

CCl₄萃取分离碘时 放射性碘与载体碘的同位素交换

杨维凡 李宗伟 孙秀荣 牟万统
赵之正 谢秀君 秦 芝 张 立 吴定清

(中国科学院近代物理研究所, 兰州, 730000)

研究了用 CCl₄萃取法分离 47MeV/u 的 ¹²C 离子与 ¹³³Cs 反应产生的碘时, 放射性碘与不同价态的载体碘之间的同位素交换。结果表明, 在碱性介质中用 NaClO 把载体 I⁻ 氧化为 IO₃⁻, 再在酸性溶液中用 NH₂OH·HCl 还原到 I₂, 然后用 CCl₄ 萃取分离出碘, 放射性碘与载体碘之间的交换是完全的。

关键词 同位素交换 萃取 反应截面 ¹²C 离子

碘的化学价态分布的广泛研究表明^[1-3]: 核反应中产生的反冲原子和靶基质发生能量交换和化学反应, 结果在不同的核过程中产生的碘同位素常常以不同的化学价态存在。也发现碘同位素的化学价态和它们的形成机制有关^[3,4]。而且价态分布与收集时间、照射条件、基质材料的性质以及碘的同位素有关^[5]。同时, 不同价态碘同位素交换实验也表明, 放射性碘与稳定载体碘之间的交换速度依赖于溶液的温度、酸度、放置时间和碘浓度等因素^[5-7]。室温下, 在碱性、中性和弱酸性溶液中, I⁻ 和 IO₃⁻、I⁻ 和 IO₄⁻、IO₃⁻ 和 IO₄⁻ 之间的同位素交换缓慢, 而 I⁻ 和 I⁰ 之间则很快达到平衡^[6-8]。

用放射化学方法测定各种核反应中剩余核的生成截面时, 为了提高化学产额或其它原因, 溶靶前(或后)往往要加入待测核素的稳定同位素或同族其它元素作载体。因此, 放射性同位素同载体之间能否完全交换, 将直接影响最后结果的可靠性。

某些测定碘放射性活度的方法有时给出低而不稳定的产额, 这可能是由于放射性碘和载体碘之间的交换不完全。本实验旨在检验所用碘化学分离、纯化流程的可靠性, 同时也试图得到从中能重离子轰击过的靶材料中, 用 CCl₄ 萃取分离碘时放射性碘和不同形式的载体碘之间的交换数据。

收稿日期: 1993-06-28 收到修改稿日期: 1993-09-10

1 实验部分

1.1 照射和化学分离

在兰州中能重离子加速器(HIRFL)上完成照射。用47MeV/u的 ^{12}C 离子轰击装在直径 $D = 16\text{mm}$ 的Cu靶室中的粉末 $^{133}\text{CsCl}$ (分析纯)厚靶。照射期间用静电计周期性地记录束流,平均束流强度约5—10nA(电子nA),照射时间约3h。

照射结束后,倒出CsCl粉末,混匀后分成五份。有一份不经化学分离,直接用于 γ 谱测量。其余四份样品分别溶在含10mg碘载体 I^- 、 IO_3^- 、 IO_4^- 和 I^- 以及几滴 HNO_3 的弱酸溶液中,并标为A、B、C、D溶液。

(1)处理方法1:将含 I^- 载体的A溶液转入分液漏斗中,加几滴稀 HNO_3 后,加适量 NaNO_2 使 I^- 氧化为 I_2 ,并用 CCl_4 萃取2—3min,分出含 I_2 的玫瑰红有机相。往有机相中加10ml水和1ml NaHSO_3 溶液进行反萃。往分离后的水相中加1ml 0.1mol/l AgNO_3 溶液,搅拌,放置5min,生成 AgI 沉淀。用可拆卸漏斗过滤,在110℃的干燥箱中烘干 AgI 至恒重,称重,用于 γ 谱测量。

(2)处理方法2:同A溶液一样,把含 IO_3^- 载体的B溶液转入分液漏斗中,在酸性条件下加 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$,把 IO_3^- 中的碘还原为 I_2 。以下各步与A溶液相同。

(3)处理方法3:含 IO_4^- 载体的C溶液的分离步骤与B溶液相同。

(4)处理方法4:将含 I^- 载体的D溶液用6mol/l NaOH 调到碱性(用酚酞指示)之后,加5% NaClO 溶液,在电炉上加热到近沸,搅拌。5min后待黄色消失,用6mol/l HNO_3 调到酸性,将溶液转入分液漏斗中。以下各步和B、C溶液的相同。

1.2 γ 谱测量和数据分析

对照射过的未经化学分离的CsCl和化学分离后制成的 AgI γ 测量源,分别用已刻度过效率的HPGe探测器连同带918A缓冲器的微机 γ 谱仪获取并记录它们的 γ 谱。使用两台100keV—2MeV的 γ 射线单谱的HPGe探测器,它对 ^{60}Co 的1332keV的分辨率分别为2.5和2.1keV。并做了时间序列 γ 谱测量。数据储存在磁带上。

测量结束后,在VAX-8350计算机上完成 γ 谱的数据分析。对未经化学分离的CsCl样品和 AgI γ 源,分别使用SAMPO解谱程序和LEONE程序确定 γ 谱中感兴趣的全能峰面积。根据 γ 谱仪的效率、衰变时刻、束流强度、靶核数、化学产额以及有关核素的 γ 衰变性质,由公式(1)计算每个核素的生成截面。

$$\sigma = \frac{S \cdot e^{\lambda t_1}}{N \cdot \epsilon_\gamma \cdot \eta_\gamma \cdot \eta_c \cdot e^{-\lambda t_0} \times (1 - e^{-\lambda t_2}) \times \int_0^{t_0} I(t) \cdot e^{\lambda t} dt} \quad (1)$$

式中: S —— γ 射线全能峰面积; ϵ_γ —— γ 射线分支比; η_γ —— γ 谱仪的探测效率; η_c ——化学产额; N ——靶核数; t_0 ——照射时间; t_1 ——照射结束到测量开始的时间间隔, t_2 ——测量开始到结束的时间间隔, $I(t)$ —— ^{133}Cs 离子的束流强度; λ ——该核素的衰变常数。

根据核素的 γ 射线能量、半衰期和 γ 射线的分支比对核素进行鉴定。表1给出截面计算中使用的碘同位素的衰变性质。

表1 碘同位素的衰变性质

同位素	半衰期	主要 γ 射线能量/keV	分支比%
¹²⁴ I	4.18d	602.7	61.0
¹²⁶ I	13.02d	388.6	32.2
¹³⁰ I	12.36h	536.8 668.5	99.0 96.1
¹³¹ I	8.02d	364.5	81.2

2 结果和讨论

表2列出了用不同价态的载体碘得到的每份样品中碘同位素的独立产额,同时也列出了未经化学分离直接 γ 谱测量得到的相应值。每份样品中放射性碘同载体碘之间的同位素交换率列入表3。

表2 碘同位素的独立产额

同位素	截面/ 10^{-31}m^2				未分离的CsCl
	处理方法1	处理方法2	处理方法3	处理方法4	
¹²⁴ I	14.6±1.45	16.4±1.63	16.2±1.60	17.3±1.70	17.0±1.70
¹²⁶ I	7.66±0.75	8.91±0.88	9.65±0.97	10.5±1.03	11.7±1.17
¹³⁰ I	1.05±0.16	1.08±0.17	1.12±0.17	12.1±0.18	未测出
¹³¹ I	0.71±0.14	0.76±0.15	0.79±0.13	0.82±0.16	未测出

表3 放射性碘与载体碘之间的交换率(%)

同位素	处理方法1	处理方法2	处理方法3	处理方法4
¹²⁴ I	84±12	95±13	94±13	100
¹²⁶ I	82±11	85±12	92±13	100
¹³⁰ I	87±19	89±20	93±20	100
¹³¹ I	87±24	93±25	94±27	100
平均	85±17	92±18	94±19	100

注:表中各碘同位素的交换率是在假定用D溶液的分离流程时放射性碘与载体碘之间达到了完全交换的基础上得到的。

由表2数据可见,从未经化学分离而直接 γ 谱测量的数据得到的¹²⁴I和¹²⁶I的独立产额(17.0×10^{-31} 和 $11.7 \times 10^{-31}\text{m}^2$)与从经处理方法4后的 γ 谱测量数据得到的¹²⁴I和¹²⁶I的独立产额在误差范围内是一致的。这说明在加载体碘(I⁻)的情况下,用CCl₄萃取法从其它核反应产物中分离放射性碘时,CCl₄萃取之前,使用NaClO氧化、NH₂OH·HCl还原的氧化-还原流程能使载体碘与放射性碘达到完全的交换。这与Glendenin^[9]等的结果是一致的。Glendenin^[9]等使用同样的流程从裂变产物中分离短寿命碘时,没有发现其它裂变产物的沾污。在本实验中从D

溶液得到的 AgI 的 γ 谱中(图1),也没有发现其它反应产物(包括 Br 同位素)的 γ 射线。在长寿命碘同位素的 γ 谱中(图2),除了铅中的铀、钍系等成员和 ^{40}K 造成的天然本底外,只有长寿命碘同位素及其子体 Te 的 γ 射线,这些都说明分离效果甚好。

由表3可以看出,从含 IO_3^- 和 IO_4^- 载体的 B 和 C 溶液得到的碘同位素的交换率差别不大,这可能是由于在盐酸羟胺还原 IO_3^- 时,溶液中微量的 IO_4^- 同时被还原。另外,溶液中的碘同位素主要以还原态 I^- 和 I_2 存在, IO_3^- 尤其是 IO_4^- 的比率很小。

碘具有许多不同的化学价态,在水溶液中只有 I^- 、 I^0 、 IO_3^- 和 IO_4^- 是稳定的。据文献[6,8],在实验条件下, I^- 和 I^0 很快达成平衡,而 I^- 和 IO_3^- 、 I^- 和 IO_4^- 之间的交换较慢。所以表3中从含 I^- 载体的 A 溶液得到的碘同位素的交换率应主要是低价态(-1和0价)碘的贡献,其平均值为 85%。

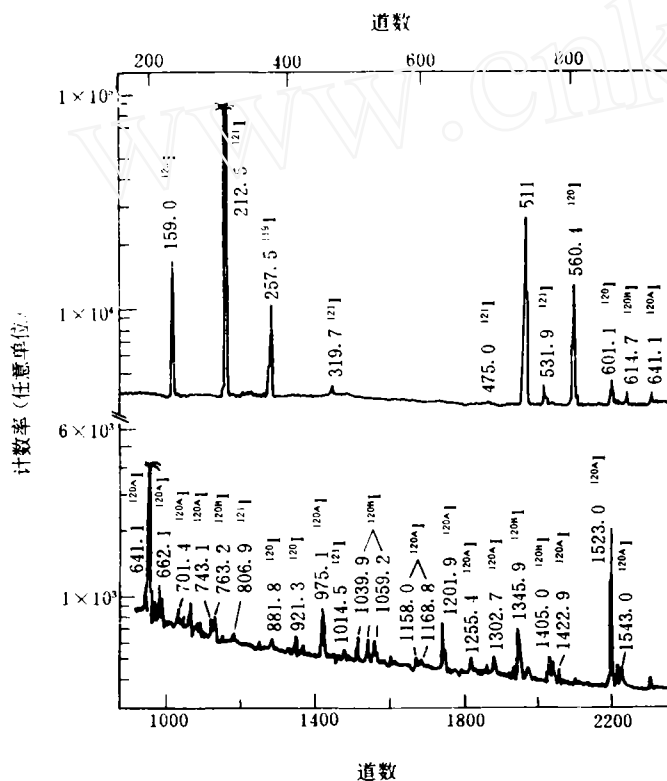


图1 短寿命缺中子碘同位素的 γ 谱
照射结束55min 后测量,测量时间为30min。

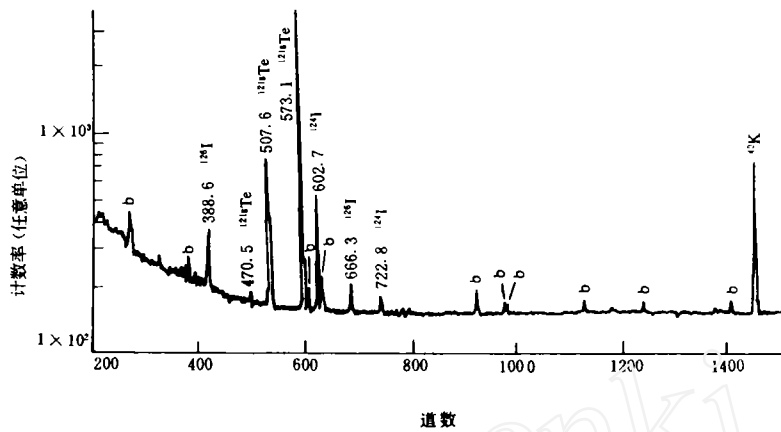


图2 长寿命碘同位素的 γ 谱
照射结束8.43d后测量,测量时间为6h,b为自然本底。

3 结论

Hall 和 Walton^[1]在热中子引起铀裂变产生的碘同位素的研究中发现:不同碘同位素的氧化态和还原态的比率不同。Zhang Puli^[10]等在²⁵²Cf 自发裂变产生的化学态研究中同样也发现,裂变直接形成的碘同位素主要以还原态存在。

在本工作中,中能¹²C 离子同¹³³Cs 反应,测量到的各碘同位素,因为它们是直接或绝大部分是直接由反应生成的,从 A 溶液中(I⁻载体)得到的高交换率85%是可以理解的。这和上述的结果也是一致的。

在此,谨对我所加速器运行人员及在实验中给予帮助的我室同事们表示诚挚的谢意。

参 考 文 献

- 1 Hall W, Walton GN. Chemical Effects in Fission Product Iodines Formed in Uranyl Iodate. *J Inorg Nucl Chem*, 1961, 19(1):16.
- 2 Diksic M, Yaffe L. The Distribution of Oxidation States of Iodine Isotopes in the Fission by Protons of Natural Uranium. *Can J Chem*, 1975, 53(24):380i.
- 3 Spiridon S, Calusaru A. Chemical States and Thermal Annealing of the ¹³¹I, ¹³³I and ¹³⁵I Formed by ²³⁵U Fission During Thermal Neutron Irradiated of Uranyl Nitrate at Room and Liquid Nitrogen Temperatures. *J Inorg Nucl Chem*, 1973, 35(3):713.
- 4 Paiss Y, Amiel S. Selectivity Effects in Recoil Labeling of Methyl Iodide by Fission Produced Iodine. *J Am Chem Soc*, 1964, 86(12):2332.
- 5 Burgus WH, Davies TH. Radiochemical Studies: The Fission Product. Coryell CD, Sugarman N, ed. New York: McGraw-Hill. 1951. 209.

- 6 Hull DE, Shifoett CH, Lind SC. Exchange Reaction of Iodine by the Method of Radioactive Indicators. *J Am Chem Soc*, 1936,58(1):535.
- 7 Myers OE, Kennedy JW. The Kinetics of the Iodine-Iodate Isotopic Exchange Reaction. *J Am Chem Soc*, 1950,72(1):897.
- 8 张淑鸣,兰瑞芝. 14MeV 中子引起 $^{133}\text{Cs}(n,\gamma)$ 反应所形成的 ^{130}I 的氧化价态分布. *核化学与放射化学*, 1987,9(2):121.
- 9 Kleinberg J, Cowan GA. The Radiochemistry of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine. NAS-NS 3005, 1960:31.
- 10 Zhang Puli, Gao Yulan, Qi Zhanshun, et al. Chemical States of Iodine Produced by the Spontaneous Fission of ^{252}Cf . *J Radioanal Nucl Chem*, 1987,116(2):447.

ISOTOPIC EXCHANGE OF CARRIER IODINE WITH RADIOIODINE BY CCl_4 EXTRACTION OF IODINE

YANG WEIFAN LI ZONGWEI SUN XIURONG
MO WANTONG ZHAO ZHIZHENG XIE XIUJUN
QIN ZHI ZHANG LI WU DINGQING

(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou, 730000)

ABSTRACT

The isotopic exchange of the radioiodine with the carrier iodine is investigated by CCl_4 extraction of iodine formed in the interaction of 47MeV/u ^{12}C ions with ^{133}Cs . The radioiodine is separated from the other reaction products by the CCl_4 extraction of iodine with the carriers I^- , IO_3^- and IO_4^- . The iodine is precipitated as AgI for weighing and counting. The results are shown that the complete exchange of radioiodine with the carrier iodine can be carried out using a procedure which consists of the oxidation of I^- to IO_4^- by NaClO in an alkaline solution, the reduction of the IO_4^- to I_2 with hydroxylamine hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) in the acidic solution and the extraction of I_2 with CCl_4 . The exchange rates of the I^- (I^0), IO_3^- and IO_4^- are 85%, 92% and 94%, respectively.

Key words Isotopic exchange Extraction Cross section ^{12}C ion