

14MeV中子引起 $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ 反应所形成的 ^{130}I 的氧化价态分布

张叔鸣 兰瑞芝

(中国科学院近代物理研究所, 兰州)

本文研究了14MeV中子引起 $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ 反应所形成的 ^{130}I 热原子的化学行为,用萃取法分离还原态($\text{I}^- + \text{I}^0$),用强碱性阴离子交换柱分离 IO_3^- 和 IO_4^- 。结果表明,在固体中核反应直接形成的反冲原子趋于还原态。

关键词 热原子, 14MeV中子, ^{130}I , 碘化物分离。

一、前 言

核反应所产生的剩余核具有一定的反冲能量,它和基体发生能量交换和化学反应,结果将导致具有一定化学稳定的价态分布。虽然目前还不能了解热原子化学反应的详细历程,但通过分析最终的价态分布可推测有关反应过程的某些信息。

碘的化学稳定价态有-1, 0, +5, +7等。通过适当的化学方法能把它们一一分离,从而给热原子化学的研究带来不少方便。近年来发表了不少关于铀裂变产物碘的各种同位素: ^{128}I , ^{131}I , ^{132}I , ^{133}I , ^{134}I , ^{135}I 等的价态分布的文章^[1-6]。这些工作表明,还原态($\text{I}^0 + \text{I}^-$)的分布随独立产额的增加而增加,即裂变直接形成的产物趋于还原态,+7价碘的分布则与基本性质无关。由于裂变产物碘同位素的形成方式较为复杂,可直接形成或 β 衰变包含同质异能跃迁形成等。虽然这些工作有助于了解不同核过程的热原子化学行为,但妨碍了深刻揭示单一过程的热原子行为。为此,我们用14MeV中子引起 $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ 反应所产生的 ^{130}I 热原子的价态分布来和上述结果进行比较。这对进一步认识核反应直接形成的热原子碘的行为是有益的。

14MeV中子引起 $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ 反应产生的碘的价态分布,目前还没有可利用的数据。我们用硝酸铯和氯化铯为靶子,用萃取法分离($\text{I}^0 + \text{I}^-$),用离子交换法分离 IO_3^- 和 IO_4^- ,完成了碘的价态分布测定。

二、实验部分

1. 各价态之间的同位素交换

为了正确得到各价态之间的分布,首先要测定碘的各价态之间的同位素交换,在确认没

1986年3月10日收到,

有同位素交换的条件下才能得到真正的价态分布。我们用 ^{131}I 示踪剂合成了 $^{131}\text{I}_2$, $^{131}\text{I}^-$, $^{131}\text{IO}_3^-$ 等标记化合物, 用 CCl_4 萃取法, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{IO}_4)_3$ 沉淀法和离子交换法详细地测定了 $^{131}\text{IO}_3^-$ - IO_4^- , $^{131}\text{IO}_3^-$ - I^- , $^{131}\text{I}_2$ - IO_3^- , $^{131}\text{I}_2$ - IO_4^- , $^{131}\text{I}_2$ - I^- , $^{131}\text{I}^-$ - IO_4^- 之间的同位素交换。结果表明在 $\text{pH}0.5-10.0$ 范围内 I_2 - I^- 之间同位素交换很快达到平衡, 而其它各价态之间在 $20\pm5^\circ\text{C}$ 条件下, 60min 内没有明显的交换, 与文献[7-9]一致。

2. 碘化物的分离

碘在水溶液中的稳定状态是 I^- , I_2 , IO_3^- , IO_4^- 。为了测定化学产额, 通常要使用载体, 但在不同介质中各价态间会发生化学反应, 引起化学状态的转化。如在酸性介质中 I^- 与 IO_3^- 以及 IO_4^- 反应最终都生成 I_2 。在碱性介质中 I_2 经 IO^- 最后生成 I^- 和 IO_3^- 。因此, 为了得到各价态的正确分布, 必须仔细考虑分离程序。

我们采用含有 IO_3^- 和 IO_4^- 载体的 0.1mol/lHNO_3 溶解靶子。为了避免载体 I^- 的氧化, 我们在分离还原态(I^-+I^0)时不加 I^- 载体, 而用 CCl_4 - I_2 直接萃取, 利用 I^- - I_2 之间快速的同位素交换, 将还原态(I^-+I^0)提取出来, 然后用 NO_3^- 型强碱性阴离子交换柱分离 IO_3^- 和 IO_4^- 。用 1mol/lKNO_3 淋洗 IO_3^- , 用 2mol/lKNO_3 ($\text{pH}=10.5-11.0$)淋洗 IO_4^- 。典型的硝酸铯和氯化铯靶子中 IO_3^- 和 IO_4^- 分离淋洗曲线见图1和图2。

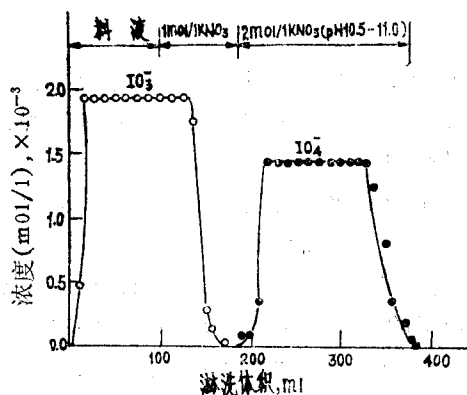


图1 硝酸铯靶子中 IO_3^- 和 IO_4^- 的离子交换分离淋洗曲线

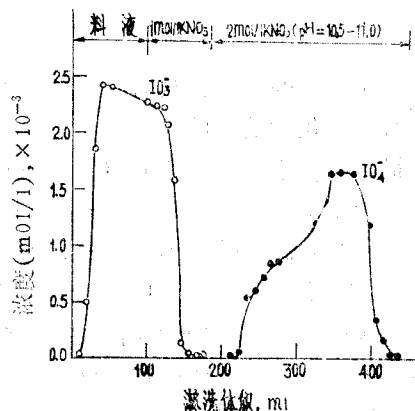


图2 氯化铯靶子中 IO_3^- 和 IO_4^- 的离子交换分离淋洗曲线

由图可见, IO_3^- 随料液流出, 再用 $40\text{ml } 1\text{mol/lKNO}_3$ 基本可全部淋洗下来。 IO_4^- 的情况有些不同, 氯化铯靶子在 IO_4^- 峰的前缘出现浓度较低, 含有 Cl^- 的平台, 随着 Cl^- 的淋洗, IO_4^- 浓度逐渐增加, 使 IO_4^- 峰变得较宽。但对 IO_3^- 和 IO_4^- 之间分离没有影响。实验测定硝酸铯靶子中 IO_3^- 和 IO_4^- 的平均回收率分别为 98.8% , 101.7% 。氯化铯靶子中分别为 102.9% 和 96.6% 。

靶子溶解后, 取一定量的溶液 ($\sim 1/5$), 按碘的标准分离程序^[6]纯化, 用以计算料液中总 ^{131}I 量。分离得到的(I^-+I^0), IO_3^- , IO_4^- 三部分也按文献[8]进行纯化, 制成 AgI 源, 测定化学产额和 ^{131}I 的 γ 能谱。全部分离过程约1小时。化学产额 60% 左右, 对其它放射性杂质的去污不小于 10^6 。

3. 靶子、照射和放射性测量

光谱纯氯化铯和分析纯硝酸铯各 20g 分别装入直径 30mm , 底厚 0.5mm 的有机玻璃靶盒

内。在D-T中子发生器紧贴氟靶冷却水套背面与氘束成 90° 方向上照射。氘束能量为300keV, 中子能量 14.80 ± 0.30 MeV, 中子源强 $(1.0-1.5) \times 10^{11}$ n/s, 各靶控制照射剂量接近。各部分AgI源在同一几何位置, 用 $100\text{cm}^3\text{Ge(Li)}$ -4096道 γ 谱仪测量 ^{130}I 的 γ 能谱。分别用 ^{130}I 的418.01, 539.09, 668.54, 739.48keV四条主要特征 γ 线的光峰面积, 通过归一化计算出各价态的分布。

三、结果和讨论

14MeV中子引起CsCl和CsNO₃的 (n, α) 反应所产生的 ^{130}I 的氧化价态分布, 结果见表1。

表1 14MeV中子引起 ^{133}Cs (n, α) 反应产物 ^{130}I 的氧化价态分布(%)

价 态 靶 子	$\text{I}^- + \text{I}^0$	IO_3^-	IO_4^-	未 知
CsNO ₃	17.3 ± 0.9	47.5 ± 0.7	9.3 ± 1.1	25.9
CsCl	80.2 ± 1.1	3.8 ± 1.3	13.7 ± 1.0	

由表1可见, 基体对 IO_4^- 的分布影响较小, 与文献[5]中有关 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, UO_2SO_4 裂变产物碘的价态分布中基体对 IO_4^- 的分布基本没有影响的结论是一致的。其它二种状态, 情况有些不同。氯化铯还原态($\text{I}^- + \text{I}^0$)是主要的, 硝酸铯氧化态是主要的。二者的差别, 主要是由于硝酸盐辐射分解产物的氧化作用。因而造成硝酸铯体系 ^{130}I 氧化态增加。由此可见, 氯化铯体系中 ^{130}I 的价态分布应该是反冲 ^{130}I 的原始分布。这和文献[6]中裂变直接形成的 ^{135}I 还原态占70—88%的结果是一致的。Brown等^[10]发现裂变直接形成的 ^{125}Sn , 有70%为正二价, 而 β 衰变形成的 ^{121}Sn , 有88%为正四价。因此核反应直接形成的反冲原子最终显示还原态或低价氧化态是一种普遍现象。

此外, 我们的工作也再次证明了Hall^[12], Diksic^[15]等的结论, 即在晶体中核反应直接形成的反冲原子, 最初的电荷状态基本上不影响它的最终分布。由于裂变产物反冲能量高达 ~ 70 MeV, 最终可形成+5—+20的极高电荷态, 而 (n, α) 反应所产生的 ^{130}I , 相对反冲能较低, 最大反冲能 ~ 0.5 MeV, 不可能形成高的电荷态。但从我们和文献[2, 5]的实验结果来看, 在固态晶体中不存在氧化基团时, 不管最初电荷态有多大差别, 随着快速的能量交换和电荷中和, 它们最终还是都趋于还原态。

硝酸铯体系中有一个明显的没有分离出来的未知组份, 含量约占26%, 它可能是由 I_2 氧化为 IO_3^- 时的中间氧化态^[6, 11], 因缺乏载体没有进行仔细研究。

参 考 文 献

- [1] Denschlag, H.O. et al., *Radiochim. Acta*, 1, 172, (1963).
- [2] Hall, D. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 16(1961).
- [3] Paiss, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2332(1964).
- [4] Frohner, F.H., *Z. Phys.* 170, 62(1962).
- [5] Diksic, M. et al., *Can. J. Chem.*, 53, 3801(1975).
- [6] Spiridon, S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 713(1973).
- [7] Burgus, W. H. et al., In *Radiochemical Studies, The Fission Products*, Vol.1, McGraw-Hill, New York, 1953.
- [8] Myers, O.E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 897(1950).
- [9] Hull, D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 535(1936).
- [10] Brown, L.C. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2133(1967).
- [11] Cvoric, I., *J. Chromatogr.*, 488, 349(1969).

THE DISTRIBUTION OF OXIDATION STATES OF ^{130}I FORMED IN $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ REACTION INDUCED BY 14MeV NEUTRONS

ZHANG SHUMING LAN RUIZHI

(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou)

ABSTRACT

The Chemical behavior of ^{130}I hot atoms formed in $^{133}\text{Cs}(n, \alpha)$ reaction induced by 14MeV neutrons has been studied. The reduced states ($\text{I}^- + \text{I}^0$) are separated by extraction, and IO_3^- and IO_4^- forms are isolated by strong-base anionic exchange column. Results show that the recoiling atoms formed by nuclear reaction prefer reduced states in solid matrixes.

Key words Hot atom, 14MeV neutron, ^{130}I , Iodide separation.