

铀的裂变产物中 ^{103}Ru 、 ^{106}Ru 的分离测定

祁林坤 楊景霞 陈云东 郭景儒

在铀的同位素载体放射分析中,同位素交换完全是最关键的问题,本文通过无载体溶解,然后加载体,转化成硫酸介质,创造一个氧化气氛,在 $50\pm 5^\circ\text{C}$ 下保持一小时,较好地解决了铀的同位素交换问题。建立了一个从铀的裂变产物中分离测定铀的放射程序。应用该程序于裂变产物测定中得到了较好的结果。

引 言

分离测定铀的方法很多^[1]。从裂变产物中分离测定铀最常用的方法是蒸馏法和萃取法。格兰丹宁(Glendenin)^[2]提出了一个较好的蒸馏程序。后来有人作了多次改进^[3,4]。

铀在周期表中属于第八族过渡元素,化学性质比较复杂,具有 0 到 8 价的多种价态,在溶液中能形成多种络合物,有些络合物很难破坏。有文献报道^[9],当用硝酸溶解辐照过的核燃料后,大部分铀以亚硝酸铀的各种络合物存在于溶液中,其中一组络合物的结构为 $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_x(\text{NO}_3)_y(\text{OH})_{3-x-y}\cdot\text{H}_2\text{O}]$,这种类型的络合物非常稳定,一旦形成后就很难破坏它。当我们用盐酸和硝酸溶解中子辐照过的铀靶时,其中也会有亚硝酸铀的各种络合物存在,它们与加入的载体铀的化学状态和价态是不一致的。通常认为,为了使铀的同位素交换完全,必须使放射性铀和载体铀的价态和状态达到一致。如 T. Kiba 等^[10]和 Meadows 等^[11]在萃取铀时用次氯酸钠作氧化剂,放置一定的时间,以促使同位素交换完全。K. Terad 等^[12]在测定海水中极少量的 ^{106}Ru 时,为促进同位素交换,用高碘酸钾和焦硫酸钾作氧化剂,在 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 2 小时左右。可见,通过外加强氧化剂、提高氧化温度以及延长氧化时间,能有效地促进同位素交换的完全。

本工作是用 1 克左右的金属铀作裂变靶材料、0.5 克左右的铝作靶盒来测定裂变产物。因此对放射分析有较高的准确度要求,所以选用更可靠的载体法。对放射性铀的起始状态,体系中残留的硝酸或盐酸,以及氧化温度和时间以及靶子的溶解问题,着重作了研究,得到了较满意的结果。应用本文给出的推荐程序,先后测定了裂变谱中子和 14 MeV 中子裂变 ^{235}U 、 ^{238}U 时 ^{103}Ru 、 ^{106}Ru 的产额,都获得了较好的结果。

二、仪器试剂和放射性测量

1 仪器和试剂

(1) 仪器 低本底 α 、 β 测量仪测 β 放射性, NaI(Tl) 井型晶体测 γ 放射性, Ge(Li) γ 谱仪-4096 道分析器、作纯度鉴定。

(2) 试剂 海绵铀,含量 99.99%。其余试剂均为分析级试剂。

(3) 放射性同位素 ^{103}Ru (1 N HCl 介质): 光谱纯的金属钌, 经反应堆中子活化后, 蒸馏纯化, 除去少量 ^{192}Ir , ^{194}Ir 杂质, 4 N HCl 吸收, 使用时稀释成 1 N HCl 介质。

^{106}Ru (1 N HCl 介质): 从冷却二年以上的混合裂片中, 用蒸馏法提取, 4 N HCl 吸收。

^{106}Ru (1 N HNO_3 介质): 将 ^{106}Ru (1 N HCl) 的指示剂蒸干, 加入浓 HNO_3 , 蒸干, 重复 3~4 次, 将 HCl 除去。

短期冷却的铀的混合裂变产物溶液, ^{99}Mo 、 ^{95}Zr 等放射性指示剂均由本所同位素处供给。

2 钌载体溶液的制备及标定

(1) 用次氯酸钠将海绵钌慢慢溶解, 全溶后加热除去过量的氯, 再用盐酸酸化, 最后稀释成适当的浓度, 酸度为 1 N HCl 介质。

(2) 准确称取一定量的钌载体溶液, 用金属镁粉将其还原成金属钌, 洗涤, 在 110°C 下烘 10 分钟, 冷却 45 分钟, 称重。计算出钌载体的浓度。后面的实验及推荐程序, 都采用与此相同的方法制备测量源和测定化学回收率。

3 仪器刻度和放射性测量

(1) 仪器刻度 用放化纯的 ^{103}Ru 和 ^{106}Ru 指示剂, 制成薄膜源, 在 $4\pi\beta\text{-}\gamma$ 符合装置上分别测得它们的绝对衰变率。用同样的指示剂, 分别稀释成合适的强度后, 加入到钌载体中, 经过化学程序后, 制成不同厚度的金属钌测量源。分别在 β 和 γ 计数器上测量, 即可以分别计算出 ^{103}Ru 和 ^{106}Ru 的 β 和 γ 计数效率与源厚度的关系。

(2) 铝吸收片法从混合的 ^{103}Ru 和 ^{106}Ru 中分别测定两者的强度

① 用 ^{103}Ru 指示剂制成不同厚度的金属钌源, 在 β 计数器上分别测量挡铝吸收片和不挡时的计数率, 我们定义两者的比值为 K_3 。通过多次测量不同厚度的源求出 K_3 值与源厚度的关系曲线。同样, 用 ^{106}Ru 指示剂, 制成源后, 可以求出 K_6 值与源厚度的关系。

② 设样品中 ^{103}Ru 和 ^{106}Ru 不挡吸收片时的相对计数率分别为 n_3 和 n_6 (cpm)

③ 不挡铝片时测得它们的混合计数率为 a ,

则
$$a = n_3 + n_6 \tag{1}$$

④ 挡铝片时测得它们的混合计数率为 b ,

则
$$b = K_3 n_3 + K_6 n_6 \tag{2}$$

解方程组(1)、(2)即可得到 n_3 和 n_6

$$n_3 = (K_6 \cdot a - b) / (K_6 - K_3),$$

$$n_6 = (b - K_3 \cdot a) / (K_6 - K_3)。$$

当我们制得一个金属钌源后, 可由 K_3, K_6 值(从关系曲线上查出)和 a, b 值(测量得到)按上式就可以分别计算出 ^{103}Ru 和 ^{106}Ru 的计数率 n_3 和 n_6 。

三、实验结果和讨论

1. 无载体溶样

将辐照后的靶子置于 250 毫升锥形瓶中, 依次加入水, 浓盐酸。稍加热后, 反应立即开始, 待铝全溶和铀被溶解成四价铀后, 再加少量浓硝酸, 稍加热后, 样品即可全溶。

在裂变产额测定中, 靶子溶解时通常是先加入待测核素的稳定同位素, 然后再使其溶解。这样一方面有利于防止由于放射性的挥发和器壁吸附等原因造成的损失。另一方面在溶解过程中也可以促进同位素之间的交换。

但我们在实验中发现先加入钌载体、后溶解靶子时, 有少部份钌被还原成黑色的细小颗粒状的金属钌。这可能是因为铝和铀在与酸作用时, 产生新生态的氢, 它将部份钌的载体还原成金属钌。这部份金属钌在随后的化学程序中不再被溶解, 因此也就不能氧化成 RuO_4 。这样, 钌载体与放射性钌之间的同位素交换就不可能达到完全。我们早先使用先加钌载体后溶样的程序来测定产额的工作, 结果是不能令人满意的(表 1)。

表 1 裂变谱中子裂变 ^{235}U 时 ^{103}Ru 和 ^{106}Ru 的裂变产额

样品号	1	2	3	4	5	6
^{103}Ru 产额, %	3.97	2.99	3.79	3.75	4.39	3.59
^{106}Ru 产额, %	0.647	0.495	0.696	0.719	0.739	0.975

为了克服这一困难, 可以采用碱熔法^[5,6]。它是在碱性和强氧化剂(如 KNO_3 , Na_2O_2 等)及高温下(400~500°C)使所有的钌都氧化成钌酸盐或高钌酸盐。由于所有的钌的价态一致了, 同位素之间的交换也就容易达到完全。但我们实验表明, 这种方法不仅麻烦费时, 而且常常容易溅出, 造成操作过失。因此, 我们采用无载体溶样、然后再加入钌载体的方法, 以避免钌的还原和影响钌的同位素交换。

2. 无载体溶样和转化介质时放射性钌的损失

在无载体溶样的过程中, 会不会由于氧化挥发或别的原因导致放射性钌的损失呢? 对此我们作了以下的实验。用无载体 ^{106}Ru (1 N HCl 介质)指示剂滴在金属铀上, 凉干, 封于铝盒内, 制成模拟样品, 然后把它置于钌蒸馏器中进行溶解和转化介质, 将产生的气体收集于 3 N NaOH 中, 然后测量其 γ 放射性。结果列于表 2 中。

表 2 无载体溶样和转化介质的过程中放射性钌的损失

溶解时加入的盐酸与硝酸浓度比, N/N	4/25	4/15	4/1
溶解过程中 ^{106}Ru 的损失*, %	≤0.8	≤0.4	<0.1
用硫酸除去盐酸硝酸时 ^{106}Ru 的损失*, %	≤2.8	≤2.6	<0.1

* 结果为三次实验的平均值。

从表 2 中可以看出, 溶样和转化介质过程中, 体系中盐酸与硝酸的浓度比对放射性钌的损失有很大的影响。在合适的条件下可以避免钌的损失。

文献[1]报道, 将钌转化成硫酸介质时必须加入足够量的盐酸, 先除去硝酸, 否则如果硝酸量太大, 部分钌在硫酸-硝酸介质中有可能被氧化成四氧化钌而挥发损失掉。我们的实验结果表明, 这种可能性是存在的。

3. 钌的同位素交换

按照 2. 制备模拟样品。进行无载体溶解后加入 10 毫克左右的钌载体。然后加入浓硫酸在电炉上加热, 直至冒白烟(硫酸)。冷却后将样品转入钌蒸馏器中, 将溶液的酸度调为 6N 硫酸。为了研究残留的盐酸或硝酸对钌的同位素交换的影响, 所以外加不同量的盐酸或硝酸, 再加入铋酸钠, 分别在 25°C 和 50°C 下, 放置氧化一小时, 随后蒸馏、制源, 称重和测量。计算出测得放射性的比度与加入放射性的比度(\bar{X})之差(ΔX), 再算出 ΔX 与 \bar{X} 之比。该比值小于 2%, 被认为交换完全。实验结果列于表 3。

表 3 指示剂介质、外加酸浓度、氧化温度对同位素交换的影响

氧化介质: 6NH₂SO₄, 总体积 30 毫升;

铋酸钠浓度: 70 毫克/毫升

¹⁰⁶ Ru 指示剂的介质	氧化温度, °C	外加酸浓度	$(\frac{\Delta X}{\bar{X}})^*$, %
1N HNO ₃	25	0	- 6.5
		0.3N HNO ₃	-10.5
		0.6N HNO ₃	+28.9
		0	+0.67
		0.2N HCl	+2.7
		0.4N HCl	-7.8
1N HCl	25	0	-1.1
		0.3N HNO ₃	-1.7
		0.6N HNO ₃	-1.0
1N HNO ₃	50	0	+0.54
		0.6N HNO ₃	+1.7
1N HCl	50	0	+0.14
		0.6N HNO ₃	+0.05

从表 3 中可以看出:

(1) 放射性钌的介质对同位素交换有很大的影响。当钌放射性的介质为 1 N 硝酸时, 在 25°C 下氧化 1 小时, 无论有无外加盐酸或硝酸, 都不容易使同位素交换达到完全。这可能是由于放射性 ¹⁰⁶Ru 是以亚硝酸钌的各种硝酸基、亚硝酸基的络合物形式存在于溶液中的缘故, 而这些络合物是非常稳定的, 很难破坏。这样就可能不容易使同位素交换达到完全。而当放射性介质为盐酸时, 在同样条件下, 基本上可以使同位素交换完全。

(2) 氧化体系中盐酸的存在, 一方面它为形成钌的络合物提供了配位基 Cl⁻, 另一方面盐酸具有还原性, 对钌氧化到高价显然是不利的。硝酸的存在, 它有可能与钌形成亚硝酸钌的络合物, 并使中心基团(RuNO)³⁺ 更难于破坏, 因而不利于同位素的交换。因此, 在

用硫酸转化介质的过程中，一定要把盐酸和硝酸除尽。这一点对于保证钌的同位素交换完全是很重要的。在实验中将溶液蒸到冒硫酸白烟，此时可以认为盐酸和硝酸已经除尽。

(3) 温度对于同位素交换完全也是一个重要的因素。因为在我们的氧化条件下，提高温度有利于将各种状态与价态的钌都氧化到同一种价态。由于在这种氧化过程中，首先要破坏亚硝酸钌的各种络合物，进而要打断 Ru—NO 之间结合得很牢固的 π 键。从反应动力学的观点来看，这种反应在室温下比较缓慢，所以要达到同位素交换完全，往往需要较长的时间。而适当提高温度，则既可以加速反应的进展，而又不致于使得生成的 RuO_4 由于温度太高而提前挥发出来(RuO_4 的沸点为 107°C)。从表 3 的结果中也可以看到在 50°C 时同位素交换容易达到完全。在实验中观察到，当温度高于 55°C 时，钌酸钠大量分解，生成的 RuO_4 有很多在蒸馏前已进入到吸收液中，这种情况有可能不利于同位素的交换。因此，我们选择 50°C 这样一个较为适中的氧化温度。

4. 推 荐 程 序

(1) 无载体溶样：样品置于 250 毫升锥形瓶中加入 5 毫升水，5 毫升浓盐酸，温热，反应即开始，待钌全溶，铀转变成四价铀后，加入 1 毫升浓硝酸，必要时温热，即可全溶。冷却后加入适量钌载体和其他载体。

(2) 加硫酸转化介质：慢慢加入 5 毫升浓硫酸，电炉上缓慢加热，直至冒硫酸白烟。

(3) 氧化-蒸馏：待样品冷却后，转入钌蒸馏器中，用 25 毫升水分 3 至 4 次洗锥形瓶，洗液转入蒸馏器中。加入 1 毫升磷酸，1 毫升碘化钾(10 毫克 I^-)和 1 毫升溴化钾(10 毫克 Br^-)溶液。加入 2 克固体钌酸钠，立即将蒸馏器按装好，在 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 的水浴中放置 1 小时。然后加热蒸馏，吸收液为 4 N 盐酸与 1% 过氧化氢的混合溶液。

(4) 重复蒸馏一次，以保证样品的纯度。

(5) 制源测量：将上述吸收液煮沸除去过氧化氢，冷却后用金属镁粉将钌还原成金属钌，洗涤，干燥制源(在 110°C 下)，称重并计数。

5. 本程序用于产额测定的结果

表 4 裂变谱中子裂变 ^{235}U 时 ^{103}Ru 、 ^{106}Ru 的产额

样 品 号	1	2	3	4	5	6	平均值及偏差
$Y_{^{103}\text{Ru}}, \%$	3.30	3.35	3.45	3.27	3.45	3.38	$3.37 \pm 0.075(2.2\%)$
$Y_{^{106}\text{Ru}}, \%$	0.641	0.619	/	0.680	0.620	0.632	$0.638 \pm 0.025(3.9\%)$

表 5 14MeV 中子裂变 ^{238}U 时 ^{103}Ru 、 ^{106}Ru 的产额

样 品 号	1	2	3	4	平均值及偏差
$Y_{^{103}\text{Ru}}, \%$	4.66	4.76	4.76	4.81	$4.75 \pm 0.06(1.3\%)$
$Y_{^{106}\text{Ru}}, \%$	2.50	2.52	2.51	2.52	$2.51 \pm 0.01(0.4\%)$

表 6 14 MeV 中子裂变 ^{235}U 时 ^{103}Ru 的产额

样 品 号	1	2	3	4	平均值及偏差
$Y_{103\text{Ru}}, \%$	3.32	3.33	3.29	3.30	$3.31 \pm 0.02(1\%)$

参 考 文 献

[1] E. T. Wyatt et al., NAS-NS-3029 (1961).
 [2] L. E. Glendenin, Radiochemical Studies, The Fission Products, McGraw-Hill, New York, 1951, p. 1549.
 [3] R. P. Larsen et al., ANL-5810 (1957).
 [4] 黄浩新等, ^{103}Ru , ^{106}Ru 的测定, 原子能研究所内部资料.
 [5] М. А. Бак и др., *Атомн. Энер.*, **6** (5), 577 (1959).
 [6] W. H. Hardwick, *Phys. Rev.*, **92**, 1072 (1953).
 [7] Windscale Works, PG, Report, 677 (w) Rev., (1967).
 [8] A. A. Siczek et al., *At. Energy Rev.*, **16**, (41), 575 (1978).
 [9] P. Polak, *Radiochemical. Acta*, **24**, 193 (1977).
 [10] T. Kiba et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **36**, 663 (1963).
 [11] J. W. T. Meadows et al., *Anal. Chem.*, **34**, 89 (1962).
 [12] K. Terada et al., *J. Radiat. Res.*, **15**, 7 (1974).

(上接第 676 页)

表 1 吉林陨石中各种矿物含铁量

吉 林 陨 石 Fe	占 陨 石 总 含 量				
	橄 榄 石 Fe	辉 石 Fe	硅 酸 盐 Fe	陨 硫 铁 Fe	$\frac{\text{Fe}_{\text{橄}}}{\text{Fe}_{\text{辉}}}$
1	4.59%	3.26%	7.85%	2.78%	1.4

(6) 曲线, 从曲线上看理论值与实验谱符合得较好。

在程序编写过程中高能所过雅南及地质所应育浦曾给予帮助, 计桂泉, 邵涵如, 章佩群, 吴卫芳等同志曾给予讨论, 作者一併致谢。

参 考 文 献

[1] A. J. Stone et al., *J. Chem. Soc.*, **A 12**, 1966 (1967).
 [2] W. Wilson et al., *Comput. Phys. Commun.*, **7**, 151 (1974).
 [3] E. Rhodes et al., *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, **242**, 1922 (1968).
 [4] A. Gavron et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **61**, 213 (1968).
 [5] 七机部二院二十六所等, DJS-6, DJS-8 计算机 FORTRAN 手册, 内部资料.
 [6] 科学院地质所、高能物理所, 吉林陨石雨论文集, 科学出版社, 1979, 128 页.
 [7] 桂林电器所, 高能物理所, 金属材料研究, 2. 31 (1980).
 [8] 李士、罗河烈等, *物理学报*, **30**, 120 (1981).
 [9] 王克斌、李士、唐孝威, *科学通报*, **21**, 1007 (1980).
 [10] 应育浦、李哲、穆斯堡尔效应在矿物中的应用, 地质出版社, 1977.
 [11] 李国栋、邵涵如、李士等, Fe-Cr-Co-Si 永磁合金的磁性和穆斯堡尔效应, 待发表.
 [12] S. Mahajan et al., *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 688 (1978).