

# 从混合裂变产物中放化分离 $^{132}\text{I}$

毛国淑<sup>1</sup>, 张生栋<sup>1</sup>, 杨磊<sup>1</sup>, 丁有钱<sup>1</sup>, 孙宏清<sup>1</sup>, 陈雄军<sup>2</sup>

(1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 中国原子能科学研究院 核物理研究所, 北京 102413)

**摘要:** 依据混合裂变产物中碘及其母体碲的同位素的半衰期设计分离 $^{132}\text{I}$ 的流程。该流程的主要步骤为浓 HBr 蒸发和  $\text{CCl}_4$  萃取。实验研究了浓 HBr 蒸发对碘的去污效果; 在硝酸介质中, 用含  $\text{I}_2$  的  $\text{CCl}_4$  作为萃取剂, 研究了  $\text{HNO}_3$  浓度、水相中 KI 含量和有机相  $\text{CCl}_4$  中  $\text{I}_2$  含量对 $^{132}\text{I}$  萃取率的影响, 测定了含  $\text{SO}_2$  水溶液对 $^{132}\text{I}$  的反萃率。用设计的推荐流程获得了放化纯的 $^{132}\text{I}$ , 其中含有的 $^{131}\text{I}$  的活度为 $^{132}\text{I}$  的 1.3%, 分离流程全程对 $^{132}\text{I}$  的化学回收率约为 60%, 流程对主要  $\gamma$  核素的去污因子大于  $10^3$ 。

**关键词:**  $^{132}\text{I}$ ; 放化分离程序; HBr 蒸发;  $\text{CCl}_4$  萃取

中图分类号: O613.44 文献标识码: A 文章编号: 1000-6931(2006)02-0154-04

## Radiochemical Separation of $^{132}\text{I}$ From Mixed Fission Products

MAO Guo-shu<sup>1</sup>, ZHANG Sheng-dong<sup>1</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, DING You-qian<sup>1</sup>,  
SUN Hong-qing<sup>1</sup>, CHEN Xiong-jun<sup>2</sup>

(1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-26, Beijing 102413, China;

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-10, Beijing 102413, China)

**Abstract:** The radiochemical separation procedure of  $^{132}\text{I}$  was designed on the basis of half-lives of iodine and tellurium isotopes in mixed fission products. It mainly includes the evaporation step with concentrated HBr and the extraction step with  $\text{CCl}_4$ . Decontamination of iodine was studied by the process of evaporation with concentrated HBr. The effects of  $\text{HNO}_3$  concentration, KI quantity in aqueous phase and  $\text{I}_2$  quantity in  $\text{CCl}_4$  on extraction recovery of  $^{132}\text{I}$  were also researched.  $^{132}\text{I}$  was back-extracted by  $\text{SO}_2$ -aqueous solution in separation procedure. Using designed procedure,  $^{132}\text{I}$  was separated from mixed fission products. The activity of  $^{131}\text{I}$  in separated  $^{132}\text{I}$  is 1.3% of  $^{132}\text{I}$ . The chemical recovery of  $^{132}\text{I}$  is about 60% and the decontamination factor is more than  $10^3$  for most  $\gamma$ -emitters.

**Key words:**  $^{132}\text{I}$ ; radiochemical separation procedure; HBr-evaporation;  $\text{CCl}_4$ -extraction

现有 $^{132}\text{I}$  半衰期的测量数据精度不够高, 且数据间差异显著, 不能满足使用需求。为准

确测量<sup>132</sup>I的半衰期,需从混合裂变产物中分离出放化纯的<sup>132</sup>I。除<sup>132</sup>I外,混合裂变产物中碘的同位素还有<sup>131</sup>I、<sup>133</sup>I、<sup>134</sup>I、<sup>135</sup>I等。利用它们及其母体核素半衰期的差异,在不同时刻进行碘的2次分离即可消除其它碘同位素对<sup>132</sup>I的干扰。Beyer等<sup>[1]</sup>研究用离子交换法从TeO<sub>2</sub>靶中分离放射性碘。Robinson等<sup>[2]</sup>用沉淀法从裂变产物中放化分离碘,待<sup>132</sup>Te的子体<sup>132</sup>I生长出后,再用萃取法分离<sup>132</sup>I。这种方法分离步骤多,操作繁琐。Ikeda等<sup>[3]</sup>用萃取法从裂变产物中除去碘,待<sup>132</sup>I重新生长后,再次萃取<sup>132</sup>I。本工作以Ikeda的方法为基础,选用浓HBr蒸发<sup>[4]</sup>,先从裂变产物中除去碘,再用CCl<sub>4</sub>萃取新生长的<sup>132</sup>I,以将原流程简化。

## 1 实验

### 1.1 分离流程实验设计

裂变产物中与碘同位素相关的衰变链<sup>[4]</sup>示于图1。从图1可知,若从混合裂变产物中直接分离<sup>132</sup>I,则存在碘同位素<sup>131</sup>I( $T_{1/2} = 8.04$  d)、<sup>133</sup>I( $T_{1/2} = 21$  h)、<sup>134</sup>I( $T_{1/2} = 52.6$  min)、<sup>135</sup>I( $T_{1/2} = 6.7$  h)的干扰。<sup>132</sup>I的母体<sup>132</sup>Te的半衰期(78 h)远长于<sup>133</sup>I、<sup>134</sup>I和<sup>135</sup>I母体的半衰期,据此,可将硝酸铀酰溶液辐照10 min,尔后,冷却1 d,让<sup>133</sup>Te、<sup>134</sup>Te和<sup>135</sup>Te衰变完全,再行分离<sup>132</sup>I。<sup>132</sup>I的分离有2种方法可供选择:1)先从裂变产物中分离出<sup>132</sup>Te,并放置约12 h,待<sup>132</sup>I从<sup>132</sup>Te中长出后,再从<sup>132</sup>Te中分出<sup>132</sup>I,如此可完全去除<sup>133</sup>I、<sup>134</sup>I和<sup>135</sup>I;2)先将裂变产物中的碘全部除去,放置12 h后再分离碘,这时,碘中含有由<sup>132</sup>Te新生成的<sup>132</sup>I,如此可消除其它碘同位素对<sup>132</sup>I的干扰。本工作采取第2种分离方法。

### 1.2 主要仪器及试剂

HPGe探测器,美国ORTEC公司产品,与多道计算机系统连接,对<sup>60</sup>Co的1332 keV  $\gamma$ 射线分辨率(FWHM)为1.87 keV,相对效率为38%,有效体积为157 cm<sup>3</sup>。BP211D电子天平,德国Sartorius公司产品,精度为十万分之一。

同位素丰度为90.2%的<sup>235</sup>U硝酸铀酰溶液(U含量2 g/L);HNO<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub>、HBr、KI等均均为分析纯。

### 1.3 样品辐照和 $\gamma$ 谱测量

将几百mg硝酸铀酰溶液封装于聚乙烯管中,在中子注量率约 $1 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>下堆内辐照10 min。出堆后,冷却1 d。取一定量混合裂变产物溶液进行萃取条件、去污和流程验证实验。萃取采用10 mL萃取管,两相体积大致相同,静置分相。样品用HPGe  $\gamma$ 谱仪测量,采用Gammavision 5.2解谱软件进行解谱分析。

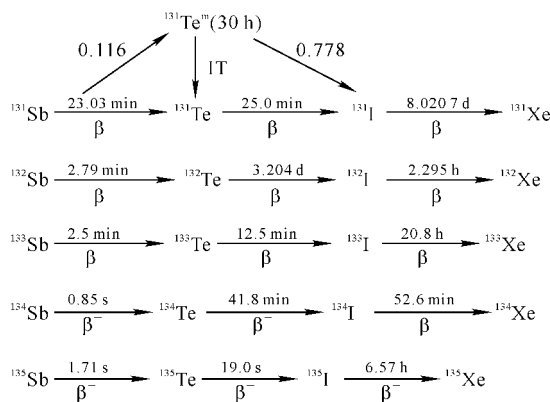


图1 与碘同位素相关的衰变链

Fig. 1 Decay chains involved iodine isotopes

## 2 结果及讨论

### 2.1 HBr蒸发除碘

称取一定量混合裂变产物溶液,加入5 mL浓HBr,加热蒸至近干,重复蒸发1次,用去离子水溶解并转入聚乙烯测量管中测量 $\gamma$ 谱。经浓HBr蒸发后,裂变产物中所有碘同位素的特征峰已在 $\gamma$ 谱图中消失,表明HBr蒸发除碘完全,对碘的去污因子(DF)大于 $10^2$ 。

浓HBr蒸发操作简便,除碘效果良好,蒸干后易于往残渣中加入所需溶液,便于与后续分离步骤衔接。

### 2.2 碘的萃取

利用碘自身的氧化还原反应,往混合裂变产物溶液中加入I<sup>-</sup>,使存在的高价态的放射性碘还原生成I<sub>2</sub><sup>[3]</sup>。

称取一定量裂变产物溶液,分别于2支萃取管中加入2 mL 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub>,其中1支另加入12  $\mu$ g KI,再往2支试管中分别加入2.5 mL含100 mg/L I<sub>2</sub>的CCl<sub>4</sub>,振荡2 min,静置分相,取一定量的有机溶液于聚乙烯管中进行 $\gamma$ 谱测量。结果表明:无KI存在时,<sup>132</sup>I的

萃取率为 64%，说明样品中<sup>132</sup>I 大部分以 I<sub>2</sub> 形式存在；加入 KI 后，<sup>132</sup>I 的萃取率提高到 81%，表明高价态的<sup>132</sup>I 被还原为 I<sub>2</sub>。

加入 KI 调价后，用含 I<sub>2</sub> 的 CCl<sub>4</sub> 萃取碘，激烈振荡 2 min，确保同位素交换完全，以将<sup>132</sup>I 萃入有机相。CCl<sub>4</sub> 中含碘量、水相中碘载体 (I<sup>-</sup>) 含量和 HNO<sub>3</sub> 浓度对<sup>132</sup>I 萃取率的影响的实验结果列于表 1。

由表 1 可知：在水相 HNO<sub>3</sub> 浓度和 I<sup>-</sup> 载体量相同条件下，碘的萃取率随 CCl<sub>4</sub> 中含 I<sub>2</sub> 量增加而升高，这是由于总的分子碘增加使得同位素交换完全后放射性分子碘的比例也相对增加，萃取率相应提高；在 HNO<sub>3</sub> 浓度和 CCl<sub>4</sub> 中含碘量相同条件下，当水相中 KI 含量从 6 μg 提高到 12 μg 时，总体上看，<sup>132</sup>I 萃取率略有提高；在水相碘载体量和 CCl<sub>4</sub> 中含碘量相同条件下，HNO<sub>3</sub> 浓度从 0.01 升至 1.00 mol·L<sup>-1</sup> 时，碘的萃取率随酸度增加略有升高，这是因 I<sup>-</sup> 和 H<sup>+</sup> 参与了反应，它们的浓度升高有利于混合裂变产物中的高价碘被还原成 I<sub>2</sub> 而被 CCl<sub>4</sub> 萃取。但这也说明，通过加入 I<sup>-</sup> 来调价的方法，并不能将高价碘完全还原为 I<sub>2</sub>。

通过上述实验，选择萃取条件如下：水相中含碘量为 12 μg KI；HNO<sub>3</sub> 浓度为 0.5 mol/L；CCl<sub>4</sub> 中 I<sub>2</sub> 含量为 100 mg/L。

### 2.3 <sup>132</sup>I 的反萃

萃取得到的<sup>132</sup>I 呈分子状态，且处于有机相 CCl<sub>4</sub> 中，无法直接烘干制成 4πβ 绝对测量用的薄膜源，需将其反萃。常用的还原反萃剂为 NaHSO<sub>3</sub> 溶液<sup>[5,6]</sup>。本工作选择含有 SO<sub>2</sub> 的水溶液作为反萃液，以降低反萃液中盐分含量，减

少薄膜源对<sup>132</sup>I 的自吸收。

往萃取了<sup>132</sup>I 的 CCl<sub>4</sub> 中加入等体积饱和 SO<sub>2</sub> 水溶液进行反萃。分别取一定量反萃水相和有机相溶液进行测量，得到<sup>132</sup>I 的反萃率为 (92.3±1.7)%。

### 2.4 一步萃取对其它核素的去污

CCl<sub>4</sub> 萃取<sup>132</sup>I 时，Te、Mo、Zr、Ba、La 等裂变产物核素一起留在水相，对它们的单次萃取去污因子大于 10<sup>2</sup> (表 2)。

## 3 放化分离<sup>132</sup>I 的推荐流程

基于以上实验结果，建立了放化分离<sup>132</sup>I 的如下流程：1) 将硝酸铀酰溶液在反应堆中辐照 10 min，冷却 1 d；2) 称取一定量裂变产物溶液，加入 5 mL 浓 HBr，蒸至近干，重复蒸干 1 次，再用 5 mL 去离子水蒸干 1 次；3) 用 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液转移蒸余物于萃取管中，体积为 2.5 mL，加入 12 μg KI，放置 12 h 后，加入 2.5 mL CCl<sub>4</sub> (I<sub>2</sub> 含量 100 mg/L)，萃取 2 min，静置分相，将有机相转移至另 1 支萃取管中；4) 用 2.5 mL 0.5 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液洗涤有机相 2 次，弃水相；5) 用 2.5 mL 饱和 SO<sub>2</sub> 水溶液反萃，取水相于聚乙烯管中，用于 HPGe γ 谱仪测量。

应用上述推荐流程，从裂变产物中分离出<sup>132</sup>I。用 HPGe γ 谱仪对<sup>132</sup>I 样品进行测量，测得的 γ 谱示于图 2。将图 2 与分离前混合裂变产物的 γ 谱相比较，计算得到<sup>132</sup>I 的全程化学回收率约为 60%，计算出的流程对其它核素的去污因子列入表 3。从表 3 知，该流程对大多数裂变产物核素的去污因子均大于 10<sup>3</sup>。

表 1 不同萃取条件下<sup>132</sup>I 的萃取率

Table 1 Extraction rates of <sup>132</sup>I at various conditions

水相中 KI 量/μg	CCl <sub>4</sub> 中 I <sub>2</sub> 含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	不同 HNO <sub>3</sub> 浓度 (mol·L <sup>-1</sup> ) 下 <sup>132</sup> I 的萃取率 <sup>1)</sup> /%				
		0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
6	10	51.8	52.6	57.3	58.9	65.4
	30	52.5	54.4	55.3	69.0	67.2
	50	63.5	61.4	58.2	72.9	78.9
	100	76.0	72.0	77.7	80.3	80.6
12	10	52.8	59.4	66.4	66.8	67.5
	30	59.7	63.5	71.7	72.9	69.6
	50	62.0	64.6	71.6	77.3	75.8
	100	70.2	74.6	79.7	82.2	82.9

注：1) 萃取后有机相中与萃取前水相中<sup>132</sup>I 的计数率之比

表2 CCl<sub>4</sub> 单次萃取对主要裂变产物核素的去污因子 DF

核素	DF	核素	DF
<sup>99</sup> Mo	>5×10 <sup>2</sup>	<sup>140</sup> Ba	>6×10 <sup>2</sup>
<sup>141</sup> Ce	>5×10 <sup>2</sup>	<sup>97</sup> Zr	>8×10 <sup>3</sup>
<sup>132</sup> Te	>3×10 <sup>3</sup>	<sup>95</sup> Zr	>2×10 <sup>2</sup>
<sup>143</sup> Ce	>6×10 <sup>3</sup>	<sup>140</sup> La	>1.1×10 <sup>2</sup>
<sup>105</sup> Rh	>1.0×10 <sup>2</sup>	<sup>137</sup> Cs	>2×10 <sup>4</sup>
<sup>151</sup> Pm	>1.2×10 <sup>2</sup>	<sup>113</sup> Sn	>3×10 <sup>3</sup>
<sup>103</sup> Ru	>5×10 <sup>2</sup>	<sup>124</sup> Sb	>9×10 <sup>2</sup>

从图2可看出,在<sup>132</sup>I样品中,除<sup>132</sup>I、<sup>131</sup>I外,未见其他核素<sup>[5]</sup>。根据峰面积,<sup>131</sup>I的活度为<sup>132</sup>I活度的1.3%。在本工作设计的流程中,堆内辐照后的冷却时间为1 d,此时,<sup>131</sup>I的母核<sup>131</sup>Te<sup>m</sup>的衰变尚不足一半。因此,在萃取新生成的<sup>132</sup>I时,由<sup>131</sup>Te<sup>m</sup>衰变生成的<sup>131</sup>I同时被萃取。<sup>131</sup>Te<sup>m</sup>的半衰期为30 h,在保证得到足够量<sup>132</sup>I的前提下,可适当延长冷却时间,以减少<sup>132</sup>I样品中<sup>131</sup>I的量。

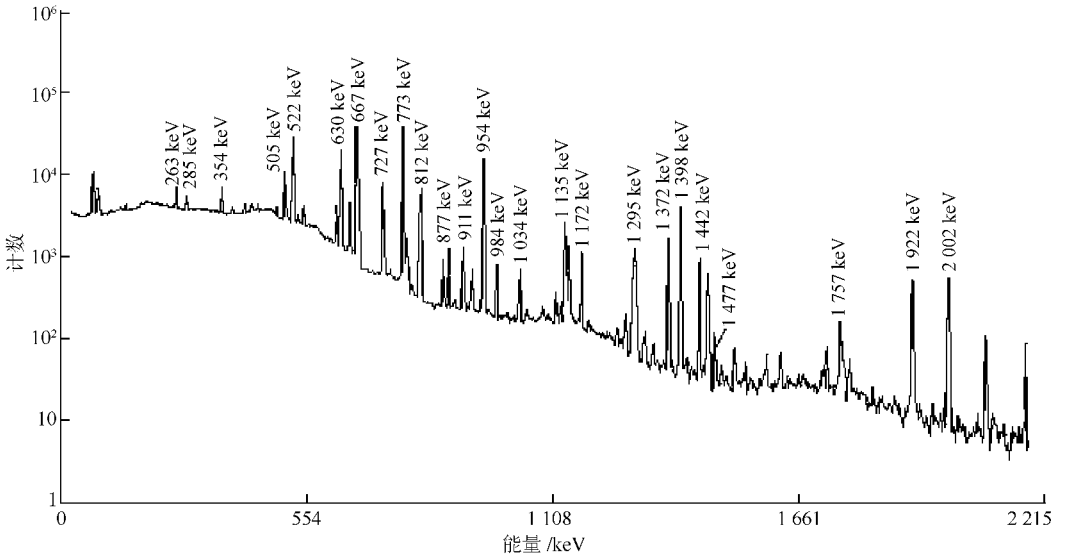


图2 <sup>132</sup>I的γ谱

Fig. 2 γ-spectrum of <sup>132</sup>I

表3 <sup>132</sup>I放化分离流程的去污因子

核素	DF	核素	DF
<sup>99</sup> Mo	>2×10 <sup>4</sup>	<sup>140</sup> Ba	>1.3×10 <sup>4</sup>
<sup>141</sup> Ce	>2×10 <sup>3</sup>	<sup>97</sup> Zr	>4×10 <sup>3</sup>
<sup>132</sup> Te	>1.4×10 <sup>4</sup>	<sup>95</sup> Zr	>4×10 <sup>3</sup>
<sup>143</sup> Ce	>4×10 <sup>3</sup>	<sup>131</sup> Te <sup>m</sup>	>1.1×10 <sup>4</sup>
<sup>105</sup> Rh	>1.3×10 <sup>3</sup>	<sup>140</sup> La	>1.3×10 <sup>4</sup>
<sup>151</sup> Pm	>1.5×10 <sup>2</sup>	<sup>133</sup> I	>3×10 <sup>3</sup>
<sup>103</sup> Ru	>1.0×10 <sup>3</sup>		

本工作得到了王平生和张永保同志的帮助,在此表示感谢。

参考文献:

[1] BEYER G J, GILMARA P G. Physicochemical and radiochemical aspects of separation of radio

iodine from TeO<sub>2</sub>-targets[J]. Radiochim Acta, 2000, 88:175-178.

[2] ROBINSON R L, EICHLER E. Decay of <sup>132</sup>I [J]. Phys Rev, 1961, 122(6):1 863-1 871.

[3] IKEDA N, RIMURA K. A new possibility for the method of activation analysis of uranium[J]. Radiochim Acta, 1969, 12(2):72-74.

[4] CORYELL C D, SUGARMAN N. Radiochemical studies; The fission product book3[M]. New York: McGraw-Hill, 1951; 1 613-1 616.

[5] OHNO S. Determination of iodine and bromine in biological materials by neutron-activation analysis[J]. Analyst, 1971, 96: 423-426.

[6] CORYELL C D, SUGARMAN N. Radiochemical studies; The fission product book3[M]. New York: McGraw-Hill, 1951;1 623-1 624.