

理化学研究所 ニュース

Sept.—1979

No. 59

理研におけるウラン濃縮の研究

ウラン濃縮あるいは濃縮ウランという言葉が人々に与える印象は月日とともに徐々に変わってきている。敗戦直後から少なくとも20年間は、濃縮ウラン即原爆ととらえる人が大部分であったが、最近では発電用原子炉の燃料と受取る人の方が多くなったのではないと思う。戦後発達した技術には、当初は主として軍事目的のためにとくにアメリカで開発され、後に民生用に転化されたものが多い。その典型的な例がウラン濃縮である。広島にアメリカ空軍が投下した原爆は濃縮ウランを使っていた。アメリカはこの濃縮ウランをつくるために、第二次大戦の末期に巨大なウラン濃縮工場をオークリッジに建設した。戦争が終わった後も世界戦略のためこの工場を拡張するとともに、さらに2工場を増設した。ところが数年経って水爆が開発されると、原爆は時代遅れになってしまった。その結果濃縮ウランは過剰生産となり、折角莫大な費用を使って建設した工場も操短せざるを得なくなった。

核分裂エネルギーを爆弾のような軍事用でなく、発電のような民生用に利用できるかどうか、戦後10年から20年経った時点におけるエネルギー開発問題の最大の課題であった。イギリスやフランスは天然ウランを燃料とする原子炉の開発に全力を集中していた。一方アメリカは、余剰物

質になってしまった濃縮ウランを燃やす一石二鳥の効果を持った原子炉の開発を続け、ついに成功した。この濃縮ウラン軽水炉はイギリスの天然ウラン原子炉よりずっと効率が良いことが明らかになったので、日本の電力会社は先を争って買い出した。日本だけではない、イギリスもフランスも自国の原子炉の開発を中止して、アメリカから輸入した。この原子炉は濃縮ウランしか燃やせない。当時濃縮ウランを大量につくる能力を持っているのはアメリカだけであった。だから原子炉を買えば、その中で燃やす燃料も全部アメリカにおんぶしなければならないことになった。軍事用につくった濃縮ウランの再利用にアメリカは見事に成功した。そして濃縮ウランの一手販売という完全な売手市場になったので全世界の原子力エネルギーを全面的にアメリカが支配できる態勢ができた。

菊池正士先生と濃縮ウラン

昭和42年のたしか2月頃であった。かつては主任研究員を務められ、日本原子力研究所の理事長をやめられてから再び理研の招聘研究員になられた菊池正士先生に私は呼ばれた。

「これから日本でも濃縮ウラン軽水炉がどんどん建設される。しかしかんじんの濃縮ウランを全

部アメリカから供給してもらおう、日本では一切つくらないというようなことをしていると、後で濃縮ウランの値段を勝手に吊上げられても言い値で買うよりしかたがない。日本が独自の技術を持っており、何時でも濃縮ウランをつくれる態勢にあって始めて交渉もできる。アメリカの完全な支配を避けるためにもウラン濃縮の研究を行なわなければならない。」と説かれた。

当時アメリカは、原子炉をどんどんお買い下さい、燃料である濃縮ウランはいつでも、いくらでもいるだけ供給します、といていた。日本の政府も電力業界も頭からそれを信用した。(後でアメリカは急に態度を変えた。濃縮ウランの完全な供給は保証しかねると言い出したのである。)何しろ濃縮ウランをつくるのは大変に難しい、また莫大な費用がいる、アメリカがいくらでも売ってやると言っているのだから、苦勞して自分で作る必要はない、まして濃縮ウランと言えば原爆と国民は思っている、そんな時にウラン濃縮を日本でもやると言えば原爆を日本でもつくる気かというが大変なさわぎになる、とんでもない話だというのが当時の日本の指導界の人達の考え方であって、菊池先生のような考え方をされるのは皆無とあってよかった。菊池先生は核物理、原子力方面における日本の代表的大家である、その先生が、困ったものだと言口を叩く人が多かった。先生は私に説かれただけでなく、いろんな所でその主張をしておられたからである。そして私に実際に研究をやってみる気がないかと尋ねられたというわけであるが、私は先生のお考えがもっともと思ったので、お手伝いしましょうと約束した。しかし何故理研でと先生が考えられたのかというとそれはそれなりに理由があったのである。

仁科芳雄先生と戦時研究

今の平和な日本で思うと不思議な位であるが、そして戦後に生れて平和教育を受けて育った人達には理解できないかも知れないけれど、戦争中はノーベル賞をもらったような一流の学者達が敵味方を分けて勝つために原爆をつくる研究に熱中していた。日本でもそうで、ウラン濃縮の研究が2

箇所で行なわれていた。東では理研で仁科芳雄先生の指導のもとに熱拡散法で、西では京大で荒勝文策先生が遠心分離法で。理研の研究は陸軍の依頼を受け、「に」号研究といわれていた。京大の研究は海軍の依頼を受けていたが、どちらも全く基礎的な段階で、微量の濃縮ウランをつくることさえできないうちに敗戦にいたった。当時これの研究に携わっていた人達はみな、アメリカでも戦争中に濃縮ウランの製造に成功することはまずないと思っていた。それだけに、8月6日原爆が投下された直後広島に急行し、赤十字病院の地下に保管してあったX線写真の乾板が感光していることから、新型爆弾が原爆であろうと推定された、仁科先生の受けられたショックは激烈であつたらしい。当時仁科研究室員であつた玉木英彦先生に広島の実地から送られた先生の書簡が理研の資料室に保存されている。それには日本の科学者が負けたのだと記されている。

やはり仁科研究室の一員であつた武見太郎先生には災害地で採取した遺骨を送られ、その放射能の測定を命ぜられた。その結果落された爆弾は原子爆弾にちがいないことが確認された。8日には早くも牧野伸顕伯により奏上され、陛下は全面降伏の決断をされたという。

理研のウラン濃縮装置はその前、4月の空襲で破壊されていた。敗戦後、ウラン濃縮研究グループの人達はほとんどすべて理研を去っていった。唯一人残った私は農林省の依頼を受けて、ウランでなく窒素の同位体の濃縮を行ない、農作物の施肥のトレーサー実験に役立たせた。それから水素、ホウ素、酸素などの同位体の分離・濃縮も次々に行なつた。その結果日本では実際に同位体を分離できる技術を持っているのは理研だけということになった。菊池先生が理研でウラン濃縮の研究をやってみようと考えられたのにはこういう背景があつたからである。

ガス拡散法の研究

さてウラン濃縮の研究を始めようといっても何から手をつけたらいいのか。ウラン濃縮の方法に

もいろいろある。当時新しい方法として注目され始めたものに遠心分離法があるが、最も確実なガス拡散法を検討してみようということになった。実はアメリカのウラン濃縮工場が採用していた技術はガス拡散法である。この方法の心臓部は直径が 100\AA 以下の孔が無数にあいた薄い隔膜である。アメリカでどのような隔膜を使っているか全くわからないので、これの研究から始めようということになって、住友電工の協力を得てアルミナ、ニッケル、テフロンなどを材料とした隔膜を独自の方法を考えてたくさん試作した。最初にできたアルミナ隔膜を通して六フッ化ウランを拡散させるとウラン 235 が濃縮された。44年の3月である。その結果を原子力学会で発表することにしたら、予稿集を見た朝日新聞の記者が尋ねてきた。要点を説明すると、3月31日の朝刊のトップに「濃縮ウランの国産へ、独自の基礎実験に成功」という大きな見出しの記事が出た。大変な反響が起った。外国の通信社からも問い合わせがきた。こんな危ないことをまたやっているのかと攻撃されるのではないかと思っ、新聞を見た瞬間私は頭をかかえこんでしまったが、思いがけないことに非難は全然来なかった。参議院から全党派の10名ばかりの議員が早速見学にみえた。大変な激励を受けて私はむしろ戸惑ってしまった。

しかしわれわれの研究は結局数年後中止の止むなきにいたった。それはこれから日本で濃縮ウランの製造を行なうとすれば、電力消費量の少ない遠心分離法がより適当であると国が判断したからである。そして国も本格的にウラン濃縮、それも遠心分離機の開発に力を入れ出した。現在では各界の人達も何としてでも遠心分離プラントを建設すべきであると考えている。菊池先生が国産ウラン濃縮プラントの必要性を説かれたとき、多くの人々が冷笑していたあの当時を思い起すと今昔の感に堪えないが、結局われわれの行なった研究の意義は、廻りくどい形ではあるが先覚者としての菊池先生の考え方を多数の人に認識させる啓蒙の役を果たしたことにあったのではないかと今は考えている。なおわれわれがつくったテフロン隔膜の性能が非常に優れていることは外国でも認められ

ている。もし現在もその開発研究を続けておれば、将来ヨーロッパで建設される予定のプラントの心臓部を日本が担当してつくりえたかも知れないと、これだけが唯一の心残りになっている。

大山義年先生と遠心分離

話は前後するが、われわれがガス拡散法の研究を行なう前に、当時主任研究員であった大山義年先生は理研で遠心分離法の研究を始められた。昭和32年、ドイツで長胴型の遠心分離機の試作が行なわれ、それをを用いると効率良く濃縮ウランをつくりうる可能性があると発表された。その発表は非常に注目を浴び、欧米では直ちに開発研究が始められた。丁度その発表の会場にいた私は帰国後、大山先生に報告したところ先生は非常に興味を持たれた。そして、3年経ってから研究を開始し、試作1号機、2号機をつくられたが、停年退職されたこともあって、これらの機械は原子燃料公社、後の動燃事業団に移された。その頃、英、独、蘭の3国およびアメリカは極秘裏に遠心分離の研究を大々的に推進していた。一方日本は、多くの人のウラン濃縮への関心の無さのために、約10年間に3号機と4号機がつくられたにすぎなかった。しかしわれわれが刺激を与えたおかげで急にこの研究の推進に国も力を入れ出したのである。これが発展して現在の遠心分離パイロットプラントになっている。

レーザー同位体分離の研究

最近レーザーを使ったウラン濃縮が話題になっている。これはますます実用化される見込みがあるというわけではないが、他の方法にない特徴を持ち、ウラン資源の節約、再活用に有効であるので10年先にはアメリカなどでそのプラントが稼動する可能性があるといわれている。レーザー法はウランだけでなく他の同位体の分離においても他の方法にない特徴を持っているので、理研に最近つくられたレーザー科学研究グループの一部ではレーザー同位体分離の研究を活発に行なっている。ウラン濃縮の開発研究を直接行なう計画はないが、水素その他の同位体分離の基礎研究を推進

している。ただこれらの基礎研究を充分に行なっておくと、いざというときにウラン濃縮の開発研究にも役立つことは明らかである。逆に言えば充分な基礎研究がなければ、遠心分離などよりずっと難しいレーザー・ウラン濃縮がうまくゆくはずはないということである。これは一機関の問題ではない。どこか他の機関でいつの日かにレーザー・ウラン濃縮を行なうとしても、現在の段階でわれわれが関連する基礎研究を充分に行なっておかないと成功はおぼつかないということである。日本において花咲いた科学技術のルーツをたどると、

理研でかって基礎研究が行なわれていたという例が甚だ多い、遠心分離もその一つといえる。レーザー法にはウラン濃縮を含む同位体分離だけでなく、微量物質の除去などいろいろな応用が期待されている。そして将来大いに発展するだろうと予想されるが、それが事実になったとき、かって理研で基礎研究が行なわれたためと感謝されることを期待しながら現在鋭意研究を進めている。

同位元素研究室
主任研究員 中根良平

発明・考案リスト

昭和54年1～8月に公開となったもの

公開番号	出願番号	発明・考案の名称
(特許)		
54- 3476	52- 68128	電子線露光装置 (共願)
54-10679	52- 75760	荷電粒子ビームの投射方法及装置
54-11069	52- 77341	気相・液相間の物質移動法の改良とその触媒充填物
54-12675	52- 78189	電子線露光方法 (共願)
54-15493	53- 80686	ピリジノフェン化合物からなるアミノ酸のラセミ化触媒
54-24653	52- 90061	エシレット格子の基板とその製造方法
54-25596	52- 91077	荷電粒子ビームの投射方法
54-25673	52- 91076	荷電粒子ビームの投射方法
54-28819	52- 93910	ニカメイチュウの配偶行動阻害剤
54-30185	52- 93909	マンデル酸誘導体及びその制癌剤 (共願)
54-35631	52-102140	文字表示・出力装置
54-36241	52-155339	ジテルペン系誘導体の製造法
54-37827	52-104550	農園芸用殺菌及び果実貯蔵病害防除組成物 (共願)
54-42387	52-109011	ウランの複合磁性吸着剤
54-45267	52-109408	植物のオキシダント障害防除剤
54-46763	52-113088	ジテルペン系誘導体の製造法
54-46764	52-113089	ジテルペン系誘導体の製造法
54-46772	52-113090	セスキテルペン誘導体及びその製造法
54-52720	52-119323	腸溶性制癌剤組成物及びその製造法 (共願)
54-58489	52-125366	イオンコレクター
54-59213	53-108329	エステル化合物の酸化的合成法
54-59392	52-123076	新核酸分解酵素及びその製造法
54-60288	52-127146	水・水素間同位体交換反応触媒用触媒担体 (共願)
54-67898	52-135005	ホウ素同位体の分離装置
54-70428	52-135819	制癌剤 (共願)
54-70491	52-135817	細菌菌体の製造法
54-71999	52-139238	ジョセフソン効果素子とその製造方法

7頁に続く

開発テーマ

有機化合物の酸素分析法

はじめに

有機化合物を取扱う場合は、その化合物を構成している各元素の種類、元素の存在状態、元素組成などが調べられる。

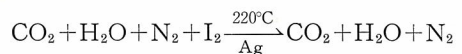
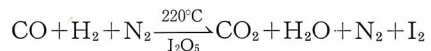
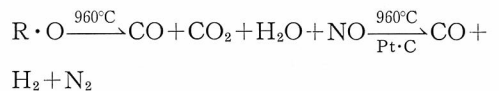
元素組成を測定するには有機元素微量分析法が用いられているが、炭素、水素、窒素などの定量法は1910年以来約60年の間に完成され、最近では差動熱伝導度法による炭素、水素、窒素の同時定量法が進歩して試料量1~1.5mgを用いて絶対誤差±0.2%以下の精度と正確さで定量が可能になった。

一方、酸素元素は有機化合物中に広く分布し、重要な元素にかかわらず、他の元素の分析法に比較して著しく遅れている。勿論、これまでに重量法、容量法、熱伝導率法、光学積分法など多数の報告があるが、各々問題点をもっており実用分析法として採用できない状況である。

ここでは、当研究所の有機微量分析室で確立した有機化合物の酸素分析法の概要を紹介する。

分析法の原理

試料約1.5mgを石英製熱分解管中でヘリウムに水素を混合した反応ガスを添加して960°Cで熱分解する。ついで分解ガスを960°Cの白金炭素層に導き、種々の酸化化合物をすべて一酸化炭素に変える。一酸化炭素を220°Cに熱された五酸化ヨウ素層で二酸化炭素に酸化し、同時に生成したヨウ素は銀粒で除去する。これを式で示すと次のようになる。



さらに二酸化炭素、水、窒素などの混合ガスは混合管および計量管を経て検出器に導き差動法で二酸化炭素濃度を測定し、酸素含有率を求める。この分析法の図式ダイヤグラムを図1に示した。

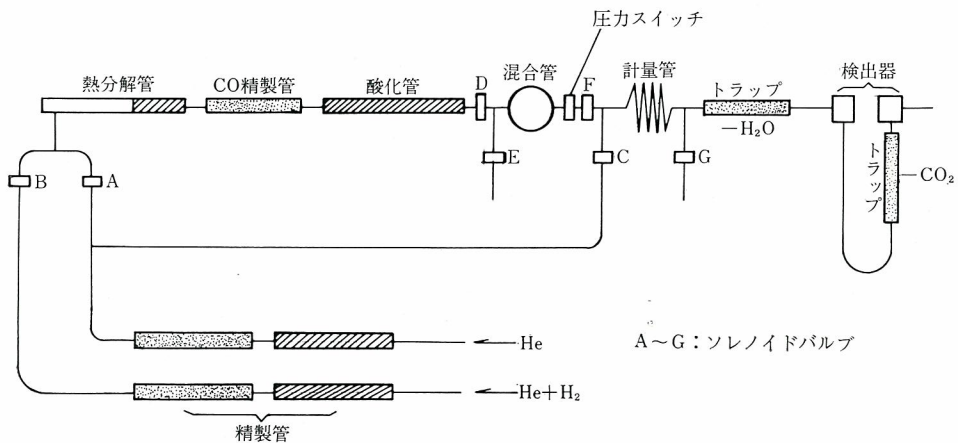


図1 酸素分析法の図式ダイヤグラム

水素添加熱分解法

分析試料を熱分解管にそう入すると空気中の水分や酸素が管口より浸入するが、ヘリウムで置換しても白金炭素上に滞留している酸素化合物は完全に除去できない。追い出し不十分のまま熱分解を行なうと、生成した還元性の物質によって一酸化炭素を生じて誤差の原因になる。ところが水素+ヘリウムの混合ガスを一定量添加すると、白金炭素上の酸素化合物は1分以下で完全に追い出されることがわかった。また、水素が共存している状態で試料を熱分解すると、試料から生成した酸素化合物が白金炭素上に滞留する現象を防止できる。水素添加の効果を空試験値について示すと表1の通りである。表1は新しく充てんした熱分解管を960°Cで24時間空焼きしたのち、常法と水素添加法で実測した二酸化炭素の空試験値(CO₂μV)を示している。Aはヘリウムのみで測定した空試験値であるが、11μVで安定した直後にアントラセン約1.5mgを熱分解すると525μVが検出された。その熱分解管について水素添加法で空試験値を測定するとBに示すように116~420μVの二酸化炭素が検出され、アントラセンの空試験値は22μVに減少する。再びヘリウムのみで測定するとCに示したように7~12μVで安定するが、アントラセンを熱分解すると380μVの二酸化炭素が検出される。この熱分解管に水素+ヘリウムの混合ガスを1時間通気したのち、水素添加法で同様に測定するとDに示したように、18~21μVで安定しアントラセンのブランクも3μVに減少する。CおよびDの()内は試料容器の出し入れ操作を行なわないときの空試験値であるが、水分

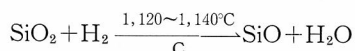
表1 空試験値(CO₂μV)の比較

No.	AμV	BμV	CμV	DμV
1	23	420	12(7)	21(15)
2	10	195	10(5)	20(12)
3	11	152	10(5)	19(11)
4	11	121	7(5)	18(11)
5	11	116	7(4)	18(10)
アントラセンの熱分解	525	22	380	3

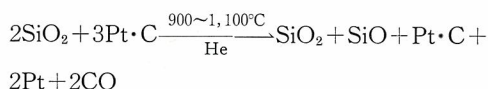
や酸素の拡散によって約2倍に増加する。ちなみにアントラセン(酸素不含)約1,500μgを熱分解し、二酸化炭素として300~500μV検出されたとすれば、酸素含有率は3~5%に相当し、大きな誤差原因になる。

白金炭素と石英管の反応

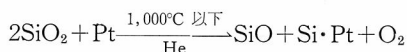
石英管に炭素粒を充てんして水素気流中で1,120~1,140°Cに加熱すると、次のように反応して石英表面にけい酸を析出するが、1,100°C以下ではほとんど反応しない。また、炭素粒を充てん



しないで同様に800~1,150°Cに加熱してもこの反応は認められない。白金炭素粒を充てんして加熱すると、900°Cより次の反応が認められ、1,100°Cで顕著になり、同様に水素気流中で加熱すると一



層顕著になる。また、白金粒を充てんして加熱すると、1,000°C以下で次の反応が認められ、水素



気流中ではこの反応が一層顕著になり、ついには白金が完全に消失し、合金を生成して石英管が破損する。

石英管は、1,150°C以下では水素と反応しないが、炭素、白金炭素、白金などが共存すると反応してけい酸、水、一酸化炭素、酸素などを遊離して酸素分析値に誤差を与える。

そこで白金炭素と石英管が1,000°C以下で反応させないために、白金炭素充てん部分の石英管内面を長さ10cm厚さ約0.1mmの炭素被膜をつける方法を考案した。その結果、これまで二酸化炭素の空試験値が40~150μVの間でばらついていたものが、表1に示したように安定したブランク値が得られるようになった。

炭素被膜の効果を感度値(K₀)で示すと表2に示す通りである。この分析法では標準試料を用いて感度(K₀=μV/μg=CO₂信号値/試料中のO₂μg)を測定し、未知試料の二酸化炭素信号値(μV)と

試料質量から酸素含有率を算出するから、 K_0 値がばらつかないことおよび酸素含有率によって K_0 値が変動しないことが不可欠の条件であるが、表 2 の 7 種類の標準試料を用いて測定した感度値は、酸素含有率の相異による影響は認められず、また、Benzoic acid を用いて測定した K_0 値の 7 日間の日間変化も 12.92~12.97 であった。

表 2 感度の比較

No.	試料名	酸素含有率 (%)	感度 K_0 ($\mu\text{V}/\mu\text{g}$)	Benzoic acid の K_0 の経日変化
1	Succinic acid	54.19	12.91	12.92
2	Sucrose	51.41	12.79	12.92
3	<i>m</i> -Dinitrobenzene	38.07	12.81	12.97
4	Benzoic acid	26.20	12.99	12.96
5	<i>p</i> -Nitroaniline	23.17	12.91	12.95
6	Acetanilide	11.84	12.88	12.97
7	Cholesterol	4.14	12.99	12.94
\bar{x}			12.99	12.95
R			0.20	0.05

今後の課題

この分析法には以上のほかに、白金炭素の新しい製法、一酸化炭素の酸化方法、分析操作などに特殊な工夫が行なわれている。

また、この分析法は特殊な有機化合物だけを対象としたものではなく、極く普通の試料の酸素分析値の精度と正確さの向上を目的としたものであるが、どうにか炭素、水素、窒素分析値と同様の評価に耐えられる信頼性をもつようになった。しかし、表 2 に示したように K_0 値の若干のばらつきをより小さくおさえること、装置的な不備などに加えて、りん、フッ素、ナトリウム、カリウムなどが共存する有機化合物の酸素分析が不可能であることなど、多くの未解決な問題点をもっており、現在検討中である。

有機微量分析室
室長 本間 春雄

4 頁より続く

公開番号	出願番号	発明・考案の名称
(特許)		
54- 73183	52-140442	デオキシリボ核酸連結酵素の製造法
54- 80413	53- 52903	農園芸用殺菌及び貯蔵病害防除剤
54- 82962	52-151144	荷電粒子ビーム集束偏向装置
54- 84027	52-157824	農園芸用殺菌及び貯蔵病害防除剤
54- 89590	52-159259	ジョセフソン効果素子とその製造方法
54- 91358	52-157825	対象物の変形計測装置
54- 98339	53- 3898	制癌剤 (共願)
54-100263	53- 6479	電子線露光装置 (共願)
54-100264	53- 6480	電子線露光装置における複数個の開口の位置ずれを検知する装置 (共願)
54-101482	53-127115	新核酸分解酵素の製造法
54-101483	53-127116	新核酸分解酵素の製造法
54-101484	53-127117	新核酸分解酵素の製造法
54-101485	53-127118	新核酸分解酵素の製造法
54-108580	53- 15709	電子線露光装置 (共願)
54-108581	53- 15710	電子線露光装置 (共願)
54-109599	53- 17222	エコマイザーを有する水-水素系同位体交換反応装置 (共願)
54-109971	53- 17062	新規なフラノース誘導体及びその製造法
54-109972	53- 17063	4-(S)-[5-メトキシカルボニル-1-(S)-ヒドロキシペンチル]-5-(R)-ヒドロキシメチル-イミダゾリジノン及びその製造法
(実用新案)		
54- 72586	53-146295	アイソレータ
54-100127	53-175520	可変コンダクタンス絞リ弁

