

Abtrennung des Ruthenium-106 aus Spaltprodukten an anorganischen Redox-Ionenaustauschern*

R. WINKLER, B. SANSONI, K. STARKE

Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Ruthenium-106 wurde aus einem zwei Jahre alten Spaltproduktgemisch an einem anorganischen Redox-Ionenaustauscher, BioRad-HZO-1-Dithionit, durch Reduktion zu 99,4 % abgeschieden. Die durch Ionenaustausch gleichzeitig gebundenen Nuklide Cäsium-137, Strontium-90 und die Seltenen Erden (Yttrium-90, Cer-144, Praseodym-144, Promethium-147) konnten selektiv eluiert werden. Anschließend wurde das Ruthenium durch oxydative Elution in 70 %iger Ausbeute gammaspektrometrisch rein abgetrennt. Zirkonium-95, Niob-95 und restliches Ruthenium und Cer blieben unter den Versuchsbedingungen auf der Säule.

Als *Redoxaustauscher* werden feste und unlösliche Substanzen bezeichnet, die infolge besonderer poröser Struktur gelöste Verbindungen reduzieren oder oxydieren können. Im Gegensatz zu gelösten Reduktions- bzw. Oxydationsmitteln lassen sich die Redoxaustauscher nach der Reaktion bequem aus der Lösung abtrennen. Die Lösung wird im Idealfall weder durch überschüssige Reagentien, noch durch Nebenprodukte der Redoxreaktion verunreinigt.

Redoxaustauscher bestehen aus dem polymeren, unlöslichen Gerüst und dem Redoxsystem. Während *Redoxite* das Redoxsystem unlöslich in eine geeignete feste Phase eingebaut enthalten, werden *Redox-Ionenaustauscher* durch Beladen von Ionenaustauschern mit reduzierenden oder oxydierenden Ionen erhalten [1]. Das Grundgerüst kann organischer oder anorganischer Natur sein.

Neben zahlreichen anderen Anwendungen [2] erlauben geeignete Redoxaustauscher die selektive Abtrennung eines edlen Metalls von unedleren [3]. Die Trennung beruht darauf, daß die reduzierte Form des Redoxaustauschers ein Redoxpotential besitzt, welches zwischen dem Potential des edleren und den Potentialen der unedleren Metalle liegt. Die Ionen des edleren Metalls werden zum Metall reduziert und im Gerüst des Austauschers mechanisch festgehalten, während die anderen Ionen in Lösung bleiben und in den Durchlauf gelangen. Das abgeschiedene Metall kann schließlich mit geeigneten Lösungsmitteln wieder eluiert werden. Nach dem beschriebenen Prinzip wurden an verschiedenen mit Reduktionsmitteln beladenen Austauscherharzen Trennungen [3, 4] und Versuche zur Spurenanreicherung von Edelmetallen

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

gemacht [4, 5]. In der Radiochemie bot sich die Möglichkeit zur Abtrennung des einzigen Edelmetalls in alten Spaltproduktlösungen, des Ruthenium-106, an. Die bei den oben erwähnten Versuchen verwendeten organischen Austauschergestelle sind gegen starke Oxydationsmittel, wie sie zur Elution der abgeschiedenen Metalle oft benötigt werden, und gegen Strahleneinwirkung wenig beständig. Aus diesem Grund werden in der Radiochemie heute häufig anorganische Austauscher eingesetzt [6, 7]. Es wurde daher versucht, stabile Redox-Ionenaustauscher durch einfaches Beladen anorganischer Ionenaustauscher mit Redox-Ionen herzustellen.

Anorganische Redox-Ionenaustauscher

Als anorganische Austauscher dienten Zirkoniumoxidhydrat- und Zirkoniumphosphat-Austauscher mit Gelstruktur, BioRad-HZO-1 bzw. BioRad-ZP-1 [8]. Diese besitzen gegenüber vielen anderen anorganischen Austauschersubstanzen, z. B. den meisten silikatischen Austauschermineralen, höhere chemische Stabilität, höhere Austauschkapazität und größere Austauschgeschwindigkeit. Beständige Redox-Ionenaustauscher mit relativ hohen Redoxkapazitäten (Abb. 1) konnten durch Beladen von Zirkoniumphosphat ZP-1 mit

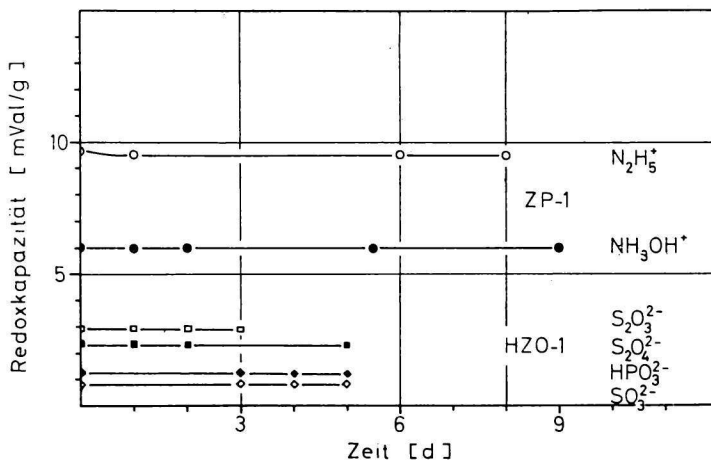


Abb. 1. Redoxkapazität verschiedener anorganischer Redox-Ionenaustauscher in Abhängigkeit von der Aufbewahrungszeit der Austauscher.

Lösungen von Hydrazinium- und Hydroxylammoniumchlorid und von Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 mit den Natriumsalzlösungen von Sulfit, Thiosulfat, Dithionit und Phosphit hergestellt werden [9, 10]. Von diesen Austauschern erwies sich für die Abscheidung des Rutheniums aus schwach sauren

Lösungen der mit Dithionit beladene Zirkoniumoxidhydrat-Austauscher, BioRad-HZO-1-Dithionit, am geeignetsten [9].

Spaltproduktlösung

Die Gesamtktivität einer zwei Jahre alten Lösung von Produkten der Uranspaltung setzt sich zusammen aus je 30 % Cer-144 und Praseodym-144, 13 % Promethium-147, je 5 % Strontium-90 und Yttrium-90, je 4 % Cäsium-137 und Barium-137m, etwa 1 % Niob-95 und Zirkonium-95 und jeweils 3,4 % Ruthenium-106 und Rhodium-106 [11]. Im Idealfall würden nur Ruthenium-106 und dessen Tochternuklid Rhodium-106 an einer Redoxaustauscher-Säule abgeschieden, während alle anderen Nuklide im Durchlauf erscheinen müßten. Zwei Tatsachen komplizieren jedoch den Sachverhalt:

Erstens findet am Redox-Ionenaustauscher nicht nur die Redoxreaktion statt, sondern es sind Ionenaustauschvorgänge überlagert. Die dadurch gebundenen Nuklide Cäsium, Strontium und die Seltenen Erden müssen daher durch Elution von der Säule entfernt werden.

Zweitens kommen Zirkonium und Niob in schwach sauren Lösungen nicht als einfache Ionen, sondern als polynukleare Komplexe vor. Sie werden vom Austauscher weitgehend adsorbiert und daher zusammen mit dem durch Reduktion abgeschiedenen Ruthenium zurückgehalten.

Wie gezeigt wird, ist eine Fraktionierung in die einzelnen Gruppen (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltene Erden) möglich und die Hauptmenge Ruthenium kann durch oxydative Elution von adsorbiertem Zirkonium und Niob getrennt werden.

Experimenteller Teil

Beladung

1 g Zirkoniumoxidhydrat HZO-1 (50—100 mesh) wurde mit 50 ml einer 1 N auf pH 7 eingestellten Natriumdithionitlösung im batch-Verfahren beladen und nach dem Waschen mit 20 ml dest. Wasser in eine Säule mit den Abmessungen 120 × 4 mm eingefüllt.

Probelösung

Es stand eine zwei Jahre alte Lösung von Spaltprodukten (Mixed FP, Oak Ridge) zur Verfügung. Die Probelösung wurde hergestellt, indem 0,5 ml der schwach sauren Spaltproduktlösung (etwa 2 μ Ci) mit 1 ml 0,1 N Salzsäure und 0,1 ml salzsaurer Rutheniumträgerlösung (100 μ g Ru) versetzt wurden.

Trennung

Die Probelösung wurde in drei gleiche Teile aufgeteilt und die Trennung in Parallelversuchen durchgeführt. Die einzelnen Schritte (Abb. 2) waren:

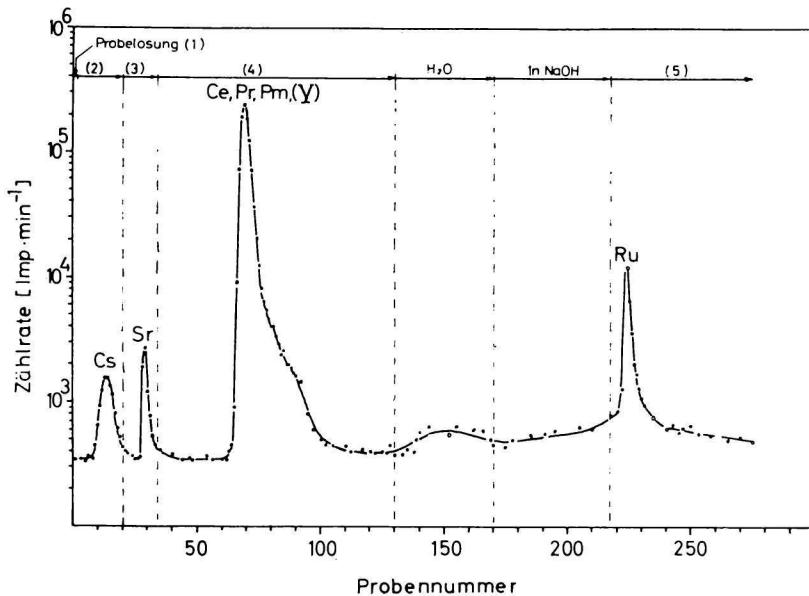


Abb. 2. Verteilung der Aktivität auf die verschiedenen Fraktionen bei der Trennung einer zwei Jahre alten Spaltproduktlösung an BioRad-HZO-1-Dithionit.

1. 0,5 ml der Probelösung wurden auf die Säule gebracht und eine Durchlaufgeschwindigkeit von 0,05 ml/min eingestellt.

2. Elution mit einer sulfithaltigen Salzsäure (1 g Natriumsulfit in 100 ml kalter 0,1 N Salzsäure gelöst) bis im Durchlauf keine Aktivität mehr nachgewiesen werden konnte. Dazu waren etwa 20 ml nötig.

3. Elution mit einer auf pH 4 eingestellten, sulfithaltigen 0,1 N Ammoniumnitratlösung (0,1 g Natriumsulfit in 100 ml Lösung). Nach etwa 15 ml war im Durchlauf keine Aktivität mehr festzustellen.

4. Elution mit einer sulfithaltigen 6 N Ammoniumnitratlösung, welche mit Salpetersäure auf pH 1 eingestellt worden war. Nach etwa 50 ml war im Durchlauf keine Aktivität mehr nachweisbar. Anschließend wurde mit dest. Wasser neutral gewaschen und der Austauscher mit 1 N Natronlauge weitgehend in die (OH)-Form übergeführt.

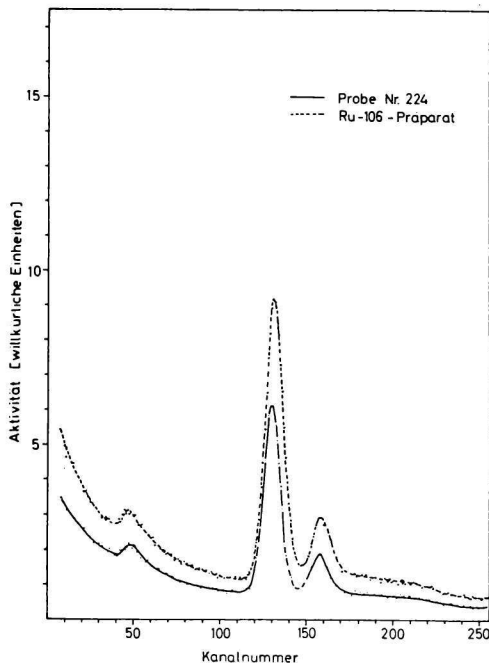
5. Elution mit einer alkalischen Natriumhypochloritlösung (6 Gew.-% Natriumhypochlorit in 0,5 N Natronlauge). Danach wurde mit dest. Wasser gewaschen und die Austauschersubstanz zur Aktivitätsmessung und Aufnahme des Gammaskopfes in ein Reagenzglas gefüllt.

Auswertung

Fractionen von je 1 ml wurden in einem Fraktionsteiler mit photoelektronischer Steuerung (Fractomat Y 3, Fa. Hako) in Reagenzgläsern gesammelt. Die Aktivitäten der einzelnen Fraktionen wurden mit einem Gammaprobewechsler (Iso/Matic 707, Baird Atomic) gemessen. Die Bestimmung der einzelnen Nuklide erfolgte gammaspektrometrisch an einem Vielkanalanalysator ND-181 FMR (Nuclear Data Inc.) oder durch Messung der Halbwertszeit.

Ergebnisse

Nach der Aktivitätsmessung und der Bestimmung der einzelnen Nuklide ergab sich die in Abb. 2 aufgezeichnete Kurve. Die Nuklide wurden in folgender Reihenfolge eluiert: Cäsium-137, Strontium-90, Seltene Erden (Yttrium-90, Cer-144/Praseodym-144, Promethium-147) und Ruthenium-106/Rhodium-106. Auf der Säule blieb die Hauptmenge (98 %) der Zirkonium-95/Niob-95-Aktivität, daneben jedoch auch nicht vollständig eluiertes Cer und restliches Ruthenium.



Das Cäsium-Eluat enthielt etwa 1 % der Zirkonium-95/Niob-95-Aktivität. Im Strontium-Eluat konnten keine fremden Gammastrahler nachgewiesen werden. Das Strontium-90

Abb. 3. Gammaspektren der Rutheniumfraktion und eines reinen Ruthenium-106-Vergleichspräparates (Energemaßstab: 3,9 keV/Kanal) $3'' \times 3''$ -NaI(Tl)-Bohrlochkristall.

wurde durch den Anstieg der Aktivität des Tochternuklids Yttrium-90 charakterisiert. Neben der hohen Cer-144/Praseodym-144-Aktivität konnten in der Fraktion der Seltenen Erden Yttrium-90 und Promethium-147 gammaspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Das bei der oxydimetrischen Elution erhaltene Ruthenium-106/Rhodium-106 ist gammaspektrometrisch rein (Abb. 3). Es wurde nachgewiesen, daß mindestens 99,4 % des eingesetzten Spaltrutheniums an der Redoxaustauschersäule abgeschieden wurden. Allerdings konnten nur 70 % des Rutheniums mit alkalischer Hypochloritlösung wieder von der Säule abgelöst werden.

Diskussion

Unter gewissen Bedingungen sind die beschriebenen anorganischen Redox-Ionenaustauscher zur Abtrennung von Spaltruthenium geeignet. Wegen der

Anwesenheit ionenaustauschender Gruppen muß eine Elution der gleichzeitig gebundenen anderen Spaltnuklide vorausgehen. Da es sich bei dem zur Herstellung des Dithionit-Redoxaustauschers verwendeten Zirkoniumoxidhydrat um einen amphoteren, schwach basischen bzw. schwach sauren Austauscher handelt, ist eine Elution des Redoxsystems, hier des Dithionits, nicht zu verhindern. Deshalb und wegen Zersetzung des Dithionits kann Ruthenium aus stark konzentrierten, sauren Lösungen und aus großen Lösungsmengen an diesem Austauscher nicht mehr quantitativ abgeschieden werden. Ein Vergleich mit anderen Methoden [12] zeigt jedoch den grundsätzlichen Vorteil der Verwendung von Redoxaustauschern. So liegt die Schwierigkeit, Ruthenium durch Extraktion, Chromatographie oder Ionenaustausch aus seinen Lösungen vollständig abzutrennen, an dessen Tendenz zur Bildung einer Vielzahl verschiedener Komplexe, der langsamen Einstellung der Komplexbildungsgleichgewichte bzw. der gelegentlichen Bildung von ungeladenem Rutheniumtetroxid. Die Reduktion der Rutheniumkomplexe am Redoxaustauscher zum Metall verläuft dagegen schnell, die Reduktion zum Metall ist spezifisch bei Abwesenheit anderer edler Metallionen und wie gezeigt wurde, ist eine fast quantitative Abscheidung möglich. Die direkte Reduktion mit Zink oder Magnesium oder die Oxydation zum Tetroxid sind zur Abtrennung von Ruthenium oft ausgezeichnet geeignet, jedoch können überschüssige Oxydations- bzw. Reduktionsmittel oder Nebenprodukte der Redoxreaktion bei anschließenden Trennungen stören. Eine kontinuierliche Arbeitsweise wie bei den chromatographischen Methoden ist in diesen Fällen im allgemeinen nicht möglich. Geeignete Redoxaustauscher können also manche Nachteile der üblichen Methoden ausschalten und mit den Vorteilen des kontinuierlichen Säulenverfahrens verbinden.

Die in diesem Bericht mitgeteilten Forschungsarbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung (St. Sch. 161 und Inv. C 247) und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ODDELOVANIE RUTÉNIA-106 ZO ŠTIEPNÝCH PRODUKTOV ANORGANICKÝMI REDOXNÝMI VYMIENÁČMI IÓNOV

R. Winkler, B. Sansoni, K. Starke

Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Ruténium-106 sa oddelilo zo slabokyslého dva roky starého roztoku štiepných produktov za použitia ruténiového nosiča redukciovou na anorganickom redoxnom vymieňači iónov BioRad-HZO-1-Dithionit, s výťažkom 99,4 %. Použila sa pritom kolóna o rozmeroch $0,4 \times 12$ cm a prietoková rýchlosť 0,05 ml/min. Na kolóne sa súčasne zachytili nuklidy:

cézium-137, stroncium-90 a izotopy prvkov vzácnych zemín (ytrium-90, cér-144, praeodým-144, prométium-147), ktoré sa mohli selektívne oddeliť elúciou. V eluáte sa ako prvé detegovalo cézium-137. Stroncium-90 sa oddelilo účinkom 0,1 N-NH₄NO₃ pri pH 4. Prvky vzácnych zemín sa separovali pomocou 6 N-NH₄NO₃ pri pH 1. Napokon 70 % ruténia-106 sa elovalo oxidačným činidlom. Jeho rádiochemická čistota sa zistila γ -spektrometricky. Za experimentálnych podmienok na kolóne zostalo zirkónium-95, niób-95, zvyšok ruténia a malé množstvo céru-144.

ОТДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ-106 ИЗ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Р. Винклер, Б. Сансони, К. Штарке

Институт ядерной химии Университета в Марбурге

Рутений-106 был отделен из двухгодичного слабокислого раствора продуктов деления с применением рутения в качестве носителя, восстановлением на неорганическом окислительно-восстановительном ионите BioRad-HZO-1-дитионите с выходом 99,4 %. При этом была использована колонна размерами 0,4 × 12 см и скорость прохождения 0,05 мл/мин. На колонне одновременно задерживались радиоизотопы: цезий-137, стронций-90 и радиоизотопы редкоземельных элементов (иттрий-90, церий-144, празеодим-144, прометий-147), которые было возможно отделить избирательно элюированием. Первым в элюате был определен цезий-137. Стронций-90 отделялся действием 0,1-н NH₄NO₃ при pH 4, редкоземельные элементы отделялись действием 6-н NH₄NO₃ при pH 1. Потом 70 % рутения-106 элюировалось окислительным реагентом. Его радиохимическая чистота определялась гамма-спектрометрически. В данных экспериментальных условиях в колонне оставался цирконий-95, ниобий-95, остаток рутения и малые количества церия-144.

Preložila T. Dillingerová

LITERATUR

1. Sansoni B., *Naturwiss.* **39**, 281 (1952).
2. Cassidy H. G., Kun K. A., *Oxidation-Reduction Polymers (Redox Polymers)*, 241. Interscience Publishers, New York 1965.
3. Sansoni B., *Dissertation*, München 1956.
4. Dorfner K., *Dissertation*, Marburg 1959.
5. Sansoni B., *Angew. Chem.* **72**, 587 (1960).
6. Amphlett C. B., *Second UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy* **28**, 17 (1958).
7. Amphlett C. B., *Inorganic Ion Exchangers*. Elsevier, Amsterdam 1964.
8. Bio-Rad Laboratories, *Materials for Ion Exchange, Adsorption and Gel Filtration*. Jan. 1, Richmond, Cal., 1966.
9. Winkler R., *Dissertation*, Marburg 1966.

10. Sansoni B., Winkler R., Starke K., *Angew. Chem.* **78**, 645 (1966); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **5**, 605 (1966).
11. Hunter H. F., Ballou N. E., *Nucleonics* **9**, No. 5 (1951).
12. Wyatt E. I., Rickard R. R., *The Radiochemistry of Ruthenium*, NAS-NS 3029, 1961.

Adresse der Autoren:

Raimund Winkler, Bruno Sansoni, Radiochemisch — analytische Abteilung des Instituts für Strahlenschutz der Gesellschaft für Strahlenforschung, 8042 Neuheberg bei München, BRD, Kurt Starke, Institut für Kernchemie der Universität Marburg, BRD.