# บทที่ 2

# ทฤษฎี

## 2.1 ประวัติของยูเรเนียม

ยูเรเนียมเป็นธาตุกัมมันตรังสีที่มีอยู่ในธรรมชาติ นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน ชื่อ มาร์ตินไฮน์ริช คลาพรอธ (Martin Heinrich Klaproth) เป็นผู้พบครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ.1789 ในแร่ พิทช์เบลนด์ (pitchblende) และในปี ค.ศ.1841 เพลิคอท (E.Péligot) นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส ได้ค้นพบวิธีแยกธาตุยูเรเนียมออกจากแร่ได้สำเร็จ ต่อมาปี ค.ศ.1896 เฮนริ เบคเคอเรล (Henri Becquerel) นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส ได้สังเกตุและบันทึกลักษณะเฉพาะตัวของการแผ่รังสีของยูเรเนียม หลังจากนั้น รัทเธอร์ฟอร์ท และซอดดี้ (Rutherford and Soddy) ได้เสนอทฤษฎีการสลายตัวของกัมมันตรังสี และให้ข้อสังเกตุว่า อะตอมของธาตุหนึ่ง ๆ นั้น สามารถมีมวลต่างกันได้หลายมวล และเขาเรียกอะตอมของมวลเหล่านี้ไว้ว่า ไอโซโทป (isotope)

## ความสำคัญของยูเรเนียม

ในสมัยก่อน ค.ศ.1942 นักวิทยาศาสตร์สนใจยูเรเนียมเพียงแต่จะแยกเรเดียมออกมาใช้ในการรักษาโรคมะเร็ง หรือนำมาใช้ผสมแก้ว, เซรามิค เพื่อทำให้เกิดสี จนกระทั่งในปี ค.ศ.1942 ได้มีวิวัฒนาการทางด้านพลังงานปรมาณู และเป็นที่ปรากฏว่า ยูเรเนียมมีความสำคัญที่สุดในด้านวัสดุเชื้อเพลิงปรมาณู ธาตุที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงปรมาณูมีใน thermal nuclear reactor มีเพียง 2 ธาตุคือ ยูเรเนียม–235 (U–235) และพลูโทเนียม–239 (Pu–239) ธาตุแรกคือยูเรเนียม–235 นั้นเป็นไอโซโทปชนิดหนึ่งของธาตุยูเรเนียมที่มีอยู่ตามธรรมชาติ ส่วนธาตุพลูโทเนียม–239 นั้นเป็นผลที่ได้มาจากการทำให้ยูเรเนียม–238 ซึ่งเป็นไอโซโทปอีกชนิดหนึ่งของยูเรเนียมให้กลายเป็นพลูโทเนียม–239 ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงปรมาณู โดยใช้วิธีอาบรังสีนิวตรอน และโดยวิธีเดียวกันนี้ ก็อาจทำให้ธอเรียม–232 (Th–232)

ให้กลายเป็นยูเรเนียม-233 ในทางสันติ นักวิทยาศาสตร์ได้คิดนำเอาพลังงานปรมาณูไปใช้ประโยชน์ ดังเช่น การสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปรมาณู สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า ความต้องการในด้านพลังงานของประเทศต่าง ๆ ทั่วโลกนับวันยิ่งสูงขึ้น ในขณะเดียวกันแหล่งเชื้อเพลิงธรรมชาติ เช่น ถ่านหิน และน้ำมันมีปริมาณลดลง ตามลำดับ ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้ยูเรเนียมและทอเรียม มีบทบาทสำคัญยิ่งในด้านวัสดุเชื้อเพลิงปรมาณูที่จะนำมาใช้แทนเชื้อเพลิงธรรมชาติ

## 2.2 คุณสมบัติทางกายภาพ, ทางเคมีและทางนิวเคลียร์ของธาตุยูเรเนียม

### คุณสมบัติทางกายภาพ (Physical properties)

ธาตุยูเรเนียมเป็นโลหะมีสีขาวคล้ายเงิน มีความแวววาวเมื่อนำมาขัดยูเรเนียมเป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลวกว่าเหล็ก และเป็นพาราแมกเนติก (paramagnetic) อย่างอ่อน ๆ มีความหนาแน่น 19.07 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีความเหนียวซึ่งสามารถรีดเป็นเส้นได้ ยูเรเนียมที่เป็นโลหะสามารถเกิดได้ 3 รูป คือ รูปอัลฟา (ต้องเผาที่อุณหภูมิ 660 องศาเซลเซียส) รูปเบต้า (ต้องเผาที่อุณหภูมิ 660-770 องศาเซลเซียส) รูปแกมมา (ต้องเผาที่อุณหภูมิ 770-1130 องศาเซลเซียส) ยูเรเนียมหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1130 องศาเซลเซียส

### คุณสมบัติทางเคมี (Chemical properties)

ธาตุยูเรเนียมเป็นโลหะที่มีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายเหล็ก คือสามารถรวมตัวกับออกซิเจนได้ง่ายมาก และทำปฏิกริยาอย่างรวดเร็วกับความชื้นในอากาศเกิดเป็นออกไซด์ และความเร็วของปฏิกริยาขึ้นกับพื้นผิวของยูเรเนียมและความดันของไอน้ำ ยูเรเนียมละลายได้ดีในกรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก ละลายได้เล็กน้อยในกรดซัลฟูริกหรือฟอสฟอริก ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นการละลายจะดีขึ้น แต่ถ้าความเป็นกรด (acidity) เพิ่มขึ้นความเร็วของการละลายจะลดลงเพราะ ไฮโดรเจนไอออนจะยับยั้งการละลายของยูเรเนียม (2) การละลายในกรดไนตริกเจือจางหรือซัลฟูริก จะดีขึ้นถ้ามี oxidizing agent เช่น กรดเพอร์คลอริก (perchloric acid) หรือไฮโดรเจน เพอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) การละลายยูเรเนียมที่บดละเอียดในกรดไฮโดรคลอริกเจือจางปฏิกริยาจะรุนแรง แต่อัตราของการละลายของยูเรเนียมที่เป็นก้อนใหญ่ ๆ จะช้า และขึ้นกับความเข้มข้นของกรด ถ้ากรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นอัตราการละลายจะเร็วมาก ถ้ากรดไฮโดรคลอริกเจือจาง 6N

ปฏิกริยาปานกลาง แต่ถ้า 1N อัตราจะช้าลง สารละลายยูเรเนียมส่วนใหญ่อยู่ในออกซิเดชันสเตท +3 และ +4 อัตราส่วนไอออนนี้เปลี่ยนแปลงได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรด อุณหภูมิ และเวลา การละลายยูเรเนียมในกรดไนตริก ซึ่งกรณีนี้ใช้ใน reprocessing เชื้อเพลิงยูเรเนียม อัตราส่วนของปฏิกริยาขึ้นกับความเข้มข้นของกรดที่ใช้

คุณสมบัติทางนิวเคลียร์ (Nuclear properties)

จากการศึกษาแร่ยูเรเนียม และเกลือของธาตุยูเรเนียม ในปี ค.ศ.1896 เบคเคอเรลพบว่า แร่ยูเรเนียมสามารถทำให้ฟิล์มถ่ายรูปเป็นสีดำ เช่นเดียวกับแสงสว่าง และเรียกแสงที่ได้จากยูเรเนียมนั้นว่า กัมมันตภาพรังสี (radioactivity) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของนิวเคลียสของอะตอมเอง ไม่ได้ถูกกระตุ้นด้วยอิทธิพลจากภายนอก อัตราที่สารตัวอย่างกัมมันตรังสีปลดปล่อยอนุภาคออกมานั้นขึ้นกับชนิด และจำนวนนิวเคลียสที่มีอยู่ในธรรมชาติยูเรเนียมมี 3 ไอโซโทป คือ ยูเรเนียม-238, ยูเรเนียม-235 และยูเรเนียม-234

ตารางที่ 2.2 การสลายตัวของธาตุยูเรเนียมให้รังสีอัลฟามีพลังงานดังนี้ [2,6]

| Isotope, mass | Atomic percentage | ครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$),ปี | พลังงานรังสีอัลฟา(MeV) |
|---|---|---|---|
| 238 | 99.276 ± 0.0005 | $4.51 \times 10^9$ | 4.200 |
| | | | 4.195 |
| 235 | 0.718 ± 0.0005 | $7.09 \times 10^8$ | 4.396 |
| | | | 4.366 |
| 234 | 0.0056 ± 0.0001 | $2.35 \times 10^5$ | 4.773 |
| | | | 4.722 |

## การสลายตัวของไอโซโทปยูเรเนียม เลขมวล234 235 และ238 (7)

$U^{234}$ ($2.47 \times 10^5$ y):

α: $\alpha_0$ **4.773** (72%), $\alpha_{53}$ **4.722** (28%) mag spect (GoldiL55, AjzF56)
$\alpha_0$ (72%), $\alpha_{53}$ (28%), $\alpha_{174}$ (0.35%) mag spect, $\alpha e^-$ coinc (BaranS60a, KomA58)
$\alpha_{508}$ ($4.5 \times 10^{-5}$%), $\alpha_{634}$ **4.13** ($3 \times 10^{-5}$%) αγ, $\alpha e^-$ coinc (BjoS63b)
others (HarvB57, VallaG53a, SchinJ39, GhiA51b)

γ: $\gamma_1$ **0.0533** ($I_\gamma$100), $\gamma_2$ **0.1209** ($I_\gamma$34) semicond spect (AhmI66)
$\gamma_1$ ($e_L/\gamma$ 130) scint spect, αγ coinc (VorA57)
$\gamma_3$ **0.46**, $\gamma_4$ **0.51** ($\gamma(\gamma_3 + \gamma_4)$ $4 \times 10^{-5}$%), $\gamma_5$ **0.58** (γ $1.2 \times 10^{-5}$%) γα coinc (BjoS63b)
others (BellP52a, TeiJ52, EngeD54, SchaG51, MackR47)

**0.043** level of $U^{234}$: $t_{1/2}$ $2.7 \times 10^{-10}$ s delay coinc (BellRE60)

(**1.374**) level of $U^{234}$: $t_{1/2}$ $3.3 \times 10^{-5}$ s delay coinc (HansP63a)

<u>$U^{235}$</u> ($7.1 \times 10^8$ y):

I: **7/2** atomic spect, paramag res; μ: **±0.35**, q: **±3.8** paramag res (Lindgl64)

α: $\alpha_0$ **4.597** (4.6%), $\alpha_{42}$ **4.556** (3.7%), $\alpha_{97}$ **4.502** (1.2%), $\alpha_{155}$ **4.445** ? (0.6%), $\alpha_{185}$ **4.415** (4%), $\alpha_{204}$ **4.396** (57%), $\alpha_{234}$ **4.366** (18%), $\alpha_{257}$ **4.344** ? (1.5%), $\alpha_{279}$ **4.323** (3%), $\alpha_{337}$ **4.266** (0.6%), $\alpha_{387}$ **4.216** (5.7%), $\alpha_{448}$ **4.157** (≈0.5%) mag spect, semicond spect (HydE64: compiled from PilR62, BaranS60a, SkiD61)
others (VorA60, VorA60a, PilR57, GhiA51b, WurE57, VesR52, ClarF57)

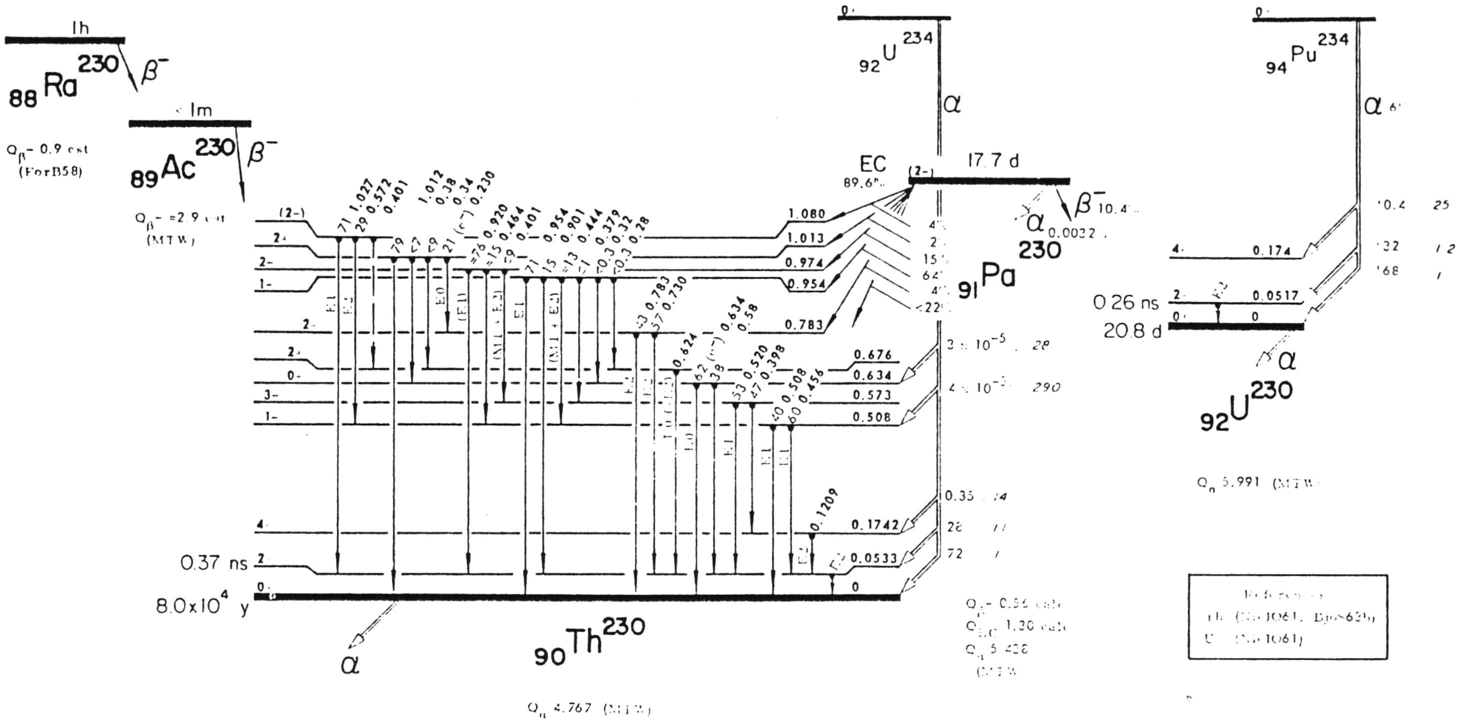
γ: $\gamma_1$ **0.110** (γ 2.5%), $\gamma_2$ **0.143** (γ 11%), $\gamma_3$ **0.163** (γ 5%), $\gamma_4$ **0.180** (γ 0.5%), $\gamma_5$ **0.185** (γ 54%), $\gamma_6$ **0.201** (γ 0.8%), $\gamma_7$ **0.204** (γ 5%) scint spect, γγ coinc (PilR62)
$\gamma_1$ **0.106**, $\gamma_2$ **0.143**, $\gamma_5$ **0.185** ($e_K/\gamma(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_5)$ **0.10**, K/L ≈1.4), **0.192** ($e_K/\gamma$ 2.0) scint spect, γα coinc (VorA60a)
others (JohaS56, FilI58)

<u>$U^{238}$</u> ($4.51 \times 10^9$ y):

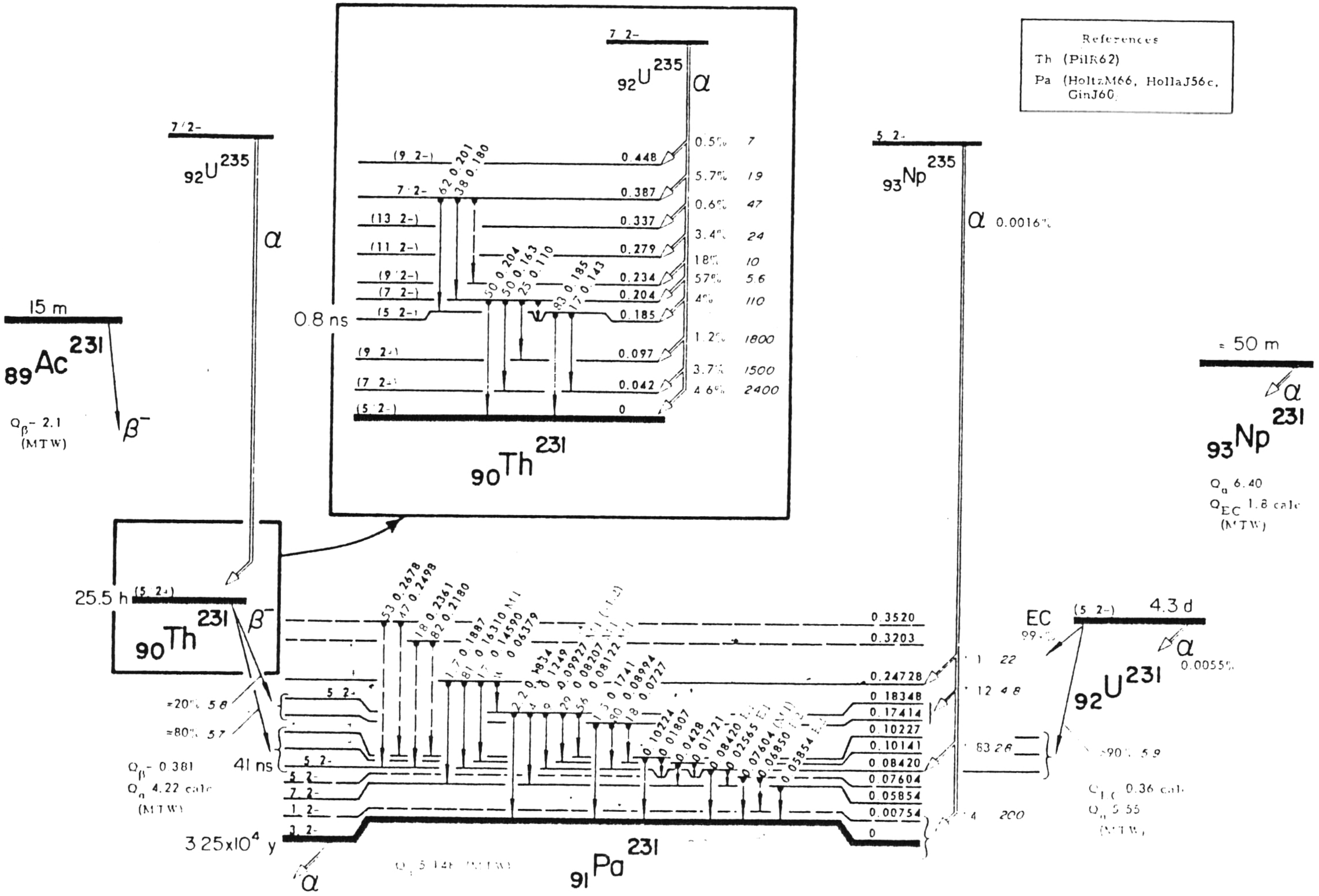
α: $\alpha_0$ **4.195** ion ch (VorA60a)
$\alpha_0$ **4.200** ion ch (HarvB57)
$\alpha_0$ (77%), $\alpha_{48}$ (23%), $\alpha_{160}$ (0.23%) ion ch (KocG59a)
others (BocB57, KomA58a, VorA59a, AldF47, ClarF57)

γ: **0.048** ($e^-$ 23%) $\alpha e^-$ coinc, range-emuls (AlboG56, AlboG52, ZajB52)
others (DunlD52)

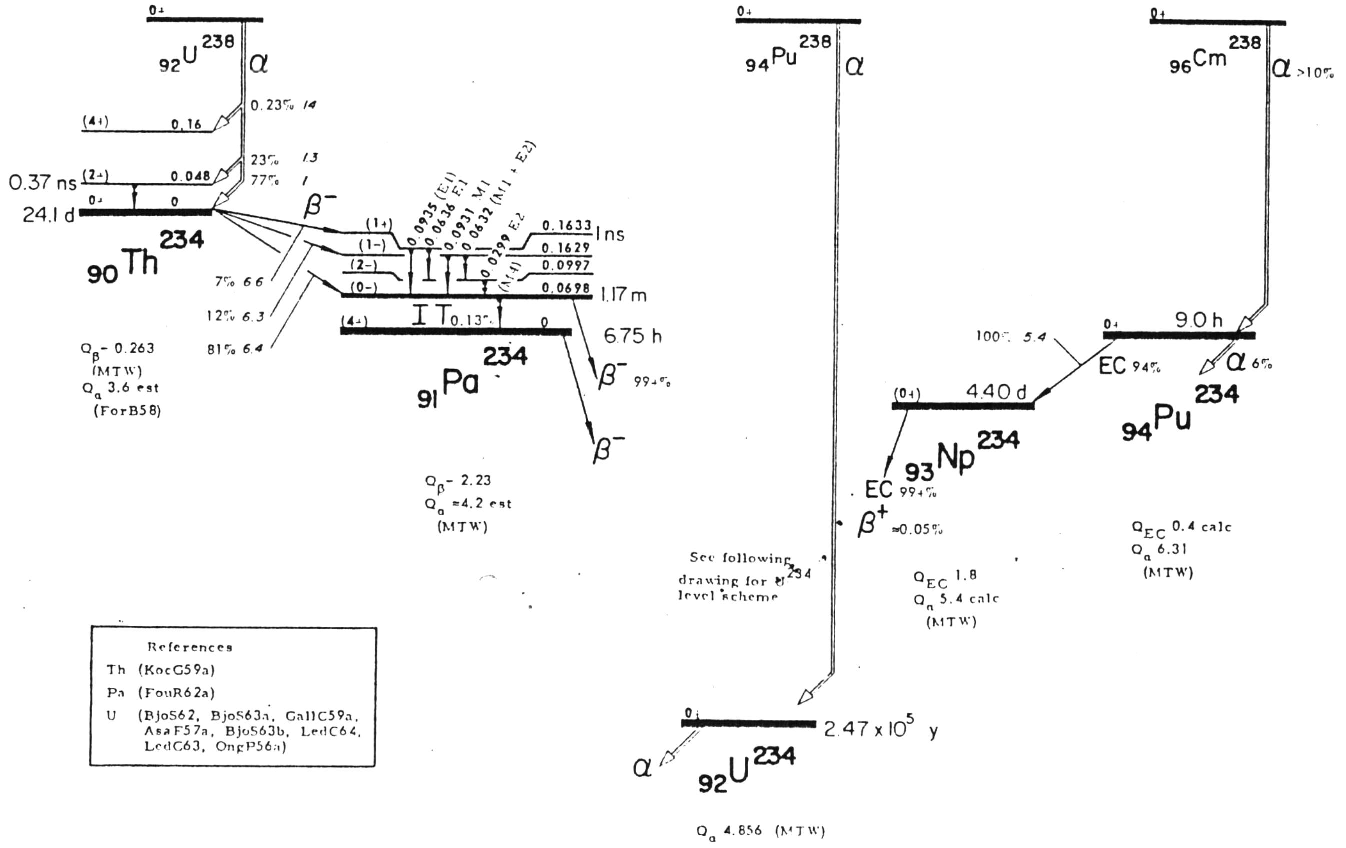
**0.045** level of $U^{238}$: $t_{1/2}$ $2.3 \times 10^{-10}$ s, delay coinc (BellRE60)




รูปที่ 2.1 แผนผังการสลายตัวของยูเรเนียม-234[7]




รูปที่ 2.2 แผนผังการสลายตัวของยูเรเนียม-235 [7]

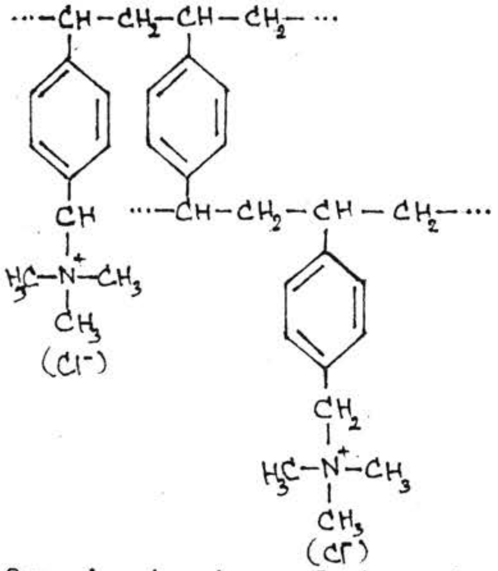



รูปที่ 2.3 แผนผังการสลายตัวของยูเรเนียม-238 (7)

2.3 <u>การเตรียมยูเรเนียมให้บริสุทธิ์ด้วยระบบการแลกเปลี่ยนไอออน</u> (8, 9)

(Purification of the Uranium by Ion-Exchange)

วิธีแยกยูเรเนียมให้บริสุทธิ์มาก ๆ วิธีหนึ่งคือ ใช้ระบบแลกเปลี่ยนไอออน เรซิน resin ที่ใช้กับยูเรเนียมเป็นแอนไอออนเรซิน ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นด่างแก่ (strong base anionic resin) เพราะประกอบด้วยอนุพันธ์ของแอมโมเนียมไอออน สูตรโครงสร้างของเรซินในรูปของคลอไรด์ ($Cl^-$ form) มีลักษณะดังแสดงในรูปข้างล่างนี้



รูป 2.4 Organic structure of strong base quaternary ammonium anion exchange resin with divinylbenzene crosslinking

หรือเขียนสูตรง่าย ๆ เป็น $R_4N^+Cl^-$ (เมื่อ R แทนสารอินทรีย์ และ $Cl^-$ แทนไอออนที่เคลื่อนที่) ที่ความเข้มข้นของคลอไรด์สูง (มากกว่า 5 โมลาร์) ยูเรเนียมสามารถจับตัวกับคลอไรด์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนแอนไอออน (anionic uranyl chloride complex) เช่น $[UO_2Cl_4]^{--}$ และจะถูกดูดซับ (adsorb) บนแอนไอออนเรซินอย่างแข็งแรง การ elute ยูเรเนียมจะกระทำได้ผลดีที่สุด เมื่อคลอไรด์มีความเข้มข้นอยู่ระหว่าง 0.5–1.5 โมลาร์ ถ้ามากกว่านี้ประสิทธิภาพจะลดลง

เหล็กและวาเนเดียม พบว่า เกิดร่วมอยู่กับยูเรเนียมเสมอและสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนไอออนคล้ายกับยูเรเนียม คือ ในสารละลายซัลเฟตอาจเป็น $[Fe(SO_4)_n]^{3-2n}$, $[Fe(CH)(SO_4)_2]^{=}$, $VO_3^-$ , $VO_3^{-3}$ , $V_2O_7^{-4}$, $[H_2V_4O_{13}]^{-4}$ แอนไอออนใด ๆ ก็ตามที่ละลายร่วมกับยูเรเนียม จะถูกดูดซับบนเรซิน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิ และออกซิเดชันสเตท แต่ไม่มีผลในการวัดรังสีจากยูเรเนียม ส่วนธาตุกัมมันตรังสีที่เกิดในธรรมชาติ เช่น โพแทสเซียม–40, ทอเรียม, เรเดียม ไม่ถูกดูดซับบนเรซิน