

## Anwendungsbeispiele der Hochspannungselektrophorese zur Trennung von Radionukliden, 3. Mitt.:

Elektrophorese mit Elution des Trägers

Von

**K. Buchtela\***

Atominstitut der Österreichischen Hochschulen Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1973)

*Separation of Radionuclides by High Voltage Electrophoresis, III:  
Electrophoresis with Elution of Carrier Material*

A method of electrophoretic separation is described which allows to elute the separated substances from the filter material during the electrophoresis. The apparatus can be used also for continuous separation of a mixture of two components. Examples are given for the separation of radioactive fission products and radioactive parent—daughter nuclides (Strontium-90/Yttrium-90 and Neptunium-237/Protactinium-233).

### 1. Einleitung

Bei der Elektrophorese auf Trägerstreifen fallen nach dem Experiment die getrennten Substanzen nicht in Lösung an, sondern sind am festen Trägermaterial mehr oder weniger stark absorbiert. Dies wird häufig als Nachteil gegenüber der „freien Elektrophorese“ empfunden. Für eine Weiterverarbeitung sind deshalb recht umständliche Prozeduren nötig.

Will man nach einer üblichen „eindimensionalen“ Trägerelektrophorese getrennt vorliegende anorganische Substanzen weiter in Lösung verarbeiten, so muß man mit einem geeigneten Lösungsmittel den Trägerstreifen eluieren oder man verascht das Trägermaterial und löst den Rückstand auf<sup>1</sup>.

Diesen Nachteil vermeidet ein trägerelektrophoretisches Verfahren, welches unter dem nicht ganz zutreffenden Namen „zweidimensionale Trägerelektrophorese“ bekannt ist: Eine Flüssigkeitsströmung wird bei dieser Methode normal zur Richtung des elektrischen Feldes aufrechterhalten. Es werden etwa quadratisch zugeschnittene Filterpapiere als Trä-

\* Herrn Prof. Dr. F. Hecht zum 70. Geburtstag gewidmet.

germaterial verwendet. Der Elektrolyt fließt, wie bei der absteigenden Papierchromatographie, durch das poröse Trägermaterial und wird in einer Reihe von Gefäßen, die sich entlang des unteren, ausgezackten Randes befinden, aufgefangen. Die Probelösung wird etwa in der Mitte und in der Nähe des oberen Randes auf das Trägermaterial kontinuierlich aufgebracht. Die technischen Schwierigkeiten, die Versuchsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeitsprofil des Elektrolyten, Dosierung der Probe) entsprechend einzustellen und über längere Zeit unverändert zu erhalten, dürfen nicht unterschätzt werden<sup>2</sup>. Diese „zweidimensionale“ Papier-

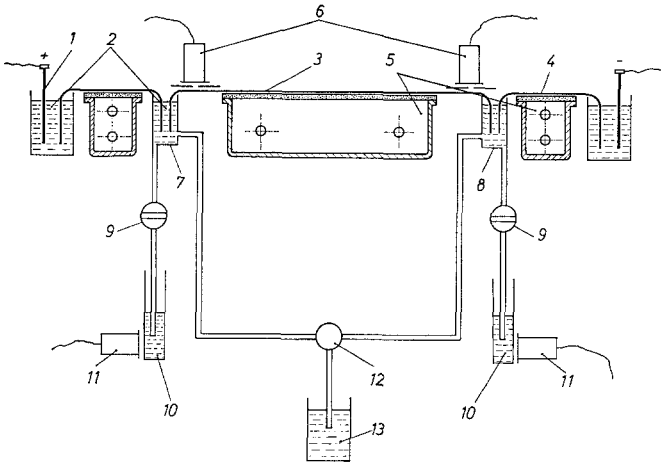


Abb. 1. Elektrophorese mit Elution des Trägers. 1 Platinelektrode, 2 Elektrolyt, 3 Trägerstreifen zur Trennung, 4 Trägerstreifen zur Stromzuführung, 5 Kühlblöcke, 6 Detektoren mit Schlitzblende, 7 und 8 von Elektrolytflüssigkeit durchspülte Auffanggefäße, 9 Hahn zum Ablassen der Elektrolytflüssigkeit aus 7 und 8, 10 Auffanggefäß des Fraktionensammlers, 11 Detektor zur Aktivitätsmessung und Strahlungsanalyse der aufgetrennten Fraktionen, 12 Pumpe zum Nachfüllen des Elektrolyten in 7 und 8, 13 Vorratsgefäß für Elektrolytlösung

elektrophorese wurde in der Radiochemie zu Trennungen in präparativem Maßstab eingesetzt. Auch in der anorganischen Chemie fand das Verfahren Anwendung: *Pucar*<sup>3</sup> und *Konrad-Jakovac*<sup>4</sup> versuchten, die Seltenen Erden zu trennen.

## 2. „Eindimensionale“ Trägerelektrophorese mit Trägerelution

### 2.1. Versuchseinrichtung

Mit einer im folgenden beschriebenen Elektrophoreseapparatur können die Substanzzonen schon während der Elektrophorese vom Trägerstreifen heruntergewaschen werden bzw. wandern in eine vor-

gegebene Elektrolytlösung ein. Abb. 1 zeigt eine schematische Zeichnung dieser Versuchseinrichtung: Der Elektrolytquerschnitt in den Auffanggefäßen ist groß gegenüber dem Elektrolytquerschnitt am Trägerstreifen. Demnach geraten die Substanzen in den Auffanggefäßen in einen Bereich geringerer Feldstärke. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Substanzen sind daher klein gegenüber den Wanderungsgeschwindigkeiten auf dem Trägerstreifen. Der Inhalt der Auffanggefäße wird in Zeitabständen, die von einem Zeitgeber oder von einer Radioaktivitätsmeßeinrichtung gesteuert werden, in einen Fraktionensammler entleert. Sogleich füllen Dosiervorrichtungen wieder die Elektrolytgefäße. An den Gefäßen angebrachte Detektoren messen Intensität und Energie der Strahlung.

Sollen zwei Substanzen elektrophoretisch getrennt werden, die im elektrischen Feld in verschiedene Richtungen wandern, so kann die Substanzmischung auch kontinuierlich am Start aufgetragen werden. Die anionisch wandernde Komponente wird im Gefäß 7 (Abb. 1), der kationisch wandernde Anteil bei Gefäß 8 (Abb. 1) entnommen.

Auch bei zwei Substanzen, die in gleicher Richtung (z. B. zur Anode) mit verschiedener Geschwindigkeit wandern, ist eine kontinuierliche Trennung prinzipiell möglich. Dazu ist es aber notwendig, im System eine von der Anode zur Kathode gerichtete Flüssigkeitsströmung aufrechtzuerhalten. Die Strömungsgeschwindigkeit muß zwischen den elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden betrachteten Substanzen liegen. Die Strömung kann durch Elektroosmose oder hydrostatischen Druck bewirkt werden. Die zuletzt genannte Versuchsbedingung läßt sich schwer auf einer Trägerfolie, gut jedoch in einem mit Trägersubstanz gefüllten Rohr verwirklichen. Auf diese „Elektrophorese im durchströmten Trennrohr“ soll aber im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

Im folgenden Kapitel werden einige Versuche beschrieben, bei denen das in Abb. 1 dargestellte Arbeitsgerät eingesetzt wurde.

## 2.2. Auftrennung eines Spaltungsproduktgemisches

Es wurde die in Abb. 1 schematisch dargestellte Versuchseinrichtung verwendet. Als Trägermaterial dienten „Membranfolien zur Elektrophorese“ der Fa. Sartorius, Membranfilter Ges. m. b. H., DBR. Diese Trägerstreifen besaßen keine Zuführung aus Filterpapier, sondern tauchten direkt in das Anoden- bzw. Kathodengefäß ein. Diese Anordnung wurde aus folgenden Gründen gewählt: Zuführungstreifen aus Filterpapier vergrößern den Elektrolytquerschnitt. Der elektrische Widerstand, somit der Spannungsabfall, wäre in diesen Bereichen kleiner als im übrigen Teil des Trägerstreifens. Die Substanzen würden entlang der Zuführungstreifen langsamer wandern: Am Trägerstreifen erzielte gute Trennungen würden also wieder verschlechtert.

Am Start der Elektrophoreseeinrichtung wurden 2  $\mu$ l einer Spaltungsproduktlösung aufgetragen. Es wurden Elektrolyte verwendet, die sich bei der Trennung von Uranspaltungsprodukten, Lanthanoiden und Actinoiden mittels konventioneller Trägerelektrophorese gut bewährt hatten: 0,05*m*-Citronensäure<sup>5</sup>, das Dinatriumsalz der Äthylendiaminotetraessigsäure<sup>6</sup> und  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure<sup>7</sup>.

Man läßt bei diesen Trennungen auch die langsam wandernden Substanzzonen über die gesamte Länge des Trägerstreifens bis in die Auffanggefäße (7 und 8 in Abb. 1) wandern. Störungen durch den Dochteffekt werden verringert, indem man den Trägerstreifen gut kühlt und in einer „feuchten Kammer“ unterbringt.

Bei den hier beschriebenen Trennungen wurden die Elektrolytgefäße 7 und 8 (in Abb. 1) alle 30 Sekunden entleert und mit der entsprechenden Trägerlösung sofort wieder gefüllt; für eine Trennung wurden 100 bis 120 Fraktionen (je 10 ml) gesammelt und in einem Flüssigszintillationspektrometer (Packard Tricarb, Modell 3380) gemessen. Es wurde eine mit Wasser mischbare Szintillationslösung eingesetzt („Aquasol“ der Fa. NEN Chemicals). Die einzelnen Fraktionen wurden auch mit einem Gammaskpektrometer (RCL 512 Channel Analyzer, NaJ 2  $\times$  2 inch) gemessen. Die Spektren wurden am Oszilloskopschirm abgebildet und photographiert. Im Vielkanalgerät waren Vergleichsspektren bekannter Radionuklide eingespeichert. Mit diesen Vergleichsspektren wurden die Gammastrahlen der unbekannteren Radionuklide bestimmt und diese unbekannteren Nuklide qualitativ ermittelt. Das Verfahren war nicht nur für die Analyse von Spaltungsproduktgemischen verwertbar, es wurde auch zur präparativen Gewinnung von Radionukliden eingesetzt.

Cäsium-137, Strontium-90, Cer-144 und Promethium-147 konnten aus Prozeßlösungen einer Kernbrennstoffaufbereitungsanlage sehr kostensparend isoliert werden.

Abb. 2. Trennung von Spaltungsprodukten. Am Start wurde eine Mischung verschiedener Spaltungsprodukte aufgetragen. Elektrophoresebedingungen:

- a) 0,8*m*- $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure; 50 V  $\cdot$  cm<sup>-1</sup>;  
a/1: Fraktion an der Kathodenseite,  
a/2: Fraktion an der Anodenseite.
- b) 0,005*m*-Citronensäure; 45 V  $\cdot$  cm<sup>-1</sup>;  
b/1: Fraktion an der Kathodenseite,  
b/2: Fraktion an der Anodenseite.
- c) 0,01*m*-Dinatriumsalz der Diaminotetraessigsäure; 50 V  $\cdot$  cm<sup>-1</sup>;  
c/1: Fraktion an der Kathodenseite,  
c/2: Fraktion an der Anodenseite.

Alle 30 Sekunden wurden die Enden der Trägerstreifen mit 10 ml Elektrolytlösung eluiert. <sup>106</sup>Ru scheint in kationisch und anionisch wandernden Substanzzonen auf. In  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure konnten alle eingesetzten radioaktiven Spaltungsprodukte voneinander getrennt werden (<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>90</sup>Y, <sup>144</sup>Ce, <sup>147</sup>Pm, <sup>106</sup>Ru, <sup>95</sup>Nb, <sup>95</sup>Zr)

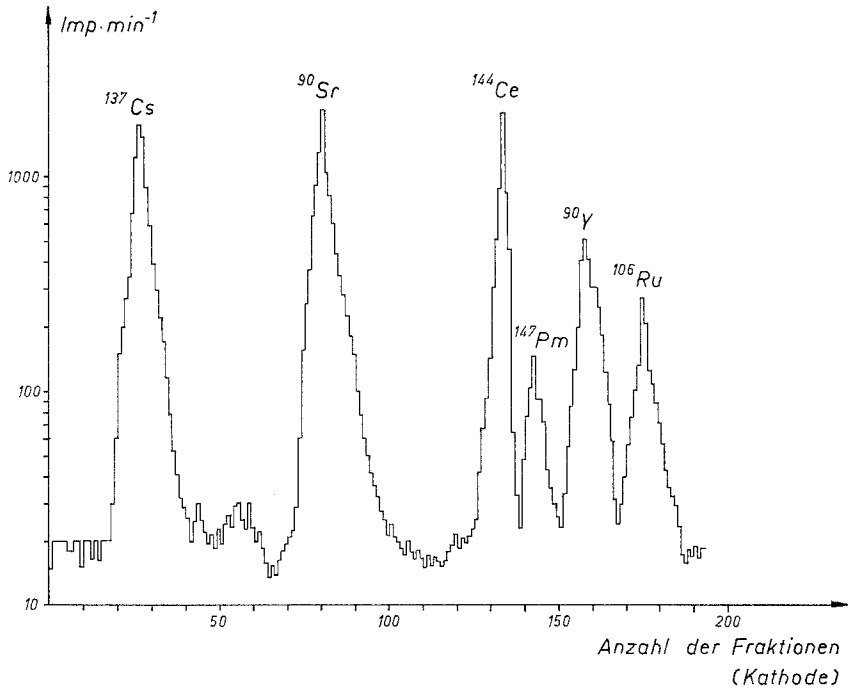


Abb. 2 a/1

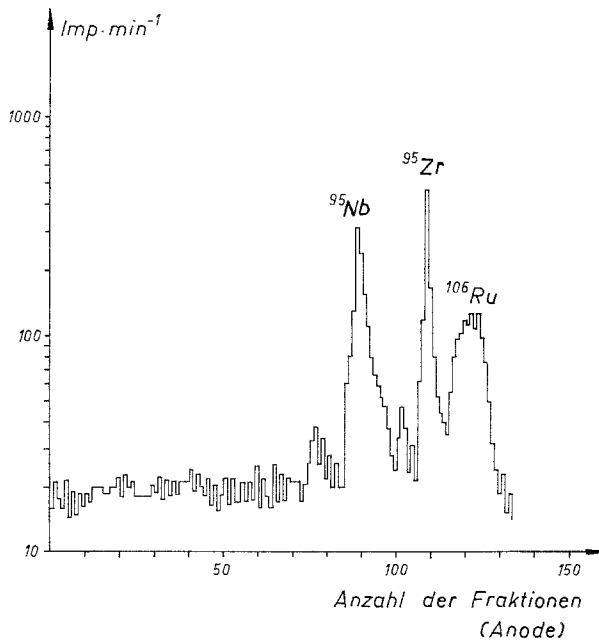


Abb. 2 a/2

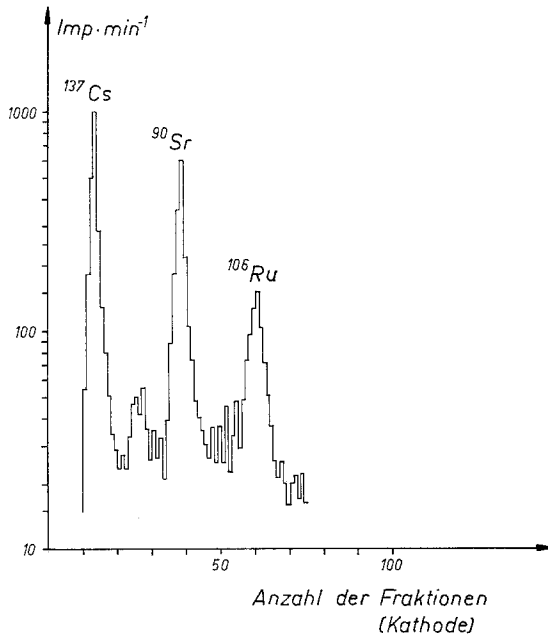


Abb. 2 b/1

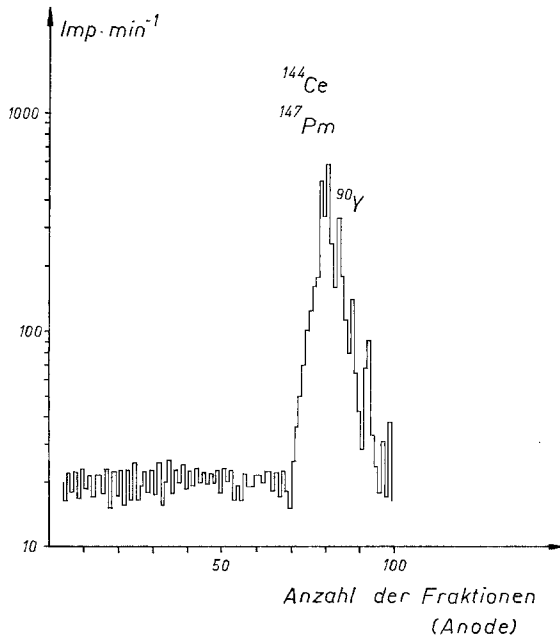


Abb. 2 b/2

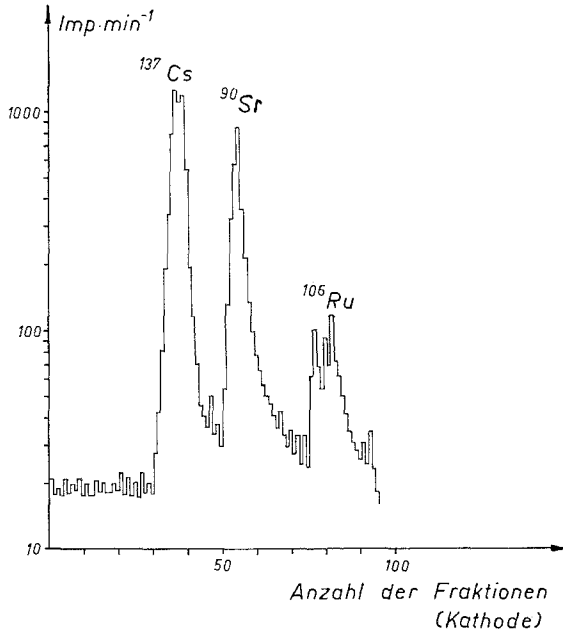


Abb. 2c/1

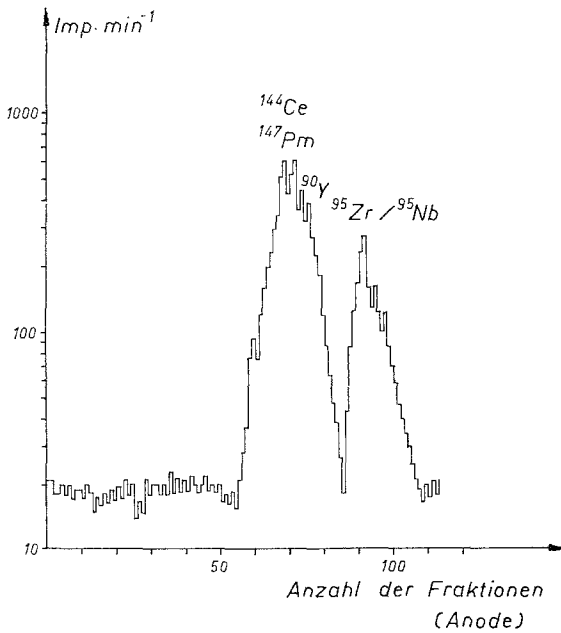


Abb. 2c/2

Eine quantitative Radioaktivitätsbestimmung erfolgte durch Flächenmessung unter den betreffenden Maxima der „Elutionskurven“. In Abb. 2 sind einige experimentelle Ergebnisse zusammengestellt.

### 2.3. Elektrophorese mit kontinuierlicher Probezugabe

Wandern zwei Substanzen im elektrischen Feld in entgegengesetzte Richtungen, so können sie bei der in Abb. 1 beschriebenen Versuchseinrichtung kontinuierlich am Start aufgetragen und getrennt werden. Die Ionenstärke der Trägerlösung soll durch die Zugabe der Probe-

Tabelle 1. *Elektrophorese mit kontinuierlicher Probezugabe. Radiochemische Reinheit von Fraktionen aus einer  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Trennung*

(0,01*m*-Dinatriumsalz der Diaminotetraessigsäure, 28 V · cm<sup>-1</sup>, Elution alle 30 Sekunden mit je 10 ml Elektrolytlösung)

| 90Y<br>(Nr. der Fraktion<br>an der Anode) | Dekontaminationsfaktoren   |                |
|---|--|----------------|
|   | $\left( \frac{\text{Zerfallsrate des abgetrennten Nuklids}}{\text{Zerfallsrate der „aktiven“ Verunreinigung}} \right)$ |                |
| 17 (Erster Yttriumnachweis)               |  | $5 \cdot 10^4$ |
| 20  |  | $7 \cdot 10^4$ |
| 25  |  | $6 \cdot 10^4$ |
| 30  |  | $7 \cdot 10^4$ |
| 40  |  | $5 \cdot 10^4$ |
| 50  |  | $3 \cdot 10^4$ |
| 60  |  | $3 \cdot 10^4$ |

lösung möglichst wenig verändert werden. Die Elektrophorese wird auf stark befeuchtetem Trägermaterial vorgenommen.

Ein Überschuß an Lösungsmittel fließt in die Gefäße 7 und 8 (vgl. Abb. 1). Für solche Elektrophoresen eignen sich am besten dicke Chromatographierpapiere (z. B. Whatman 3 MM Chroma). Mit einer 0,01*m*-Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiaminotetraessigsäure ließen sich  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{90}\text{Y}$ , mit 0,8*m*- $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure  $^{237}\text{Np}$  und dessen Tochterprodukt  $^{233}\text{Pa}$  trennen.

Die radiochemische Reinheit der einzelnen Fraktionen konnte aus den Ergebnissen gammaspektrometrischer Messungen und nach der Auswertung der Abklingkurven und  $\beta$ -Absorptionsmessungen ermittelt werden. Tab. 1 bringt eine Zusammenfassung dieser Versuchsergebnisse. Die Dekontaminationsfaktoren liegen zwischen  $10^2$  und  $10^4$ .

Die Dekontaminationsfaktoren für die Strontiumfraktionen sind in Tab. 1 nicht angeführt: bereits 30 Min. nach der Abtrennung des  $^{90}\text{Y}$  sind etwa 0,5% der „Gleichgewichtsaktivität“ wieder nachge-



wachsen. Dekontaminationsfaktoren von  $10^4$  konnten wegen dieses rasch nachwachsenden Tochterproduktes nicht erfaßt werden.

Das isolierte  $^{90}\text{Y}$  kann, falls erforderlich, in einer zweiten Stufe noch weiter vom mitgewanderten  $^{90}\text{Sr}$  gereinigt werden. Auf die Verwendungsmöglichkeit von  $^{90}\text{Y}$  in der medizinischen Therapie ist an anderer Stelle bereits hingewiesen worden<sup>8</sup>.  $^{90}\text{Y}$  ist ein reiner  $\beta$ -Strahler mit hoher maximaler Energie ( $E_{\max} = 2,1 \text{ MeV}$ ) und therapeutisch günstiger Halbwertszeit (64 h). Es weist jene Eigenschaften auf, welche bei der Bekämpfung maligner Geschwülste erwünscht sind<sup>9</sup>. Einer verbreiteten Anwendung steht entgegen, daß einfache und rasche Trennverfahren von  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{90}\text{Y}$  mit den erforderlichen hohen Dekontaminationsfaktoren ( $> 10^8$ ) bisher nicht bekannt sind. Mit elektrophoretischen Verfahren lassen sich Trennungen mit hohen Dekontaminationsfaktoren erzielen. Es ist bei keiner anderen Trennmethode möglich, auf einem Trägermaterial (z. B. Papierstreifen, Säule) die Komponenten in einander entgegengesetzte Richtungen wandern zu lassen.

Außerdem kommen trägerelektrophoretische Trennverfahren den Anforderungen des Strahlenschutzes hinsichtlich Kontaminationsgefahr und Abschirmproblemen sehr entgegen.

Auch kann, wie die vorliegende Abhandlung zeigt, die trägerelektrophoretische Arbeitstechnik einfach variiert und speziellen Anforderungen angepaßt werden.

### Literatur

- <sup>1</sup> R. Clotten und A. Clotten, Hochspannungselektrophorese. Stuttgart: G. Thieme. 1962.
- <sup>2</sup> W. Grassmann und K. Hannig, Naturwiss. **37**, 397 (1950); Z. physiol. Chem. **292**, 32 (1954).
- <sup>3</sup> Z. Pucar und Z. Konrad-Jakovac, J. Chromatogr. **9**, 106 (1962).
- <sup>4</sup> Z. Konrad-Jakovac und Z. Pucar, J. Chromatogr. **7**, 380 (1962).
- <sup>5</sup> M. Lederer, J. Chromatogr. **5**, 356 (1961).
- <sup>6</sup> V. Jokl und Z. Pikulikova, J. Chromatogr. **74**, 325 (1972).
- <sup>7</sup> K. Buchtela, Atomkernenergie (ATKE) **15**, 293 (1970).
- <sup>8</sup> P. Groll, F. Grass und K. Buchtela, J. Radioanal. Chem. **1**, 179 (1968).
- <sup>9</sup> H. R. v. Gunten, W. Scherle und H. Hügli, Nucl. Med. **3**, 417 (1963).  
M. H. Duggan, E. Jones, J. R. Mallard und G. F. Joplin, Proc. Conf. Prod. and Uses of Short-Lived Radioisotopes Reactors IAEA Vienna 1962, Vol. **2**, 213 (1963).