これまでにPNCではPu等のTRU元素の溶解度測定は経験がなく、国内でも僅かに京都大学においてネプツニウム (Np) のデータが取得されているに過ぎない。また、その測定手法、データの解析等に関しては高度な専門知識と技術的能力の蓄積が要求される。実験手法においても同様であり、特にTRU元素の溶解度測定における雰囲気制御技術については、一連の実験手法の中でも最も重要且つ難しいものと位置付けられ、Puを用いたホット試験の前に是非ともそれらの技術の習得が必要であった。そこでAm, Th等のTRU元素の溶解度測定の実験が豊富で雰囲気制御技術を含めた一連の実験手法についてもノウハウの蓄積があるBattelle-PNLのDr. D. Raiのもとで、一連の実験手法を含めた技術の習得並びに最新の情報を収集することとなった。

また、TASK 3A以外のPACEプログラムのうち当室の業務と関連の深い分野の研究者とも情報の交換を行ったので報告する。

## 1.2 出張日程

芦田 敬 (平成2年3月11日～25日)

園部一志 (平成2年9月2日～16日)

山田一夫 (平成3年1月13日～27日)

各人の出張日程を表-1-1～3に示す。

## 1.3 PNL組織

Battelleの全職員は現在約7200名おり、そのうちPNLには約3000名が働いていると

のことである。PNLの研究体制は、体制の上位から①Center, ②Department, ③Section, ④Groupに分割されるが、実際に研究開発を行っているのは、Groupのメンバーまでで、それ以上の人は研究管理・人事管理に専念しているとのことである。

PNLの組織図を図-1に示す。今回の出張で所属したのは、Earth & Environmental Sciences Center, Waste Management Department, Geochemistry Section, Geochemical Processes Gr. (Dr. D. Rai がグループリーダー) である。

Geochemistry Sectionの組織図を図-2に示す。Geochemistry Sectionは、さらに5グループに分割されている。各グループの主な業務内容を以下に示す。

Geochemical Processes Gr.	熱力学データの取得, 解析 (高レベル廃棄物の処分, 火力発電所から発生する廃棄物の処分)
Biogeochemical Processes Gr.	基礎的データの取得
Contaminant Mobility Gr.	基礎的データの取得
Field Geochemistry Gr.	野外でのデータの取得
Contaminant Transport Geochemistry Gr.	モデルの開発

Geochemistry Sectionのメンバーのうち、博士の学位を有している研究者は、全体の約50%である。年間の予算は約700万\$であり、出資者はDOE (Department of Energy), EPA (Environmental Protection Agency), NRC (Nuclear Regulator Commission), EPRI (Electric power Research Institute) の他、日本の三菱マテリアル、PNCからも出資を受けているとのことである。また、留学生としてアメリカ国内の大学生や高校生その他、国外からは、スウェーデン、タイ、カナダから受け入れているとのことである。PNLの研究者が常駐している建屋(Σ-5)の外観を写真-1、ハンフォードサイトにある実験棟(300エリア)の外観を写真-2に示す。

#### 1.4 Dr. D. Rai Gr. の研究内容

石炭火力発電所及び原子力プラントから発生する廃棄物の処分についての研究を行っている。石炭火力発電所から発生する廃棄物は、石炭灰や脱硫酸スラッジ等があり、その中で問題となる元素等は、SO<sub>2</sub>, B, Se, As, Ba, Sr, Cd, Crである。現在これらの元素の溶



解度（沈澱反応）、吸着、酸化還元反応、錯体形成、モデル化について研究している。

原子力プラントから発生する廃棄物についても、熱力学データの取得、吸着／脱着反応、酸化還元反応、モデル化について研究している。

どちらの廃棄物についても、同じアプローチの仕方で行っているとのことである。

### 1.5 面会者

#### (1) Battelle-PNL

芦田, 園部, 山田

Dr. J. W. Falcon	Earth & Environmental Sciences Center, Manager	○	○	
Dr. Y. Onishi	Japan Waste Management Office, Manager	○		○
Dr. R. G. Riley	Geochemistry Section, Manager	○		
Dr. D. Rai	Technical Leader	○	○	○
Dr. A. R. Felmy	Technical Leader	○	○	○
Dr. B. P. McGrail	Senior Reserch Engineer		○	
Mr. J. E. Amonette	Reserch Scientist	○		
Mr. R. W. Fulton	Specialist	○	○	○
Mr. M. J. Mason	Specialist	○	○	○
Mr. D. A. Moore	Specialist	○	○	○
Miss. D. S. Crippen	Office Secretary	○	○	○

#### (2) ワシントン大学

芦田, 園部, 山田

Dr. J. L. Conca	Earth & Environmental Sciences Program, Geochemist		○	○
-----------------	---	--	---	---

## 2. 溶解度試験手法

### 2.1 実験室及び装置

実験室は、準備室、測定室、コールド試験室、ホット試験室等、試験の目的及び使用装置毎に個別の部屋となっている。

ホット試験を行った実験室の概観及び実験室内のフード、グローブボックスの概略的な配置を図-3に示す。

建屋内の管理区域に入る際、着衣を着替える必要はなく、また、PNCの管理区域にみられるような扉のインターロック等もない。ホット試験室内だけは斜線の引かれた位置から内側に入る際に、白衣を着用しオーバーシューズを履く程度である。

溶解度試験用の雰囲気制御グローブボックスは、ホット試験室に2台、コールド試験室に1台設置されている。これらの雰囲気制御グローブボックスは、いずれもアクリルパネルを除く材質はアルミニウム製でボックス内床面にステンレス板が敷かれた市販品のもので一部ホット試験用のものには付属設備（空気乾燥系統等）が設けてあるものもあった。通常の運転モードでは、グローブボックス内の内圧が実験室の圧力に対して約+1 inch waterの正圧状態となる場合もある。PNCでは、ホット試験用の雰囲気制御グローブボックスは二重構造（外側を一般的なグローブボックスとし、内側を雰囲気制御グローブボックスとする）とし、どちらのグローブボックスも実験室の圧力に対して負圧状態とし、内側のグローブボックスを外側のグローブボックスに対して正圧になるようにして運転する予定である。PNLは、実験室の圧力に対して正圧で運転するために、国から特別の許可を取得したとのことであり日本と事情が違うところである。

試験装置もTh用の雰囲気制御グローブボックス、Pu用の雰囲気制御グローブボックス等と各試験項目毎に専用の装置が設置されており、試験に必要な機器類もそれぞれ設置されている。また、それぞれの試験装置は各担当者が専用で使用しており、雰囲気制御グローブボックス内の機器等も自分のやり易いように配置している。準備室やICP-MS（Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry：高周波誘導結合プラズマイオン源質量分析装置）、エックス線回折装置等の測定機器は共通で使用しており、各自が測定試料の作製から測定まで行っている。雰囲気制御グローブボックス内の機器

で大型のものは遠心分離器と攪拌器であり、この2つの機器が床面の占有面積の大半を占めている。以下に雰囲気制御グローブボックス内で使用していた機器類を示す。

- ① 遠心分離器（タイマー付）
- ② 攪拌器（水平方向，速度調整可能）
- ③ pH電極（複合型，シールドケーブル）
- ④ Eh電極（複合型，シールドケーブル）
- ⑤ 電極スタンド
- ⑥ スターラー
- ⑦ ピペット（各種容量）

その他，特徴的なものとして雰囲気制御グローブボックス内に設置されている $\alpha$ 放射線測定プローブが挙げられる。作業者は，ボックス内の物を握んだ後は，必ず $\alpha$ プローブで実験用手袋の汚染チェックを行っており，ボックス内を汚染させないように細心の注意を払っている。また，実験用手袋が汚染していた場合は，取り替えるか汚染除去スプレー（CRC社製 Lectra Clean）で除染してから使用していた。これらの点は実験データに汚染の影響を及ぼさない工夫として注目できる。

## 2.2 試験方法

溶解度測定試験における主な項目の手順を以下に示す。

### (1) 固相の作製

- ① 対象元素溶液（酸系）を試験容器に採取し，固相作製用試薬（水酸化ナトリウム溶液等）を添加し沈澱（固相）を作る。（試験容器は容量約50mlの蓋付容器で，遠心分離器にセットできるもの）
- ② 攪拌器にセットし，一日程度攪拌して固相を熟成させる。
- ③ 遠心分離後，上澄液を電動ピペットにより吸い上げ捨てる。（誤って固相の一部をピペット内に吸い上げない様注意する）
- ④ 洗浄液（固相作製試薬の希釈液等）を添加し攪拌した後，再度遠心分離して上澄液を捨てる。この操作を2回以上繰り返す。

Thを例とした固相作製及び作製した固相の洗浄方法の手順を図-4に示す。

## (2) 平衡液のpH調整

溶解度のpH依存性を調べるため、予め試験前に平衡液のpH調整を行う。

- ① アルカリ側にする試薬として水酸化ナトリウム溶液を、酸側にする試薬として塩酸を準備をしておく。試薬の濃度は、各々濃いものと薄いもの2種類を用意しておく。(正確な濃度は不明)
- ② 試験液をスターラ上で攪拌し、pHを測定しながら試薬を加えて調整する。

最初に薄い試薬を添加し、pHの変化をみる。変化が少ないようであれば、濃い試薬を添加し、所定のpHに調整する。

pH調整手順の一例を図-5に示す。

## (3) 試験液の酸化還元電位 (Eh) 測定

キンヒドロロン溶液を用いたEh電極の校正及び試験液のEh測定手順を以下に示す。

- ① 市販のpH=4, pH=7の緩衝液各10mlを準備する。(以下に示す関係式よりpHによってEhが変わるため)

$$E_e = E^0 - 0.000198T \times (\text{pH})$$

$E_e$ : 平衡電極電位 (V)

$E^0$ : 標準電極電位 (V)

T: 絶対温度

- ② Eh調整試薬としてキンヒドロロン ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ : p-ベンゾキノンとヒドロキノンとの電荷移動力による分子化合物)を用いる。キンヒドロロンを所定量(約2g)秤量し、pH=4, pH=7の緩衝液中に入れスターラで約3分間攪拌する。(このときの液比は特に定まっていない。キンヒドロロンを比較的多量に加え溶解度以上に保っている。また、この溶液を使用する場合pHが8以上では適用できない)
- ③ 各緩衝液のEhを読みとる。
- ④ 測定値を予め作成されている検量線(pH-Ehの関係)と比べ、大きな違いのないことを確認する。検量線を図-6に示す。

このときの測定値は、標準電極の電位が考慮されていないため常温で約200mV小さな値となる。このため検量線の値と比較するときは「測定値+200mV」として扱



う。

- ⑤ 次に、電極を蒸留水で洗浄し、試験液を測定する。

測定中、周辺雰囲気の影響を防止するため、電極と試験液の入った容器をパラフィルム等で覆う。

- ⑥ 安定したときの値を読みとる。（安定するまでに30分～数時間を要する場合もある）

#### (4) 固液分離

- ① 固液分離に使用するフィルター（限外ろ過フィルター；AMICON#25000（約18Å））は、予めpH=2に調整された酸溶液中に1昼夜以上浸漬し、フィルター表面に付着している微量な金属を洗浄する。

- ② 蒸留水ですすいだ後、フィルターにろ過する溶液と同じpHに調整された蒸留水を入れ、遠心分離器によりろ過する。（フィルター表面と溶液のpHの違いにより、フィルター表面で析出物ができるとを防ぐため）

- ③ 雰囲気制御グローブボックス内にフィルターを搬入し、試験液を入れてろ過する。

- ④ ろ過液を廃棄し、再び試験液を入れてろ過し、分析用ろ過液を得る。

- ⑤ ろ過液中の元素濃度又は核種濃度を測定する。（元素濃度測定にはICP-MSを使用しているが、高濃度のナトリウムやハロゲン元素を含む場合は、TTA（Thenoyltrifluoroacetone）による抽出等の前処理を行っている。

固液分離手順を図-7に示す。

#### (5) 固相のエックス線回折

以下の手順で作製した固相をエックス線回折にて測定し、形態等の確認を行う。

- ① 作製した固相を少量のアルコールを加え分散させ、エックス線回折用ガラスプレートに塗り付け自然乾燥（又はドライヤーで軽く乾燥）させる。

- ② エックス線回折測定を行い、ブラッグの法則から格子間距離を求め固相を同定する。ホット試料のエックス線回折を行う場合は、サンプルホルダーに試料を塗り付けた後に、固定用スプレー（KRYLON社製 CRYSTAL CLEAR ACRYLIC SPRAY COATING）をかけて試料を固定し分析する。

一例としてNdPO<sub>4</sub>のエックス線回折の結果を図-8に示す。

(6) Puの酸化状態測定

原理は、T T Aを用いた溶媒抽出法である。T T Aに溶液中のPu(4価)を選択的に抽出させ、放射能分析によりPu(4価)の存在割合を定量する。5価、6価のPuを抽出する場合は、D B B P (Di-butyl-n-butylphosphonate)を用いる。T T Aは0.5Mに調整し、使用する前にKBrO<sub>3</sub> 0.01Mと接触させ、T T A中の不純物をKBrO<sub>3</sub>に溶かし出す。

- ① T T AをPu溶液(1N-HNO<sub>3</sub>)と接液させ、攪拌することにより4価のPuを抽出する。
- ② 電動ピペットによりT T AとPu溶液を採取し、それぞれをシンチレーションカクテル(INSTA-GEL)中に入れ放射能分析を行う。
- ③ 測定結果より、Pu溶液中の4価のPuの存在割合を求める。

Pu(4価)の溶媒抽出の手順を図-9に示す。

(7) 溶解度試験解析手法

溶解度試験で得られたイオン種、イオン濃度から活量を計算するためのコンピュータコード“G M I N”及びそのユーザズマニュアルを入手した。G M I Nの機能を図-10に示す。

G M I Nは、イオン種とイオン濃度を入力データとし、内蔵する熱力学データベースとDavisの式、Pitzerの式を用いて活量を算出するコードで、Dr. Felmyが開発したものである。活量を算出することにより、溶解度データから活量係数を求めることができる。PNLで発表した論文に述べられているPuの活量は、このコードを用いて計算したものである。G M I Nを用いてNdの活量係数を計算した例を、別添に示す。

### 3. 施設，設備等の管理方法

#### 3.1 雰囲気制御グローブボックスへの物品の搬出入

雰囲気制御グローブボックスへの物品の搬入は，すべてトランスファーボックスを通して行う。トランスファーボックスに搬入物品を入れ，アルゴンガスで雰囲気を3回置換してから雰囲気制御グローブボックス内に搬入する。1回の搬入に10～15分を要する。

一方，非放射性の雰囲気制御グローブボックスからの物品の搬出は，内側からトランスファーボックスに物品を入れて内側の扉を閉め，外側の扉を開けて物品を取り出す。

放射性物質を取り扱う雰囲気制御グローブボックスからの物品の搬出は，非放射性物質の物品の搬出と同じであるが，搬出時に放射線管理課員の確認が必要であり，1品づつ汚染チェックを行う。特に，Puを使用する雰囲気制御グローブボックスからの物品の搬出時は，トランスファーボックス内を吸引しながら外側扉を開き，空気汚染の発生を防止している。

#### 3.2 出入管理

建屋のあるエリア（ハンフォード300エリア）への出入りに際しては，出入りゲートで出入り許可バッジとパスポートにより本人であることの確認を受ける。また，我々の許可条件は常時エスコートと行動を共にすることとなっており，ゲートを入ってから出るまでは常時エスコートが付く。

実験室のある建屋は出入管理は行っていない。実験室は各担当者が鍵をかけて管理しており，他の人が自由に入出入りできないようになっている。

非放射性的区域は私服又は白衣を着用して作業をしている。

放射性物質を使用している実験室は室内の床に線を引いて区域設定をしており，その中に入る時に白衣を着用してオーバーシューズを履く。雰囲気制御グローブボックスで作業するときは，R I用ゴム手袋を着用するが腕にテープでとめるようなことはせず，そのままグローブに手を入れる。

### 3.3 放射線管理

施設内の放射性物質使用区域と非使用区域の境界には、 $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma$ 用ハンドフットクロスモニタが設置されており、退域する際に身体サーベイを行う。しかし、区域境界の設定はされておらず、靴の履き替え等を行っていない。

実験室内の放射性物質使用区域境界には、サーベイメータが置いてあり、退域時に身体サーベイを行っている。また、区域境界では、オーバーシューズ、白衣の着用を行っている。放射性物質を取扱う作業を行う時は、サーベイメータを近くに置いて汚染チェックをしながら行っている。雰囲気制御グローブボックスから物品を搬出する時は、放射線管理課員が立会って一品ずつ汚染チェックを行う。汚染チェック方法は、サーベイメータによるダイレクトサーベイか又は紙で対象物を拭いてサーベイメータで測定する方法で行っていた。

### 3.4 雰囲気制御グローブボックス内の汚染管理

ボックス内へは他の設備で調製した放射性核種を含んだ溶液を搬入し、ボックス内を汚染させないように管理している。ボックス内には $\alpha$ サーベイメータが置いてあり、汚染チェックをしながら試験を進めている。万一、汚染が発見された場合は直ちに除染を行い、常にバックグラウンドレベルに管理している。



## 4. ま と め

### 4.1 PNLとPNCでの溶解度試験の比較

PNCにおけるコールドでのNdの溶解度試験の実績を基に、主な項目についてPNLでの内容と比較したものを以下に示す。

機関 項目	PNC	PNL
雰囲気制御 グローブボックス	(コールド) 一重構造で正圧運転 (ホット) 二重構造で内側ボックス を外側に対して正圧運転	(コールド, ホット) 一重構造で正圧運転
pH調整	HCl, NaOHを使用 試薬の濃度は決まっている	HCl, NaOHを使用 試薬の濃度は決まってい ない
固液分離	限外ろ過 (加圧式)	限外ろ過 (遠心分離)
解析方法	Pitzerのモデルを用いて 計算 第3項の計算方法が不明	コンピュータコード「G M I N」を用いて計算

特に、実験データの信頼性を向上させる点で注目すべきものとして以下の4点が挙げられる。

- (1) ホット試験用雰囲気制御グローブボックス内では、常にサーベイを行いボックス内を汚染させないように細心の注意を払っている。
- (2) 固液分離においてはフィルターの洗浄を充分に行うなど、試験データに誤差を与えると考えられる要因を徹底的に排除し、試験データの信頼性を上げている。
- (3) Puの酸化状態分析は、PNCで計画しているPuを用いた溶解度試験を行う際に必須のものである。

- (4) PNCで活量を計算する際、Pitzerの式の第3項の算出方法が不明確であったが、コンピュータコード「GMIN」により算出可能と考えられる。

#### 4.2 PNCの試験において考慮すべき点

PNLで習得した技術を基に、今後PNCにて行う予定の2重グローブボックスでのPuをはじめとする重要核種の雰囲気制御下での溶解度試験に以下の点を考慮しておく必要がある。

- (1) 溶解度試験における標準的な測定手法を決定し、必要な器具・装置類を準備して試験手順を十分確認しておく。この際、廃棄物の発生量も考慮する。
- (2) 雰囲気制御グローブボックス内に入れる装置等は極力小型のものとし、トランスファーボックスを通して出し入れができるようなものにする。
- (3) 雰囲気制御グローブボックス内を汚染しないように管理するためには、外側グローブボックス内を汚染しないようにしなければならないので、Pu溶液の調製等は別のグローブボックスで行うようにする。
- (4) Ndの溶解度試験用の雰囲気制御グローブボックスでの運転経験を重ね、実験上の技術的ノウハウの蓄積を図る。
- (5) その他検討しておく必要があると思われるもの
  - ① 廃液及び固体廃棄物の管理方法（廃液の処理方法）
  - ② 脱酸素、二酸化炭素水の供給方法

## 5. 感想, 意見等

- (1) 今回の出張により溶解度試験における一連の操作, データの解析, ホット試験に用いる雰囲気制御グローブボックスの設計思想, 運転, 保守等に関する知見の習得ができ, Puの溶解度試験のための準備段階での出張でもあったことから, 非常に良い時期に有益な機会を持てた。
- (2) PNLは, 研究者と実験者の業務がはっきりとわかれており, 非常にスマートに研究開発が行われていると感じた。特に, 現場にはスペシャリストと呼ばれる実験専門の技術者がおり, 長期間にわたる作業に基づくノウハウの蓄積も然ることながら, 基本的な操作も確実に行っていた。
- (3) 各セクションまたはグループごとに秘書がおり, 雑用一般をこなしているので, 各自が自分自身の研究開発に集中して取り組める環境にあると感じた。
- (4) 出張期間が2週間だったので試験が一貫してできなかった。試験開始からデータ取得・解析まで一連の作業を会得できるように, より長期間の滞在が必要であると考える。
- (5) このような技術移転は, PNCスタッフがPNLに出掛けて受けるだけでなく, PNLスタッフをPNCに迎えて, PNCの試験装置を使用しながら行うことも必要であると考える。

## 6. その他の打合せ

今回のPNLの出張を機会に溶解度試験以外の研究内容について、関連する研究者と打合せを持ち情報交換等を行なった。

### 6.1 電気伝導度法による拡散係数測定に関する打合せ

#### (1) 訪問先及び研究者

ワシントン大学 (The Earth and Environmental Sciences Laboratory)

Dr. J. L. Conca

#### (2) 概要

PACEプログラムの一環として、岩石、緩衝材中での核種の移行挙動についてワシントン大学のDr. J. L. Concaが開発した電気伝導度法による拡散係数測定装置を用いて、共同で研究を進めてゆくこととなっている。

今回は、装置の見学、PNCから委託で測定依頼を検討している岩石サンプルの拡散係数測定について打ち合わせた。研究室の外観を写真-3に示す。

電気伝導度法による拡散係数測定は、遠心分離器を改良した装置(写真-4)を用い、サンプル(岩石、緩衝材等)中の空隙を電解質溶液により短時間で飽和させ、その後、サンプルの電気伝導度を測定(写真-5)し、Nernst-Einsteinの式より実効拡散係数を求める方法である。この方法は、PNCで行なっているスルーディフュージョン法に比べ、試験期間が極めて短い(岩石中でのトリチウムの例:スルーディフュージョン法 約1月, Dr. J. L. Concaの方法 数時間)という特長がある。

今回の打合せの結果、NaCl溶液を使用し花崗閃緑岩、凝灰岩、玄武岩、泥岩の岩石中での $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ の実効拡散係数を測定し、データについて議論することとなった。岩石は、別途PNCから送付する。

### 6.2 鉄-ガラス反応試験に関する打合せ

#### (1) 訪問先及び研究者

PNL (Materials and Chemical Sciences)



Dr. B. P. McGrail

(2) 概 要

高レベル放射性廃棄物（ガラス固化体）と地層処分時に施工されるオーバーパッキング材の腐食生成物との地下水共存下での反応をモデル化することを目的としたもので、PNCにて鉄等が共存した系で模擬ガラス固化体の浸出試験を行い、試験データの評価・解析をPNC、PNLの共同で行うものである。

今回は、平成2年6月に日本のPNCにて打合わせた内容をもとに、PNC内で作成した試験条件書の詳細について調整を図った。内容は試験に用いる気密性の良い容器の仕様についてPNL側からの提示があり、PNCでの試験に適用する方向で検討してゆくとともに、評価・解析に必要な試験条件、分析方法について議論した。この結果を受けて早急に試験準備に着手することとなった。

## 7. 施設見学

ハンフォード・サイトにある原子力関連施設の一部を見学した。

### 7.1 ハンフォード・サイエンスセンター

ハンフォード・サイトの中にある PNL, ウエスチング・ハウス社, ワシントン電力供給会社 (WPPSS) の業務紹介を兼ねた科学館であり, リッチランド市の中心地にある。館内には, グローブボックス, マニプレータ, コンピュータゲーム等があり市内の子供達が訪れていた。(写真-6~7)

### 7.2 FFTF ビジターセンター

FFTF (Fast Flux Test Facility) は, アメリカで唯一の高速増殖炉である。出力 400MW で発電設備はなく, 現在は, 中性子の照射試験に使用されている。また, 予算がつかず, 停止の危機に直面しているそうである。

ビジターセンター内は, FFTF の模型や高速増殖炉に関する展示があった。(写真-8~10)

### 7.3 WPPSS ビジターセンター

WPPSS (Washington Public Power Supply System) は, 5 基の原子炉を所有している電力供給会社である。ハンフォード・サイトには, 3 基の原子炉があるが, そのうち商用運転を行っているのは 1 基だけで, 残りの 2 基は建設中であった。現在は電力需要が足りているため建設を進めていないが, 2000年頃までには, 建設を終わらせて運転を開始したいとのことであった。

ビジターセンター内は, 原子力発電に関するパネルや来客の出身地を表す世界地図があった。来客者は, 年間約 3000 人だそうである。(写真-11~13)

## 8. 謝 辞

芦田の出張及び園部の出張手続きに際し御世話になったシアトル ゴルダージャソシエート社に留学していた内田雅大副主任研究員（所属：東海 環境技術開発部 地層処分開発室）とPNLに長期出張中の財津知久副主任研究員（所属：本社 環境技術開発推進本部）に感謝致します。

表-1-1 出張日程(芦田)

年月日	曜	訪問先	記 事
2・3・11	日	移動日	成田→シアトル→パスコ
12	月	P N L	挨拶, 入所手続き, ホット施設見学
13	火	〃	Ba溶解度試験 (pH測定, 固液分離)
14	水	〃	Th溶解度試験 (固相作製), 解析コード演習
15	木	〃	Th溶解度試験 (pH調整)
16	金	〃	Th溶解度試験 (フィルター洗浄), X線回折
17	土		
18	日		
19	月	P N L	Am溶解度試験 (pH測定, 固液分離)
20	火	〃	Pu酸化状態測定試験
21	水	〃	解析方法検討, 施設見学(ハンフォードサイエンスセンター, FFTF)
22	木	〃	試験手法検討, 施設見学(WPPSS)
23	金	〃	まとめ, PNCでの試験打合せ, 移動 (パスコ→シアトル)
24	土	移動日	シアトル→バンクーバー→
25	日	〃	→成田



表-1-2 出張日程(園部)

年月日	曜	訪問先	記 事
2・9・2	日	移動日	成田→シアトル
3	月	” *	シアトル→パスコ
4	火	P N L	挨拶, 入所手続き, 研修スケジュール打合せ
5	水	”	試験方法調査, 関連文献収集
6	木	”	溶解度試験 (Eh調整), 鉄-ガラス反応試験打合せ
7	金	ワシントン大学	拡散係数測定試験装置の見学及び打合せ
8	土		
9	日		
10	月	P N L	溶解度試験 (Thの固相作製, コンピューター演習)
11	火	”	溶解度試験 (Ndの固相作製, X線回折)
12	水	”	溶解度試験 (pH調整, 雰囲気制御方法打合せ)
13	木	”	溶解度試験 (固液分離, 雰囲気制御G. Box仕様調査)
14	金	”	まとめ, 移動 (パスコ→バンクーバー)
15	土	移動日	バンクーバー→
16	日	”	→成田

\* : アメリカの休日 (labor day)

ワシントン大学 : Washington State University (Earth and Environmental Sciences  
Laboratory)

表-1-3 出張日程(山田)

年月日	曜	訪問先	記 事
2・1・13	日	移動日	成田→シアトル→パスコ
14	月	P N L	挨拶, 入所手続き, 研修内容打合せ, PNCデータ紹介
15	火	"	Nd(OH) <sub>3</sub> 溶解度試験 (固相作製)
16	水	"	Nd(OH) <sub>3</sub> 溶解度試験 (固相洗浄, 溶解液濃度調整)
17	木	"	ThF <sub>3</sub> 溶解度試験 (固相作製)
18	金	"	NdPO <sub>4</sub> 溶解度試験 (溶解液採取, 測定前処理)
19	土		
20	日		
21	月	ワシントン大学, PNL	拡散係数測定装置見学, PNCデータの検討
22	火	P N L	Nd(OH) <sub>3</sub> 溶解度試験 (XRD用試料作製, 測定)
23	水	"	Th(OH) <sub>3</sub> 溶解度試験 (TTA抽出)
24	木	"	溶解度試験 (Bh測定), PNCデータの検討
25	金	"	まとめ, 移動 (パスコ→シアトル)
26	土	移動日	シアトル→
27	日	"	→成田

# Pacific Northwest Laboratories Organizational Structure

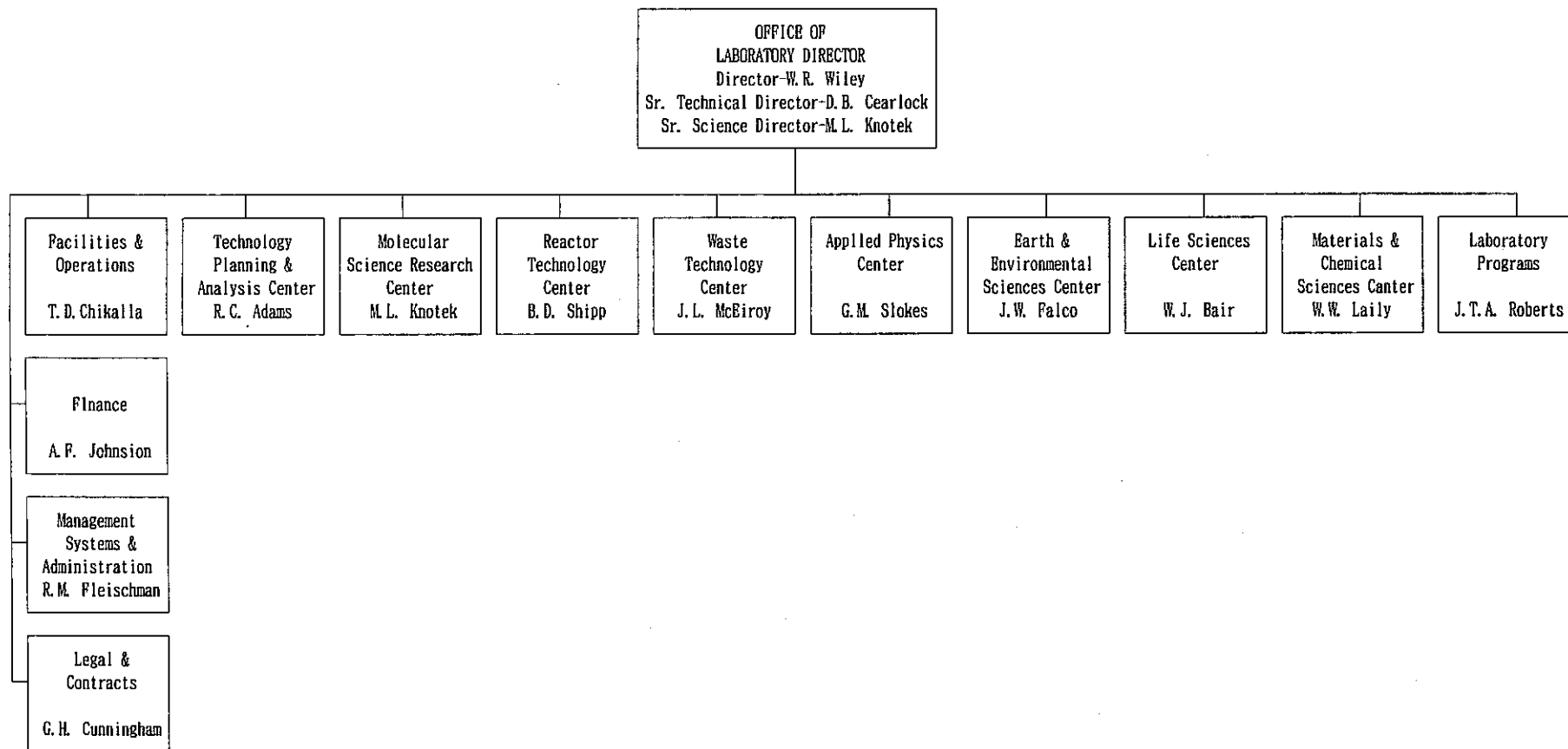


図 - 1 PNLの組織図

## Geochemistry Section

R. G. Riley, Manager  
J. S. Fruchter, Sr. Scientific Advisor  
J. E. Brothers, Secretary

### Geochemical Processes

*Trace elements, radionuclides, and  
thermodynamic controls*

D. Rai, TGL  
E. A. Fairweather, Secretary

J. E. Amonnette  
A. R. Felmy  
R. W. Fulton  
S. V. Mattigod  
D. A. Moore  
J. R. Morrey  
R. W. Szelmezcza

### Biogeochemical Processes

*Inorganic/organic sorption processes  
and relationship to microbial phenomena*

J. M. Zachara, TGL  
(Vacant), Secretary

C. C. Ainsworth  
C. E. Cowan  
T. L. Elhert  
T. R. Garland<sup>1, 6</sup>  
D. C. Girvin  
E. A. Jenne  
J. P. McKinley  
B. D. McVeety  
C. T. Resch  
R. W. Smith  
S. C. Smith  
B. K. Hurley<sup>5</sup>  
C. L. Peyton<sup>5</sup>

### Contaminant Mobility

*Contaminant mobility from waste systems  
and evaluation of remedial measures*

R. J. Serne, TGL  
E. A. Fairweather, Secretary

L. L. Ames  
J. L. Conca  
J. R. Cook, MORCUS  
J. Culberson, TRAC  
J. A. Drewes, NORCUS  
K. M. Krupka<sup>6</sup>  
W. J. Martin  
M. J. Mason  
R. Wanner, NORCUS  
V. L. LeGore  
C. W. Lindenmeier

### Field Geochemistry

*Advanced contaminant detection  
methods, monitoring and surveillance*

J. C. Evans, TGL  
J. E. Brothers, Secretary

D. W. Glove  
K. B. Olsen  
R. G. Parkhurst  
D. R. Sherwood  
D. S. Sklarew<sup>4</sup>  
E. J. Westergar  
J. S. Young  
S. P. Downey  
M. R. Kern  
C. Veverk  
B. A. Walker

### Contaminant Transport Geochemistry

*Advanced concepts in linking geochemical  
phenomena to hydrologic transport models*

C. J. Hostetler, TGL  
E. A. Fairweather, Secretary

R. C. Arthur  
L. J. Criscenti  
L. E. Eary  
R. L. Erikson  
M. L. Kemner  
J. A. Schramke

- 1 assigned from another org. (not included in total)
- 2 dual assignment (included in total once)
- 3 leave of absence (not included in total)
- 4 hourly-regular (included in total)
- 5 hourly-summer (included in total)
- 6 offsite (included in total)

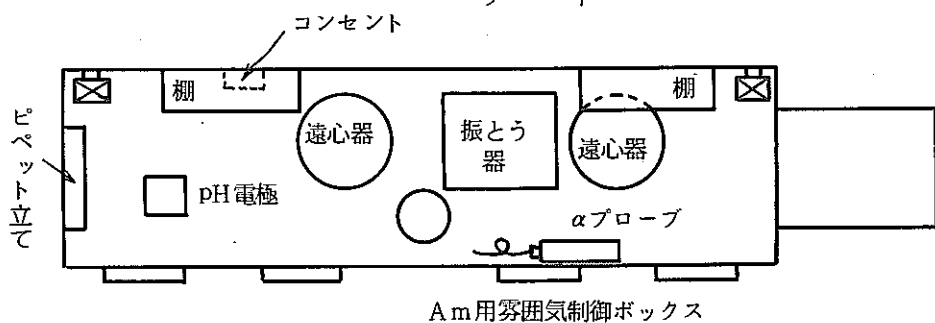
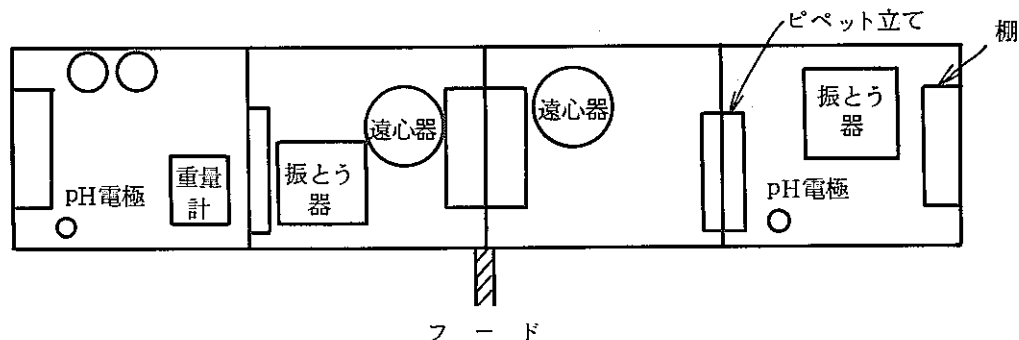
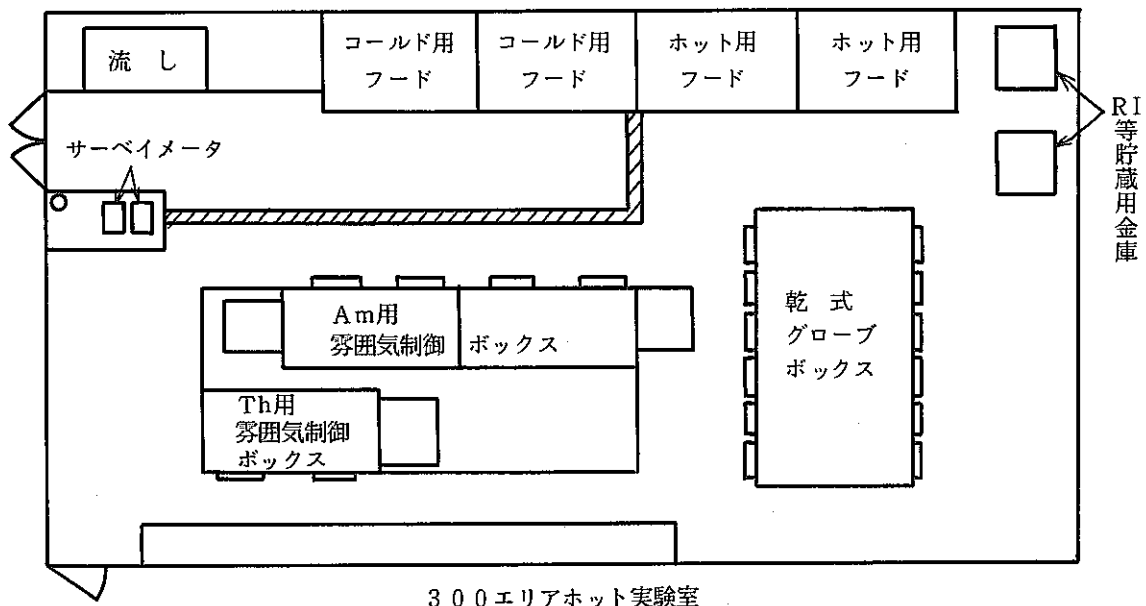


図 - 3 実験室等概観図

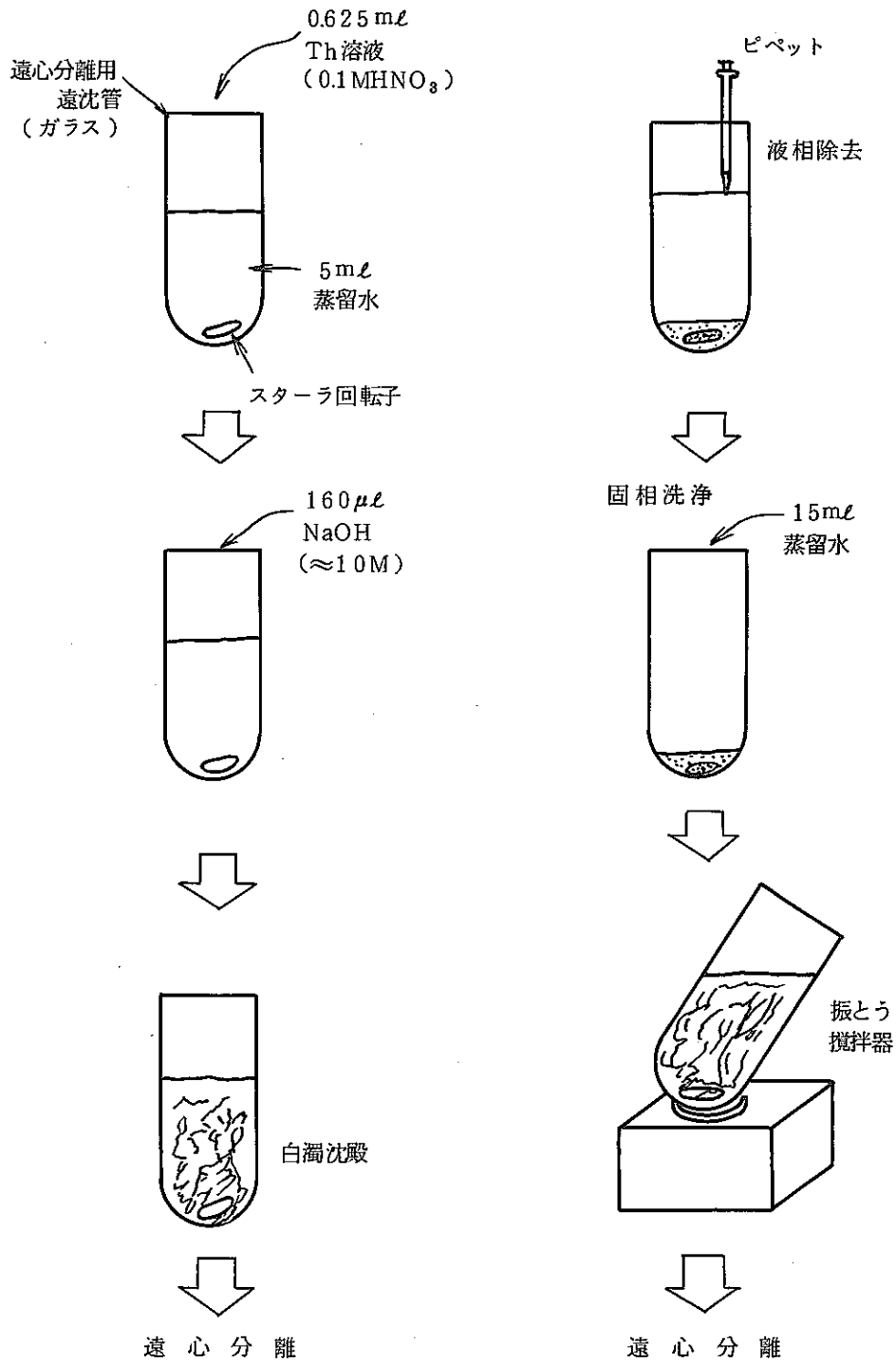


図 - 4 固相作製及び洗浄手順 (Thの例)

pH調整 (2 試料をそれぞれpH4.5と5.5に調整する場合)

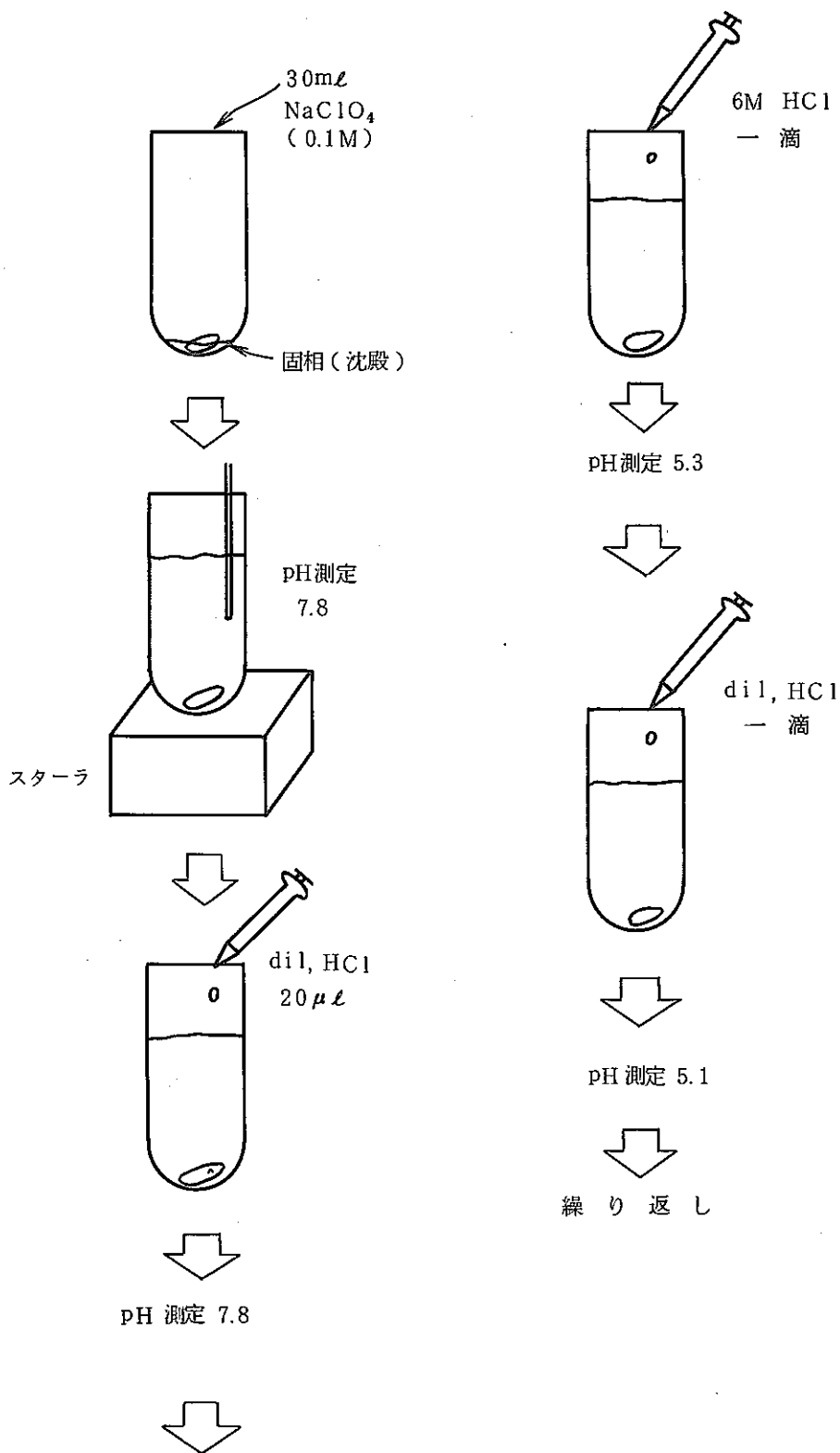


図 - 5 pH調整手順

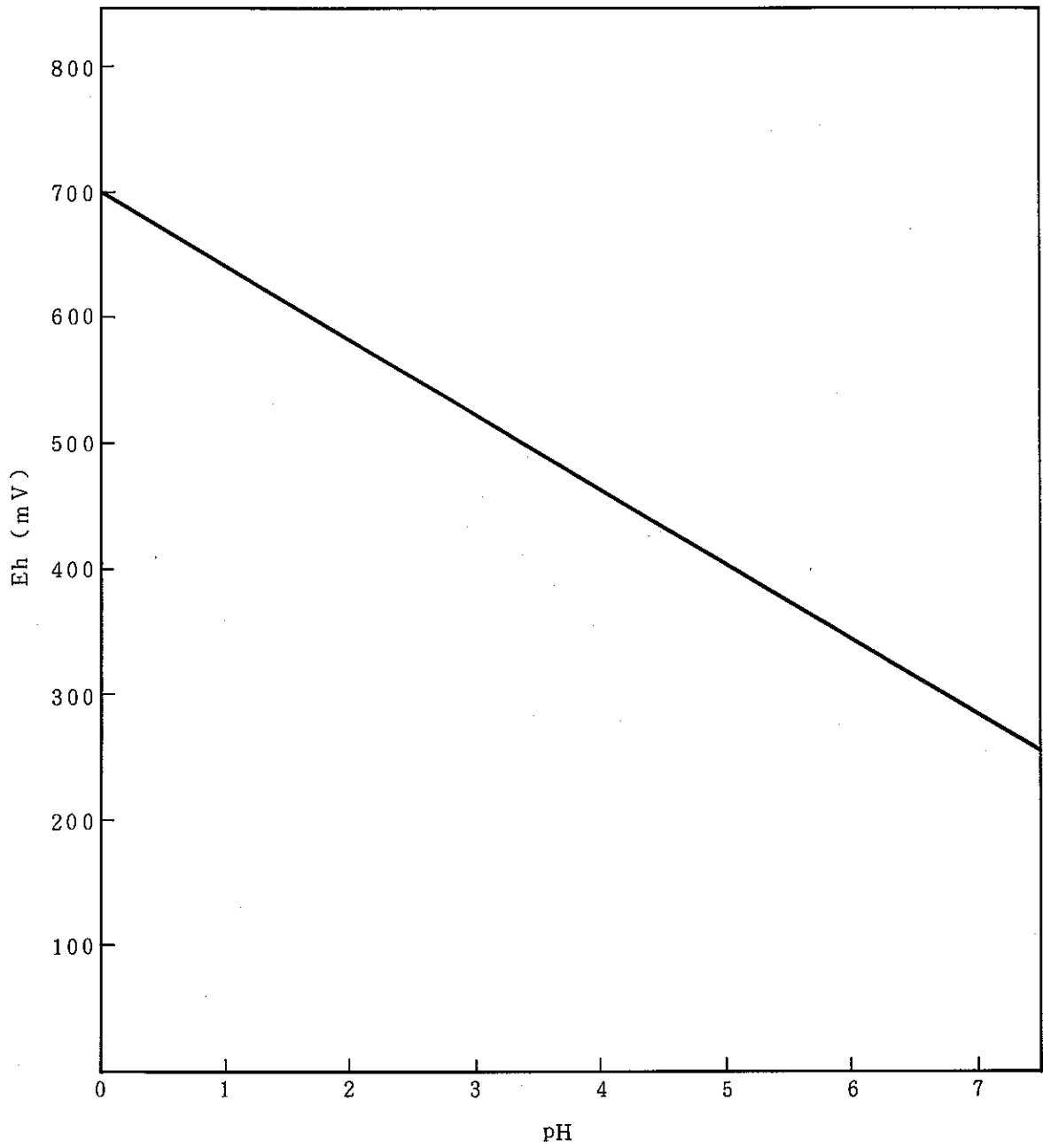


図 - 6 Eh測定に用いた検量線 (pHとの関係)



1. フィルタの洗浄

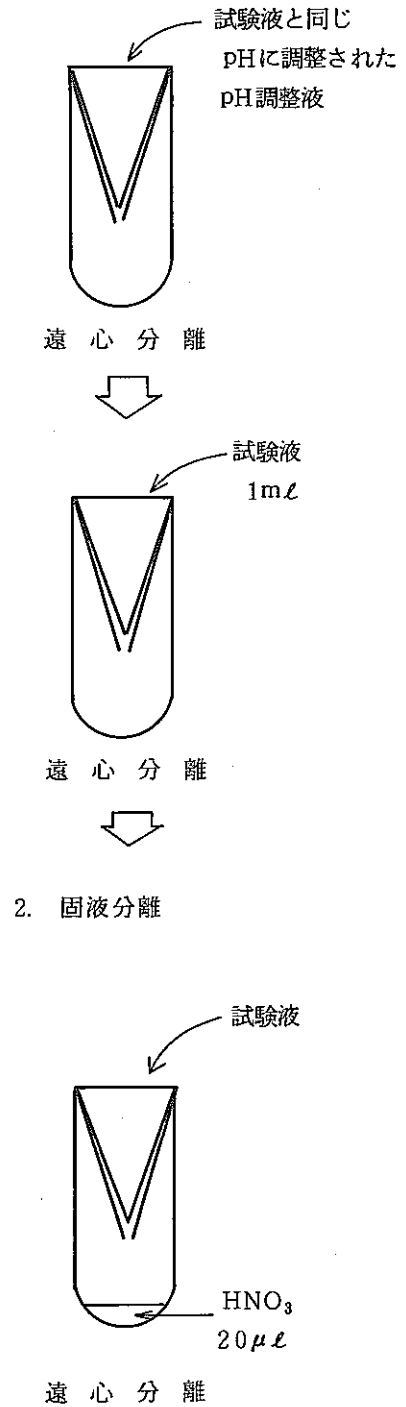
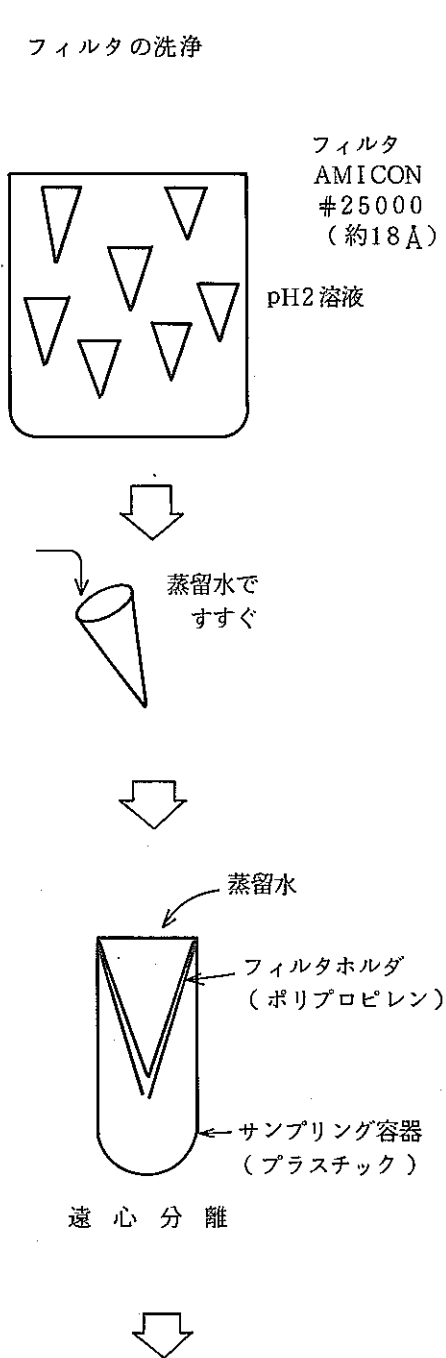


図 - 7 固液分離手順

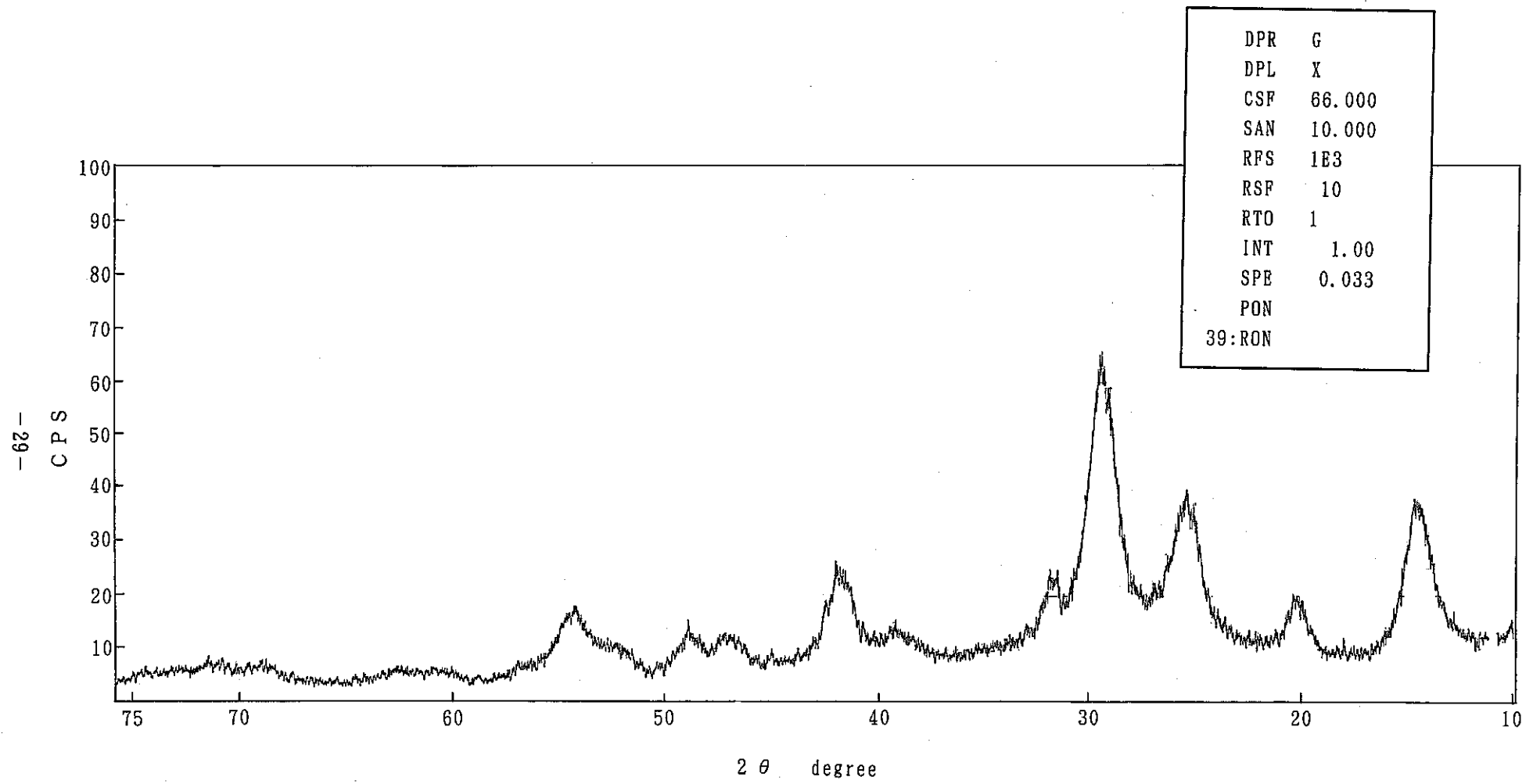
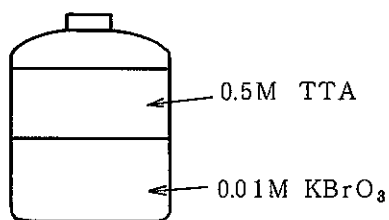


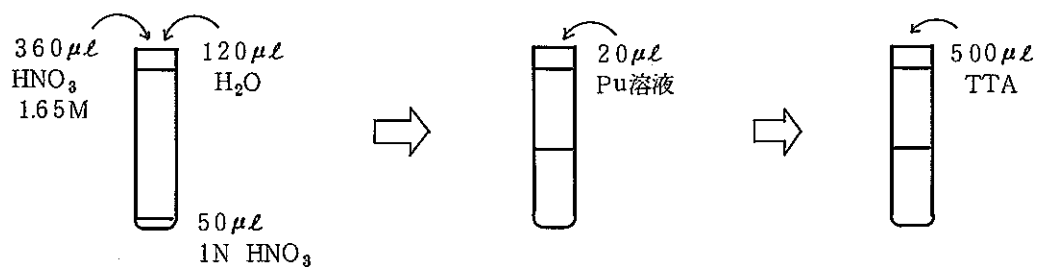
図-8 NdPO<sub>4</sub>のエックス線回析の結果

1. TTAの洗浄

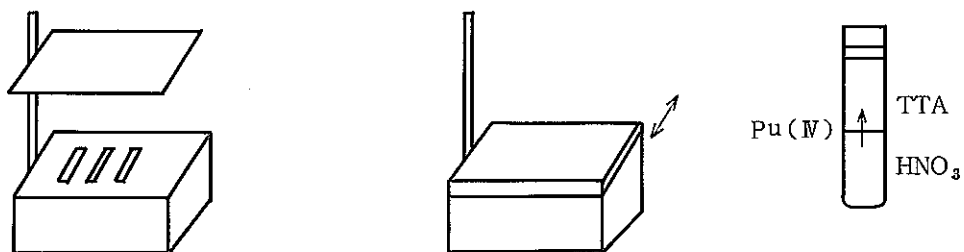


TTA: Thenoyl trifluoro acetone

2. TTAによるPuの抽出



3. 攪拌



4. 分析

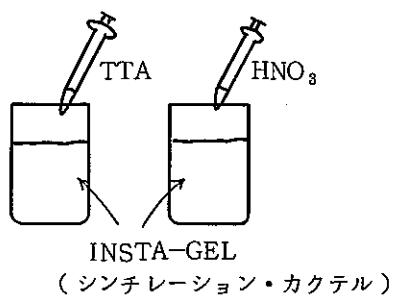


図 - 9 Pu ( 4 価 ) の抽出手順

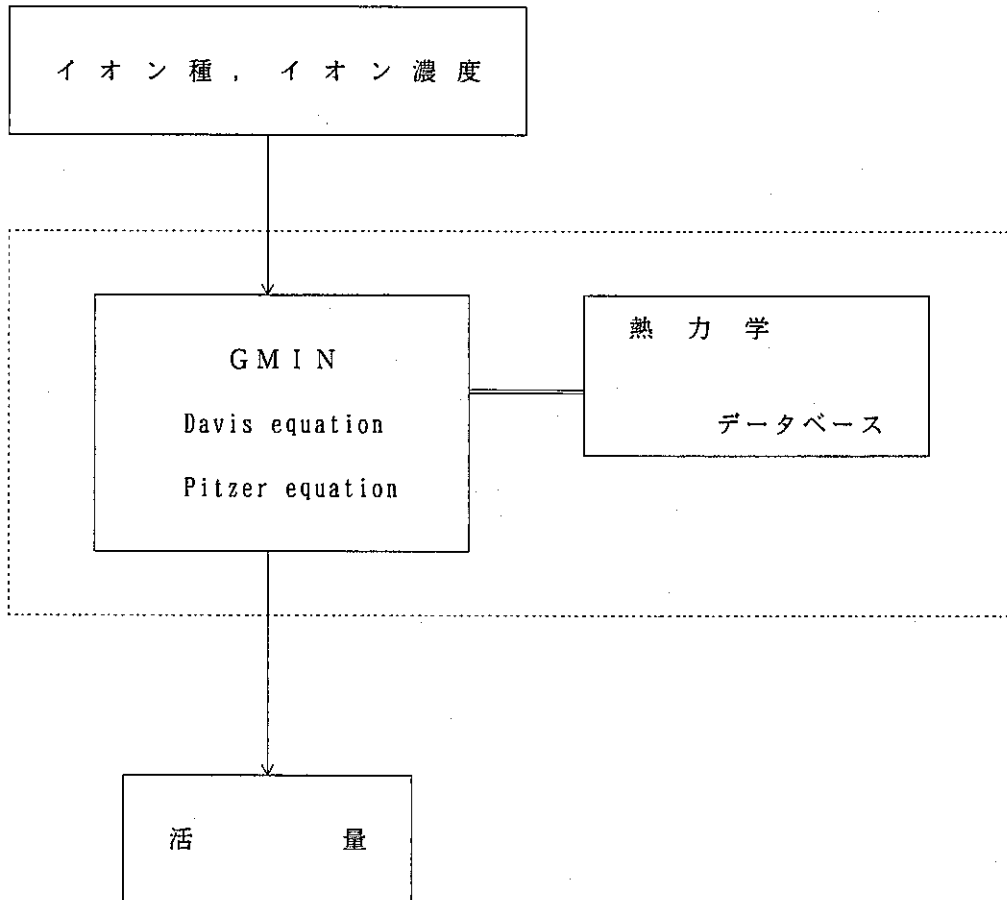


図-10 GMINの機能



写真-1 PNL  $\Sigma$ -5  
(研究者が常駐している建屋)



写真-2 ハンフォードサ  
イト300I77 (PNLの実験棟)



写真-3 ワシントン大学  
Dr. J. L. Conca研究棟

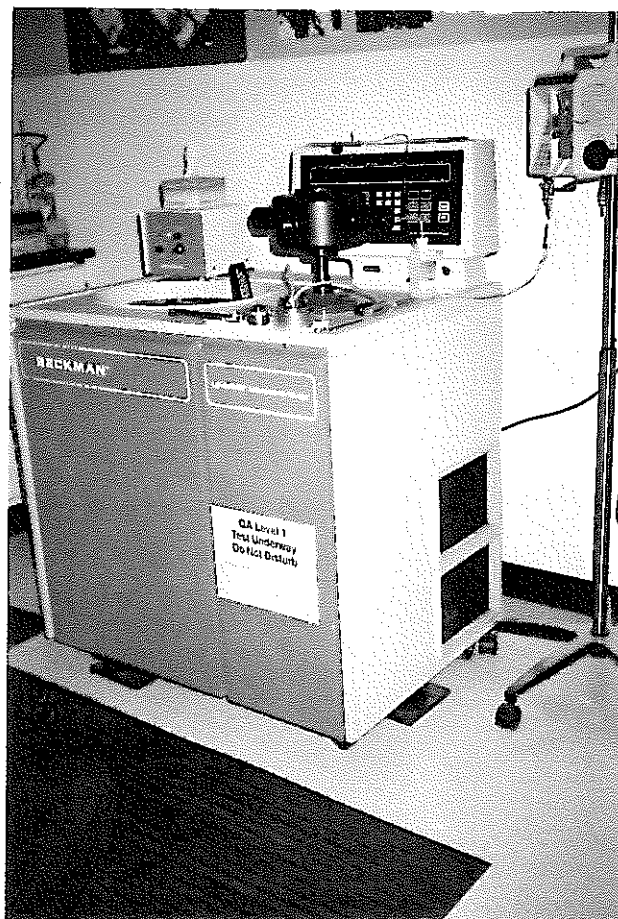


写真 - 4 電気伝導度法による拡散係数測定装置（市販の遠心分離器を改良したもの）

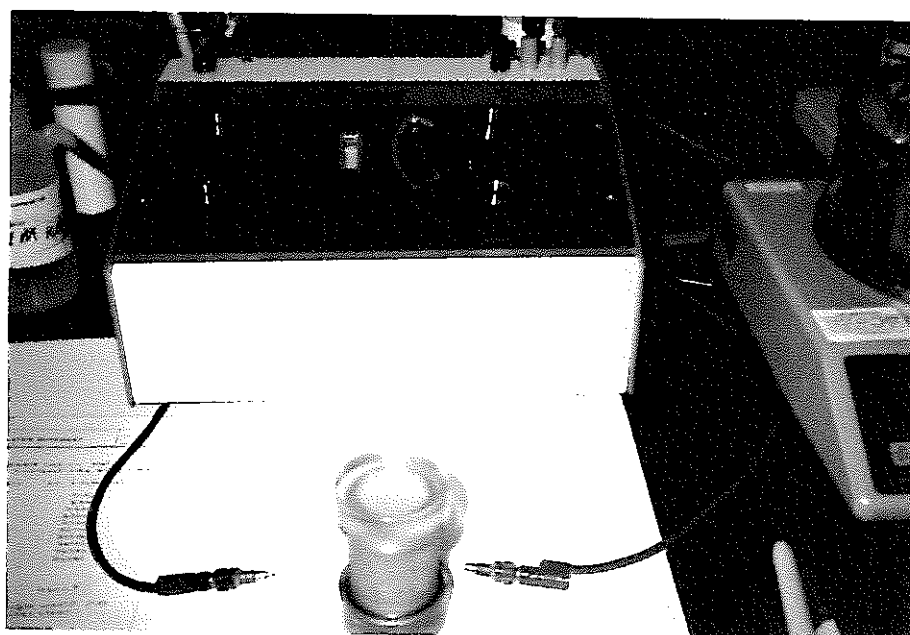


写真 - 5 電気伝導度計による測定

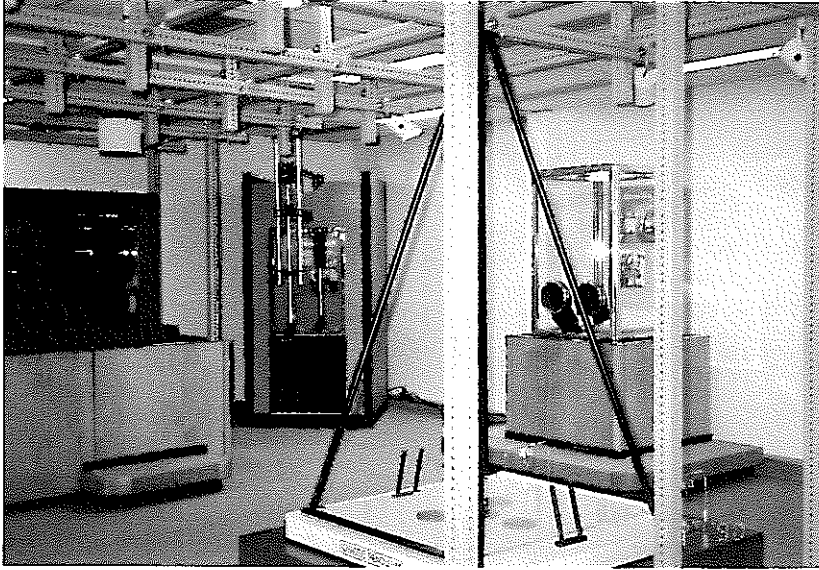


写真-6 ハンフォードサイ  
エンスセンター内



写真-7 ハンフォードサイ  
エンスセンター内

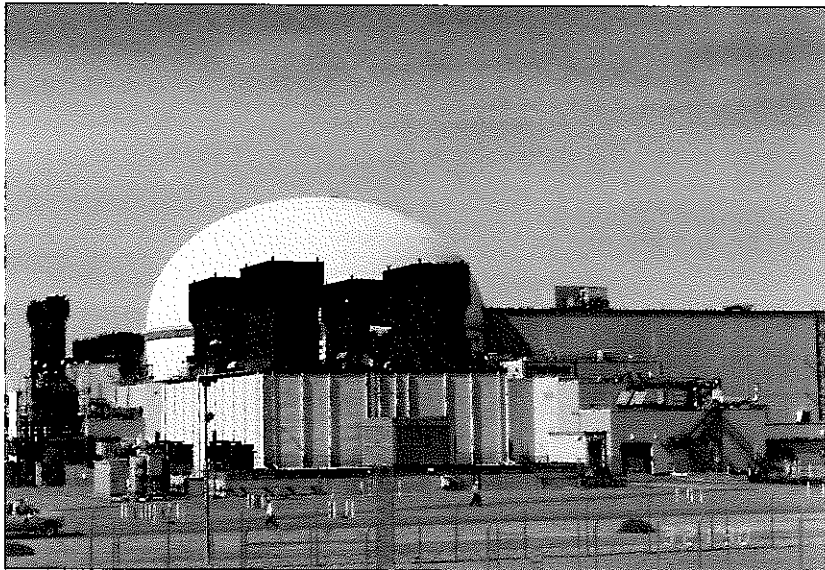


写真-8 F F T F

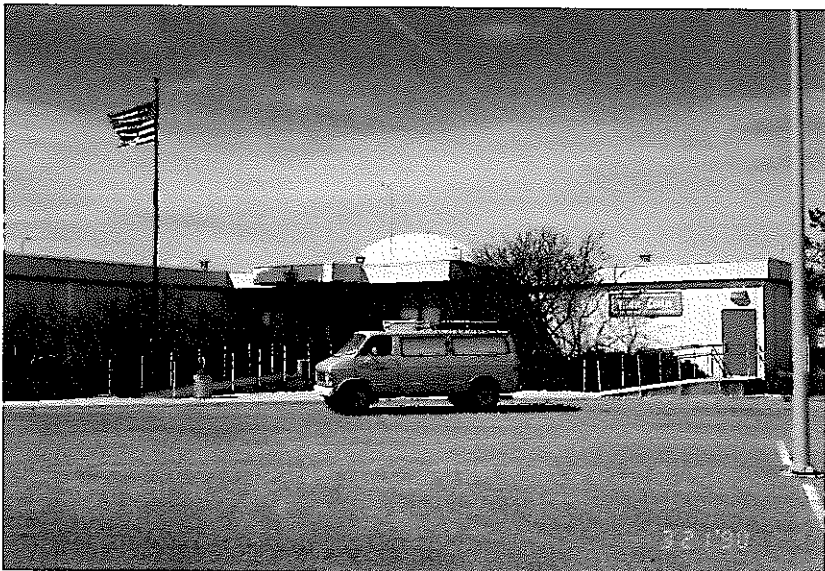


写真-9 F F T F ビジター  
センター



写真-10 F F T F ビジター  
センター館内



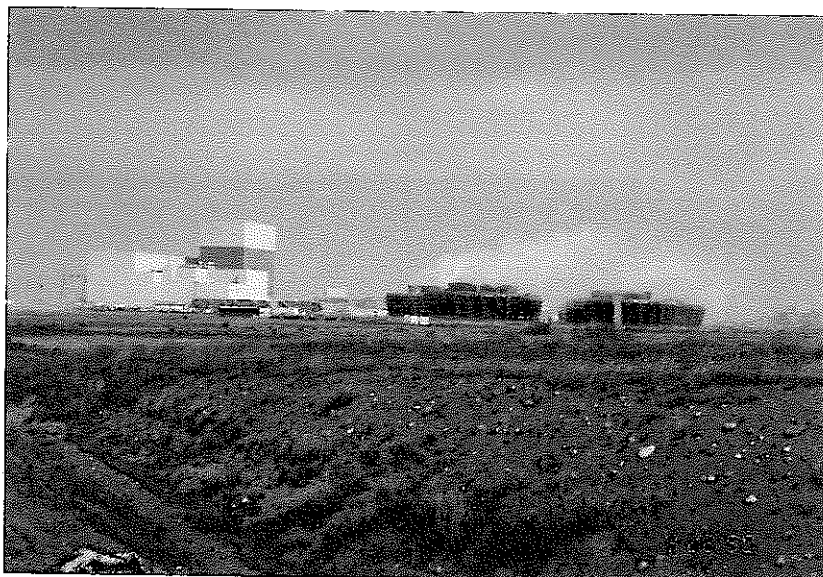


写真-11 WPPSS原子  
炉

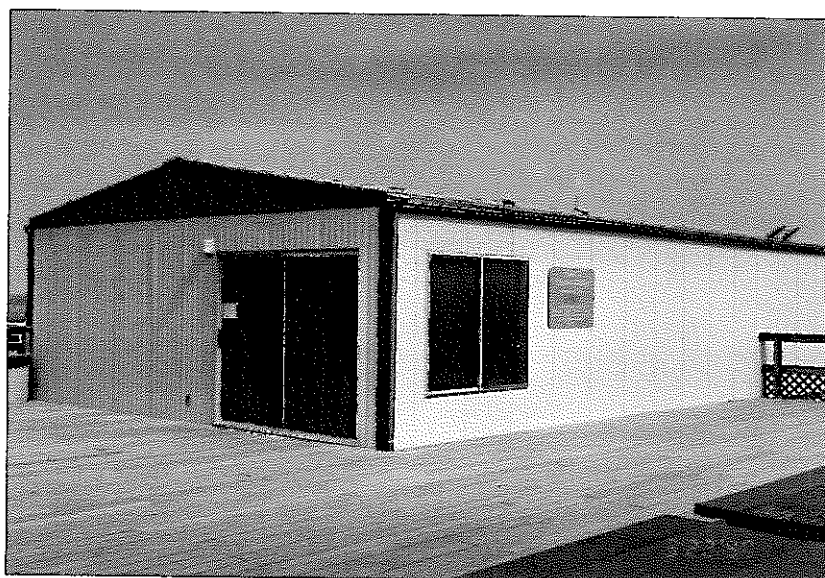


写真-12 WPPSSビジタ  
ーセンター



写真-13 WPPSSビジタ  
ーセンター内

別 添

## GM I Nを用いたNdの活量係数の計算例

分析して求めたNdの濃度を入力し、活量をGM I Nで計算した結果のアウトプットを別図-1に示す。

活量及び活量係数は、以下の式で表される。

$$\gamma = \frac{a}{m} \quad (1)$$

ここで、 $\gamma$  : 活量係数

$a$  : 活 量

$m$  : 飽和濃度

(1)式は、以下のように変形される。

$$\ln \gamma = \ln a - \ln m \quad (2)$$

$m$ に分析して求めたNdの濃度を入力し、 $\ln a$ にGM I Nの計算で算出された値を代入して活量係数を以下の通りに求める。

$$\ln a = -7.3841$$

$$m = 0.049 \text{ (mol/l)}$$

$$\ln m = -3.0159$$

$$\ln \gamma = -7.3841 + 3.0159$$

$$= -4.368$$

$$\gamma = 0.0127$$

上記計算には、Nd<sup>3+</sup>とCl<sup>-</sup>とのイオン・インタラク션을考慮してある。イオン・インタラク션을除いて活量係数を求めると、 $\gamma = 0.0016$ となる。

AQUEOUS SPESIES

ID	NAME	MOLES	Z	uort
1080	H2O	55.508000000000	0.	-95.664
11000	Na+	.453000000000	1.	-105.651
1000	H+	.000000010000	1.	.000
60000	Nd+++	.049000000000	3.	-270.935
170	Cl-	.453000000000	-1.	-52.955
80	OH-	.000001000000	-1.	-63.435

SOLID PHASES

ID	NAME	MOLES	Z	uort
101000	H(solid)	10.000000000000	1.	-16.740

CONSTRAINT EQUATIONS

	0	1	8	11	60	17
H2O	.0	2.0	1.0	.0	.0	.0
Na+	1.0	.0	.0	1.0	.0	.0
H+	1.0	1.0	.0	.0	.0	.0
Nd+++	3.0	.0	.0	.0	1.0	.0
Cl-	-1.0	.0	.0	.0	.0	1.0
OH-	-1.0	1.0	1.0	.0	.0	.0
H(solid)	1.0	1.0	.0	.0	.0	.0

non-ideal electrolyte parameters

		$\beta^0$	$\beta^1$	$c^*$	
single electrolyte parameters					
Na+	Cl-	.07650	.26640	.00000	.00127
Na+	OH-	.08640	.25300	.00000	.00440
H+	Cl-	.17750	.29450	.00000	.00080
H+	OH-	.00000	.00000	.00000	.00000
Nd+++	Cl-	.61170	5.40300	.00000	-.02840
Nd+++	OH-	.00000	.00000	.00000	.00000

ternary electrolyte parameters

		Cl-	OH-			
Na+	H+	.03600	-.00400	.00000		
Na+	Nd+++	.00000	.00000	.00000		
H+	Nd+++	.00000	.00000	.00000		
		Na+	H+	Nd+++		
Cl-	OH-	-.05000	-.00600	.00000	.00000	

TOTAL NUMBER OF SPECIES = 7  
 NUMBER OF COMPONENTS = 6  
 INDEPENDENT CONSTRAINTS = 5

OUTPUT DATE ITERATION = 8

ID	NAME	MOLES	MOLALITY	ln a	u
1080	H2O	5.5508E+01	5.5508E+01	-1.5106E-02	-9.5679E+01
11000	Na+	4.5300E-01	4.5300E-01	-1.3756E+00	-1.0703E+02
1000	H+	8.4333E-08	8.4334E-08	-1.6740E+01	-1.6740E+01
60000	Nd+++	4.9000E-02	4.9000E-02	-7.3841E+00	-2.7832E+02
170	Cl-	4.5300E-01	4.5300E-01	-1.0200E+00	-5.3975E+01
80	OH-	3.1117E-07	3.1117E-07	-1.5504E+01	-7.8939E+01

別図-1 GMINアウトプット