

KFK-151

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

März 1963

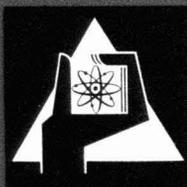
KFK 151

Institut für Radiochemie

Chromatographische Trennungen von Radionukliden

mit Eisen (III)-hydroxid auf Papierträger

Hans-Heiko Stamm und Heinrich J. Schroeder



**KERNREAKTOR**  
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentraibücherei

25. Juli 1963

KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

## Short Communications

### Chromatographische Trennungen von Radionukliden mit Eisen(III)-hydroxid auf Papierträger

Die Wechselwirkung von Kationen und Anionen in wässrigen Lösungen mit Eisen(III)-hydroxid ist seit langem bekannt. Bei der Darstellung von  $^{32}\text{P}$  aufgrund der Reaktion  $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$  kann z.B. das trägerfreie  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  durch Eisen(III)-hydroxid-Fällungen von Makromengen  $\text{SO}_4^{2-}$  abgetrennt werden<sup>1,2</sup>. Diese Trennung wurde auch mit Eisen(III)-hydroxid, das auf organische Kationenaustauscher aufgezogen war<sup>3</sup>, und mit pseudomorphem Eisen(III)-hydroxid<sup>4</sup> in Säulen beschrieben. Trennungen von Kationen mit Eisen(III)-hydroxid-Säulen sind bisher nicht bekannt geworden.

Geringe Substanzmengen (z.B. trägerfreie oder trägerarme Radionuklide) in kleinen Lösungsvolumina lassen sich papierchromatographisch einfacher auftrennen als mit Säulen. Von verschiedenen Autoren wurden einige anorganische Verbindungen mit ionenaustauschenden Eigenschaften in der Kombination mit Papier als Träger zu Trennungen von Radionukliden verwendet<sup>5-7</sup>. Es lag nahe, in ähnlicher Weise die Vorteile des Eisen(III)-hydroxids mit der papierchromatographischen Arbeitsweise zu kombinieren. Eisen(III)-hydroxid wurde auf Chromatographiepapier aufgezogen und Trennungen durch aufsteigende Chromatographie durchgeführt

#### *Herstellung des Eisen(III)-hydroxid-Papiers (EH-Papier)*

Eisen(III)-hydroxid wird nach folgendem Verfahren auf Whatman 3MM-Papier aufgebracht. Papierstreifen (4,5 × 50 cm) werden mit einer 20%igen Eisen(III)-nitratlösung getränkt. Nach Trocknen an der Luft wird das Eisen(III)-nitrat in Ammoniaklösung (konz.) zu Eisen(III)-hydroxid umgesetzt. Die Streifen werden anschliessend mit fließendem, destilliertem Wasser bis zur vollständigen Enttarnung des Ammoniaks gewaschen und wieder an der Luft getrocknet. Die durchschnittliche Flächenbeladung beträgt 2-2,5 mg Eisen(III)-hydroxid/cm<sup>2</sup> Whatman 3MM-Papier.

#### *Versuchsdurchführung*

Die Versuche wurden mit der üblichen Arbeitstechnik in Glaszylindern durchgeführt. EH-Papierstreifen mit den Abmessungen 2 × 35 cm gelangten zur Verwendung. Zur Messung der Aktivitätsverteilung wurden die Chromatogramme in kleine Querstreifen (0,5 bzw. 1 cm) zerschnitten und die Aktivität dieser Streifen mit einem Methandurchflusszähler gemessen. Die Laufmittelfront ist bei verdünnten Laufmitteln nach 1 h ca. 18 cm, nach 2 h ca. 26 cm gewandert; bei höheren Laufmittelkonzentrationen (z.B. 1 N NaOH, 5 N  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) sind diese Werte kleiner.

#### *Trennungen*

*Anionen.* An der Eisen(III)-hydroxidsäule war das Verhalten der Anionen  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{J}^-$  untersucht worden<sup>8</sup>. Die Arbeit ergab Trennvorschriften für

wägbare und unwägbare Mengen dieser Ionen. Zur Untersuchung der Eigenschaften von EH-Papier wurden Bedingungen zur Trennung der gleichen Anionen ausgearbeitet. Als Laufmittel kamen Natronlauge und  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zur Anwendung.

TABELLE I  
 $R_F$ -WERTE\* VON  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$  IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KONZENTRATION VERSCHIEDENER LAUFMITTEL

Laufmittel	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{131}\text{J}^-$	$^{35}\text{SO}_4^{2-}$	$^{32}\text{PO}_4^{3-}$
0.01 M $\text{NaHCO}_3$	--	0.45	0.28	--
0.05 M $\text{NaHCO}_3$	0.8	0.52	0.60	0.0
0.1 M $\text{NaHCO}_3$	--	0.85	0.77	--
0.5 M $\text{NaHCO}_3$	--	0.92	1.0	--
1 M $\text{NaHCO}_3$	--	0.95	1.0	--
0.001 N NaOH	0**	0.24	0.05	0.0
0.01 N NaOH	0.6***	0.33	0.35	0.0
0.1 N NaOH	0.90	0.46	0.8	0.2
1 N NaOH	0.90	0.76	1.0	0.7
Dest Wasser	--	--	0.0	0.0

$$R_F = \frac{\text{Abstand des Maximums vom Startpunkt}}{\text{Abstand der Laufmittelfront vom Startpunkt}}$$

\*\* Starker Aktivitätsvorlauf.

\*\*\* Kein scharfes Maximum.

Die Versuche wurden mit trägerfreiem  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ ,  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ,  $^{131}\text{J}^-$  und niedrigspezifischem  $^{36}\text{Cl}^-$  (689  $\mu\text{Ci/g Cl}^-$ ) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.

Aus den  $R_F$ -Werten der Tabelle I lässt sich ablesen, dass sowohl mit Natronlauge, als auch mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung als Laufmittel Trennungen möglich sind; dies

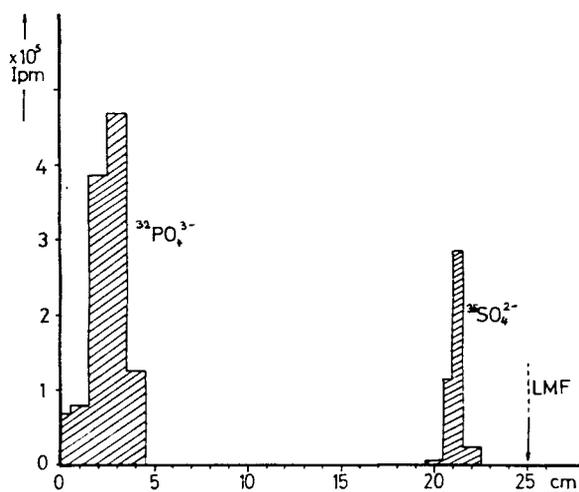


Fig. 1 Trennung von trägerfreiem  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  und  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  mit Natronlauge (0.1 N) als Laufmittel auf EH-Papier.

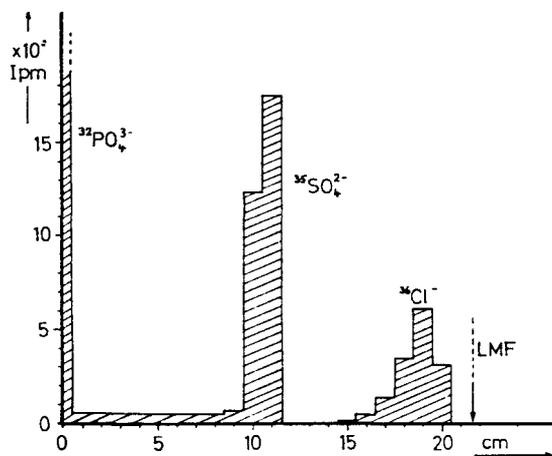


Fig. 2. Auftrennung von Bestrahlungsprodukten von KCl ( $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ ,  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-(^{36}\text{Cl})$ ) mit  $\text{NaHCO}_3$  (0.05 N) als Laufmittel auf EH-Papier.

konnte experimentell bestätigt werden. Fig. 1 zeigt eine typische Aktivitätsverteilung von  $^{32}\text{PO}_4^{3-}$  und  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  bei Verwendung von 0.1 N Natronlauge als Laufmittel. Fig. 2 zeigt eine Auftrennung von Bestrahlungsprodukten von KCl ( $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ ,  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-(^{36}\text{Cl})$ ), die 10 Tage nach Bestrahlungsende erfolgte. Zu diesem Zeitpunkt waren alle Aktivitäten ausser  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$  und  $^{36}\text{Cl}$  abgeklungen. Da die  $^{36}\text{Cl}$ -Aktivität unter den gegebenen Bedingungen im Verhältnis zu den übrigen Aktivitäten sehr gering war, wurde zusätzlich  $^{36}\text{Cl}^-$  zur Ausgangslösung zugegeben. Die beschriebenen Trenneffekte sind auf Wechselwirkungen zwischen den genannten Ionen und Eisen(III)-hydroxid zurückzuführen. Das Verhalten der Ionen ist auf Eisen(III)-hydroxid-freiem Whatman 3MM-Papier grundlegend anders; so hat trägerfreies  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  mit destilliertem Wasser auf Whatman 3MM-Papier einen  $R_F$ -Wert von 1, auf EH-Papier einen  $R_F$ -

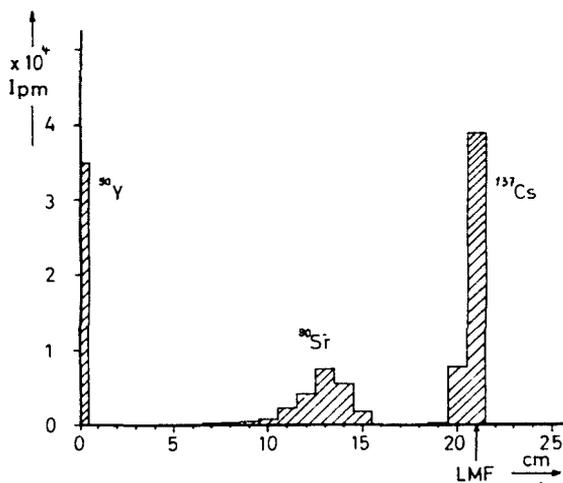


Fig. 3. Trennung eines Gemisches von  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  und  $^{137}\text{Cs}$  mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung (5 N, pH 3.5) als Laufmittel auf EH-Papier.

Wert von 0. Mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung oder Natronlauge als Laufmittel liessen sich auf Whatman 3MM-Papier keine Trennungen erreichen, da die untersuchten Ionen mit der Front liefen bzw. keine scharfen Zonen bildeten.

*Kationen.* Die Mitfällung von Yttrium-Ionen an Eisen(III)-hydroxid zur Trennung von Strontium-Ionen legte den Gedanken von Strontium-Yttrium-Trennungen mit EH-Papier nahe. Zusätzlich wurde das Verhalten von Cäsium- und Cer-Ionen untersucht. Die Experimente wurden mit trägerfreiem  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  bzw.  $^{144}\text{Ce}$  durchgeführt. Als Laufmittel dienten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen, die mit  $\text{HNO}_3$  auf pH 3,5 eingestellt waren. Die  $R_F$ -Werte sind in Tabelle II zusammengestellt. Man

TABELLE II  
 $R_F$ -WERTE VON  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  AUF EH-PAPIER UND WHATMAN 3MM-PAPIER IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KONZENTRATION DER  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -LÖSUNG (pH 3,5)

Laufmittel	$R_F$							
	EH-Papier				Whatman 3MM			
	$^{90}\text{Sr}$	$^{90}\text{Y}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{90}\text{Y}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{144}\text{Ce}$
0.01 N $\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.15	0	1	0.05	0.7	0.05	0.8	0.95
0.1 N $\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.25	0	0.9	0.05	0.95	0.05	0.95	0.95
1 N $\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.34	0	0.9	0.05	0.95	0.18	0.9	0.95
5 N $\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.65	0	1	0	—	—	—	—
Dest. Wasser pH 3,5	0.18	0	0.9	0	0.83	0.05	0.87	1

erkennt, dass die  $R_F$ -Werte auf Whatman 3MM-Papier, mit Ausnahme von  $^{137}\text{Cs}$ , verschieden von denen auf EH-Papier sind. Die  $^{90}\text{Y}$ -Zonen sind auf EH-Papier im Gegensatz zu Whatman 3MM-Papier sehr scharf ausgeprägt. Fig. 3 zeigt eine mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung (5 N, pH 3,5) durchgeführte Trennung von  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  und  $^{137}\text{Cs}$ .

Weitere Trennungen von Radionukliden auf EH-Papier werden untersucht und sollen zu gegebener Zeit mitgeteilt werden.

Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Institut für Radiochemie,  
Karlsruhe (Deutschland)

HANS-HEIKO STAMM  
HEINRICH J. SCHROEDER

<sup>1</sup> W. E. COHN, *U.S. At. Energy Comm., Doc.*, MDCC-518 (1946); *Anal. Chem.*, 20 (1948) 498.

<sup>2</sup> A. W. KENNY UND W. T. SPRAGG, *J. Chem. Soc.*, (1949), Suppl. Issue No. 2, S326.

<sup>3</sup> L. D. McISAAC UND A. VOIGT, *U.S. At. Energy Comm.*, ISC-271 (1952).

<sup>4</sup> H. W. KOHLSCHÜTTER UND H. H. STAMM, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.

<sup>5</sup> J. M. PEIXOTO CABRAL, *J. Chromatog.*, 4 (1960) 86.

<sup>6</sup> J. P. ADLOFF, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 366.

<sup>7</sup> H. SCHROEDER, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 361; *Radiochim. Acta*, 1 (1962) 27

<sup>8</sup> H. H. STAMM, *Dissertation*, Darmstadt 1961

Eingegangen den 29. Oktober 1962