

用于原子核轰击工作的化学程序

W. W. 曼克 編著

科学出版社

用于原子核轟击工作的化学程序

W. W. 曼克編著

楊啓烈 張志堯譯

馮 錫 璋 校

科 学 出 版 社

1957

W. Wayne Meinke
CHEMICAL PROCEDURES USED IN
BOMBARDMENT WORK AT BERKELEY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA RADIATION
LABORATORY, BERKELEY, CALIFORNIA

august 30, 1949

內 容 提 要

本書介紹在原子核轟击工作中进行化学分离时的一般注意事項；从 Na (11) 到 Cm(96) 之間的 77 个元素的分离程序；以及醇、醛、酸、羰基、酯等有机化合物受到轟击后的化学分析程序。在每一个化学程序中，对轟击靶子的材料、加速器的尺寸、分离的产率、提純程度、分离所需時間、分离所需要的設備、分离的具体步驟及試驗操作条件等都有较为詳細的介紹。

用于原子核轟击工作的化学程序

W. W. 曼克編著

楊啓烈 張志堯譯

馮 錫 璋 校

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市書刊出版业營業許可証出字第 061 号

上海中科艺文联合印刷厂印刷 新华書店总經售

*

1957年12月第一版

書号：0968 字数：257,000

1957年12月第一次印刷

开本：850×1168 1/32

(滬) 0001—1,878

印张：10 7/16

定价：(10) 1.90 元

譯者的話

本書是根据加里福尼亞大学放射学實驗室 W. W. Meinke 編著的“Chemical Procedures Used in Bombardment Work at Berkeley” (AECD-2738, 3084 共兩冊)翻譯的。

本書为用于原子核轟击工作的化学程序，主要是放射性同位素的制备及其化学分离的程序。全書內容分为三部分：第一部分是有关原子核的轟击工作及化学分离的一般操作。大部分是一些論文的摘录。第二部分是同位素制备和分离的程序，共約 77 个元素，近 230 个程序。第三部分是一些簡單的有机化合物受到轟击后的化学分析程序。在本書的內容和次序上，我們曾做了一些整理工作。我們已把原来分散在两冊中的同一元素的有关材料放在一起，并把本書常用的一些單位、符号和術語編成一表，加以适当的說明，附在本書前面，以便大家使用和查閱。至于書名我們沒有完全直譯，目的无非是希望尽可能的使它簡單而明瞭。

本書对于原子核物理、放射化学、同位素应用、以及用放射化学測定微量或超微量物質等的工作者是一种直接的參考資料。同时因为本書提供了很多較微量的和較快的元素分离方法，所以对于一般的化学、化工工作者也是一本适当的參考資料。我們翻譯这些材料的目的，是希望对上述各种工作者有所帮助。但是我們也願意在这里提一句，这些程序还是初步的，有的还比較粗糙，因此更好的方法还有待于不断的修改和发展，希望使用的人注意。

譯文承中国科学院物理研究所馮錫璋先生校閱一遍，特此致謝。但因譯者水平关系，錯誤在所难免，希望專家、讀者指正。

譯者

1956年9月15日于北京

編著者序

在柏克萊用于轟击工作的化学程序

W. Wayne Meinke

(加里福尼亞大学, 化学系, 放射学實驗室)

在柏克萊(Berkeley) 加里福尼亞大学放射学實驗室核化学組內, 化学家們在过去数年用許多化学程序先后分离了週期表內 96 个元素中的大約 75 个。这些程序是变化很大的, 从需要時間少于 1 分鐘的單一步驟到冗長達一星期的分离程序都有。

新的具有高能的加速器正在許多地方計劃或者建立中, 因此現在来編輯在柏克萊所用的程序似乎是有价值的。在許多情況下这些程序能象所写的那样得到正确的使用, 但是更多的是他們只提供了一个起点, 从它, 个别的化学家可以將它发展成一个对他的特殊的題目更加适合的程序。它們的很大的优点是它們曾經真实的被用于轟击工作, 从有其他元素存在的情況下分离一个特殊的元素。

本書以从高能粒子轟击的靶子进行化学分离的若干适用的一般注意事項开始。其余的篇幅用原子序数及程序数目編成目录, 例如 40-1 是关于 Zr (第 40 号元素) 的第一个程序。

关于 96 号以上的元素的分离程序已被刪掉, 等到解除保密后再发表。

下面对程序的頂头部分加以簡短的解释。所列出的每一分离程序的产率和純化程度在很多情況下是用实验測定的, 而另外一些則仅仅是化学家們最好的猜测。列入这些数字的目的是作为不

熟悉某一元素的人的一般引导，以帮助他判断所列程序在他的工作中是否适用。分离时间一般是指完成所列出的操作所需的时间；在裂变工作中它并不包括溶解靶子的时间。程序中任何特别需要的设备都加以注明。

在这样一个报告里要想指出所有在制定程序时的知识来源是不可能的。在这些程序里许多是别的作品¹⁾中裂变产物程序改写成的，而另外的一些则是由实验数据与载于标准的分析书籍中的数据综合而成。

对于曾用过的每一个分离程序的轰击类型也在程序的顶头部分加以注明。没有指明能量的地方，可以假定所列程序可应用于最高能量的轰击。所用各种加速器得到的最高能量的粒子是：

184''(英寸)同步回旋加速器: 388 Mev 的 α 粒子, 348 Mev 的质子, 194 Mev 的氦核;

60'' 回旋加速器: 37 Mev 的 α 粒子, 9.5 Mev 的质子, 19 Mev 的氦核;

直线加速器: 32 Mev 的质子;

37'' 回旋加速器: 16 Mev 的质子。

编辑该书的目的是为我们实验室的工作作一个按次序的编纂，以使后来发展的新程序可以继续加入。这些程序是由使用它们的化学家写的，而由作者校对和编辑。当靶子物质、分离时间、轰击类型有变化时，虽然分离程序只有很少的改变，也仍将它们编入本书。这样的做法是为了使每一个程序尽可能的完全。

作者愿意对下列的化学家表示至诚的谢意，是他们使得此书的编辑工作成为可能的：N. E. Ballou, George W. Barton, Roger E. Batzel, Daniel P. Brooks, Stanley V. Castner, T.

1) RADIOCHEMICAL STUDIES: THE FISSION PRODUCTS, Volume 9, Div. IV of the National Nuclear Energy Series, McGraw-Hill Publishing Co. (1950).

C. Chu (朱振鈞), Wm. W. Crane, Richard W. Fink, Robert L. Folger, Al Ghiorso, Robert H. Goeckermann, Harry Hicks, Jack M. Hollander, H. H. Hopkins, Jr., Earl K. Hyde, David G. Karraker, Charles A. Levine, Robert C. Lilly, Manfred Lindner, David Z. Lippmann, L. B. Magnusson, Luis Marquez, Wm. R. McDonell, J. M. Miller, Daniel Miller, Robert A. Naumann, Henry M. Neumann, Amos S. Newton, William C. Orr, Donald A. Orth, Charles A. Prohaska, John O. Rasmussen, Sheldon Softky, Dorothy B. Stewart, Donald C. Stewart, Kenneth Street, Jr., Stanley G. Thompson, Geoffrey Wilkinson 及 Richard Wolfe.

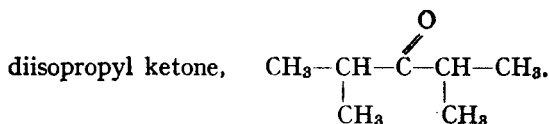
愉快的感謝 I. Perlman 博士, 因为他在編輯此書的準備工作中提供了許多意見和幫助. Virginia Hempel 女士在抄寫样本中的細心工作也应受到很大的感謝.

本書的編輯工作曾得到原子能委員會的贊助.

关于若干符号和术语的说明

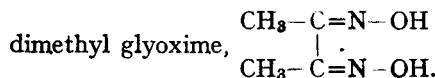
c/m: 计数次数/分钟.

DIPK: 2,4-二甲基戊酮-(3),



d/m: 蜕变次数/分钟.

d.m.g.: 或DMG, 二甲基乙二醛肟,



Dowex 50: 一种树脂交换剂的商品名.

Dowex A-1: 一种树脂交换剂的商品名.

Hirsch 漏斗: 瓷质锥形漏斗, 作抽滤用.

Ionex-50: 一种树脂交换剂的商品名.

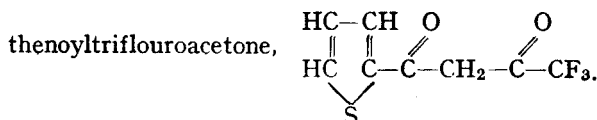
in: 英寸.

Mev: 百万电子伏特.

mil: 10^{-3} 英寸.

m μ : $10^{-3}\mu$ ($1\mu=10^{-6}$ 米, $1\text{m}\mu=10^{-9}$ 米).

TTA: 硫荳三氟丙酮,



UCRL: 加利福尼亚大学放射学实验室所出刊物的简写.

γ : 微克(10^{-6} 克).

μah : 微安培小时(micro amper hour).

μg : 微克(10^{-6} 克).

λ : 微升, 10^{-3} 毫升. ($1\lambda = 10^{-6}$ 升).

反载体: holdback carriers, 是一种载体, 与一般载体相反, 其作用是使所研究的元素留在溶液中.

定时提取实验: 或按时提取实验(milking experiment), 即按一定的时间间隔从某一母体物质提取其生成的子体.

标准设备: 包括注射管, 铂棒搅拌器, 电动离心机, 离心机锥形管, 电炉, 微量移液管, 小烧杯, 漏斗等常用的微量及常量分析设备. 其中注射管即医疗用的针药注射管, 用以转移溶液, 用时可在其前端装一自制的大小合用的移液管, 这样, 有放射性的溶液只吸入该管, 而不让溶液沾污注射管; 用过的移液管很难洗净, 可以弃去.

纯化因数(或分离因数)为 10^5 : 即纯化后, 产品放射性: 杂质放射性 $=10^5:1$.

激发函数: excitation function, 即“核反应截面积-轟击粒子能量”曲线(σ -E 曲线). 将若干样品放在加速器中的不同位置上(不同位置的加速粒子有不同的能量E)同时轟击, 然后再从每一个样品求得反应截面积 σ , 即可得到激发函数.

“聚溶膠”: aerosol, 商品名, 一种能使悬浮沉淀凝聚的有机膠状液.

轟击类型 184": 即用直径为 184 英寸的迴旋加速器加速的粒子进行轟击.

300-小时的 Ba^{140} : 即半衰期为 300 小时的 Ba^{140} .

加 10 mg Fe, Cu 等: 是指加 Fe^{+3} , Cu^{+2} 等离子, 不是加金属.

沉淀 Fe, Cu 等以进行淨化: 如果样品中含 Fe, Cu 等, 则加入 Fe^{+3} , Cu^{+2} 等之后, 再沉淀它们以进行淨化.

载体溶液: 本书所用载体溶液, 其浓度一般的是 10mg/ml.

目 录

譯者的話	(i)
編著者序	(ii)
关于若干符号和术语的說明	(v)

一般操作

1. 用于質譜仪的一般化学分离	(1)
2. 摘自論文“用 190 Mev 氘核轟击 As 的散变产物”	(2)
3. 摘自論文“在高能粒子下 Bi 裂变的特性”	(6)
4. 摘自論文“用高能粒子在 Sb 中发生的核反应”	(8)
5. 摘自論文“用 400 Mev 的氦离子轟击鉍产生的 鉍族元素的放射性物質”	(10)
6. 用 350 Mev 的質子产生的 Cu 的散变	(14)
7. 用高能粒子产生的鉍的裂变和散变	(16)
8. 摘自論文“用 α 粒子产生的釷的裂变”	(17)
9. 关于过滤, 干燥, 称重及装置沉淀的程序	(19)

化学分离程序

鈉(Na-11)	(22)
鎂(Mg-12)	(23)
磷(P-15)	(23)
氯(Cl-17)	(25)
鉀(K-19)共 2 程序	(26)
鈣(Ca-20)共 3 程序	(28)
釷(Sc-21)	(31)
釷(V-23)共 4 程序	(32)
鉻(Cr-24)共 4 程序	(36)
錳(Mn-25)共 6 程序	(40)
鐵(Fe-26)共 10 程序	(46)

鈷(Co-27)共 10 程序	(57)
鎳(Ni-28)共 8 程序	(71)
銅(Cu-29)共 5 程序	(81)
鋅(Zn-30)共 8 程序	(86)
鎳(Ga-31)共 2 程序	(96)
鎢(Ge-32)共 2 程序	(98)
砷(As-33)共 3 程序	(100)
硒(Se-34)共 3 程序	(103)
溴(Br-35)共 4 程序	(106)
銣(Rb-37)共 3 程序	(111)
銣(Sr-38)共 5 程序	(114)
鈮(Y-39)共 3 程序	(121)
鋯(Zr-40)共 2 程序	(125)
鈮(Nb-41)	(127)
鉬(Mo-42)共 4 程序	(129)
鈳(Ru-44)共 5 程序	(134)
銑(Rh-45)	(141)
鈳(Pd-46)共 5 程序	(143)
銀(Ag-47)共 8 程序	(149)
鎘(Cd-48)共 6 程序	(159)
銦(In-49)共 5 程序	(166)
錫(Sn-50)共 5 程序	(172)
銻(Sb-51)共 6 程序	(179)
碲(Te-52)共 4 程序	(185)
碘(I-53)共 5 程序	(189)
銫(Cs-55)共 5 程序	(195)
鋇(Ba-56)共 7 程序	(202)
鐳(La-57)	(212)
希土金屬(R. E.-57 到 71)共 4 程序	(213)
鈾(Ce-58)共 2 程序	(231)

钐(Sm-62).....	(234)
铕(Eu-63)共 3 程序.....	(237)
铥(Hf-72)共 2 程序.....	(241)
钽(Ta-73)共 2 程序.....	(243)
钨(W-74).....	(245)
铼(Re-75).....	(246)
锇(Os-76)共 2 程序.....	(247)
铱(Ir-77)共 4 程序.....	(249)
铂(Pt-78)共 3 程序.....	(256)
金(Au-79)共 4 程序.....	(260)
汞(Hg-80)共 4 程序.....	(264)
铊(Tl-81)共 3 程序.....	(268)
铅(Pb-82)共 3 程序.....	(270)
铋(Bi-83)共 3 程序.....	(274)
钋(Po-84)共 3 程序.....	(277)
砹(At-85).....	(280)
射气(Emanation, Em-86).....	(281)
钫(Fr-87)共 2 程序.....	(282)
镭(Ra-88)共 2 程序.....	(286)
锕(Ac-89)共 3 程序.....	(291)
钍(Th-90)共 4 程序.....	(296)
镤(Pa-91)共 3 程序.....	(301)
铀(U-92).....	(305)
镎(Np-93)共 2 程序.....	(306)
钚(Pu-94).....	(309)
镅(Am-95).....	(311)
锔(Cm-96).....	(313)

有机分析程序

乙二醇.....	(315)
醛.....	(317)

酸	(319)
羧基	(319)
酯	(321)

一般操作

1 用于質譜仪的一般化学分离

为了供給質譜仪使用，我們需要几乎是无载体形式的物質——穩定载体允許的存在范围是 $0.2 \mu\text{g}$ 到 $100 \mu\text{g}$ 。純度(指除去沾染的程度)是不重要的，因为質譜仪正是要精确的分离各种同位素的。需要的是用最少量的载体及伴和着最少量的鹽，以便使样品的体积作得很小。

对于許多元素要完成这一工作是十分困难的，这里把能用的方法都提出来。用离子交換柱可得到理想的产物。几乎所有別的方法都依賴于，要从靶子进行分离的相应物質的载体的性質以及载体的分离。例如 Ba 可以載帶于 Pb 上，并可用 PbS 沉淀使之由溶液中分离出。正三价的离子(如 Sc^{+3})可以載帶在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 上，在溶于 $6N \text{ HCl}$ 后 Fe 可用乙醚抽提出来，而將正三价的离子留于无载体的 HCl 溶液中。

Bi 的一个很好的分离方法是將 Ni 片置于放射性 Bi 鹽溶液中，則 Bi 被取代而鍍于 Ni 的金属薄片上，溶解 Ni 于 HNO_3 ，并載帶 Bi 于 $\text{La}(\text{OH})_3$ 上。然后用 H_2S 从一体积很小的溶液中使 $50 \mu\text{g}$ Bi 沉淀以使 Bi 从 La 分离出来。

电鍍的方法提供了許多尚未利用的可能性，但是决不應該只是因为它不曾被利用过就忽視它。对于許多金属它可能是最有效的方法。

D. G. Karraker

2 摘自論文“用 190 Mev 氙核轟击 As 的散变产物”

——(UCRL-312) H. H. Hopkins, Jr.

摘要 用 190 Mev 的氙核轟击純化过的 As。下面是氮, 以及从鉻到硒的 11 个元素的化学分离。每一分裂部分內放射性的分析表明, 一共存在着 40 个同位素。

轟击程序

为了轟击的目的, 用厚 0.001 英寸的鉛薄片將数百毫克粒狀的金属 As 包成一小包。所作成的鉛包約为 25 mm 長, 3 mm 寬, 2 mm 厚。沿着鉛包的一边將它夾在一个标准的銅支架上, 此支架用螺旋旋紧在一个用水冷却的靶子的头上。此头移入迴旋加速器的靶子室中, 这样靶子的前部边缘就与氙核的射綫相遇。

通常轟击时间为 1 小时。可得到的粒子束約为 1 微安培, 但是重要的經驗証明: 射綫在單位時間內釋放出的大量的热, 能使靶子蒸发。降低粒子束的强度到 30% 以除去 As 的这种損失 (可用轟击前后称靶子重量的方法来証明)。

轟击之后, 从支架上取下含有 As 的鉛包, 并取出 As。在一研鉢中研磨 As 粒, 所得到的 As 粉末供化学分离用。

化学分离

將散变生成的同位素分离成个别的元素是用化学程序来完成的。首先, 溶解靶子于 HNO_3 。其次, 按照我們所考虑的那些元素加入相应的稳定性的载体离子。最后, 分离是用蒸馏、溶剂提取、沉淀等方法来完成的。

化学程序所需要的分离程度是用不同元素的同位素的特征放射性以及輻射的相对强度来决定的。这样, 要对有相似的半衰期,

相似的放射性質及产率的不同元素的两个同位素作决定性的檢定，则需要程序的純化因数約为50。在某种情况下，一个元素的同位素以俘获电子的方式衰变，而另一个則以 β 放射的方式衰变，那么，由于計数效率的相对差异，对于后者需要的純化因数仅为5，而俘获电子的同位素的分离則需要較大的純化因数，其数量級为500。因为少量的 β 放射物質將在电子俘获的同位素的X-射綫計数中引入相当大的誤差。对于半衰期相当不同的情况，必需作別的考虑。例如在鉄的部分中，仅需观察半衰期为47天的 Fe^{60} ，而最長的Ga的半衰期是3.3天。因此除非Ga同位素形成的产率远大于 Fe^{60} ，否則不需要化学分离，因为在 Fe^{60} 产生可估計的衰变之前，全部Ga的同位素都將死去。

放射性元素存在量的数量級是 10^{-13} 克分子。这种数量的元素虽象毫克数量級的元素一样可以被蒸餾和提取，但是不能得到沉淀，因为它們的濃度不会超过其化合物的溶度积。因此以毫克数量級的元素加入作为载体。在热酸溶液中加入的载体离子与放射性同位素的交换，相信能进行完全。并没有象越过污染(cross contamination，即放射性元素不与载体交换而到別的地方去了)或比放射性(單位重量的放射性)的巨大变化的現象来証明交换的不完全。加稳定载体的另一理由是減輕放射性物質(与载体化学性相似的)在別的沉淀上的吸附。

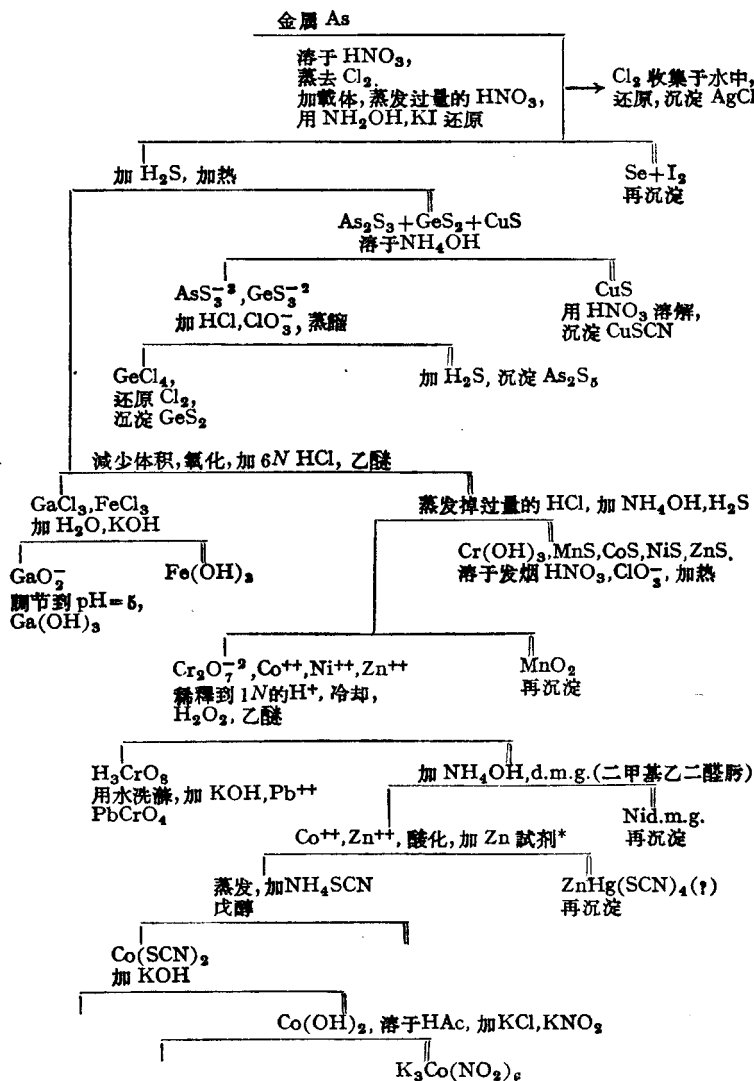
下面將这些元素放在三个組里来介紹，并对个别元素的特殊方法作一討論。

1. Ge, As, Se 組.

这三个元素可以溴化物的形式从9N的氫溴酸与溴中蒸出。另一方法是在溶于硝酸之前昇华以除去As。作了这一步之后，As及放射性Se就从別的放射性元素中分离出来。随后与HCl一同蒸餾，Ge即可从剩余物中分出。

这一組元素也可用 H_2S 使之从酸性溶液中沉淀出，随后溶于

分离程序图



* Zn 试剂: 见程序 30—1, 步骤 (1).