

# Chromatographische Trennung von Curium-242 und Americium-241 und die spektroskopische Überprüfung ihrer $\alpha$ -Aktivität

Von

Helga Auer-Welsbach, H. Bildstein und P. Müllner

Aus dem Institut für Chemie, Reaktorzentrum Seibersdorf,  
Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie, Ges. m. b. H.,  
1082 Wien, Lenaugasse 10,  
und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Oktober 1966)

Es wird eine Trennung von  $^{242}\text{Cm}$  und  $^{241}\text{Am}$  am Kationenaustauscher Dowex 50 W x 8 mittels  $\alpha$ -Hydroxyisobutyratlösungen beschrieben, wobei Sm und Pm zur Markierung der Elutionspositionen von Cm und Am zugesetzt werden. Die Elemente werden in der Folge Sm—Cm—Pm—Am eluiert.

Die Messung der  $\alpha$ -Aktivitäten mit Halbleiterdetektoren wurde an Tropf- und Molekularplatingproben vorgenommen.

Aus etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  g  $^{241}\text{Am}$ , welches 400 Stdn. lang bestrahlt wurde, konnten etwa  $4 \cdot 10^{-9}$  g  $^{242}\text{Cm}$ , entsprechend 99,5% der beobachteten Gesamtaktivität, gewonnen werden.

The separation of  $^{242}\text{Cm}$  and  $^{241}\text{Am}$  with  $\alpha$ -hydroxyisobutyric solutions on the ion exchange resin Dowex 50 W x 8 is described. Sm and Pm are used as indicators in order to mark the elution positions of Cm and Am. The elements are eluted in the order Sm—Cm—Pm—Am.

Drop- and molecular plating samples were prepared for measuring the  $\alpha$ -activities with semiconductor detectors.

About  $2 \cdot 10^{-6}$  g  $^{241}\text{Am}$  yielded on activation for a period of 400 hours  $4 \cdot 10^{-9}$  g  $^{242}\text{Cm}$  corresponding to 99,5% of the observed total activity.

## Einführung

Zur Herstellung von Standardpräparaten für die  $\alpha$ -Spektroskopie sollten die durch die Bestrahlung von  $^{241}\text{Am}$  [ $^{241}\text{Am}$  ( $n, \gamma$ ) $^{242}\text{Am} \xrightarrow{\beta^-} ^{242}\text{Cm}$ ]

entstandenen  $^{242}\text{Cm}$ -Mengen abgetrennt werden. Mehrfachen Empfehlungen der Literatur<sup>1-5</sup> folgend, versuchten wir die ionenaustauschchromatographische Trennung mit  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure.

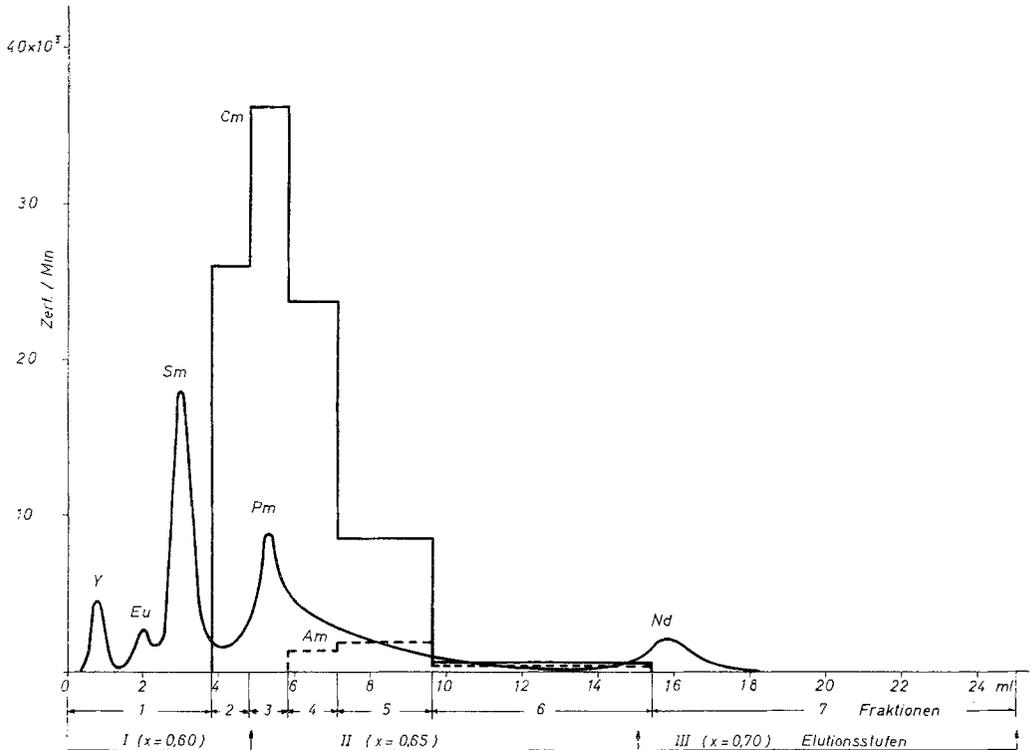


Abb. 1. Elutionskurve von Sm-Cm-Pm-Am-Nd mit  $0,25m\text{-(NH}_4)_x\text{H}_{1-x}\text{-}\alpha$ -Hydroxyisobutyrat.

Zusammensetzung der Probe:  $2 \cdot 10^{-6}$  g Am  
 $4 \cdot 10^{-6}$  g Cm  
 $1 \cdot 10^{-6}$  g Sm  
 $5 \cdot 10^{-4}$  g Pm  
 $12 \cdot 10^{-9}$  g Nd

Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aktivität der Seltenerdmetalle wurde während der Trennung gemessen, die  $\alpha$ -Messung der einzelnen Fraktionen erfolgte nach entsprechender Aufbereitung der Proben

<sup>1</sup> J. Mülsted und A. B. Beadle, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 248 (1956).

<sup>2</sup> H. L. Smith und D. G. Hoffmann, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 243 (1956).

<sup>3</sup> G. R. Choppin, B. G. Harvey und S. G. Thompson, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 66 (1956).

<sup>4</sup> H. P. Holcomb, U. S. At. Energy Comm. DP — 962 (1965); Chem. Abstr. **63**, 12 600 d (1965).

<sup>5</sup> E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, H. W. Harvey, D. Cohen und L. J. Basile, U. S. At. Energy Comm. ANL — 6998 (1965); Chem. Abstr. **63**, 14 293 b, c (1965).

Von einer Gradientenelution wurde aus schon andernorts<sup>6</sup> dargelegten Gründen Abstand genommen; vielmehr wurde die wirksame Eluenskonzentration<sup>7</sup> in wenigen diskreten Stufen erhöht.

Da die Trennfaktoren für Curium und Americium einerseits und jene für Samarium und Promethium andererseits ähnliche Werte annehmen<sup>2</sup>, wurden zunächst für die Trennung letztgenannter Elemente die günstigsten Elutionsbedingungen ermittelt. Diese waren durch die Verwendung von 0,25 *m*-( $\text{NH}_4$ ) $_x\text{H}_{1-x}$ - $\alpha$ -Hydroxyisobutyrat mit  $x = 0,60$  (5 ml); 0,65 (10 ml) und 0,70 (10 ml) in den einzelnen Elutionsphasen gegeben. Auch bei der eigentlichen Cm—Am-Trennung wurde dem System dieses Erdenpaar absichtlich zugesetzt. Auf diese Weise gelang es, an Hand der gemessenen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aktivitäten die Elutionspositionen der Seltenerdmetalle und damit auch die der Aktiniden aufzufinden. Dieses Verfahren gestattet, die apparativ aufwendigeren  $\alpha$ -Messungen während des Trennvorganges zu umgehen.

Die an den abgetrennten Proben durchgeführten  $\alpha$ -Messungen ergaben, daß die in Frage stehenden Elemente tatsächlich alternierend in der Folge Sm—Cm—Pm—Am eluiert werden, woraus sich die Verwendung der Seltenerdmetalle als Indikatoren ergibt. Überdies ergaben ohne Seltenerdzusatz durchgeführte Versuche, daß in diesem Fall die Trennung schlechter verlief.

Einen Eindruck von der Qualität der Trennungen vermittelt Abb. 1, welche eine typische Elutionskurve unter den vorgenannten Konzentrationsbedingungen wiedergibt.

## 1. Experimenteller Teil

### 1.1 Lösungen

35  $\mu\text{l}$  trägerfreie Americiumnitratlösung (Bezugsquelle: Radio-chemisches Zentrum Amersham), etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  g  $^{241}\text{Am}^{3+}$  äquivalent, wurden in einer Quarzampulle eingedampft. Die Bestrahlung erfolgte in einer Eckposition des Reaktors bei  $3 \cdot 10^{13}$  n  $\cdot$  cm $^{-2} \cdot$  sec $^{-1}$  (5 MW). Nach einer Abklingzeit von 200 Stdn. war das gebildete  $^{242}\text{Am}$  nahezu vollständig in  $^{242}\text{Cm}$  zerfallen. Um den Einfluß der Bestrahlungsdauer auf die Bildung von Spaltprodukten festzustellen, wurde eine Versuchsreihe mit Bestrahlungszeiten zwischen 4 und 400 Stdn. durchgeführt. Infolge der kleinen Am-Menge konnten lediglich bei den Proben, die 400 Stdn. lang bestrahlt wurden,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  und  $^{91}\text{Y}$  festgestellt werden, welche jedoch keinen Einfluß auf die chromatographische Trennung hatten.

$^{153}\text{Sm}$  wurde durch die Bestrahlung von Natur-Sm und  $^{149}$ ,  $^{151}\text{Pm}$  in gleicher Weise aus Natur-Nd gewonnen. Von den Seltenerdionen Sm und Nd

<sup>6</sup> H. Bildstein und H. Auer-Welsbach, Mh. Chem. **97**, 905 (1966).

<sup>7</sup> J. Mikler, H. Auer-Welsbach und E. Bauernfeind, Mh. Chem. **97**, 287 (1966).

wurden Stammlösungen hergestellt, deren Gehalt komplexometrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure gegen Xylenolorange als Indikator nach *Lyle* und *Rahman*<sup>8</sup> bestimmt wurde. Von diesen Stammlösungen wurden  $4 \cdot 10^{-6}$  g  $\text{Sm}^{3+}$  und  $12 \cdot 10^{-6}$  g  $\text{Nd}^{3+}$  äquivalente Anteile in einer Plastikkapsel eingedampft und in einer Eckposition des Reaktors bei  $1,5 \cdot 10^{13}$  n · cm<sup>-2</sup> · sec<sup>-1</sup> (2,5 MW) 4 Stdn. bestrahlt. Diese Proben wurden etwa 18 Stdn. ausgekühlt, um eine vollständige Umwandlung von Nd in Pm abzuwarten.

Die vereinigten Lanthanid- und Actinidlösungen, die etwa  $4 \cdot 10^{-9}$  g Cm,  $2 \cdot 10^{-6}$  g Am,  $4 \cdot 10^{-6}$  g Sm,  $5 \cdot 10^{-17}$  g Pm und  $12 \cdot 10^{-6}$  g Nd enthielten, wurden an der Säule sorbiert.

Die Herstellung der entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyisobutyrat- und Ammoniakstammlösungen sowie deren analytische Bestimmung wurden bereits mitgeteilt<sup>6</sup>.

## 1.2. Apparatur und Arbeitsbedingungen

Für alle Versuche diente eine Glassäule von 5 mm Durchmesser und 60 mm Füllhöhe, welche mit Dowex 50 W x 8 (200—400 mesh, Ammoniumform) beschickt war. Das obere Ende der Säule war trichterförmig erweitert, um das Elutionsmittel aufzunehmen. Das Ausgangsmaterial wurde in Form von Nitratlösungen aufgegeben. Darauf wurde kurz mit Wasser nachgewaschen und anschließend mit Ammonium- $\alpha$ -hydroxyisobutyratlösungen der vorgenannten Zusammensetzung eluiert. Die lineare Strömungsgeschwindigkeit betrug  $0,2$  cm · min<sup>-1</sup>. Alle Elutionen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die Registrierung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aktivitäten erfolgte mittels eines durchbohrten Plastiksziptillationskristalles, durch welchen das Eluat hindurchströmte. Als Meßgerät diente ein Philips-Einkanalar PW 4231 mit Ausdrückung der Meßresultate.

Von jeder Trennung wurden sieben Fraktionen gesammelt. Jede Fraktion wurde zusätzlich auf einem Intertechnique SA 40 Vielkanal hinsichtlich ihrer  $\gamma$ -Aktivität überprüft, anschließend bei 70 bis 100° C eingedampft, bei 500° C verglüht, mit 0,5 ml 2M-HNO<sub>3</sub> aufgenommen und auf ihre  $\alpha$ -Aktivität untersucht.

## 2. $\alpha$ -Spektroskopie

Für die Vorbereitung der Proben zum Zwecke der  $\alpha$ -Messung kamen zwei Methoden in Betracht, einerseits Molekularplating und andererseits die Herstellung von Tropfproben. Molekularplatingproben besitzen eine äußerst dünne und homogene Probenschicht, so daß eine nahezu vorabsorptionsfreie  $\alpha$ -Spektroskopie und damit eine vollständige Ausnützung des guten Auflösungsvermögens von Halbleiterdetektoren gewährleistet wird. Leider ist aber bei Platingabscheidungen mit einem Fehler von 10 bis 15% zu rechnen. Tropfproben zeichnen sich durch bessere Reproduzierbarkeit aus und eignen sich daher für die Aufstellung einer  $\alpha$ -Aktivitätskurve besser. Allerdings ist die Probenschicht von Tropfproben nicht

<sup>8</sup> S. J. Lyle und Md. M. Rahman, Talanta [London] **10**, 1177 (1963).

so dünn, so daß infolge der Selbstabsorption der Proben mit einer Verbreiterung der Linien im  $\alpha$ -Spektrum in Richtung zu niedrigen Energien gerechnet werden muß. Daher war es notwendig, bei Proben, die  $^{241}\text{Am}$

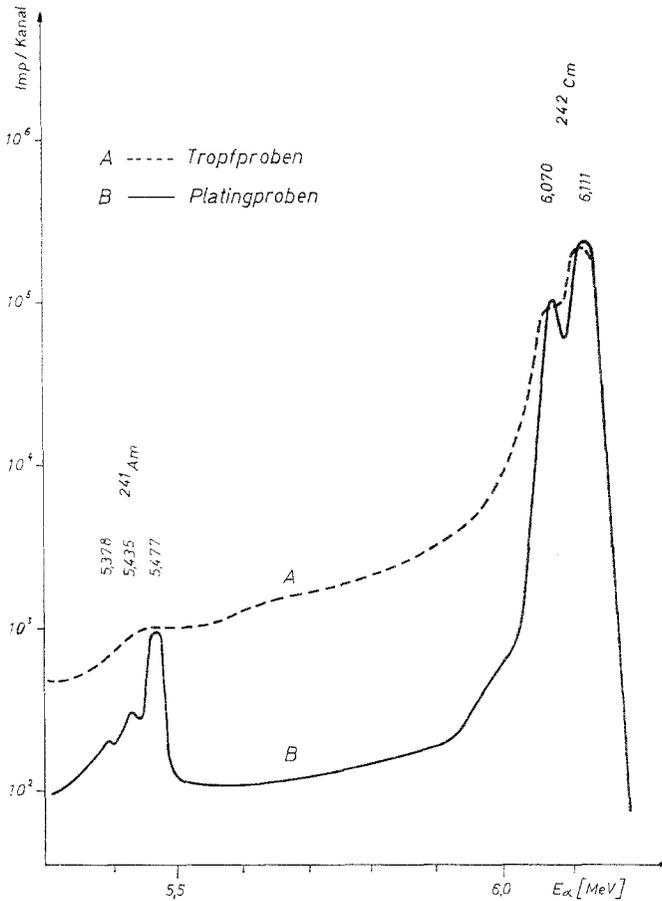


Abb. 2.  $\alpha$ -Spektrn von Am—Cm-Proben (Frakt. 2)

und  $^{242}\text{Cm}$  in vergleichbaren Gewichtsmengen (Aktivitätsverhältnis ca. 1:1000) enthielten, neben den Tropfproben auch Platingproben für die Beurteilung der Curium—Americium-Trennung heranzuziehen.

Die  $\alpha$ -spektroskopische Identifizierung von Am und Cm erfolgte mittels Halbleiterdetektoren (surface barrier detector, ORTEC SBBJ 025) mit einem Auflösungsvermögen von 20 KeV. Als Elektronik wurde ein ORTEC 101—201 low noise amplifier system in Verbindung mit einem

Intertechnique SA 40 Impulshöhenanalysator verwendet. Um einerseits die große Probenanzahl bequem handhaben zu können und andererseits Standardproben unter identischen Bedingungen messen zu können, wurde ein Vakuumkammerprobenwechsler gebaut, der eine vollautomatische Spektroskopie von 12 Proben gestattet. Die Auswertung der  $\alpha$ -Spektren erfolgte nach *Schneider* und *Münzel*<sup>9</sup>.

Abb. 2 zeigt den Vergleich der  $\alpha$ -Spektren einer Cm—Am-Probe (Fraktion 2), welche mittels Tropfproben (Kurve A) beziehungsweise

Tabelle 1.  $\alpha$ -spektroskopisches Ergebnis einer Cm—Am-Trennung (Bei 400stdg. Bestrahlung entstehen aus  $2 \cdot 10^{-6}$  g  $^{241}\text{Am}$  insgesamt  $4 \cdot 10^{-9}$  g  $^{242}\text{Cm}$ )

Fraktion	Elutionsvolumen (ml)	$\alpha$ -Aktivitäten (rel. Imp./Min.)		ber. Mengen (Gramm)	
		Am	Cm	Am	Cm
1	3,8	129	130	$*0,05 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-12}$
2	4,8	0	23 147	$**4 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$
3	5,8	0	36 299	$**9 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
4	7,1	2245	26 098	$0,91 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$
5	9,6	2269	8 621	$0,93 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$
6	15,4	234	616	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$0,03 \cdot 10^{-9}$
7	25,0	32	382	$0,01 \cdot 10^{-6}$	$0,02 \cdot 10^{-9}$

\* Der relativ hohe  $^{241}\text{Am}$ -Anteil der 1. Fraktion wurde bei allen Trennungen beobachtet und könnte auf andere Oxidationsstufen des Am zurückgeführt werden.

\*\* In Fraktion 2 und 3 konnte mittels Tropfproben  $^{241}\text{Am}$  nicht mehr nachgewiesen werden, die in der Tab. verzeichneten Grammwerte wurden Platingproben entnommen.

Molekularplatingproben (Kurve B) erhalten wurden. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der  $\alpha$ -Spektroskopie von sieben Fraktionen einer Cm—Am-Trennung, wie sie z. B. nach einer 400stdg. Bestrahlung von etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  g  $^{241}\text{Am}$  erhalten wurden, zusammengestellt. In Probe 2 und 3 konnte mittels Tropfproben kein Am mehr festgestellt werden; diese Proben mußten daher nach der Methode des Molekularplatings untersucht werden.

### 2.1. Herstellung von Tropfproben

Es wurden rostfreie Stahlplättchen (28 mm Durchmesser) auf einer Seite mit einer Lösung von „Ludox“ (Silikagel der Type SM von Du Pont), welches 1:1000 mit 50proz. Alkohol verdünnt war, besprüht und getrocknet. Auf diesen dünnen Film wurden je 50  $\mu\text{l}$  der Probelösung aufgebracht und eindunsten gelassen. Solcherart hergestellte Tropfproben eignen sich für die  $\alpha$ -Spektroskopie wegen der gleichmäßigen Verteilung der Lösung auf dem Stahlplättchen besser als Proben, welche nur durch normales Auftropfen und Eindunsten hergestellt werden.

<sup>9</sup> *Th. Schneider* und *H. Münzel*, *Atompraxis* 7 (11), 1 (1961).

## 2.2. Herstellung von Platingproben

Für das Molekularplating von Cm—Am-Lösungen wurde die für  $^{239}\text{Pu}$  ausgearbeitete Methode<sup>10</sup> herangezogen. Als Elektrolyisiergefäß diente ein Polypropylenzylinder (Durchmesser 18,5 mm; Höhe 70 mm), dessen Boden als Messingblock ausgebildet war. Der Präparatträger war ein als Kathode geschaltetes rostfreies Stahlplättchen (Durchmesser 18,5 mm). Als Anode diente ein Platinrührer. Der Elektrolyt bestand aus 5 ml Isopropylalkohol und 20  $\mu\text{l}$  salpetersaurer Am—Cm-Lösung; sie wurde 30 Min. lang bei 600 V und 10 mA elektrolysiert.

Wir danken Herrn *H. Manhartsberger* für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

<sup>10</sup> *N. Getoff* und *H. Bildstein*, Nucl. Instr. and Meth. **36**, 173 (1965).