

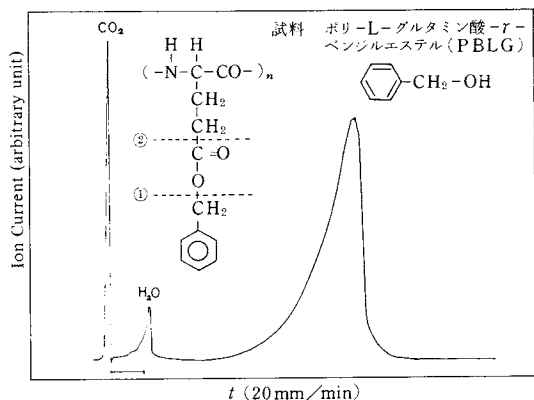


図6 PBLGの熱分解ガスの脱離スペクトル

である。低温側からこの3種類のピークはCO₂、H₂O、ベンジルアルコールであることがQ-Mass解析から明らかにされた⁴⁾。

2. 低温捕集クロマトグラフの特徴

- 1) Q-MassによるEGA解析では、full scale scanning methodを用いsweep time 88秒での測定をしたが、捕集クロマトでは、連続的に脱離現象をとらえられる。
- 2) Q-Massでは、イオンソースでマザー分子がフラグメント分子になるおそれがあるが、本装置におい

ては、マザー分子をそのままの形でとらえることができる。

- 3) 質量数の同じもの(例えば、N₂とCO)の区別はマッススペクトルでは困難であるが、脱離スペクトルから容易に分離ができる。
- 4) ガスクロのように、キャリアーガスや充填剤を使用せず、高真空装置を必要とする。
- 5) 従って、GC-MSのようにマッススペクトルと連動し同時測定がしやすい系にある。
- 6) ガスクロでは活性分子の取扱いがむずかしいが、本装置においては、その原理からして比較的容易である。

以上、未だ問題点は多々あるが、今後捕集部分にガラス以外の有機物質を用い、特定ガスとの吸着性、親和性を追究しながら、低温捕集クロマトの以上のような特徴を生かした分析装置を確立していきたい。

文 献

- 1) 齊藤, 上満, 富永, 生産研究, **18**, 54 (1966).
- 2) 江原勝夫, 分析機器, **13**, 499 (1975).
- 3) S. L. Madrosky, S. Straus, *J. Research, NBS*, **42**, 499 (1949).
S. Straus, S. L. Madrosky, *J. Research, NBS*, **66**, 401 (1962).
- 4) 中上, 江原, 第11回熱測定講演要旨集, p.59 (1975)

研究ノート

重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランの熱分解

斎藤 安 俊*

1. 緒 言

動力用原子炉の主力燃料として使用される二酸化ウラン(UO₂)は、UO₃またはU₃O₈のような高次酸化物の水素還元により作られるが、それら酸化物はウラン化合物の熱分解で得られる。とくに、UO₂の工業的製造においては、重ウラン酸アンモニウム(ADU)および硝酸ウラニール6水和物(UNH)の熱分解法が採用されている¹⁾が、UO₂粉末の諸性質は、出発物質および製造履歴によって

大きく支配される²⁾。著者はトリウム^{3,4)}や希土類元素^{5,6,7)}の化合物に引き続いて、ウラン化合物の熱分解と生成酸化物の性状に興味を持ち、まず本研究においては、ADUならびにそれと類似した粉体特性を有するUO₂を与える過酸化ウラン(UPO)を対象とした。そして、ADUおよびUPO両者の熱分解過程を、熱重量測定(TG)および示差熱分析(DTA)により追求するとともに、今後検討すべき問題点を指摘することにした。

2. 実 験

TGは感度約0.04 mg/0.01 mmの石英製スプリングバランスを用い、試料100 mg前後を石英製バスケットに秤量採取して懸垂し、酸素、空気およびアルゴンの各気

* 秋田大学鉱山学部金属材料学科：秋田市手形学園町1-1
Yasutoshi Saito: Department of Metallurgy, Mining College, Akita University

流中で加熱しながら、読取顕微鏡により測定した。

DTAは直径7mm、高さ18mmの円筒状白金製試料容器に250mg前後の試料を入れ、BeO製のつぼ型試料ブロックおよびアルメル-クロメル熱電対を用い、空気中で行なった。基準物質は α - Al_2O_3 である。また、示差熱起電力は、東亜電波(株)製AD-7直流増幅器により測定した。

TG, DTAともに、加熱速度は約 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、温度の測定は試料近傍で、Pt-Pt $\cdot$ 13%Rh熱電対により行なった。なお、実験装置の詳細は、トリウムシュウ酸塩の熱分解に関する報告³⁾で述べたとおりである。

試料は U_3O_8 粉末を硝酸に溶解して0.1M硝酸ウラニール水溶液とし、これに沈殿剤を添加することにより調製した。すなわち、(1:1)アンモニア水を加え、生じた黄色沈殿を濾過、洗浄および風乾してADU試料とし、また28%過酸化水素水を加え、生じた黄白色沈殿を濾別後、洗浄および風乾してUPO試料とした。

なお、TG曲線における熱分解生成物の推定は、700℃前後で示すプラトーが U_3O_8 の生成に相当するものとして、重量減少率より換算して求めた。

3. 実験結果および考察

まず、ADU試料のTG曲線を図1に実線で示す。加熱とともに350℃付近までは連続的に減量するが、その後酸素中では350~630℃、空気中では350~610℃、アルゴン中では400~470℃で、それぞれプラトーに近いゆるやかな減量区間を示す。この領域はアルゴン中ではほぼ UO_3 の生成に対応しているが、酸素中および空気中

では $\text{UO}_{3.1}$ 前後に相当した重量変化を示す。米国のマンハッタン計画時代、ADUを酸素気流中で熱分解した場合、550℃付近で安定な赤色粉末が生成し、分析によるとこれは $\text{UO}_{3.14} \sim \text{UO}_{3.38}$ 間の組成を有するという報告がBrown大学より提出されている⁸⁾。このことは、著者の酸化性雰囲気中の結果とよく一致しており、 UO_3 が酸素過剰の不定比相を形成するということも考えられるが、この点については今後の検討が必要である。 UO_3 相生成後は急激に減量して、酸素中で約675℃、空気中で650℃、アルゴン中で約550℃でそれぞれ U_3O_8 に至りプラトーを示す。その後、高温では酸素の放出による僅かな減量を示す。

従来、ADUは $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ の組成をもつとされていた²⁾が、それに基づく、本研究のADU試料は $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成と若干の付着水を有することになる。これよりTG曲線上で、無水塩の生成に相当する温度は約140℃となるが、とくに折点やプラトーは観測されない。また、ADUは沈殿条件によっては $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{16}$ ⁹⁾や $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ ¹⁰⁾という組成を有するとか、あるいは沈殿未洗浄の場合には、 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_7\text{O}_{22}$ なる組成において、TG曲線上に折点が現われる¹¹⁾などともいわれている。しかしながら、本研究においては図1から明らかなように、上記組成に対応するTG曲線上的変化は認められず、 UO_3 付近まで連続的に分解する。宇梶¹²⁾によるTG曲線においても、 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から UO_3 までは、連続した減量を示している。

そこで著者は、空気中でDTA曲線を求めたが、結果を図1に破線で示す。前述のTG曲線に対する考察より検討すると、100℃を中心とする大きな吸熱の第1ピークは、付着水を含む1水和物の脱水に相当する。無水塩は直ちに NH_3 および H_2O を発生しながら、 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ あるいは $(\text{NH}_4)_2\text{U}_7\text{O}_{22}$ のような中間化合物の生成を経て、連続的に UO_3 へと分解するので、210℃および300℃を中心として吸熱の第2および第3ピークが現われる。第3ピークに続いて320℃で現われる鋭い発熱の第4ピークは、分解生成物の二次的な作用、例えば生成した UO_3 表面における NH_3 の接触の酸化に対応すると考えられるが、今後の検討を必要とする。このようにして生成した UO_3 相は、400℃を中心とする発熱の第5ピークで結晶化した後、温度上昇とともに徐々に酸素を放出し、610℃前後から U_3O_8 へと分解して、吸熱の第6ピークを示す。

ところで、ADUが $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ なる組成を有するという仮定は、近年疑問視されてきた。Cordfunke¹²⁾は所謂ADUの複雑な性質は、 UO_3 - NH_3 - H_2O 三元系の系統的研究から明らかにされ、この系には $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、

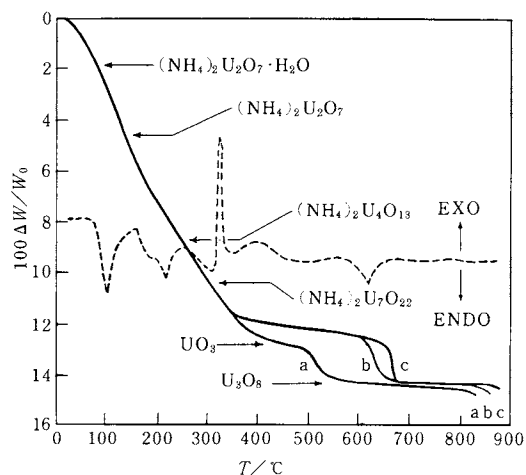


図1 ADUのTGおよびDTA曲線
(加熱速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

実線はTG: (a) アルゴン中, (b) 空気中,
(c) 酸素中, 破線はDTA: 空気中

$3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $3\text{UO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ という四つの化合物が存在しているとした。そして、これらは結晶学的には同じ系列に属し、沈殿条件に応じて生成するが、 $\text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot (2-x)\text{H}_2\text{O}$ という一般式で表わされるという。また Deane¹³⁾ は、赤外線吸収スペクトルによる研究から、ADUが $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ で表わされるのは極めて不適当で、正確には $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$ で表わされるべきものであり、 x および y は沈殿および乾燥の方法に依存するとしている。ADUをこれらのように考えると、加熱とともに H_2O および NH_3 が順次離脱し、DTAの吸熱ピークに対応して、 x あるいは y の変化が起こるものと思われる。

つぎにUPOについては、酸素中TG曲線および空気中DTA曲線を図2に示す。TG曲線によると、加熱とともに減量を始め、80℃付近でそれはかなり急激となるが、110～160℃間でほぼフラットを示すに至る。ついで、約220℃で再び急激に分解した後、300℃付近で減量は極めてゆるやかになり、600～660℃間で UO_3 を生成するに至る。300～600℃間では、重量減少率が定比組成の UO_3 に対するよりも僅かに小さいことから、ADUで述べた酸素過剰不定比相の生成も考えられるが、アルゴン中でも300～500℃間で、同様な挙動を示すことから、少量水和した UO_3 の生成について検討すべきであろう。その後720℃付近では、 U_3O_8 となってフラットを示す。空気中およびアルゴン中でも、以上とほぼ同様の経過をたどるが、ADUの場合と同じく、 UO_3 の U_3O_8 への分解温度が、酸素中の場合に比し、順次低温側へ移行する。

古く Fairley¹⁴⁾ は風乾したUPO水和物の組成は $\text{UO}_4 \cdot$

$4\text{H}_2\text{O}$ で表わされるとしたが、本研究の試料は $\text{UO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ に相当しており、これは Hüttig および Schröder¹⁵⁾ の結果に一致する。また、本研究における110～160℃間のフラットは、 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成に対応している。Sato¹⁶⁾ は沈殿温度に応じて $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ という二つの水和物が存在することを明確にしたが、4水和物を空気中、100℃で乾燥すると2水和物に変換するとしている。また Cordfunke および Alig¹⁷⁾ によれば、空気中で、4水和物は約40℃で2水和物へ、さらに約225℃で UO_3 へ分解するという。なお、宇梶¹⁸⁾ は4水和物は140℃までに2水和物となるが、2水和物が UO_3 へ分解する段階で、220～300℃間における $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の生成を経過するとしている。

UPO試料の空気中DTA曲線を図2中に破線で示すが、 $\text{UO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ から $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ への脱水、ならびに2水和物から UO_3 への脱水と脱酸素に対応して、それぞれ明確な吸熱ピークが観測される。その後に現われる発熱ピークは UO_3 の結晶化、また吸熱ピークは UO_3 の U_3O_8 への分解によるものと思われる。

4. 結 言

UO_2 製造の出発原料である重ウラン酸アンモニウム (ADU) および過酸化ウラン (UPO) の熱分解を、TGならびにDTAにより追求し、他の研究結果を加えて考察した。より詳細な熱分解機構解明のためには、条件をより多く変えての測定や構造上のデータが望まれる。また、ADUでは発生気体分析 (EGA) との併用、 UO_3 不定比相生成の検討、またUPOでは水和した UO_3 の生成の検討などを行なう必要がある。

文 献

- 1) J. A. Fellows, "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications", Ed. by J. Belle, USAEC, (1961) p. 33.
- 2) 例えば、E. H. P. Cordfunke, "The Chemistry of Uranium Including Its Applications in Nuclear Technology", Elsevier Publ. Co., Amsterdam, (1969).
- 3) 斎藤安俊, 粉体および粉末冶金, **17**, 235 (1971).
- 4) 斎藤安俊, 粉体および粉末冶金, **17**, 295 (1971).
- 5) 斎藤安俊, 品田 豊, 土田宏二, 粉体および粉末冶金, **17**, 243 (1971).
- 6) 斎藤安俊, 品田 豊, 横田京子, 井川誠一, 粉体および粉末冶金, **18**, 1 (1971).
- 7) 斎藤安俊, 品田 豊, 横田京子, 三浦耕太郎, 日本金属学会誌, **38**, 997 (1974).
- 8) J. J. Katz, E. Rabinowitch, "The Chemistry of Uranium", Part I, McGraw-Hill Book Co., Inc., N.Y. (1951), p. 322.

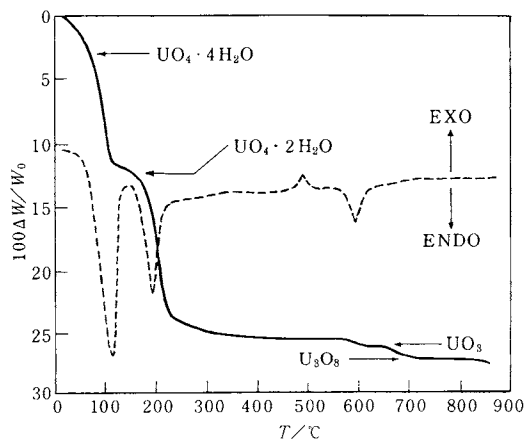


図2 UPOのTGおよびDTA曲線
(加熱速度5℃/min)
実線はTG:酸素中、破線はDTA:空気中

- 9) 末広良行, 高島耿生, 鈴木 尚, 土井英和, 第1回原子力研究総合発表会要旨集(1960), p.43; 三菱金属鉱業株式会社中央研究所の報告(1960).
- 10) C. D. Harrington, A. E. Ruehle, "Uranium Production Technology", Van Nostrand Co., Inc., N.Y. (1959), p. 50.
- 11) 宇堀六夫, 日本原子力学会誌, **1**, 405 (1959).
- 12) E. H. P. Cordfunke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 303 (1962).
- 13) A. M. Deane, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 238 (1961).
- 14) T. Fairley, *J. Chem. Soc.* **31**, 127 (1877).
- 15) G. F. Hüttig, E. van Schröder, *Z. anorg. Chem.* **121**, 243 (1922).
- 16) T. Sato, *J. Appl. Chem.* **13**, 361 (1963).
- 17) E. H. P. Cordfunke, P. Alig, cited in 2).

寄 贈 書

「化学における精密測定」

日本化学会編 化学総説No.10 (1976)
東京大学出版会

この総説誌は、(1)精密測定は化学にどんな決定的発展をもたらしたか、(2)化学における測定の本質は何か、(3)物理定数や原子量など、測定のよりどころとなる基本定数はどのようにして決められているか、をそれぞれ概観し、さらに(4)分子固有の性質であるような定数の測定に関する内容を各分野での典型的な例を示すことを主眼として企画されたユニークなもので、内容は次の通りである。

まえがき 朽津耕三

1. 精密測定がもたらした化学の進歩

精密科学としての化学の確立, 野村昭之助: 測定と熱力学, 妹尾 学: Bohr の理論と精密測定, 久保昌二: 実例を通して精密測定を考える, 森野米三: 電波分光からレーザー分光へ, 霜田光一: 精密測定と有機化学の進歩, 岡本敏彦, 鈴木真言, 津田充有

2. 測定の信頼性

化学測定で使われる単位, 高田誠二: 測定の精密さと正確さ (I)(II), 益子洋一郎: 物質の純度と化学標準物質, 益子洋一郎: 物質の純度と測定の精確度

との交錯, 関 集三: 測定の精密さと正確さに関する資料, 益子洋一郎

3. 化学における基本定数

基本定数の精密測定, 蟻川達男, 平川浩正: 原子量および同位体存在度, 齊藤信房

4. 分子レベルでの精密測定

回転スペクトルによる分子内回転ポテンシャルの測定, 広田栄治: 立体化学への発展 — シクロヘキサンとその誘導体を例として, 岩村 秀: 生体分子の三次構造, 宮沢長雄: X線回折による電子密度の測定, 齊藤喜彦, 伊藤徹三: 磁気共鳴による電子密度の測定, 伊藤 一, 上原博通: 核モーメントと電子密度, 中村大雄: 化学における時間の測定, 吉原経太郎, 木下 実: 水素分子の量子論の実験によるテスト, G. Herzberg 大野公男訳: 非経験的計算の可能性と限界, 藤永 茂: 化学と天文学の出会い, 齊藤修二

題名は精密測定となっているが、その内容はむしろ正確測定について述べられている。しかし、正確測定という言葉はまだ日本語として定着していないので、止むなく精密測定とされた由であるが、精密度 (precision) と対比される正確度 (accuracy) の重要性が本誌の各所に引用されている実例を通して認識することができよう。
(菅 宏)