

## 63. Dünnschichtchromatographie als Hilfsmittel in der Radiochemie

4. Mitteilung

### Trennung von $^{113}\text{Sn}$ und $^{113m}\text{In}$

von H. und M. Seiler

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(23. II. 70)

*Summary.* Thin-layer chromatography is applied to the separation of  $^{113m}\text{In}$  from  $^{113}\text{Sn}$ . Different factors influencing migration and separation of the ions are investigated. The method can be used for the examination of the purity of isolated  $^{113m}\text{In}$  solutions.

Da sich die Dünnschichtchromatographie zur Auftrennung kleinster Mengen von Gemischen von Elementen oder Verbindungen eignet, kann sie, wie wir in der 3. Mitteilung [1] zeigten, zur Abtrennung von Tochternucliden aus den Mutternucliden verwendet werden. Wir versuchten nun, diese Methode für die Trennung von  $^{113}\text{Sn}$  und dem aus diesem durch radioaktiven Zerfall entstehenden  $^{113m}\text{In}$  anzuwenden.

Das radioaktive  $^{113}\text{Sn}$  geht durch EC-Zerfall in  $^{113m}\text{In}$  über, wobei dieser Übergang in nur 2% der Ereignisse von einer  $\gamma$ -Emission von 0,256 MeV begleitet ist. Bei Messung von Aktivität mit Hilfe eines Szintillationszählers kann  $^{113}\text{Sn}$  also praktisch nur durch das aus ihm gebildete  $^{113m}\text{In}$  erfasst werden. Die Halbwertszeit von  $^{113}\text{Sn}$  beträgt 118 d.  $^{113m}\text{In}$  hingegen geht mit einer Halbwertszeit von 104 min durch  $\gamma$ -Emission von 0,392 MeV direkt in das stabile  $^{113}\text{In}$  über.

Es zeigte sich nun, dass diese Mutter-Tochter-Nuclide sich mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie ausgezeichnet voneinander trennen lassen. Hierzu wird eine  $^{113}\text{Sn}$ -haltige Lösung auf einer Kieselgel-Dünnschicht mit einem Gemisch aus 45 ml Methanol, 5 ml 2M NaCl und 0,5 ml 1M HCl aufsteigend chromatographiert.

Beim Abtasten des entwickelten Chromatogramms mit Hilfe eines GM-Zählrohrs mit Bleiblende wird ein Teil der Aktivität am Startfleck, ein anderer im oberen Teil des Chromatogramms gefunden (Fig. 1). Die Untersuchung der  $\gamma$ -Spektren zeigte, dass der untere Fleck dem  $^{113}\text{Sn}$ , der obere dem  $^{113m}\text{In}$  zuzuordnen ist. Die zwischen diesen Flecken beobachtete Aktivität muss ebenfalls dem  $^{113m}\text{In}$  zugeordnet werden, da sie nach ca. 24 h nicht mehr zu messen war.

Mit trägerfreier  $^{113}\text{Sn}$ -Lösung war die Trennung von Sn und In nicht immer vollständig. In diesem Falle neigte In zur «Schwanzbildung» und war nur unvollständig vom Sn abgetrennt. Die Vollständigkeit der Trennung liess sich sehr einfach durch Ermittlung der Zählraten der beiden Flecke über mehrere Stunden feststellen. Bei einer guten Trennung nimmt die Zählrate im Lauf der Zeit im unteren Fleck stark zu – bedingt durch die Nachbildung von  $^{113m}\text{In}$  aus  $^{113}\text{Sn}$  – während im oberen Fleck eine der Halbwertszeit des  $^{113m}\text{In}$  entsprechende Abnahme beobachtet werden kann. Enthielt

der Fleck des  $^{113m}\text{In}$  noch Spuren von  $^{113}\text{Sn}$ , so ging die Zählrate auch nach mehreren Tagen nicht auf den Nullwert der Apparatur zurück.

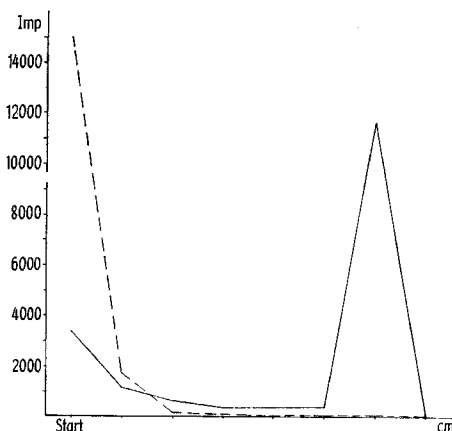


Fig. 1

— Impulsraten sofort nach der chromatographischen Trennung  
 - - - Impulsraten nach 24 h

Bei der Untersuchung des Einflusses von Zusätzen an inaktivem Sn und In auf die Qualität der Trennung wurde festgestellt, dass ein blosser Zusatz von Sn die Qualität der Trennung nicht wesentlich verbesserte, während dies bei einem Zusatz von In der Fall war. Wurden beide Ionen zugesetzt, so ergab sich keine weitere Verbesserung der Trennung.

Zur Ermittlung der Trennqualität bestimmte man die Zerfallsraten am jeweiligen Ort von Sn und In einmal sofort nach der chromatographischen Trennung und dann nach ca. 24 h, d.h. nach der maximalen Nachbildung des  $^{113m}\text{In}$  einerseits und dem Zerfall des  $^{113m}\text{In}$  andererseits. Der sofort nach der chromatographischen Trennung erhaltene Quotient Aktivität In/Aktivität Sn ergibt eine *qualitative* Aussage über den Trenneffekt. Der Vergleich der sofort nach der Trennung ermittelten Aktivität von In mit der Differenz der Aktivitäten von Sn sofort nach der Trennung und 18 h später (entsprechend der maximalen Nachbildung von  $^{113m}\text{In}$ ) erlaubt, eine *quantitative* Aussage über die Qualität der Trennung zu machen.

Die erhaltenen Chromatogramme können wie folgt gedeutet werden: Für das aus dem Zerfall von  $^{113}\text{Sn}$  entstandene  $^{113m}\text{In}$  gelten die Gesetzmässigkeiten einer chromatographischen Trennung insofern nicht, als die Gleichgewichtseinstellung durch die kontinuierliche Änderung der Phasenverhältnisse verlangsamt wird; ferner stört bei derartig kleinen Mengen die Allgemeinadsorption an die Trägerphase. Durch Zusatz von inaktivem In werden diese beiden Faktoren im Sinn einer besseren Trennung beeinflusst. Ein Zusatz von inaktivem Sn hingegen verbessert zwar die Gleichgewichtseinstellung bei dem Sn, verzögert aber diejenige des In. Die immer beobachtete Neigung des In zur Schwanzbildung muss aus der laufenden Nachbildung von In aus  $^{113}\text{Sn}$  während der Chromatographie verstanden werden.

Das Fließmittel muss, wie wir fanden, folgende Komponenten enthalten: Eine Komponente von geringerer Polarität als Wasser, um die Löslichkeitsunterschiede der Sn- und In-Salze besser zu differenzieren, Säure, um die Hydrolyse des  $\text{In}^{3+}$  zu verhindern, sowie eine Komponente, die mit dem In einen negativ geladenen Komplex bildet. Es wurden Mischungen aus Methanol und wässriger Salzsäure ohne bzw. mit Zusatz von Alkalichloriden untersucht. Es zeigte sich, dass der Säuregehalt nicht zu hoch sein darf, da die Säure die Wanderungstendenz des Sn begünstigt. Die zur Komplexbildung benötigte  $\text{Cl}^-$ -Konzentration wurde daher durch Zusatz von NaCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erreicht. Die Bildung von wenig dissoziierten In-Chlorokomplexen kann auch durch Verringerung der Dielektrizitätskonstante des Fließmittels, z. B. durch Zusatz von Tetrahydrofuran oder Aceton begünstigt werden. Die durch Zusatz von Alkalihalogeniden zum Fließmittel gebildeten negativ geladenen Chlorokomplexe können am Kieselgel, einem schwach sauren Kationenaustauscher, nicht ausgetauscht werden. Die Komplex-Ionen wandern daher bis zu einem Ort, an welchem die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration nicht mehr ausreicht, um die Ausbildung des Komplexes zu gewährleisten. Die nunmehr vorliegenden In-Kationen werden sodann ausgetauscht.

Beim Trocknen der aufgetragenen Substanzen vor der chromatographischen Entwicklung wird unter Einfluss des Luftsauerstoffs  $\text{SnO}_2$  gebildet, welches durch die im Fließmittel vorhandene Säure nicht aufgelöst wird. Deshalb bleibt Sn am Start zurück, gleich ob es in Form von  $\text{Sn}^{II}$ - oder  $\text{Sn}^{IV}$ -Salzen aufgetragen wurde.

Die Reinheit des abgetrennten In konnte einfach dadurch ermittelt werden, dass nach einer Wartezeit von einigen Tagen die Aktivität des Flecks wieder bestimmt wurde, wobei dann bei reinem In die Zählrate auf den Wert des Untergrunds abgeklungen sein musste. Mit dem angegebenen Fließmittel wurde tatsächlich Sn-freies In erhalten.

Am Fleck des  $^{113m}\text{In}$  konnte dessen Halbwertszeit ermittelt werden, wobei mit der Literatur übereinstimmende Werte gefunden wurden (Fig. 2). Durch Beobachtung des Zuwachses der Zerfallsrate im  $^{113}\text{Sn}$ -Fleck (Fig. 3) kann die Zeit bis zur Wiederherstellung des radioaktiven Gleichgewichts sehr einfach ermittelt werden.

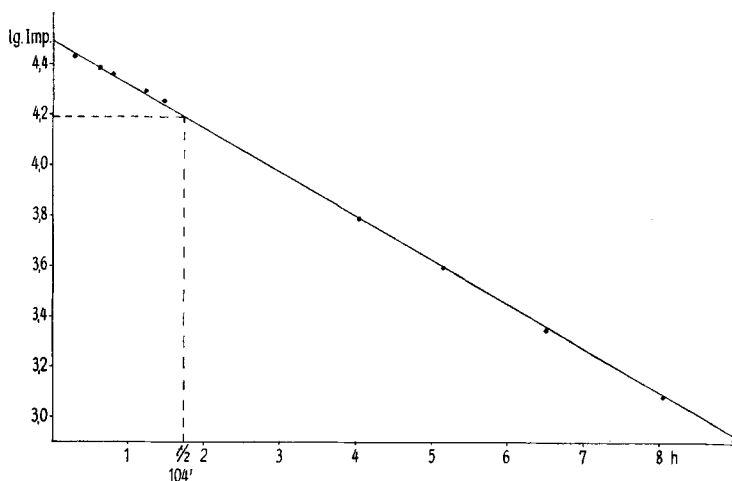


Fig. 2. Abnahme der Impulsraten im Fleck des  $^{113m}\text{In}$

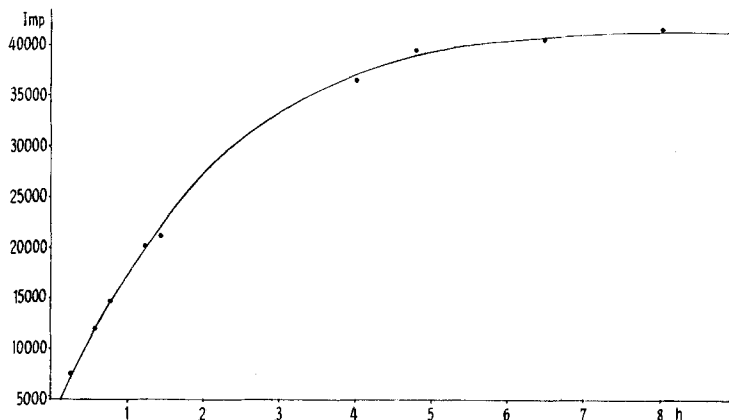


Fig. 3. Zuwachs der Impulsraten im Fleck des  $^{113m}\text{Sn}$

Die beschriebene Methode eignet sich auch für die Kontrolle der Reinheit von  $^{113m}\text{In}$ -Lösungen, welche durch Melken einer  $^{113}\text{Sn}$ -«Kuh» erhalten wurden. Chromatographiert man diese  $^{113m}\text{In}$ -Lösungen, so wird bei Anwesenheit selbst von Spuren  $^{113}\text{Sn}$  eine  $\gamma$ -Aktivität am Startfleck beobachtet, welche mit der Zeit ansteigt.

**Experimentelles.** – *Schicht:* Kieselgel MN S-HR.

*Auftragelösungen:*  $\text{SnCl}_2$ -Lösung,  $53 \mu\text{Ci/ml}$ ; 1-proz. Lösung von  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ . Es wurden je  $2 \mu\text{l}$  der Lösungen aufgetragen.

*Fließmittel:* 45 ml Methanol, 5 ml 2M NaCl, 0,5 ml 1M HCl; Laufzeit: ca. 30 Min., Steighöhe 10 cm.

*Chemischer Nachweis von Sn und In:* Durch Besprühen des Chromatogramms mit einer 1-proz. Lösung von Diphenylcarbazid in Äthanol (nach kurzer Wartezeit rote Flecke), einer 0,1-proz. Lösung von Dithizon in Chloroform oder einer 0,1-proz. Lösung von Pyridyl-azo-naphtol in Methanol (in beiden letzteren Fällen ebenfalls rote Flecke).

Herrn Hügli vom EIR danken wir für das freundliche Überlassen einer  $^{113}\text{Sn}$ -Quelle. Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Seiler, Helv. 52, 319 (1969).