

## ELEKTROPHORESE VON RADIONUKLIDEN AUF CELLOGEL

K. AITZETMÜLLER, K. BUCHTELA UND F. GRASS

*Atominstitut der Österreichischen Hochschulen, Wien (Österreich)*

(Eingegangen den 25. Oktober 1965)

In früher erschienenen Arbeiten<sup>1,2</sup> wurden bereits radiochemische Trennungen mittels Elektrophorese auf Cellogel erwähnt. Es wurde über die Ergebnisse von Trennungen der Seltenen Erden bzw. der Glieder natürlicher radioaktiver Zerfallsreihen berichtet. In der vorliegenden Mitteilung soll die Arbeitstechnik für die elektrophoretische Trennung anorganischer Ionen auf Cellogelstreifen beschrieben werden.

## DAS TRÄGERMATERIAL

Cellogel ist nach Angabe der Herstellerfirma\* "pure gelatinized cellulose acetate" und hat eine weiche, gelartige Konsistenz. Bisher wurde das Material hauptsächlich für die Auftrennung von Eiweissstoffen verwendet.

Der Hauptvorteil besteht in der grösseren Homogenität und geringeren Adsorptionstendenz des Mediums, das schärfere Trennungen ermöglicht und dabei gleichmässiger Fleckenformen bzw. Zonen liefert als andere Trägermaterialien. Die Streifen sind mit 250–300  $\mu$  etwas dicker als andere handelsübliche Acetylcellulosefolien (z.B. Su.S. "Membranfolien zur Elektrophorese" 150–200  $\mu$ ). Dies bedeutet, dass bei der Elektrophorese Kühlungsprobleme stärker ins Gewicht fallen und keine sehr hohen Spannungen verwendet werden können. Die Streifen werden in Glasgefässen\*\* in 50 %igem Methanol geliefert und sollen stets unter Methanol aufbewahrt werden\*\*\*. Die Arbeitsanleitung der Herstellerfirma empfiehlt, dass die im Vorratsgefäss zusammengerollten Streifen mit der konkaven Seite oben verwendet werden sollen.

Cellogel-Streifen sind in einer Reihe von Lösungsmitteln löslich und können nach erfolgter Elektrophorese in verschiedener Weise aufgearbeitet werden. Die mit Pufferlösung getränkten Streifen können durch einfaches Erwärmen transparent gemacht werden. Löslich sind die Streifen z.B. in Aceton, Dioxan, Eisessig, Chloroform, Methylenchlorid und in Mischungen wie z.B. Isopropanol–Chloroform im Volumenverhältnis 2 : 1 oder in einer Mischung aus 85 ml Aceton, 5 g Phenol und 10 ml Eisessig.

Wie schon in einer früheren Arbeit erwähnt wurde<sup>1</sup>, sind die Substanzflecken nach einer Elektrophorese auf Cellogel weit weniger verzerrt als bei der Anwendung von Chromatographierpapier als Trägermittel. Besonders bei geringen Substanzmengen (trägerfreien Radionukliden) und bei niedriger Zahl von zu trennenden

\* Chemetron Chimica, Mailand.

\*\* Neuerdings auch in Plastikbeuteln.

\*\*\* Die Streifen scheinen aus 2 Schichten zu bestehen. Bei einzelnen der uns gelieferten Chargen zeigte sich eine sehr dünne Oberflächenschichte, die sich schon im Vorratsbehälter stellenweise von der dicken Unterlage abzulösen begann.

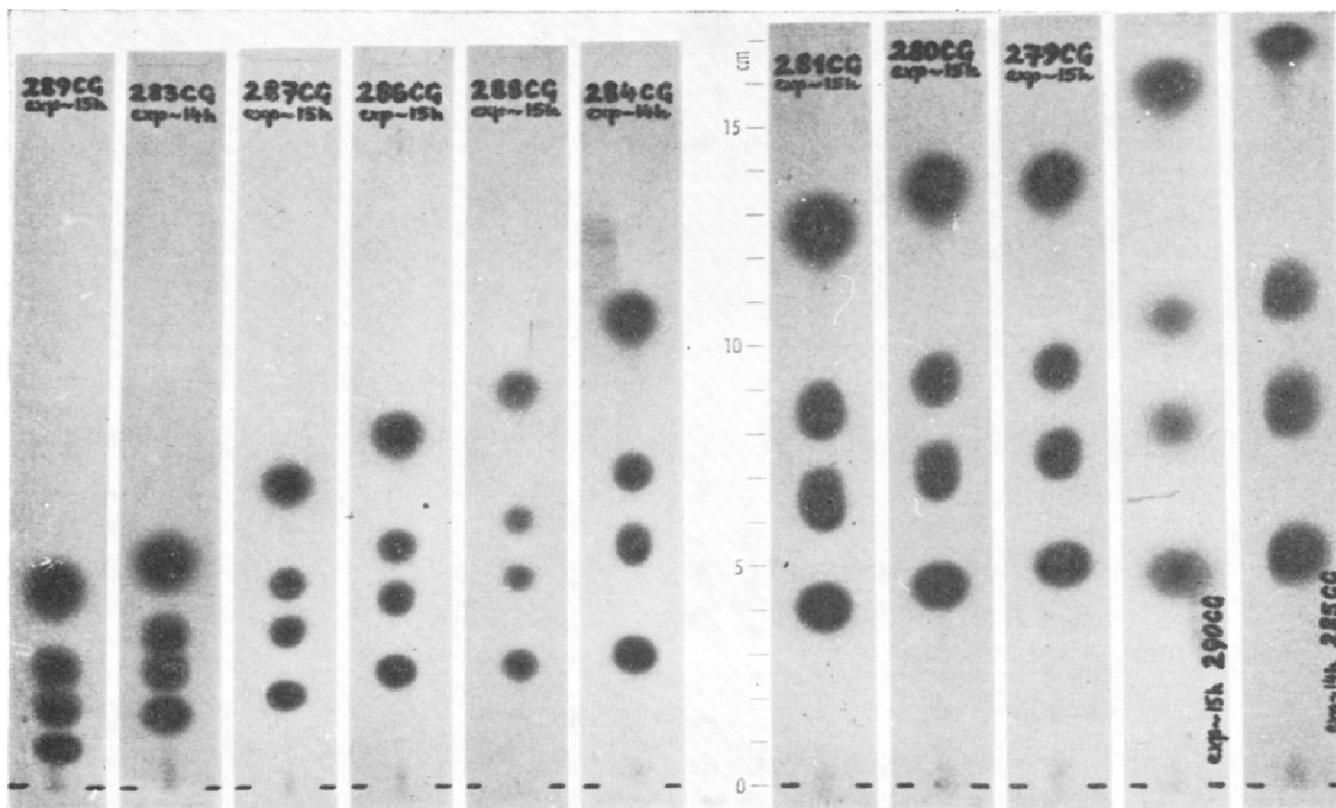


Fig. 1. Elektrophoresen auf Cellogel. Trennung einer aus vier Komponenten bestehenden Mischung Seltener Erden. Bei Verwendung kleiner Mengen erhält man meist gleichmässig runde Flecken. Die Reihenfolge der Wanderungswreiten ist  $Ce > Eu > Tb > Tm$ . Die Markierungen am unteren Rand der Autoradiogramme bezeichnen den Startpunkt.  $0.4 M$   $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; ca.  $46 V/cm$ ;  $4.5-6.5 mA$ ; Trennzeiten von 8.5 bis 34 Min. Radionuklide:  $^{144}Ce$ ;  $^{152+154}Eu$ ;  $^{160}Tb$ ;  $^{170}Tm$ .

Komponenten werden sehr gleichmässige, runde Substanzflecken erhalten. Dieses Ergebnis kann, wie Fig. 1 zeigt, auch bei verschiedenen Wanderungswreiten bzw. verschiedener Zeitdauer der Elektrophorese reproduziert werden. In der erwähnten Figur wird die Auftrennung von Cer, Europium, Terbium und Thulium als Beispiel angeführt. Bei diesem Beispiel wandert das Ion mit der niedrigsten Ordnungszahl am raschesten. Fig. 1 ist die Reproduktion einer Serie von Autoradiogrammen.

Meist verwendeten wir  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure als Elektrolyt. Ähnliche Ergebnisse können aber auch mit anderen  $\alpha$ -Hydroxy-Carbonsäuren, z.B. Milchsäure, erhalten werden. Die Reihenfolge der gewanderten Substanzen bleibt bei Milchsäure und  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure gewöhnlich gleich, doch zeigen die Wanderungswreiten oft beträchtliche Unterschiede. Fig. 2 zeigt zum Vergleich die Ergebnisse einer Trennung in Milchsäure und  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure.

#### ARBEITSTECHNIK

##### AUFBEWAHRUNG BZW. VORBEREITUNG DER CELLOGELSTREIFEN

Bei allen Manipulationen ist stets darauf zu achten, dass die empfindliche Oberfläche bzw. der Streifen selbst nicht mechanisch verletzt werden. Die Cellogelstreifen werden aus der methanolischen Lösung herausgenommen, mehrmals mit destilliertem

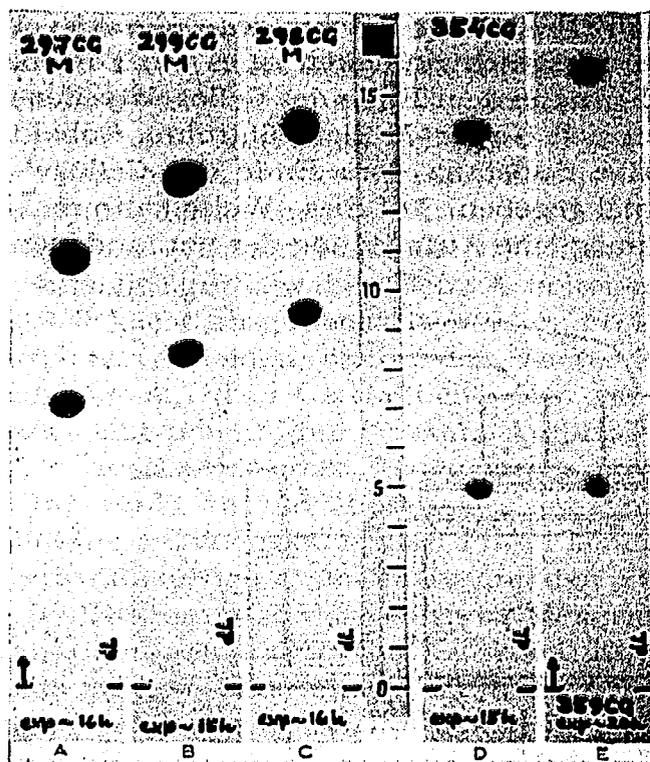


Fig. 2. Auch in Milchsäurelösung ergeben Cellogel-Elektrophoresen gleichmässig geformte Flecken. Cer wandert weiter als Thulium. Je ca. 46 V/cm. (A, B, C) 0.5 M Milchsäure; 8.8–10.2 mA; (A) 15 Min. (B) 19 Min. (C) 21 Min. (D) 0.4 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; 5.7–6.8 mA; 23.5 Min. (E) 0.5 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; 5.7–6.7 mA; 26.75 Min. Radionuklide:  $^{144}\text{Ce}$ ;  $^{170}\text{Tm}$ . Der Vergleich der Autoradiogramme A, B und C (0.5 M Milchsäure) mit E (0.5 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure) demonstriert auch anschaulich die bessere Trennung der Erden in  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure<sup>5</sup>.

Wasser ab gespült und zusammengerollt in ein Becherglas gelegt, das mit der jeweils verwendeten Grundelektrolytlösung gefüllt ist. Bei einer Serie wurde das 50%ige Methanol gleich im Originalbehälter zur Gänze durch 0.8 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure ersetzt und die Streifen in dieser Lösung ein bis zwei Wochen lang aufbewahrt; dies war ohne Einfluss auf die Güte der Trennungen. Im allgemeinen wurden die Cellogelstreifen etwa eine Stunde vor der Elektrophorese in die hierzu verwendete Säure- bzw. Pufferlösung gegeben.

#### DIE ELEKTROPHORESEAPPARATUR

Die Elektrophoresen selbst wurden in Kammern durchgeführt, die aus Polyvinylchlorid und Glas bestanden. Die Cellogelstreifen lagen dabei auf einer dünnen Glasplatte, die von unten durch fließendes Leitungswasser gekühlt wurde, während Abdeckungen seitlich und oben dafür sorgten, dass eine Konvektion der Luft unterbunden wurde und der Streifen sich praktisch in einer feuchtigkeitsgesättigten Kammer befand.

Bei den Ausführungen für längere Streifen (30–50 cm) wurde in etwa 1 cm Höhe über dem Cellogelstreifen ein mit destilliertem Wasser getränktes Stück Filterpapier darübergespannt und mit einer Deckplatte aus Glas oder Blei beschwert

(Siehe Fig. 3). Bei der Ausarbeitung von Trennmethode für Mischungen radioaktiver Substanzen von zunächst unbekannter Wanderungsgeschwindigkeit ist es von Vorteil, in der obersten Deckplatte ein oder zwei Löcher nahe dem Ende des Cellogelstreifens anzubringen. Über diesen Öffnungen befinden sich Geiger-Müller-Zählrohre. Sobald sich die am raschesten wandernde radioaktive Substanz dem Ende des Cellogelstreifens nähert, wird z.B. ein akustisches Signal gegeben. Auf diese Weise kann man die Elektrophorese abbrechen, wenn eine bestmögliche Ausnutzung der vorhandenen Streifenlänge gegeben ist.

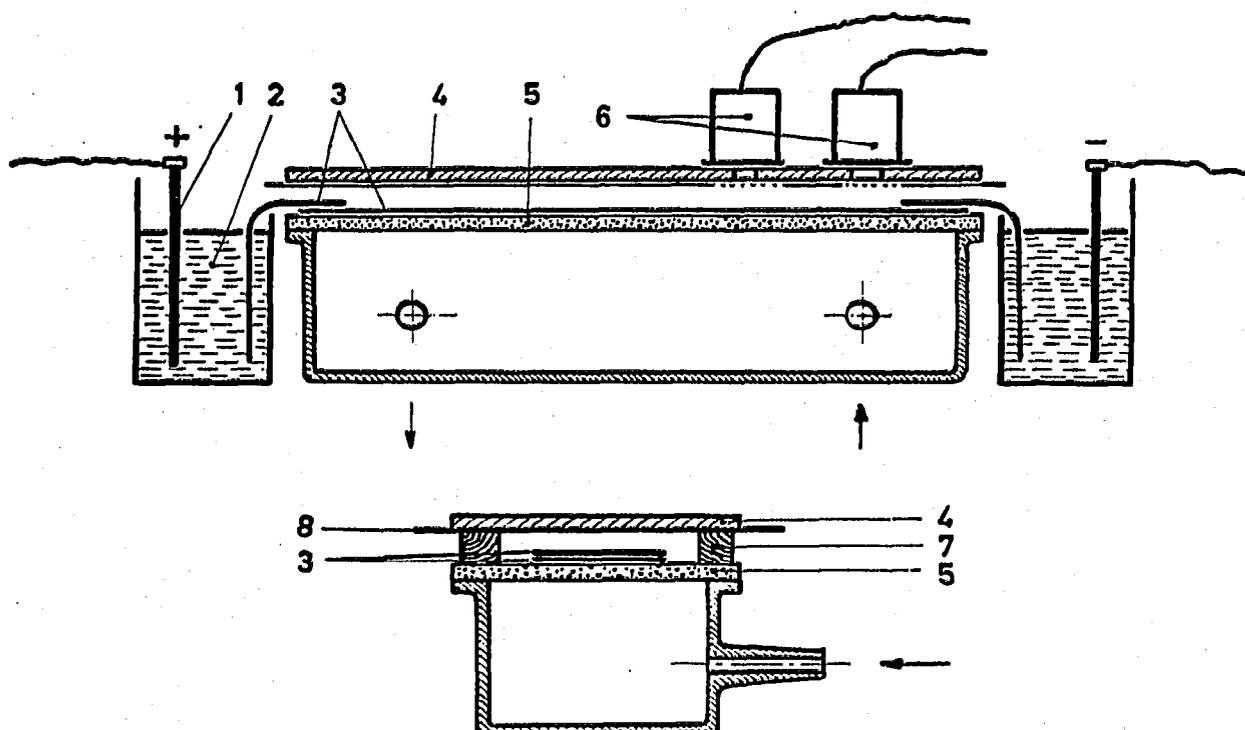


Fig. 3. Skizze der für Cellogel verwendeten Elektrophoreseapparatur. 1 = Platinelektrode; 2 = Elektrolyt; 3 = Cellogelstreifen und Zuführung aus Filterpapier; 4 = Bleiplatte mit Löchern oder Schlitzen; 5 = Glasplatte des Elektrophoresetisches (von unten durch fließendes Wasser gekühlt); 6 = GM-Zählrohre; 7 = seitliche Begrenzung aus nichtleitendem Material (z.B. PVC); 8 = mit destilliertem Wasser getränkter Filterpapierstreifen.

#### DURCHFÜHRUNG DER ELEKTROPHORESE

Der Cellogelstreifen wird aus der Säure- bzw. Pufferlösung herausgenommen, flach auf die Glasplatte gelegt und der überschüssige Elektrolyt mit Filterpapierstreifen vorsichtig abgetupft. Der Einschluss von Luftblasen zwischen Streifen und Unterlage soll möglichst vermieden werden. Durch einen kleinen Einschnitt am Rande des Streifens oder besser durch zwei kurze Striche mit einem Kugelschreiber\* wird der Startpunkt markiert. Die Zuführungen zu den Elektrodenräumen werden aus je zwei ca. 3 cm breiten und 5 cm langen Filterpapierstreifen hergestellt. Sie sollen ca. 5 mm mit den Enden des Cellogelstreifens überlappen. Der Cellogelstreifen soll zwischen oder unter den Enden der beiden Papierstreifen liegen. Die Enden der

\* Häufig beginnt der Kugelschreiberfarbstoff im elektrischen Feld zu wandern. Trotzdem ist aber der Startpunkt auch nach dem Trocknen des Streifens noch gut erkennbar.

Papierstreifen neigen dazu, sich aufzuwölben, wodurch der leitende Kontakt verlorengehen kann. Dies lässt sich durch Beschweren mit einem kleinen Gewicht, etwa in Form eines 3 cm langen Glasstäbchens von rechteckigem Querschnitt, vermeiden.

Beim Auftragen der Substanzmischung darf die Oberfläche des Cellogelstreifens nicht verletzt werden. Ein dünner Polyäthylenschlauch (innerer Durchmesser 0.7 mm), der an einer Injektionsspritze befestigt ist und ein Aufsaugen und Aufbringen von sehr geringen Flüssigkeitsmengen ( $0.5 \mu\text{l}$ ) möglich macht, hat sich bei unseren Versuchen gut bewährt. Beim Arbeiten mit radioaktivem Material kann das Schlauchstück leicht ausgewechselt werden. So lässt sich eine Kontamination der Injektionsspritze vermeiden, da bei den verwendeten geringen Flüssigkeitsmengen die aktive Lösung mit dem Glaskolben selbst gar nicht in Berührung kommt. Vorteilhaft ist auch ein feiner Pinsel\* zum Aufbringen des Substanzgemisches. Man macht mit der Pinselspitze einen feinen Strich am Start oder man setzt die Pinselspitze auf den Startpunkt an und überlässt es der eigenen Saugfähigkeit des Cellogels, eine gewisse Flüssigkeitsmenge aus dem Pinsel herauszusaugen<sup>3</sup>. Wenn man nicht eine bestimmte Substanzmenge quantitativ auf den Streifen übertragen muss, sondern es nur auf eine Bestimmung der relativen Mengenverhältnisse der Komponenten der Mischung ankommt (wie z.B. der Seltenen Erden bei der Bestimmung der Herkunft von Opium<sup>4</sup>), so kann man die Pinselmethode anwenden. Bei geringen Unterschieden in der Wanderungsgeschwindigkeit ist dieses Verfahren vorteilhaft.

#### BEHANDLUNG DES STREIFENS NACH DER ELEKTROPHORESE

Nach dem Abschalten der Spannung werden die Filterpapierzuführungen entfernt, die beiden Enden des Cellogelstreifens kurz abgetupft, der Streifen von der Glasunterlage abgelöst und auf eine andere Glasplatte geeigneter Länge so aufgelegt, dass zwischen dem Streifen und der Glasoberfläche möglichst keine Luftblasen eingeschlossen werden. Die Platte mit dem Streifen wird nun für 5–10 Min in einen auf  $80\text{--}100^\circ$  aufgeheizten Trockenschrank gelegt, wobei der Streifen transparent wird. Bei Anwesenheit grösserer Mengen mancher anorganischer Kationen erkennt man den gewanderten Substanzfleck auf dem Cellogelstreifen auch daran, dass die sonst praktisch glasklare Folie an dieser Stelle trüb bis undurchsichtig erscheint. Besonders deutlich war dies bei unseren Arbeiten mit Strontium-90, Barium-140 und Scandium-46. Strontium-90 und Yttrium-90, sowie Barium-140 und Lanthan-140 lagen praktisch trägerfrei vor, während Scandium durch Neutronen im Reaktor aktiviert worden war und beträchtliche Mengen inaktives Scandium enthielt. Bei diesen Streifen war nach dem Erwärmen im Trockenschrank der Scandiumfleck stets mit freiem Auge erkennbar, während die trägerfreien Nuklide nur durch ihre Strahlung lokalisiert werden konnten. Die auf dem Cellogelstreifen vorliegenden radioaktiven Substanzen sind nach dem Erhitzen im Trockenschrank ganz im nunmehr transparenten Cellogel eingebettet. Mit den so behandelten Streifen kann verhältnismässig bequem hantiert werden, da diese auch beim Wischtest keine nennenswerten Aktivitäten abgeben. In einigen Fällen gelang es nicht, den Streifen transparent zu erhalten. Bei den mit Glykolsäure, Milchsäure oder  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure getränkten Streifen war dies z.B. dann der Fall, wenn die Konzentration der Säure unter 0.2 molar war.

\* Marderhaar, Grösse 0 (für Aquarelle).

## AUTORADIOGRAPHIE

Sobald der Streifen transparent ist, wird die Glasplatte mit der Folie aus dem Trockenschrank genommen und nach dem Abkühlen mit Startmarkierungen versehen. Wir verwenden gewöhnlich Klebefolien, die auf eine Glasfläche geklebt, mit punktförmigen Aktivitäten von Promethium-147 versehen und mit einer Rasierklinge in schmale Streifen zerschnitten werden. Diese Streifen werden neben die Cellogelfolie so auf die Glasplatte geklebt, dass sich die radioaktive Markierung auf gleicher Höhe mit dem Start des Elektropherogramms am Autoradiogramm abbildet. So ist der Abstand der gewanderten Substanzen vom Start leicht erkennbar.

Es ist zweckmässig, für die Startmarkierung einen weichen Betastrahler zu verwenden, da dieser eine Seite des beidseitig beschichteten Röntgenfilms stärker schwärzt. Beim Betrachten des Autoradiogramms im reflektierten Licht erkennt man dann sofort, welche Seite des Films dem aktiven Streifen zugekehrt war, was besonders für das seitenrichtige Herausschneiden eventuell schräg liegender Zonen des Cellogelstreifens von Bedeutung ist.

Nach Anbringen der Startmarkierung wird der Cellogelstreifen mit einer Polyesterabdeckfolie bedeckt, um eine Chemographie und radioaktive Kontamination des darauf gelegten Röntgenfilms zu vermeiden. Bei Autoradiographie von Alphastrahlern verwendeten wir Polyesterfolien von  $0.65 \text{ mg/cm}^2$ . Der Röntgenfilm wird mit einer zweiten Glasplatte angedrückt. Nach geeigneter Expositionsdauer wird der Film entwickelt. Das fertige Autoradiogramm wird dann seitenrichtig unter die Glasplatte gelegt und mit den Startmarkierungen am Film und am Cellogelstreifen zur Deckung gebracht. Auf der Deckfolie werden die aktiven Zonen angezeichnet. Die aktiven Flecken werden nun mit einer Rasierklinge direkt aus dem Cellogelstreifen ausgeschnitten und können dann weiterverarbeitet werden.

## WEITERVERARBEITUNG DER CELLOGELSTREIFEN

Dieses Problem soll in der vorliegenden Arbeit nur kurz gestreift werden.

Bei absoluten oder auch bei vergleichenden quantitativen Messungen der Radioaktivität der gewanderten Substanzflecken ist eine Messung unter definierten geometrischen Bedingungen notwendig. Messungen am Elektropherogramm direkt liefern oft nicht die gewünschte Genauigkeit. Es wurde daher versucht, dünne Folien mit gleichmässiger Verteilung der Radioaktivität zu erhalten. Dazu wurden die aus dem Cellogelstreifen herausgeschnittenen aktiven Zonen in organischen Lösungsmitteln gelöst und die Lösung auf einer geeigneten Unterlage eingedunstet. Brauchbare Ergebnisse erzielten wir mit Aceton als Lösungsmittel und Polyäthylen als Unterlage. Um die Fläche, auf der die Lösung zur Verdunstung aufgegossen wurde, zu begrenzen, wurden Ringe aus Polyäthylen auf die Unterlage gelegt. Nach dem Eindunsten konnten die Folien mit einiger Sorgfalt sauber von der Unterlage abgelöst werden und hafteten am Polyäthylenring. Zur Messung wurde ein kreisförmiges Mittelstück herausgestanzt und z.B. an einem Trägerrahmen für die  $4\pi$ -Zählung montiert. Folien der Dicke  $0.2\text{--}0.5 \text{ mg/cm}^2$  liessen sich unschwer herstellen. Für eine chemische Weiterverarbeitung kann man das Cellogelmaterial in Methylchlorid lösen und das Radionuklid extrahieren. Da bei der Extraktion die Acetylcellulose meist flockig ausfällt, muss unter Umständen ein inaktives Trägerisotop zugesetzt werden, um durch Adsorption auftretende Fehler zu vermindern.

## EXPERIMENTELLE BEISPIELE

Eine Reihe interessanter radiochemischer Trennungen wurde mittels Elektrophorese auf Cellogelstreifen in Lösungen von  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure oder Milchsäure untersucht. Fig. 4 soll ein Beispiel zeigen. Um Zirkon-95 und Niob-95 zu trennen, wurde die ursprünglich vorliegende Lösung der Oxalatkomplexe dieser Spaltprodukte mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure und Perhydrol eingedampft, in einer Lösung von  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure aufgenommen und am Start des Elektropherogramms aufgetragen. Beide Ionen wanderten als anionische Komplexe, jedoch blieb, wie aus Fig. 4a ersehen werden kann, ein grosser Teil am Start zurück, vermutlich in hydrolysiertes bzw. unlöslicher Form. Die  $\gamma$ -Spektren der beiden Substanzflecke sind deutlich voneinander verschieden, wie man aus den übereinander projizierten Spektren in Fig. 4b erkennen kann (Zirkon-95;  $0.75 + 0.72$  MeV; Niob-95,  $0.76$  MeV). Durch

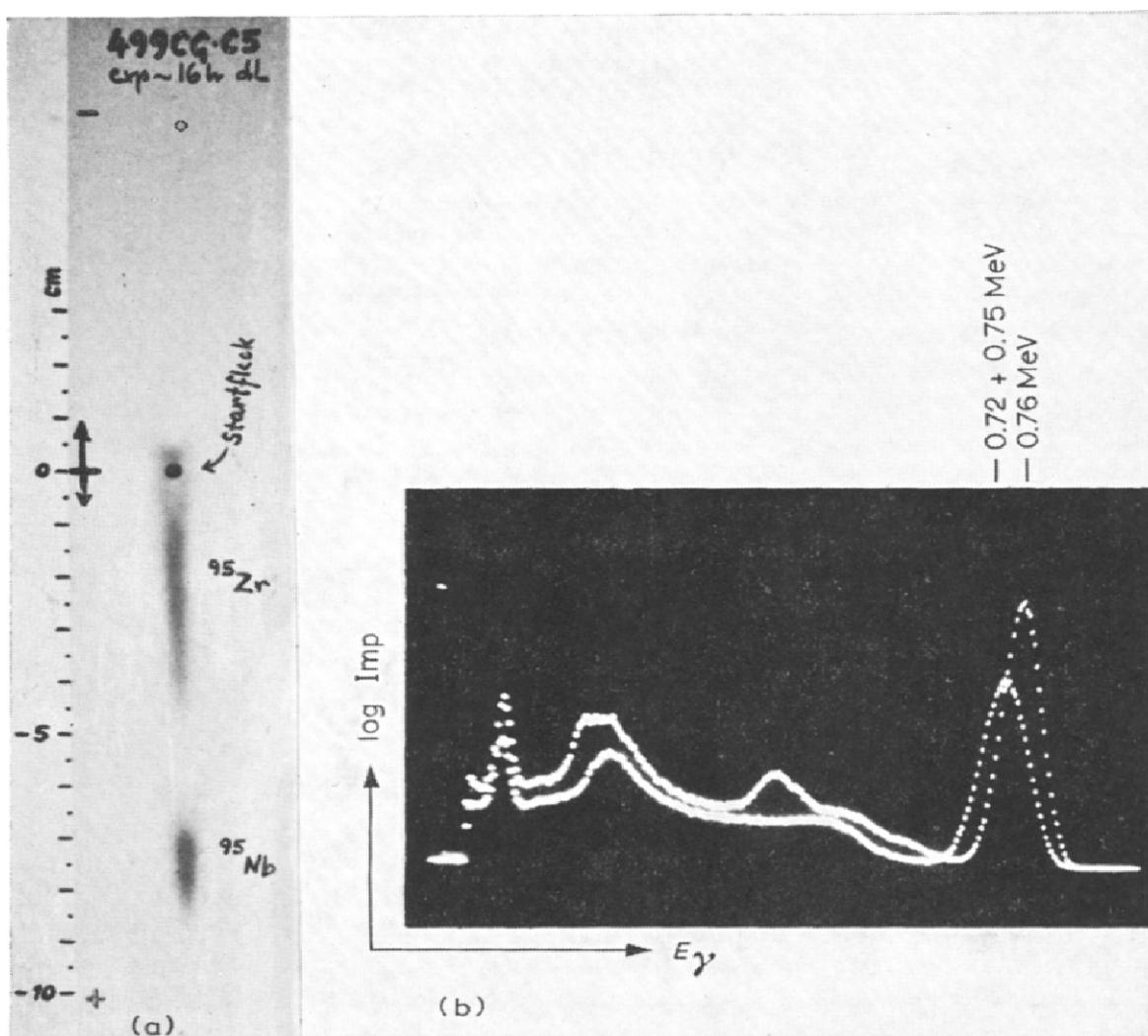


Fig. 4. (a)  $^{95}\text{Zr}$  und  $^{95}\text{Nb}$  wandern als Anionen.  $0.8\text{ M}$   $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; *ca.*  $50\text{ V/cm}$ ;  $6.0\text{--}6.3\text{ mA}$ ;  $34.3\text{ Min.}$  Autoradiogramm  $16\text{ h}$  exponiert. (b) Vergleich der  $\gamma$ -Spektren der beiden als Anionen gewanderten Aktivitäten der Fig. 4a. Der weiter gewanderte Fleck ( $^{95}\text{Nb}$ ) liefert einen charakteristischen  $\gamma$ -Peak bei  $0.76\text{ MeV}$ ; der andere Fleck zeigt einen Peak bei deutlich niedrigerer Energie ( $^{95}\text{Zr}$ ,  $E_{\gamma} = 0.72$  und  $0.75\text{ MeV}$ ). Es handelt sich also nicht um verschiedene Komplexe eines Elements (wie bei  $\text{Ru}$ , Fig. 5), sondern um eine Trennung von  $\text{Zr}$  und  $\text{Nb}$ .

diese gammaspektrometrischen Messungen sollte gezeigt werden, dass es sich nicht um eine Auftrennung verschiedener Komplexe eines der beiden eingesetzten Spaltprodukte handelt, sondern eine Trennung von Niob und Zirkon erreicht werden konnte.

Eine Trennung verschiedener Komplexe eines Ions zeigt die autoradiographische Auswertung eines Elektropherogramms in Fig. 5a. Am Startpunkt wurde ein Tropfen einer schwach salzsauren Ruthenium-106-Lösung aufgetragen. Im Diagramm in Fig. 5b erkennt man die Aktivitätsverteilung entlang des Elektropherogramms.

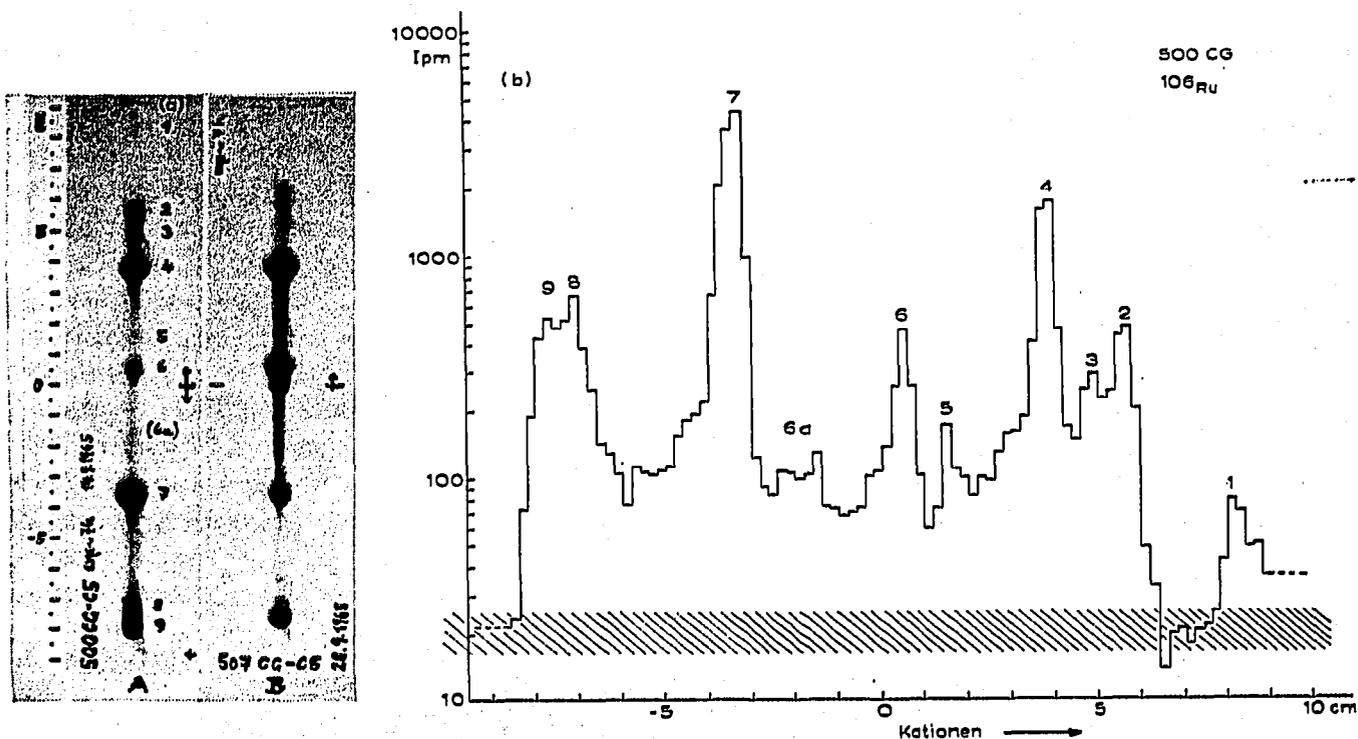


Fig. 5. (a) Elektropherogramme des Spaltproduktes  $^{106}\text{Ru}$  zeigen mehrere Aktivitätsmaxima, von denen jedes einer definierten ionischen Spezies entsprechen muss. Bei einigen der Flecken dürfte es sich um Chlorokomplexe handeln, da das verwendete  $^{106}\text{Ru}$  aus einer HCl-sauren Lösung stammte. 0.8 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure. (A) ca. 55 V/cm; 6–7 mA; 7.5 Minuten. (B) ca. 65 V/cm; 7–7.9 mA; 6.4 Minuten. Die gleiche Ru-Probe wie in A, aber 14 Tage lufttrocken aufbewahrt. (b) Die durch Zerschneiden des Cellogelelektropherogramms in 2 mm breite Abschnitte erhaltene Aktivitätsverteilung. Die Zahlen bezeichnen die einzelnen Maxima entsprechend Fig. 5a. Der schraffierte Bereich zeigt den durchschnittlichen Leerwert ( $19 \pm \sqrt{19}$  Ipm).

Gammaspektrometrische Vergleichsaufnahmen zeigten, dass alle Aktivitätsmaxima auf Ruthenium-106/Rhodium-106 zurückzuführen sind. Ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Komplexen scheint sich während der Dauer der Elektrophorese nicht oder nur sehr langsam einzustellen, weil die einzelnen Schwärzungen kreisrund und gut abgegrenzt am Autoradiogramm erscheinen. Eine genauere Bestimmung der Zusammensetzung der Komplexe wurde von uns bisher nicht durchgeführt.

Auch für die Analyse der in einer natürlichen radioaktiven Zerfallsreihe vorliegenden Elemente hat sich das Verfahren bewährt. Fig. 6 zeigt die Auftrennung von Gliedern der Actinium-Zerfallsreihe. Darüber wurde bereits ausführlich berichtet<sup>2</sup>.

In an anderer Stelle erschienenen Arbeiten berichteten wir über Trennungen

der Elemente mit den Ordnungszahlen 57-71<sup>1,5</sup>. Fig. 7 zeigt ein Beispiel für die Elektrophorese eines Gemisches aus einigen Seltenen Erden.

Eine Mischung von Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium wurde im Reaktor aktiviert und anschliessend aufgetrennt. Bei diesen Trennungen erweist sich das Auftragen der Substanzmischung am Start mittels eines Pinsels als besonders vorteilhaft. Es können dann auf einer relativ kurzen Wanderungsstrecke eine grössere Anzahl verschiedener Ionen aufgetrennt und autoradiographisch nachgewiesen werden. Fig. 8 zeigt zum Vergleich das Ergebnis einer Trennung, bei der das Substanzgemisch am Start mittels eines Pinselstriches aufgetragen wurde.

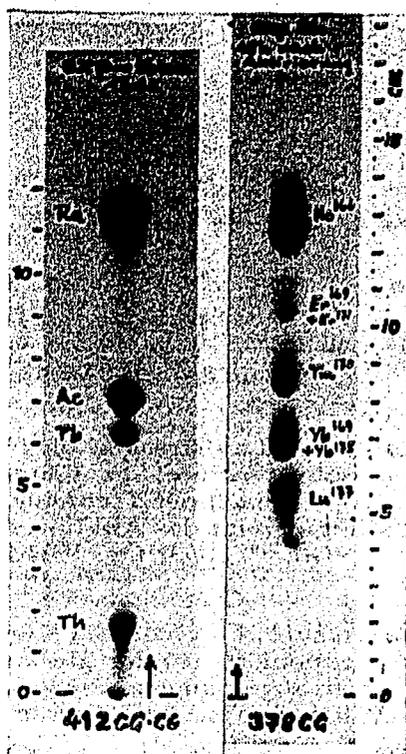


Fig. 6. Trennung von Gliedern der <sup>227</sup>Actinium-Zerfallsreihe auf Cellogel. 0.8 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; 52 V/cm; 5.7-5.8 mA; 9.7 Min.

Fig. 7. Trennung eines Gemisches Seltener Erden auf Cellogel. 0.8 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; ca. 45 V/cm; 6-7.5 mA; 90 Min.

Cellogelstreifen eignen sich auch zur elektrophoretischen Auftrennung von radioaktiven Spaltprodukten. Fig. 9 zeigt die autoradiographische Auswertung eines Elektropherogramms, auf dem Cäsium-137, Strontium- und Yttrium-90, sowie Cer-144 aufgetrennt sind. Die Identifizierung kann durch Gammaskopie (Cäsium-137, Cer-144) bzw. durch die zeitliche Änderung der Aktivität (Strontium-90, Yttrium-90) erfolgen. Zur genauen Untersuchung wurde das Elektropherogramm in 2 mm breite Streifen geschnitten und diese unter dem GM-Zählrohr gemessen. Das Diagramm in Fig. 10 lässt die gute Trennung deutlich erkennen. Allerdings trat bei Strontium-90 eine leichte Schwanzbildung auf. Dies konnte häufig bei der Auftrennung von Erdalkalitionen auf Cellogel bemerkt werden. Auch bei Radium in Fig. 6 und bei Calcium, Strontium und Barium in Fig. 11 zeigt sich dieser Effekt.

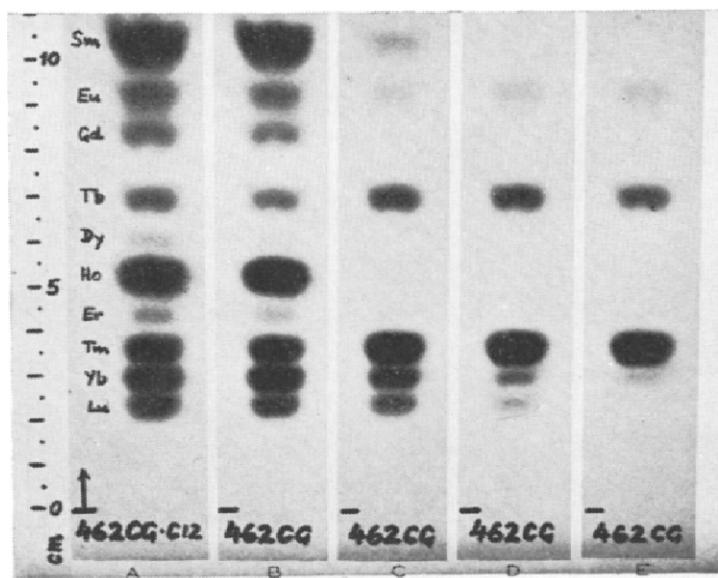


Fig. 8. Auftragen der zu trennenden Mischung mit einem Pinsel. Bei kurzen Laufstrecken bleibt die Form des Striches im wesentlichen erhalten. 0.8 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; 47 V/cm; 9–9.5 mA; 33 Min. (A, B) 2 h exponiert; (C, D, E) je 3 h exponiert. (A) 1 h nach der Trennung, (B) 5 h, (C) 11 Tage, (D) 27 Tage, (E) 61 Tage nach der Trennung. Die Figur zeigt das Abklingen der verschiedenen Aktivitäten. Radionuklide:  $^{152}\text{Sm}$ ,  $^{152\text{m}}+^{152}+^{154}\text{Eu}$ ,  $^{150}\text{Gd}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{166}\text{Dy}$ ,  $^{168}\text{Ho}$ ,  $^{169}+^{171}\text{Er}$ ,  $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{169}+^{176}\text{Yb}$  und  $^{176\text{m}}+^{177}\text{Lu}$ .

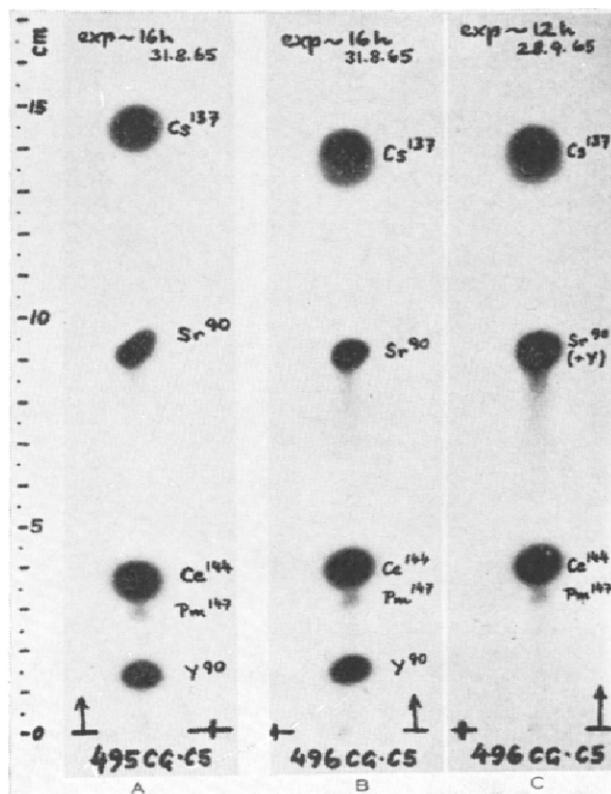


Fig. 9. Trennung einer Spaltproduktmischung. 0.8 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; 60 V/cm; 8.3 Min. (A) 7.0–7.9 mA, (B) 5.2–5.7 mA. (A und B) am Tag der Trennung 16 h exponiert. (C) der gleiche Streifen wie (B), 28 Tage später 12 h exponiert.  $^{90}\text{Y}$  (HWZ 64.5 h) ist hier abgeklungen, während der  $^{90}\text{Sr}$  Fleck durch nachgewachsenes  $^{90}\text{Y}$  stärker aktiv erscheint.  $^{147}\text{Pm}$  war in dem von uns verwendeten  $^{144}\text{Ce}$  als Verunreinigung enthalten.

Fig. 11a bringt ein Beispiel für die Trennung der Erdalkalitionen Calcium, Strontium und Barium und der dreiwertigen Kationen Lanthan, Yttrium und Scandium. Diese Mischung liegt vor, wenn die erwähnten Erdalkalitionen in radioaktiver Form mit ebenfalls aktiven Tochternukliden vorhanden sind. Die Spaltungsprodukte Strontium-90 und Barium-140 bilden radioaktive Folgeprodukte mit kürzeren Halbwertszeiten (Yttrium-90: 64,5 h; Lanthan-140: 40,2 h), daher ist nach einiger Zeit keine Aktivität an der Stelle der Yttrium- und Lanthanflecken nachweisbar. Auch Barium-140 selbst klingt mit einer Halbwertszeit von 12,8 Tagen ab. Die unterschiedlichen Halbwertszeiten können zur Identifizierung der Flecken auf dem Elektropherogramm verwendet werden. An dem einige Monate nach der Trennung nochmals exponierten Streifen fehlen also die kurzlebigen Radionuklide (Fig. 11a). Für Calcium und Scandium wurde nicht das Mutter-Tochter System eingesetzt, sondern Calcium-45 und Scandium-46 verwendet. Die Identität des Scandium-46 konnte gammaspektrometrisch sichergestellt werden (Fig. 11b).

Eine besondere Identifizierung des Scandiumflecks erwies sich als wünschens-

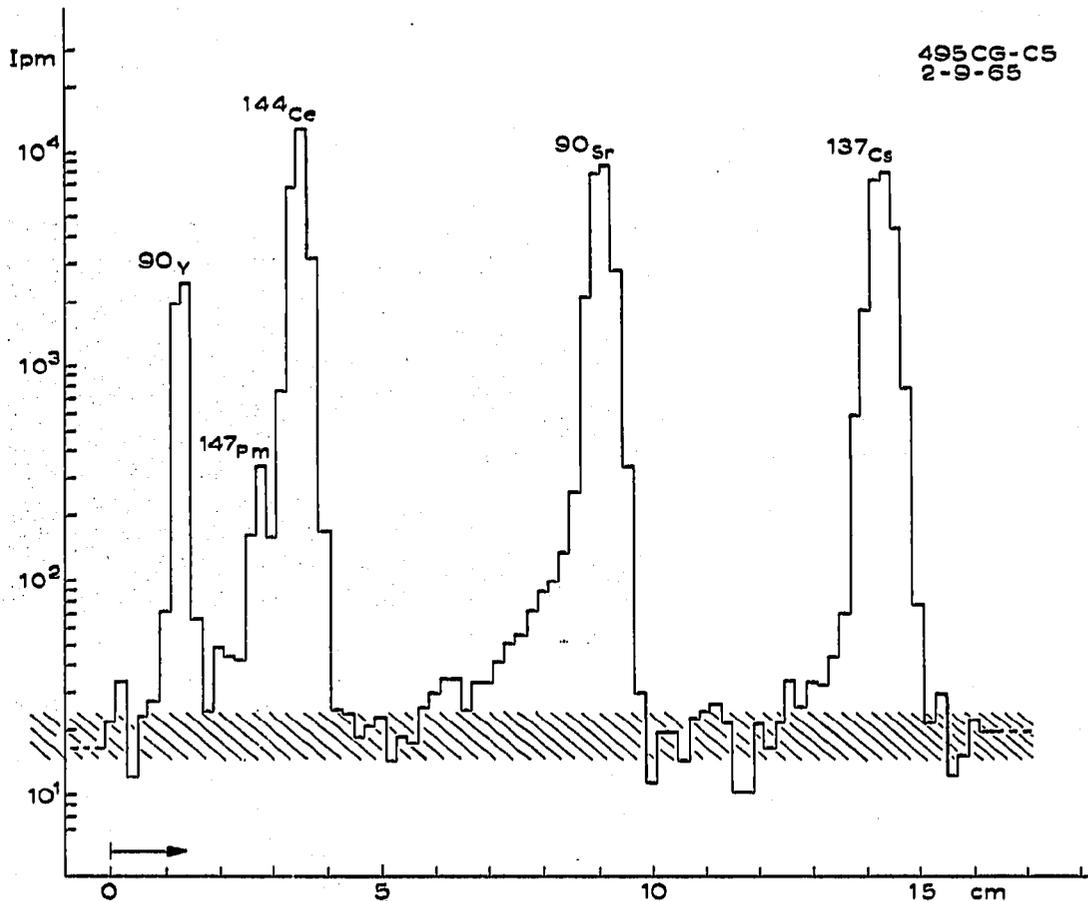


Fig. 10. Durch Zerschneiden des Streifens der Fig. 9A in 2 mm breite Abschnitte erhaltene Aktivitätsverteilung. Der schraffierte Bereich bezeichnet den Leerwert ( $19 \pm \sqrt{19}$  Ipm). Zwischen den Maxima sinkt die Aktivität praktisch auf den Leerwert.  $^{90}\text{Sr}$  zeigt eine Schwanzbildung.

wert, da andere Autoren<sup>6</sup> über eine Reihenfolge von Yttrium, Lanthan und Scandium bei der Papierelektrophorese in Milchsäure berichten, die nicht mit der von uns in  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure gefundenen übereinstimmt. Die Reihenfolge der anderen auf dem Elektropherogramm erkennbaren Flecken ist aus früheren eigenen Arbeiten<sup>5</sup> bekannt.

#### AKTIVIERUNGSANALYTISCHER NACHWEIS AM CELLOGELSTREIFEN

Für den Nachweis inaktiver anorganischer Kationen nach der elektrophoretischen Auftrennung schien die Aktivierungsanalyse im Trägermedium direkt ein brauchbares Verfahren zu sein. Jedoch erweisen sich bei einem Neutronenfluss von etwa  $10^{12}\text{n/cm}^2/\text{sec}$  Bestrahlungszeiten von über 15 Min. als ungünstig, da die Aktivität der Verunreinigungen im Cellogel selbst (Natrium, Phosphor, Chlor) zu hoch wird. Dies wird durch die Autoradiographie in Fig. 12 anschaulich dargestellt. Bei längerer Aktivierung im Reaktor wird nicht nur eine zu hohe Untergrundschwärzung bei Autoradiogrammen erhalten, sondern es bilden sich auch störende Abbildungen von Unregelmäßigkeiten der Cellogelfolien. Der Gehalt der aktivierten Cellogelfolien an Natrium-24, Chlor-38 und Phosphor-32 konnte gammaspektrometrisch bzw. durch

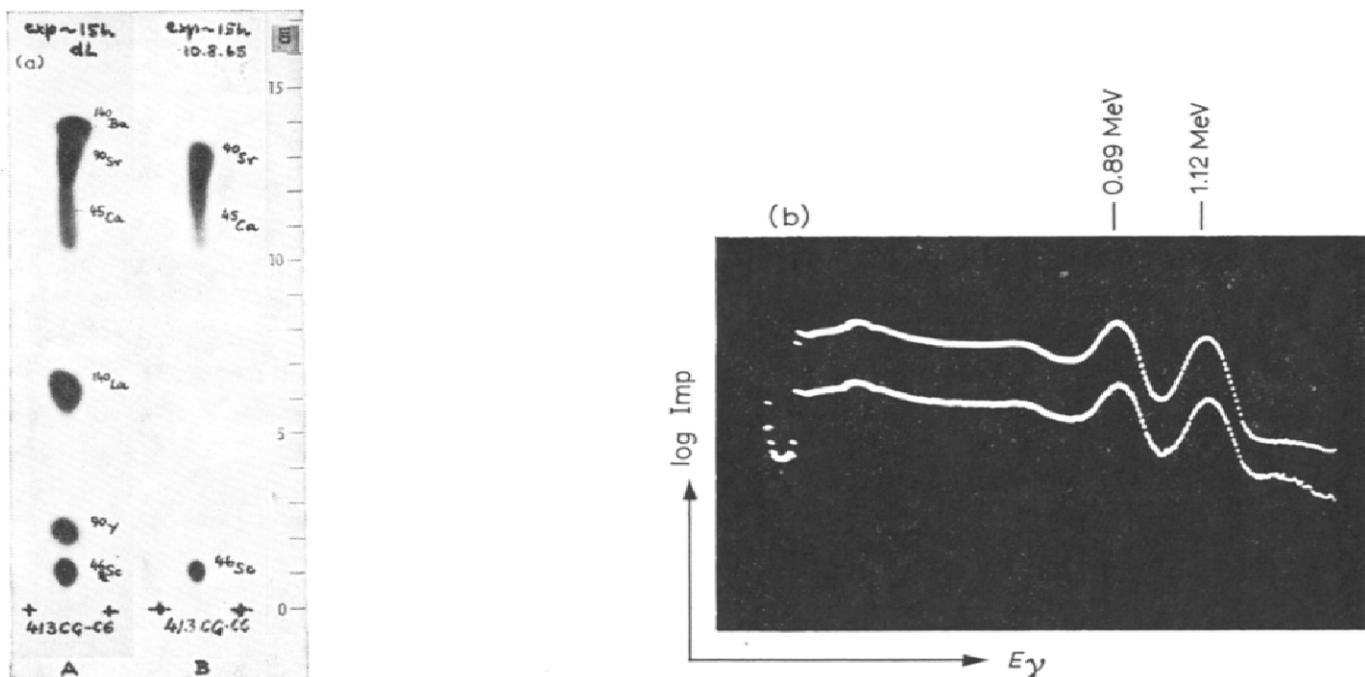


Fig. 11. (a) Elektropherogramm von Ba, Sr, Ca, La, Y und Sc auf Cellogel. 0.8 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; ca. 50 V/cm; 5.1 mA; Trennzeit: 15 Min. (A) am Tag der Trennung 15 h exponiert. (B) 175 Tage später, 15 h exponiert.  $^{45}\text{Ca}$  (HWZ 160 d) und  $^{46}\text{Sc}$  (HWZ 85 d) haben merklich abgenommen.  $^{140}\text{Ba}$  (HWZ 12.8 d),  $^{140}\text{La}$  (HWZ 40.2 h) und  $^{90}\text{Y}$  (HWZ 64.5 h) sind verschwunden. (b) Obere Kurve:  $\gamma$ -Spektrum eines  $^{46}\text{Sc}$ -Standards. Untere Kurve:  $\gamma$ -Spektrum des als Sc bezeichneten Flecks der Fig. 11a.

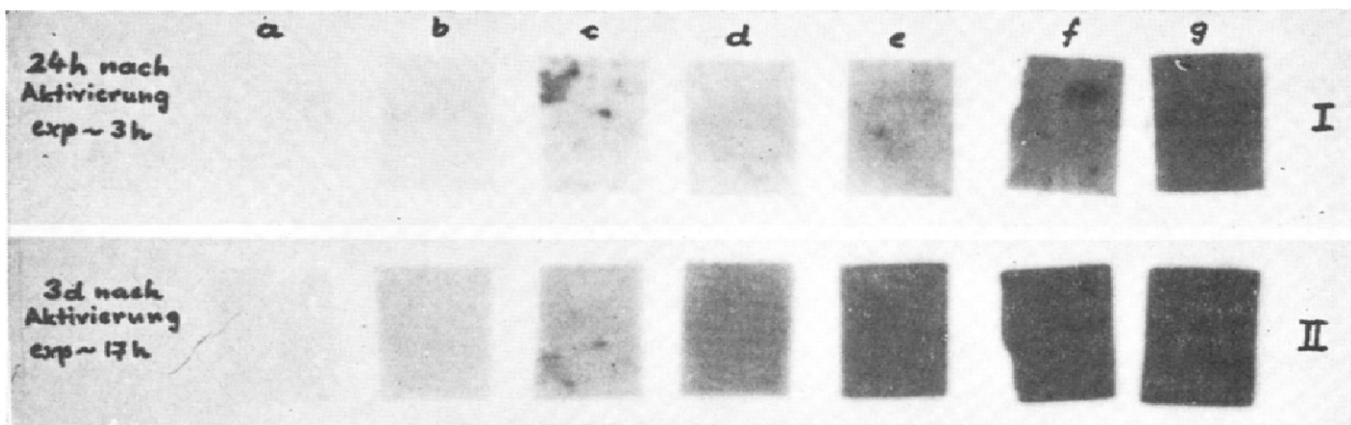


Fig. 12. Neutronenaktivierung von in 0.8 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure getränkten Cellogelstreifen. (I) 24 h nach Aktivierung; (II) 3 Tage nach Aktivierung. (a) 5, (b) 15, (c) 30 Min., (d) 1, (e) 2, (f) 3, (g) 4 h bei einem Fluss von  $1.75 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  aktiviert.

Aufnahme von  $\beta$ -Absorptionskurven bewiesen werden. Nach einer Elektrophorese können daher durch Neutronenbestrahlung nur Substanzen mit relativ grossen Einfangquerschnitten für Neutronen und geeigneten Halbwertszeiten der radioaktiven Bestrahlungsprodukte nachgewiesen werden. Dieser Nachweis ist für eine Reihe von Lanthaniden gut geeignet. Versuche in dieser Richtung werden in einer folgenden Arbeit erwähnt werden. An dieser Stelle sei nur ein aktivierungsanalytischer Nachweis von Samarium angeführt. Fig. 13 zeigt eine Trennung von Europium und Samarium. Nach einigen Tagen war das Samarium abgeklungen, konnte aber durch nachträgliche Aktivierung wieder autoradiographisch nachgewiesen werden. Fig. 13 zeigt die Autoradiogramme des Elektropherogramms vor und nach der Neutronenbestrahlung.

Nach Trennversuchen im Bereich der Lanthaniden lag es nahe, Cellogel auch auf seine Verwendbarkeit im Bereich der dreiwertigen Transurane zu prüfen. Über eine Trennung von Cer, Americium und Thulium auf Cellogel ist berichtet worden. Von den höheren Transuranen stand uns leider nur Americium-241 zur Verfügung.

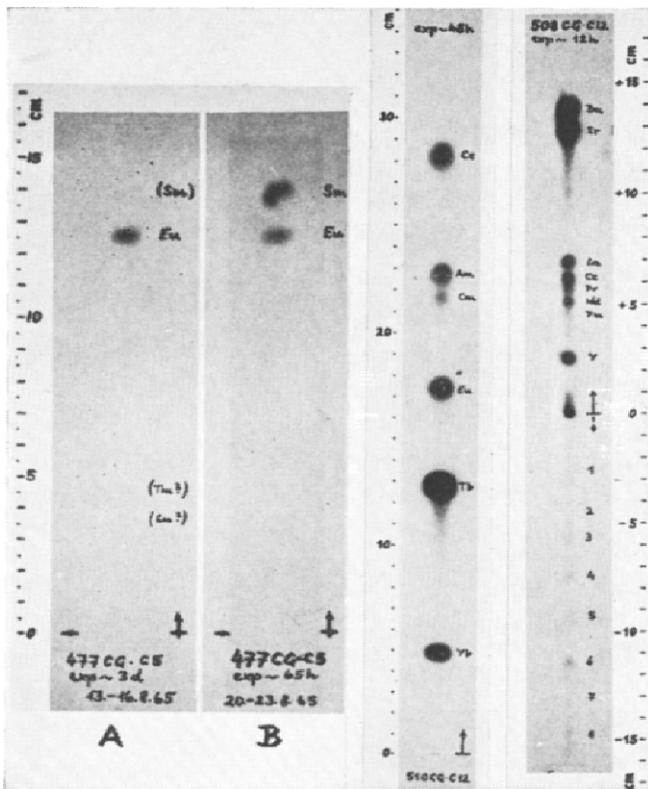


Fig. 13. Nachaktivierung eines Cellogelstreifens mit einer Sm-Eu-Trennung.  $0.8 M$   $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; ca.  $60 V/cm$ ;  $7-7.5 mA$ ;  $34 Min$ . Radionuklide:  $^{153}Sm$ ,  $^{156}Eu$ . (A) Abtrennung des  $^{156}Eu$  von bereits abgeklungenem Sm. Das Autoradiogramm zeigt zunächst nur den Ort des  $^{156}Eu$ . Exposition ca.  $70 h$ . (B) Nach einer Minute Aktivierung des ganzen Streifens bei einem Neutronenfluss von  $1.75 \cdot 10^{12} n cm^{-2} sec^{-1}$  tritt auch der Sm-Spot hervor ( $^{153}Sm$ ,  $47 h$ ). Europium wird nicht mitaktiviert, da das  $^{156}Eu$  trägerfrei vorlag. Exposition ca.  $65 h$ .

Fig. 14. Trennung von Ce, Am, Cm, Eu, Tb und Yb.  $0.8 M$   $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; ca.  $48 V/cm$ ;  $8-9 mA$ ;  $72.6 Min$ . Radionuklide:  $^{144}Ce$ ,  $^{241}Am$ ,  $^{242}Cm$ ,  $^{152+154}Eu$ ,  $^{160}Tb$ ,  $^{169}Yb$ . Die Mischung enthielt eine übergrösse Menge Tb.

Fig. 15. Trennung eines bei der Spaltung von Plutonium-239 entstehenden Gemisches.  $0.8 M$   $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; ca.  $48 V/cm$ ;  $7.3-8.2 mA$ ;  $14.5 Min$ .  $3 h$  nach der Trennung  $12 h$  lang exponiert. Die Ziffern 1 bis 8 bezeichnen nicht näher identifizierte Anionen.

Durch Neutronen-Aktivierung im Reaktor konnte jedoch Americium-242 erhalten werden, welches durch  $\beta$ -Zerfall in Curium-242 übergeht. Dieses konnte nun elektrophoretisch abgetrennt werden. Fig. 14 zeigt autoradiographische Aufnahmen der auf Cellogel getrennten Radionuklide. In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde eine Vorhersage über die Wanderungsweiten der Transurane bei der Elektrophorese getroffen, die sich verifizieren liess. Demnach müsste bei höheren Transuranen (Bk, Cf) die Trennung noch besser sein.

Fig. 15 zeigt eine elektrophoretische Trennung eines bei der Spaltung von Plutonium-239 entstehenden Gemisches. Eine salpetersaure  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung wurde unter der Infrarotlampe eingedunstet, mit  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure versetzt und wieder eingedunstet. Diese Probe wurde erst 5 h und 3 Tage später noch einmal 4 h lang einem thermischen Neutronenfluss von  $1.75 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  ausgesetzt und dann 24 h abklingen gelassen. Die Probe wurde mit 2 Tropfen destilliertem Wasser versetzt, wobei das Plutonium anscheinend fast quantitativ als voluminöser grüner Rückstand zurückblieb, während Spaltproduktaktivitäten in Lösung gingen. Die Spots von Ba, La und Ce konnten  $\gamma$ -spektrometrisch identifiziert werden. Die Identität der als Sr, Pr, Nd, Pm und Y bezeichneten Spots ergibt sich aus der Sequenz. Die restlichen Schwärzungen (besonders die zahlreichen Anionen) konnten wegen ihrer zu geringen Aktivität nicht identifiziert werden.

#### VERHALTEN DES CELLOGELS BEI DER AUFTRENNUNG GRÖßERER SUBSTANZMENGEN

Werden zu grosse Substanzmengen aufgetragen, so zeigen sich am Elektropherogramm grosse und verformte Substanzflecken. Auch werden die Wanderungsweiten der im Elektropherogramm nachfolgenden Ionen beeinflusst. Diese wandern hinter dem in grösserer Menge vorliegenden Ion etwas rascher.

Wie aus den berichteten Ergebnissen hervorgeht, eignet sich Cellogel sehr gut für die elektrophoretische Trennung anorganischer Kationen. Besonders bei der Anwendung auf sehr geringe Substanzmengen (trägerfreie Radionuklide) werden gute Ergebnisse erhalten. Die Resultate sind einwandfrei reproduzierbar und die Arbeitstechnik einfach.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Arbeitstechnik für die Elektrophorese anorganischer aktiver Kationen auf einem Acetylcellulose-trägermaterial (Cellogel) beschrieben. Die Vorteile dieser Technik werden an Hand von zahlreichen Beispielen dargelegt. Besonders erwähnt werden Trennungen von Seltenen Erden, Erdalkalien und Spaltprodukten.

#### SUMMARY

A method for the electrophoresis of inorganic radioactive cations on cellulose acetate (Cellogel) is described. The advantages of this technique are illustrated by numerous examples. Separations of the rare earth metals, the alkaline earths and fission products are mentioned particularly.

## LITERATUR

- 1 K. BUCATELA, K. AITZETMÜLLER UND F. GRASS, *Atomkernenergie*, 10 (1965) 264.
- 2 K. AITZETMÜLLER, K. BUCATELA UND F. GRASS, *Atomkernenergie*, 10 (1965) 269.
- 3 R. CLOTTEN UND A. CLOTTEN, *Hochspannungselektrophorese*, Thieme, Stuttgart, 1962, S. 116.
- 4 A. PAPPAS, J. ALSTAD UND G. LUNDE, *Radiochim. Acta*, 1 (1963) 109.
- 5 K. AITZETMÜLLER, K. BUCATELA, F. GRASS UND F. HECHT, *Mikrochim. Ichmoanal. Acta*, (1964/6) 1089.
- 6 T. R. SATO, W. P. NORRIS UND H. H. STRAIN, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 521;  
T. R. SATO, H. DIAMOND, W. P. NORRIS UND H. H. STRAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 6154.  
*J. Chromatog.*, 22 (1966) 431-445