

Trennung der durch Uranspaltung entstehenden Seltenen Erden durch elektrophoretische Ionenfokussierung*

E. W. GÜNTHER, K. STARKE

Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Die elektrophoretische Ionenfokussierung wurde auf ihre Eignung zur Trennung kurzlebiger Seltener Erden untersucht. Ein durch Solventextraktion, Mitfällung, Ruthen-Destillation und Anionenaustausch aus Spaltprodukten abgetrenntes Seltenerdgemisch wurde in 5 Minuten fraktioniert. Die erhaltenen Lanthan-, Cer-, Praseodym- und Yttriumfraktionen wurden durch Gammaskopie und Halbwertszeit identifiziert und für radiochemisch rein befunden.

Von den Seltenen Erden entstehen bei der Uranspaltung nur die leichten in größerer Ausbeute. Die Trennung des Gemisches durch Ionenaustausch [1] oder „reversed phase chromatography“ [2] erfordert mindestens 45 Minuten. Erst durch die Arbeiten von E. J. Schumacher [3] und C. Heiningen [4] wurde eine Abtrennung kurzlebiger Seltenerdnuclide mit Halbwertszeiten im Minutenbereich prinzipiell möglich.

In der vorliegenden Untersuchung [5] sollte die von Schumacher eingeführte Methode der elektrophoretischen Ionenfokussierung auf ihre Eignung zur Trennung der bei der Uranspaltung entstehenden kurzlebigen Seltenerdnuclide geprüft werden.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Es wurden analysenreine Reagenzien benutzt. Das zur Extraktion verwandte Tributylphosphat (rein) wurde durch Ausschütteln mit 2 M Natriumcarbonatlösung von Hydrolyseprodukten gereinigt und danach mit 0,2 M Salpetersäure bis zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration geschüttelt. Für die Anionenaustauschtrennung fand eine mit Dowex-1X8 (100—200 mesh) gefüllte Säule (50 mm Länge, 7 mm Durchmesser) Verwendung.

Bestrahlung

Feingemörstertes Uranylнитrat-hexahydrat (0,5 g) wurde in eine Quarzampulle eingeschmolzen, in eine Polyäthylenumhüllung eingeschweißt und in einer Bestrahlungskapsel aus Aluminium am Forschungsreaktor Frankfurt 1 Stunde einem Fluß von $3 \cdot 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ausgesetzt. Nach einer Abklingzeit von 30 Minuten sowie einer Transportzeit von 2 Stunden konnte die Aufarbeitung beginnen.

* Vorgetragen auf der Konferenz über Radiochemie in Bratislava, ČSSR, am 6.—10. September 1966.

Vortrennung

Eine Abtrennung einzelner Seltenen Erden durch einen einfachen Trennprozeß ist nicht möglich. Deshalb wurde versucht, durch eine Kombination mehrerer Verfahren die gesamte Gruppe möglichst schnell hinreichend rein abzutrennen. Als besonders geeignet erwiesen sich Solventextraktion [6] und Anionenaustausch [7].

Die Quarzampulle wurde zwischen Polyäthylen-Schutzfolien vorsichtig zerschlagen und das bestrahlte Uranylнитrat in 20 ml salpetersaurer Ammoniumnitratlösung (10 M-NH₄NO₃ in 0,2 M-HNO₃) gelöst.

Nach Extraktion mit 10 ml Tributylphosphat (20 Sekunden) wurde die wässrige Phase über ein mit salpetersaurer Ammoniumnitratlösung angefeuchtetes Faltenfilter abgetrennt, die organische Lösung mit 10 ml salpetersaurer Ammoniumnitratlösung gewaschen und die organische Phase zweimal mit 10 ml Wasser extrahiert. Die Seltenen Erden waren nun von Uran, den Halogenen, Alkali- und Erdalkalimetallen vollständig sowie von einer großen Anzahl von Spaltprodukten zum Teil getrennt [6].

In der vereinigten wässrigen Lösung wurde mit 2 Tropfen Eisen(III)-chloridlösung (10 mg/ml Fe als FeCl₃ in 2 N-HCl) und 1 ml konzentriertem Ammoniak Eisen(III)-hydroxid gefällt, der Niederschlag abzentrifugiert und nach Abdekantieren der überstehenden Lösung in 1 ml 70 %iger Perchlorsäure gelöst. Nach Zugabe von 2 Tropfen Ruthenchloridlösung (10 mg/ml Ruthen als RuCl₃ · H₂O in 2 N-HCl) wurde die Lösung in einem Quarzreagenzglas erhitzt, bis dicke Nebelschwaden auftraten. Dadurch wurde Ruthen als RuO₄ abdestilliert.

Nach Verdünnung mit 10 ml Wasser wurde mit konzentriertem Ammoniak Eisen(III)-hydroxid gefällt, der Niederschlag abzentrifugiert und in 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde mit 10 ml Wasser verdünnt und erneut mit konzentriertem Ammoniak versetzt, der Eisenhydroxid-Niederschlag in 1 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und über die mit Chloridionen beladene Anionenaustauschersäule gegeben. Mit 20 ml konzentrierter Salzsäure wurden die Seltenen Erden eluiert. Neptunium, Zirkon, Niob, Tellur, sowie einige mit geringerer Spaltausbeute entstehende Elemente blieben auf der Säule [6].

Nach Eindampfen des Eluats wurde der Rückstand mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure in ein Quarzreagenzglas übergespült und darin zur Zerstörung der Ammoniumsalze über offener Flamme bis zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde mit 2 Tropfen der Kathodenlösung aufgenommen.

Apparatur

Die Trennung durch elektrophoretische Ionenfokussierung wurde in einer Selbstbauapparatur (Abb. 1) durchgeführt [3]. Zwei Glaströge dienten zur Aufnahme der Elektrodenraumlösungen (Kathodenlösung 0,1 M Nitrilotriacetat; 0,15 M Acetat; 0,15 M Trichloracetat; pH 8; Anodenlösung 0,1 M Salzsäure). Sie waren zusammen mit einem größeren, zur Aufnahme des Kühlbades (Tetrachlorkohlenstoff) bestimmten Glastrog in einer Trovidurwanne untergebracht. Aus einem Netzgerät wurde eine Gleichspannung (500—1500 V) zwei Kohlenelektroden zugeführt, die in Kontakt mit den Elektrodenlösungen standen. Die Elektrodenräume waren durch mit den Elektrodenlösungen befeuchtete Filterkartontamppons mit dem Trenn- und Kühlraum verbunden. Der Trennbügel bestand aus zwei geschlitzten Teflonstäben, die durch einen Trovidurstab parallel zueinander montiert waren.

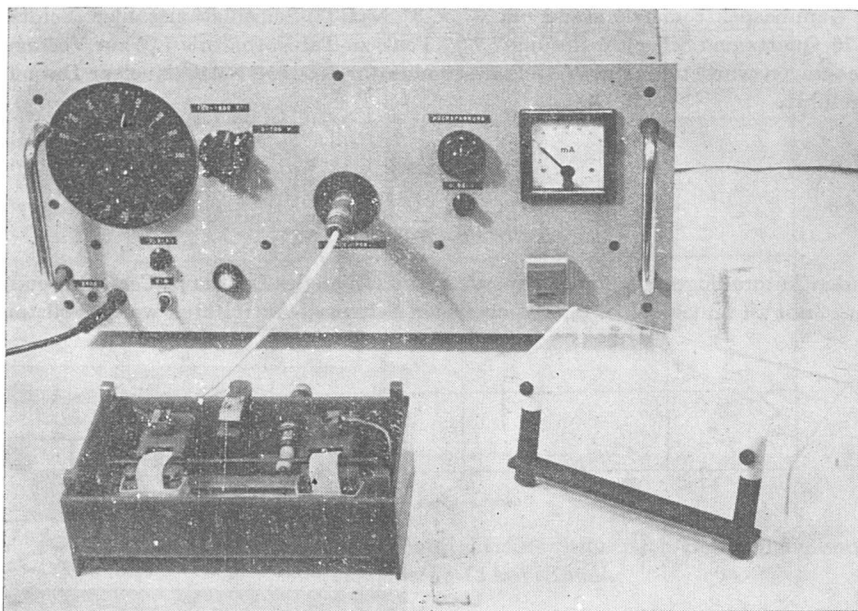


Abb. 1. Trennapparatur.

Hinter der Trennapparatur das Netzgerät (0—1600 V), rechts der Trennbügel mit eingespannten Trennstreifen.

Trennung der Seltenen Erden

In den Trennbügel wurde ein Filterpapierstreifen (Macherey und Nagel Nr. 260, 17×1 cm) eingelegt und festgeschraubt. Durch entsprechend angefeuchtete Filterkartontampons wurde die eine Hälfte des Streifens bis zu einer senkrechten Markierung in der Mitte des Streifens mit der Anodenlösung, die andere Hälfte mit der Kathodenlösung befeuchtet. Mit einer Glaskapillare wurde das Trenngut längs der Markierung in Form eines 3—20 mm breiten Bandes aufgetragen. Der Bügel wurde nun in den Trenn- und Kühlraum eingesetzt. Durch Andrücken mit einem Glasstab wurde zwischen dem Trennstreifen und den Filterkartonbrücken Kontakt hergestellt. Nach Aufsetzen der Abdeckung wurde das Netzgerät eingeschaltet und die Spannung von Null bis auf 1000 V hochgeregelt. Eine Stromstärke von 25 mA wurde nicht überschritten, da sonst die Gefahr des Durchbrennens bestand. Nach einer Trennzeit von 3—5 Minuten wurde das Netzgerät abgeschaltet, der Bügel herausgenommen und der Trennstreifen mit einem Fön getrocknet.

Auswertung

Die Fokuslinien wurden lokalisiert und ein Teil davon als Meßproben ausgeschnitten. Die genaue Lage der Fokuslinien und Meßproben wurde durch Autoradiographie bestimmt. Dazu wurde der Trennstreifen auf einen einzeln verpackten Röntgenfilm Adox Microtest 3, 6×24 cm) gepreßt. Nach einer Expositionszeit von 10 Minuten bis 1 Stunde, bei schwachen Aktivitäten evtl. tagelang, wurde der Film kontrastreich entwickelt.

Zur Gammaskpektrometrie stand ein $3'' \times 3''$ NaI(Tl)-Scintillationszähler (Scintibloc 76 SP 76, Quartz und Silice, Auflösung 7,7 %, Peak-zu-Tal-Verhältnis 7,0) zur Verfügung. Die Messungen wurden an einem Vielkanalanalysator ND-181 FMR (Nuclear Data Inc.) durchgeführt.

Ergebnisse

Autoradiographien

Auf den Autoradiographien waren vor allem die Linien des Lanthans, Cers, Praseodyms und Yttriums zu finden (Abb. 2). Die einzelnen Seltenerd-Aktivitäten waren vollständig

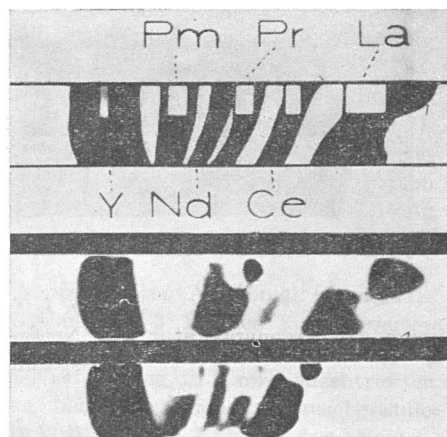


Abb. 2. Autoradiographien.

Oben: schematisch; Mitte: 4 Stdn. nach Bestrahlungsende; unten: 2 Tage nach Bestrahlungsende.

voneinander getrennt. Auch bei Überexposition des Films waren zwischen den Linien keine Spuren von Fremdaktivitäten wahrzunehmen. Durch die Vortrennung wurden nicht alle Fremdelemente entfernt. Ein nicht identifizierter längerlebiger Rest, wahrscheinlich Molybdän, wurde erst durch die elektrophoretische Ionenfokussierung abgetrennt. Eine nur aus Anionenaustausch und Mitfällung bestehende Vortrennung erwies sich als nicht ausreichend. Neben den schon beschriebenen Linien wurden eine unscharfe Linie neben der Yttriumlinie, wahrscheinlich Zirkon, eine scharfe Erdalkalilinie sowie eine über den ganzen Streifen verteilte nicht identifizierte Aktivität gefunden.

Gammaskpektrum der Lanthanfraktion

Das Gammaskpektrum der Lanthanfraktion erwies sich als komplex. Im Bereich von 0,64—2,90 MeV wurden 11 Linien gefunden (Abb. 3), die sämtlich den Nukliden Lanthan-141 (Halbwertszeit 3,8 Stunden) und Lanthan-142 (Halbwertszeit 85 Minuten) zugeordnet werden konnten (Tab. 1). Nach etwa 100 Stunden war der energiereiche Teil des Gammaskpektrums bis fast zum Nulleffekt abgefallen. Lediglich bei 0,03 und 0,15 MeV waren zwei Linien angewachsen, die den Tochternuklid Cer-141 zugeordnet wurden. Die Halbwertszeit der 0,64 MeV-Linie wurde zu 93 Minuten bestimmt (Literaturwert 85 Minuten). Damit erwies sich die Probe als radiochemisch rein.

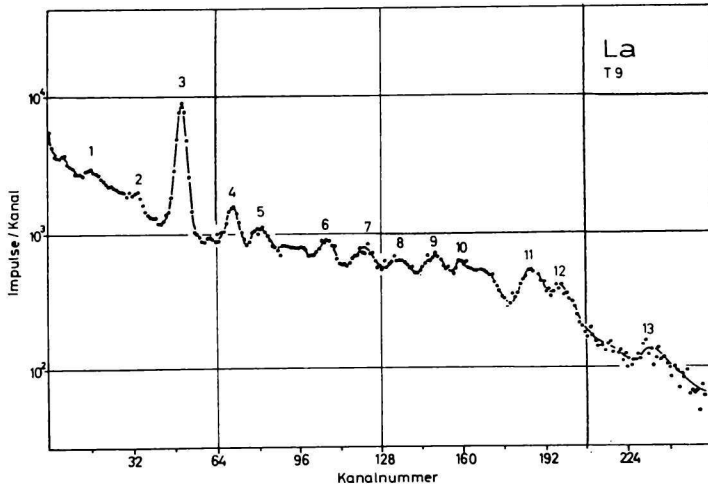


Abb. 3. Gammaskpektrum der Lanthanfraktion 4 Stdn. nach Bestrahlungsende.
Energienmaßstab 13 keV/Kanal.

Tabelle 1

Vergleich des Lanthanspektrums mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung Massenzahl	Energie [MeV]	
		gefunden	nach [8]
1	Rückstreuung	0,20	0,19 nach [9]
2	Comptonkante	0,44	0,47 nach [9]
3	142	0,64	0,64
4	142	0,91	0,90
5	142	1,04	1,03
6	141	1,37	1,37
7	142	1,56	1,54
8	142	1,72	1,75
9	142	1,91	1,92
10	142	2,06	2,08
11	142	2,40	2,40
12	142	2,57	2,57
13	142	2,90	3,00

Gammaskpektrum der Cerfraktion

Das Cerspektrum war ebenso wie das Lanthanspektrum linienreich. Es wurden 12 Linien mit Energiewerten zwischen 0,03 und 1,08 MeV gefunden, die mit Ausnahme einer Linie bei 0,15 MeV (Cer-141) dem Cer-143 zugeordnet wurden (Abb. 4 und Tab. 2). Die Halbwertszeiten der Linien 0,15 und 0,30 MeV wurden zu 35,1 Tagen und 33,4 Stunden bestimmt (Literaturwerte 33 Tage und 33 Stunden). Da keine Aktivitäten mit Halbwertszeiten zwischen 0,5 und 10 Stunden gefunden wurden, mögliche Lanthan-, Praseodym- und Yttriumkontaminationen aber Isotope mit Halbwertszeiten dieser Größen-

ordnung haben, wurde die radiochemische Reinheit der Cerproben als erwiesen angesehen.

Gammaspektrum der Praseodymfraction

Im Spektrum der Praseodymaktivität wurden Linien der Praseodymisotope 145 und 146 identifiziert. Die Halbwertszeit einzelner Linien wurde nicht bestimmt.

Gammaspektrum der Yttriumfraction

Vier Stunden nach der Aktivierung konnten die Spaltprodukte Yttrium-91m,

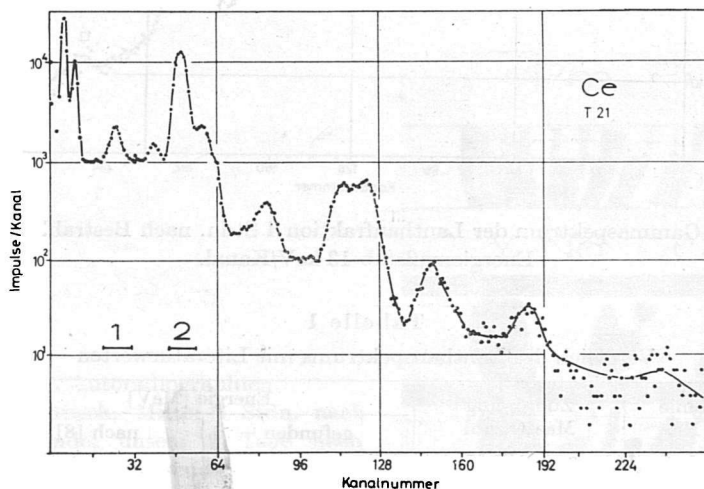


Abb. 4. Gammaspektrum der Cerfraction 6 Stdn. nach Bestrahlungsende.
Energemaßstab 6 keV/Kanal.

Tabelle 2

Vergleich des Cerspektrums mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung Massenzahl	Energie [MeV]	
		gefunden	nach [8]
1	Pr K	0,032	
2	143	0,055	0,057
3	141	0,150	0,146
4	143	0,232	0,232
5	143	0,295	0,294
6	143	0,340	0,351
7	143	0,49	0,493
8	143	0,59	0,565
9	143	0,66	0,668
10	143	0,71	0,722
11	143	0,87	0,861
12	143	1,08	1,10
13	nicht identifiziert	1,37	

Yttrium-92 und Yttrium-93 erwartet werden. Der Zerfall des Yttrium-91, das wegen der langen Halbwertszeit von 59 Tagen nur in einer geringen Aktivität vorlag, verläuft nur zu 0,3 % unter Emission einer Gammastrahlung. Eine Linie bei 1,21 MeV wurde deshalb nicht beobachtet. Ebenso wurden einige in der Literatur beschriebene intensitätsschwache Linien der Nuklide Yttrium-92 und 93 nicht gefunden. Die erhaltenen 9 Linien wurden sämtlich identifiziert (Abb. 5 und Tab. 3). Von den Linien bei 0,27, 0,47, 0,56 und 0,93 MeV

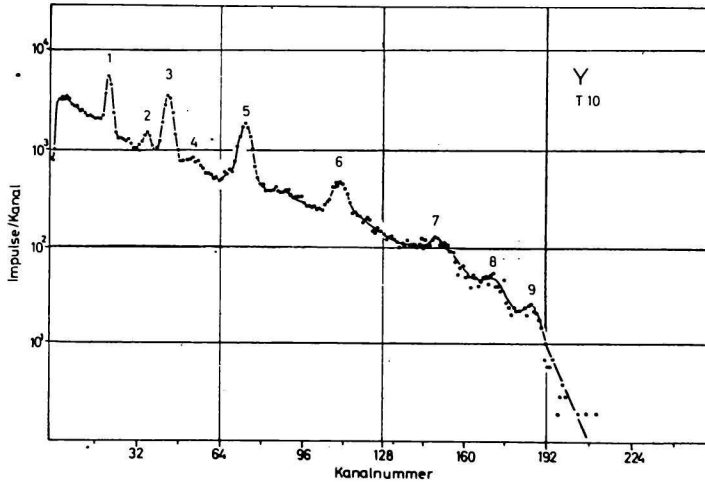


Abb. 5. Gammasktrum der Yttriumfraktion 4 1/2 Std. nach Bestrahlungsende. Energiemaßstab 13 keV/Kanal.

Tabelle 3

Vergleich des Yttriumspektrums mit Literaturwerten

Linie Nr.	Zuordnung Massenzahl	Energie [MeV]	
		gefunden	nach [8]
1	93	0,27	0,267
2	92	0,47	0,47
3	91m	0,56	0,551
4	93	0,67	0,665
5	92	0,93	0,93
6	92	1,40	1,44
7	93	1,86	1,90
8	93	2,15	2,18
9	92	2,40	2,40
nicht gefunden	93		0,07
			0,14
			0,21
			0,38
			1,15
			1,20
		1,62	

wurde der Aktivitätsabfall gemessen (Halbwertszeiten 10,6 Std., 3,8 Std., 46,4 Minuten und 3,8 Std.; Literaturwerte für Yttrium-91m 50,3 Minuten, für Yttrium-92 3,60 Std. und für Yttrium-93 10,25 Std.). Die radiochemische Reinheit der Proben war damit bewiesen.

Diskussion

Die elektrophoretische Ionenfokussierung erwies sich als bedingt geeignet für die Trennung kurzlebiger Seltener Erden. Gute Ergebnisse wurden bei den in größerer Spaltausbeute gebildeten leichten Nukliden erzielt, dagegen gelang es bis jetzt nicht, die schwereren mit kleiner Spaltausbeute entstehenden vom Yttrium und voneinander zu trennen. Eventuell könnten noch Neodym, Promethium und Samarium abgetrennt werden. Die Abtrennung weiterer Seltener Erden dürfte nach dieser Methode äußerst schwierig sein, da die mittleren und schweren Nuklide zu dicht am Hauptspaltprodukt Yttrium fokussiert werden. Lanthan, Cer, Praseodym und Yttrium wurden mit hoher radiochemischer Reinheit abgetrennt. Für die gesamte Trennung wurde eine Zeit von etwa 30 Minuten benötigt: 3—5 Minuten für die Vorbereitung der bestrahlten Proben, 15—20 Minuten für die Vortrennung, 5 Minuten für die Seltenerd-trennung, 3—5 Minuten für die Lokalisierung der Linien und die Herstellung der Meßproben. Damit ist die Methode zur Trennung der Seltenerd-nuklide mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von 10 Minuten geeignet. Weitere Zeiteinsparungen müßten hauptsächlich im Gang der Vortrennung erzielt werden.

Aus technischen Gründen konnten bisher nur 3 Stunden alte Spaltprodukt-gemische untersucht werden. In einem 30 Minuten alten Gemisch sollten vorwiegend Lanthan-143, Cer-146, Praseodym-146 und 147 sowie Yttrium-94 und 95 zu finden sein. Die Kerndaten vor allem der Nuklide Lanthan-143, Praseodym-147 und Yttrium-95 sind nur unzureichend bestimmt. Diese Nuklide sollen in künftigen Arbeiten untersucht werden.

Der Reaktorgruppe des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt danken wir für die Bestrahlungen. Die Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung (Inv. C 247) gefördert.

ODDELOVANIE PRVKOV VZÁCNÝCH ZEMÍN ZO ŠTIEPNÝCH PRODUKTOV
URÁNU FOKUSOVANOU ELEKTROFORÉZOU

E. W. Günther, K. Starke

Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Na oddeľovanie krátkožijúcich izotopov prvkov vzácnych zemín zo štiepných produktov uránu sa použila metóda elektroforetickej fokusácie iónov, ktorá sa vyznačuje rýchlosťou a vysokou rádiochemickou čistotou separovaných zložiek. Zavedením gradienta koncentrácie komplexujúceho činidla pozdĺž dráhy oddeľovaných iónov sa dosahuje ich veľmi ostré oddelenie. Vznikajú stacionárne pásy, ktorých poloha je určená pH príslušného elektricky neutrálneho komplexu a ktoré sa v priebehu oddeľovania stávajú ostrejšími.

Keďže pomocou fokusovanej elektroforézy sa môžu oddeliť prakticky beznosičové množstvá látok, prvky vzácnych zemín sa zo zmesí štiepných produktov izolovali bez použitia izotopových nosičov extrakciou, spoluzrážaním s hydroxidom železitým, separáciou pomocou vymieňacích aniónov a oddestilovaním ruténia. Fokusovaná elektroforéza sa použila po skoncentrovaní konečného roztoku. Priemerná doba potrebná na separáciu jednotlivých lantanidov bola 5 minút. Rozličné izotopy yttria, lantánu, céru a prazeodymu sa zo zmesí štiepných produktov identifikovali na základe doby ich polovičného rozpadu alebo γ spektra.

ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ
УРАНА ФОКУСИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ

Э. В. Гюнтер, К. Штарке

Институт ядерной химии Университета в Марбурге

Для выделения короткоживущих изотопов редкоземельных элементов из продуктов деления урана применили метод электрофоретического фокусирования ионов, который характеризуется быстрым проведением и высокой радиохимической чистотой разделенных составных частей. Введением градиента концентрации комплексообразующего реагента вдоль пути разделяемых ионов достигается очень резкое их разделение. Возникают стационарные полосы, положение которых определяется pH соответствующего электрически нейтрального комплекса и которые с увеличением времени разделения становятся все острее.

Поскольку с помощью фокусированного электрофореза могут быть выделены практически количества веществ без носителя, редкоземельные элементы были выделены из смеси продуктов деления без применения изотопных носителей. Редкоземельные элементы сначала были отделены из смеси продуктов деления экстракцией, соосаждением с гидроксидом железа, разделением с использованием анионитов и отгонкой рутения. Фокусированный электрофорез был применен после сконцентрирования конечного раствора. Среднее время, необходимое для разделения отдельных лантанидов, было 5 минут. Отдельные изотопы иттрия, лантана, церия и празеодима из смеси продуктов деления были идентифицированы на основе их периода полураспада или гамма-спектра.

Preložila T. Dillingeroová

LITERATUR

1. Knight J. D., Hoffman D. C., Dropesky B. J., Frasco D. L., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 183 (1959).
2. Crouch E. A. C., Fryer J. R., *AERE-M* 1078 (1962).
3. Friedli W., Schumacher E. J., *Helv. Chim. Acta* **44**, 1829 (1961).
4. Heininger C., Jr., Lanzafame F. M., *Anal. Chim. Acta* **30**, 148 (1964).
5. Günther E. W., *Dissertation*, Marburg 1966.
6. Peppard D. F., Faris J. P., Gray P. R., Mason G. W., *J. Phys. Chem.* **57**, 294 (1953).
7. Kraus K. A., Nelson F., *Proc. UN. International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, 2nd, Genf 1958, Vol. **7**, 113.
8. *Nuclear Data Sheets*, Stand Juli 1966.
9. Crasemann B., Easterday H., *Nucleonics* **14**, Nr. 6 (1959).

Adresse der Autoren:

Eberhard W. Günther, Kurt Starke, Institut für Kernchemie der Universität Marburg, BRD.