

KFK-209

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Februar 1964

KFK 209

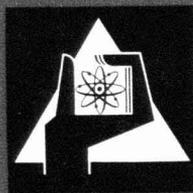
Isotopen-Laboratorium

Anorganische Radiodünnschichtchromatographie

A. Moghissi

Gesellschaft für Kernforschung m. B. H.
Zentralbücherei

1. Juli 1964



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

ANORGANISCHE RADIODÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

A. MOGHISSI

*Isotopen-Laboratorium, Kernforschungszentrum Karlsruhe
(Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Juni 1964)

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.
Zentralbücherei

1. Juli 1964

Die Dünnschichtchromatographie bietet eine wertvolle Ergänzung zur Papierchromatographie. Auch anorganische Stoffe lassen sich auf diese Weise trennen, wobei bisher hauptsächlich eine Gruppentrennung im Sinne des klassischen Trennungsganges erfolgte¹⁻⁶. Für viele Zwecke, wie etwa die Reinheitsprüfung bestimmter Ionen oder Gleichgewichtsbestimmungen radioaktiver Mutter-Tochter-Gemische, ist eine Trennung von 2- und 3-Stoffgemischen von Interesse. Die Dünnschichtchromatographie bietet hierfür gegenüber der Papierchromatographie — neben einer erheblichen Verkürzung der Trennzeit und grösserer Auswahl der Sorbentien — durch die Verringerung der aufgetragenen Menge eine bessere Übertragbarkeit von wägbaren auf unwägbare radioaktive Substanzmengen.

Die Methode zeigt allerdings Nachteile, wie etwa die Möglichkeit des Abblätterns der Schicht und somit eine Kontaminationsgefahr und die Notwendigkeit der Entaktivierung der Glasplatten.

Im folgenden werden Trennmethode für einige radioaktive Zwei- und Mehrfachgemische beschrieben, wobei Versuche unternommen wurden, die genannten Nachteile weitgehend auszuschalten. Die in der Papierchromatographie üblichen Fliessmittel können in der Dünnschichtchromatographie oft mit entsprechenden Veränderungen verwendet werden. Hierbei können erhebliche Verbesserungen in der Trennung beobachtet werden, da die R_F -Werte grössere Unterschiede aufweisen als in der Papierchromatographie. Andererseits können auch säulenchromatische Verfahren mit entsprechenden Modifizierungen übertragen werden, wie das Beispiel der Trennung auf Lanthanoxyd im folgenden zeigt.

EXPERIMENTELLES

Es wurden Glasplatten von 38×200 mm Grösse verwendet. Diese Abmessung ist insofern günstig, als sich die Randeffekte hierbei nicht bemerkbar machen und die Glasplatten in einem modifizierten kommerziellen Radiopapierchromatographie-Gerät automatisch gemessen werden können.

Die Schicht bestand aus Kieselgel (Wölm) bzw. Kieselgur G (Merck) bzw. Lanthanoxyd. 60 g Kieselgel bzw. Kieselgur wurden entsprechend den Angaben der Herstellerfirmen mit 60 ml Wasser gut angerührt und mit einem Streichgerät auf 25 Platten aufgetragen. Lanthanoxyd (Auer Remy, Hamburg) wurde je nach Beschaffenheit mit wechselnden Mengen Stärke vermischt, wie oben beschrieben mit Wasser angerührt und auf die Platten aufgestrichen.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde festgestellt, dass der Eisengehalt der Trägerschicht die Trennung wenig beeinflusst, jedoch den Nachweis der inaktiven Ionen insofern stört, als das Eisen mit den meisten Anfärbereagenzien eine Farb-reaktion ergibt, die oft andere Farben überdeckt.

Die Trägerschicht wurde nach der Vorschrift von SEILER¹ von Eisen befreit, wobei im Falle von Kieselgel kein Gips zugesetzt wurde. Es sei erwähnt, dass dieser Prozess die Haftfestigkeit der Sorbentien etwas beeinträchtigt.

Die beschichteten Platten wurden in einem Plexiglastasten aufbewahrt, damit sie vor Staub geschützt bleiben.

Die folgenden Trennungen konnten sowohl auf Kieselgur als auch auf Kieselgel durchgeführt werden. Wenn Unterschiede zu beobachten waren, wird es erwähnt. Aufgetragen wurden die Anionen als Natrium- bzw. Kaliumsalz und die Kationen meist als Chloride. Wo dies nicht der Fall war, wird es ebenfalls vermerkt.

Entwicklung der Chromatogramme

Die vorliegenden Versuche wurden mit inaktiven Ionen sowie mit trägerfreien radioaktiven Ionen durchgeführt. Die inaktiven Ionen wurden mit den üblichen Anfärbereagenzien entwickelt. Der Nachweis der radioaktiven Ionen wurde mit einem modifizierten kommerziellen Gerät automatisch vorgenommen. Fig. 1 zeigt die Skizze des

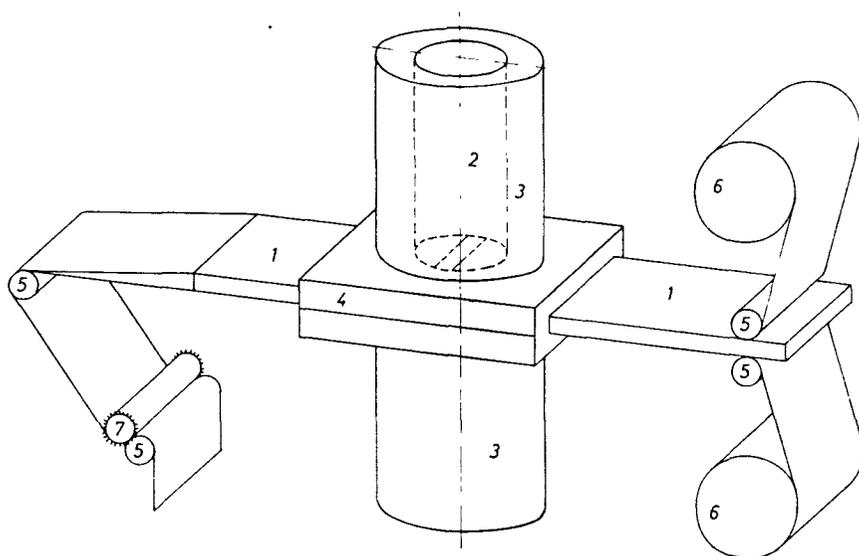


Fig. 1. Schema eines für die Auswertung der Dünnschichtchromatogramme modifizierten Radio-papierchromatographen der Firma Friesche und Hoepfner. (1) Dünnschichtplatte; (2) Zählrohr; (3) Bleiabschirmung; (4) Metallplatte mit Führung und Schlitzblende; (5) Führungsrollen; (6) Rollen für Polyäthylenfolien mit Foliendicke 20μ ; (7) Transportrolle.

Gerätes, das sowohl für die Auswertung der Dünnschicht- als auch der Papierchromatogramme verwendet wurde.

Die Platte wird mit einer Lösung aus 2 Teilen Aceton und 1 Teil Kollodium (4%ig Merck) besprüht. Dabei ergibt sich eine dünne Schicht, die das Abfallen der

Trägerschicht und damit eine eventuelle Kontamination des Gerätes verhindert. Die besprühte Trägerschicht lässt sich aber auch mit Klebstreifen entsprechender Breite leicht abheben und — auf einem Streifen Papier angebracht — wie ein Papierchromatogramm behandeln. Der Verfasser zieht es jedoch vor, die Platten direkt zu messen, da bei Radionukliden mit geringer Strahlungsreichweite die Zählausbeute hierbei weniger beeinträchtigt wird.

TRENNUNGEN

Trennung des ionogenen vom kolloidalen Gold

Für diese Trennung eignet sich die Dünnschichtchromatographie besonders, da hierbei im Gegensatz zur Papierchromatographie keine Reduktionsgefahr des ionogenen Goldes durch die Trägerschicht besteht. Die folgenden Versuche wurden auf Platten mit Kieselgur bzw. Kieselgel vorgenommen. Da das kolloidale Gold nicht wandert, wurden Fließmittel gesucht, die für ionogenes Gold einen hohen R_F -Wert ergeben. Auf Papier wurden Äthylacetat-Salpetersäure⁷ und Aceton-Salzsäuregemische⁸ verwendet. Da bei Verwendung von Salpetersäure eine Oxydationsgefahr für das kolloidale Gold besteht, wurde Salzsäure (12.5 N) eingesetzt. Die Abhängigkeit des R_F -Wertes von der Salzsäurekonzentration zeigt die Tabelle I.

TABELLE I
ABHÄNGIGKEIT DER R_F -WERTE VON DER SALZSÄUREKONZENTRATION

| Salzsäuregehalt (Vol. %)) | R_F -Wert des ionogenen Goldes |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| 5 | 0.3 |
| 15 | 0.5 |
| 20 | 0.8 |
| 30 | 0.8 |
| und höher | |

Das geeignetste Fließmittel hat eine Zusammensetzung von Äthylacetat und Wasser (4:1) mit einer Salzsäurekonzentration von 2.5 Mol./l. Die Trennzeit beträgt 2 Stunden.

Eine gute Trennung erzielt man mit einer Mischung von Aceton und Wasser (7:3) mit einer Salzsäurekonzentration von 2 Mol./l. Der R_F -Wert des Au(III) beträgt etwa 0.9, Laufzeit 1 Stunde. Das kolloidale Gold bleibt — wie zu erwarten war — bei allen Versuchen am Startpunkt. Diese Methode wurde zur Reinheitsprüfung des kolloidalen ¹⁹⁸Au eingesetzt.

Barium-Lanthan- und Barium-Cäsium-Trennung

LEDERER⁹ UND CARVALHO¹⁰ haben Butanol-Salzsäure-Mischungen für Kationen-Trennung verwendet, wobei auf Papier Unterschiede im R_F -Wert von 0.2–0.3 für die Ionenpaare Ba-La bzw. Ba-Cs gefunden wurden. Auf Dünnschichtplatte mit Butanol und 6 N HCl (3:7) bleibt Barium am Start, während Lanthan mit der Fließmittel-front wandert. Cäsium weist einen R_F -Wert von 0.8 auf.

Diese Trennungen wurden mit ^{140}Ba - ^{140}La bzw. ^{133}Ba - ^{133}Cs nachgeprüft. Anfärbemittel für Barium und Lanthan: Rhodizonsäure, für Cäsium: eine Mischung verschiedener Metallacetate nach MILLER¹¹.

Trennzeit: etwa 3 Stunden.

Calcium-Scandium-Trennung

Von der Neigung der Erdalkalien zur Komplexbildung mit Rhodanidionen¹² ausgehend, wurde mit einem Fließmittel bestehend aus Wasser und Äthanol (5:3), das 0.8 M an Ammoniumrhodanid war, eine Trennung des radioaktiven Mutter-Tochter-Paares von ^{47}Ca - ^{47}Sc durchgeführt. Hierbei wurden R_F -Werte von 0.8 für Calcium und 0.1 für Scandium gemessen.

Anfärbemittel: Alizarin oder Oxin.

Trennzeit: 1.5 Stunden.

Strontium-Yttrium-Trennung

Hier wurde von der unterschiedlichen Löslichkeit der Nitrats in Äther-Äthanol-Mischungen Gebrauch gemacht. Zu einem Äthanol-Äther-Gemisch (1:1) wurde etwa 4% Salpetersäure zugesetzt (36%ige $d = 1.52$). Mit diesem Fließmittel und als Nitrate aufgetragen, wandert Yttrium mit der Fließmittelfront, während Strontium am Startpunkt bleibt. Das Ergebnis einer solchen Trennung zeigt die Fig. 2.

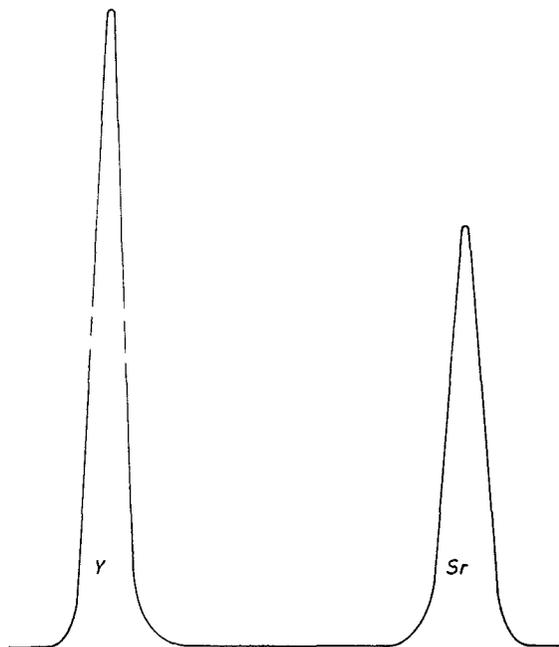


Fig. 2. Radiodünnschichtchromatogramm einer Strontium-Yttrium-Trennung.

Anfärbemittel für Strontium: Rhodizonsäure, für Yttrium: Alizarin.

Trennzeit: etwa 1 Stunde.

Zink-Gallium-Trennung

Interessant ist diese Trennung zur Reindarstellung bzw. Reinheitsprüfung von ^{72}Zn oder ^{72}Ga . Hierfür wurde ein Fließmittel bestehend aus Butanol, das mit 1 N HCl gesättigt war^{9,10} verwendet. Die R_F -Werte betragen für Gallium 0.1 und für Zink 0.6 auf Kieselgel und 0.9 auf Kieselgur.

Anfärbemittel für Zink: Dithizon, für Gallium: Oxin oder Quercitin.

Trennzeit: etwa 2 Stunden.

Niob-Tantal-Trennung

Auf Kieselgel oder besser auf Kieselgur wurde mit Aceton und Wasser (8:2), die eine Salzsäurekonzentration von 0.8 Mol/l und eine Oxalsäurekonzentration von 0.1 Mol/l aufwiesen¹², die Trennung auch mit trägerfreiem ^{95}Nb und ^{182}Ta vorgenommen. Als Oxalatkomplexe aufgetragen, betragen die R_F -Werte für Niob 0-0.1 und für Tantal auf Kieselgur 1 und auf Kieselgel 0.8.

Anfärbemittel: Morin.

Trennzeit: etwa 1 Stunde.

Zirkon-Niob-Trennung

Auch hier wurde das aus der Papierchromatographie bekannte Fließmittel zur Trennung von ^{95}Zr und dessen Folgeprodukt $^{95}\text{Nb}^{13}$ eingesetzt. Mit einer 0.25 M oxalsäuren und 0.1 M salzsäuren Lösung von Methyläthylketon, Dioxan und Wasser (5:1:1) wurde für Niob ein R_F -Wert von 0.9 gemessen. Zirkon bleibt am Startpunkt. Aufgetragen wurden die Elemente auch hier als Oxalatkomplexe.

Anfärbemittel: Morin.

Trennzeit: etwa 2 Stunden.

Auf Papier beträgt der R_F -Wert-Unterschied 0.3 und die Trennzeit etwa 4 Stunden.

Trennung von Jodid, Jodat und Tellurit

Diese Trennung ist zur Reinheitsprüfung des ^{131}J von Bedeutung. Dieses Nuklid wird durch Bestrahlung von natürlichem Tellur mit Neutronen gewonnen. Als Verunreinigung kommen daher das Tellurit aber auch — durch Oxydation des Jods — Jodat in Frage. Hierfür wurden auf Papier Fließmittel aus Aceton, Wasser und Ammoniak eingesetzt¹⁴. Mit einer Mischung von 6 N Ammoniaklösung und Aceton wurden auf Kieselgel die günstigsten R_F -Werte gesucht. Die Abhängigkeit der R_F -Werte von der Fließmittelzusammensetzung zeigt die Tabelle II.

TABELLE II
ABHÄNGIGKEIT DER R_F -WERTE VON DER FLIESSMITTELZUSAMMENSETZUNG

| Fließmittel | | | R_F -Werte | | |
|-------------|---|----------------------------|--------------|-----------------|------------------|
| Aceton | : | 6 N NH_4OH | J^- | IO_3^- | TeO_3^2 |
| 2 | : | 6 und höher | 0.8-1 | 0 | 0 |
| 2 | : | 5 | 0.9 | 0.1 | 0 |
| 2 | : | 4 | 0.9 | 0.2 | 0 |
| 2 | : | 3 | 0.9 | 0.3 | 0.05 |
| 2 | : | 2 | 0.9 | 0.4 | 0.1 |
| 2 | : | 1 | 0.9 | 0.6 | 0.5 |

Das günstigste Fließmittel bestand somit aus Aceton und 6 N Ammoniak (1:1). Die R_F -Werte betragen für Tellurit 0.1, für Jodat 0.4 und für Jodid 0.9. Anfärbemittel für Jodid: Natriumjodat, für Jodat: Natriumjodid, für Tellurit: Thioharnstoff oder Zinnchlorid.

Trennzeit: 45 Minuten.

Phosphat-Sulfat- und andere Anionentrennungen

Bedingt durch die Herstellungsprozesse ist das mit ^{35}S markierte Sulfat möglicherweise mit ^{32}P -Phosphat und umgekehrt das Phosphat mit Sulfat verunreinigt.

Die Adsorptionsfähigkeit von Lanthanoxyd ist für diese Anionen sehr verschieden, wie HAYEK UND SCHIMANN¹⁵ feststellten. Daher wurde diese Trennung auf Lanthanoxyd vorgenommen. Mit einer 1 N Ammoniak-Lösung läuft Sulfat mit der Front, während Phosphat am Startpunkt bleibt.

Trennzeit: 1 Stunde.

Es wurden auch andere Anionen versuchsweise untersucht. Die R_F -Werte hierfür zeigt die Tabelle III.

TABELLE III
 R_F -WERTE DER ANIONEN AUF LANTHANOXYD

| Ion | Fließmittel | |
|-------------------------------|----------------------------|--|
| | 1 N NH_4OH | 1 N NH_4OH - Aceton (1:1) |
| SO_4^{2-} | 1 | 0.6* |
| PO_4^{3-} | 0 | 0 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 1 | 0.45 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | 1 | 0.9 |
| MnO_4^- | 0 | 0 |
| SCN^- | 1* | 0.9 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 0.8 | 0.35* |
| JO_3^- | 0.85 | 0.45 |
| J^- | 0.95 | 0.9 |
| Br^- | | 0.9 |
| Cl^- | | 1 |
| CO_3^{2-} | 1 | 0.8 |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | 1 | 0.6 |
| SeO_3^{2-} | 0.75 | 0.3 |
| TeO_3^{2-} | 0 | 0 |
| MoO_4^{2-} | 0.9 | 0.6 |
| NO_2^- | 0.9 | 0.85 |
| NO_3^- | 0.9 | 0.9 |

* Schwache Bildung.

DANK

Herrn Doktor K. HOGREBE danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, Fräulein H. KUSTNER und H. GÖBELBECKER für die Ausführung der Laboratoriumsarbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden einige radiochemisch interessante zwei- und mehrfach-Trennungen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie durchgeführt. Die Chromatogramme wurden

mit einem Strahlungsmessgerät automatisch ausgewertet. Als Trägerschicht konnte zusätzlich zu den üblichen Lanthanoxyd mit Erfolg verwendet werden.

SUMMARY

Some binary and multiple separations of radiochemical interest were carried out by means of thin-layer chromatography. The chromatograms were evaluated automatically by a radiation counter. Lanthanum oxide was used successfully besides the usual thin layers.

LITERATUR

- ¹ H. SEILER UND M. SEILER, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 1939.
- ² H. SEILER UND M. SEILER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 939.
- ³ H. SEILER UND W. ROTHWEILER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 941.
- ⁴ H. SEILER UND T. KAFFENBERGER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1282.
- ⁵ H. SEILER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1753.
- ⁶ H. SEILER, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 381.
- ⁷ N. F. KEMBER UND R. A. WELLS, *Analyst*, 76 (1951) 579.
- ⁸ V. SCHNEIDER, private Mitteilung.
- ⁹ M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 185.
- ¹⁰ R. A. GUEDES DE CARVALHO, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 555.
- ¹¹ C. C. MILLER UND R. J. MAGEE, *J. Chem. Soc.*, (1951) 3183.
- ¹² E. BLASIUS UND A. CZEKAY, *Z. Anal. Chem.*, 156 (1957) 81.
- ¹³ A. MOGHISSI UND E. EDGUER, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 389
- ¹⁴ A. MOGHISSI, *J. Chromatog.*, im Druck.
- ¹⁵ E. HAYEK UND H. SCHIMANN, *Monatsh. Chem.*, 88 (1957) 686.