

KfK 3076 B
Dezember 1980

Trennung von Plutonium, Americium und Curium auf einer Kationenaustauschersäule mit Hochdruckflüssigkeits- chromatographie

M. Pimpl, J. Hiller, H. Schüttelkopf
Hauptabteilung Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Hauptabteilung Sicherheit

KfK 3076 B

Trennung von Plutonium, Americium und Curium auf einer
Kationenaustauschersäule mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie

M. Pimpl, J. Hiller, H. Schüttelkopf

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

© Kernforschungszentrum Karlsruhe 1997
Kernforschungsbericht Nr. 4003

ISSN 0303-4003

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung:

Unter Einsatz der Hochdruckflüssigkeitschromatographie wurde ein Gemisch aus Plutonium, Americium und Curium aufgetrennt. Die reproduzierbare Trennung wurde auf dem Kationenaustauscher Aminex A9 mit α -Hydroxy-isobuttersäure als Elutionsmittel erreicht. Durch Variation der Säulentemperatur, des pH-Wertes und der Konzentration des Eluenten wurden die optimalen Trennbedingungen ermittelt: pH = 3,85; Konzentration an α -Hydroxy-isobuttersäure 0,6 M; Säulentemperatur 40°C; Fließgeschwindigkeit 0,3 ml/min. Die Retentionszeiten betragen dann 8,6 min für Plutonium, 19,9 min für Curium und 26,2 min für Americium.

SEPARATION OF PLUTONIUM, AMERICIUM AND CURIUM BY CATION EXCHANGE USING HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Abstract:

Using high pressure liquid chromatography, Plutonium, Americium and Curium were separated from each other. The reproducible separation was achieved on the cation exchanger Aminex A9 with α -hydroxy-isobutyric acid as eluant. By variation of column temperature, pH, and concentration of the eluting solution, the optimum conditions for separation were performed: pH = 3.85; eluting solution concentration 0.6 M; column temperatur 40°C; flow velocity 0.3 ml/min. In this case retention times were obtained of 8.6 min for Plutonium, 19.9 min for Curium, and 26.2 min for Americium.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

2. Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Geräte

2.2 Trennsäulen

2.3 Reagenzien

2.4 Durchführung

3. Ergebnisse

3.1 Bestimmung der Totzeit

3.2 Prüfung auf Reproduzierbarkeit

3.3 Einfluß der Säulentemperatur auf die Am/Cm-Trennung

3.4 Einfluß der Konzentration an komplexbildenden Anionen in der mobilen Phase auf die Trennung eines Am/Cm-Gemisches

4. Diskussion

5. Literatur

1. EINLEITUNG

Die simultane Bestimmung von Pu, Am und Cm in Umweltproben mit naßchemischen Methoden [1-9] ist nur mit hohem Zeitaufwand durchführbar. Zur Verkürzung des Analysenganges für Aktiniden bieten sich Methoden der Chromatographie an. Besonderes Interesse verdient die Hochdruckflüssigkeitschromatographie, mit der chemisch sehr ähnliche Elemente schnell getrennt werden können.

Die Kationenaustauschchromatographie wird seit vielen Jahren zur Gruppentrennung Lanthaniden - Aktiniden [10-21] und zur Trennung der Aktiniden voneinander verwendet [22-35]. Es werden dabei fast ausschließlich stark saure Austauscherharze auf Polystyrolbasis unterschiedlichen Vernetzungsgrades eingesetzt. Zur Elution kommen vor allem organische Komplexbildner in gepufferter Lösung mit definiertem pH-Wert zum Einsatz: Oxalsäure [19], Milchsäure [17, 32], Weinsäure [32], Zitronensäure [10, 11, 14, 22, 34], Nitrilotriessigsäure [30, 33], Äthylendinitrilotetraessigsäure [15, 16, 18, 20, 25, 29], Diäthylentriaminopentaessigsäure [20, 28, 33] und vor allem α -Hydroxy-isobuttersäure [12, 13, 15, 21, 23, 24, 26, 29, 30, 35].

Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie hält allmählich Einzug im Gebiet der Metallionentrennung [36]. Eine Gegenüberstellung von herkömmlicher Säulenchromatographie und schneller Ionenaustauschchromatographie [37] bestätigt die Eignung letztere Methode zur Trennung von Lanthaniden [38-41], zur Gruppentrennung Lanthaniden - Aktiniden [42-44, 49] und zur Trennung der Aktinidenelemente voneinander [45-49]. Als Säulenmaterial wurde das gleiche Material benutzt wie bei der herkömmlichen Ionenaustauschchromatographie. Lediglich eine Arbeitsgruppe [39, 40] verwendete ein speziell für die HPLC entwickeltes Austauscherharz. Als Elutionsmittel wurde überwiegend α -Hydroxy-isobuttersäure verwendet, da dieser Komplexbildner mit den größten Trennfaktor für Am/Cm aufweist, und wegen der relativ hohen Konzentration, mit der er eingesetzt wird, die Trennbedingungen leichter eingehalten werden können als mit stark verdünnten Komplexlösungen [44, 48].

In allen beschriebenen Verfahren wird vor der Trennung dreiwertiger Aktiniden Pu(IV) auf einer Anionenaustauschersäule abgetrennt. Unser Ziel war es,

die Trennung von Pu, Am und Cm in einem einzigen Schritt auf einer Kationenaustauschersäule mit α -Hydroxy-isobuttersäure als Elutionsmittel durchzuführen.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Verwendete Geräte

Die Arbeiten wurden mit einem Flüssigchromatographen Serie 3 und Säulenofen LC 100 der Fa. Perkin Elmer durchgeführt. Als Injektionssystem diente ein 6-Wege-Drehventil der Fa. Rheodyne, Modell 70-10 mit 20 μ l Probenschleife und Probenschleifeneingang Modell 70-11 zur drucklosen Probenaufgabe. Als Detektor wurde der Radioaktivitätsmonitor LB 5026 mit Elektronik-einheit, bestehend aus LSC Module BF 2240, Ratemeter-Integrator BF 2305 und Stromversorgung BF 1015-2 der Fa. Berthold verwendet. Die Quarzdurchflußzelle - freies Volumen 0,1 ml - war gefüllt mit Glasszintillator der Fa. Nuclear Enterprises, dessen Eignung zum Nachweis von α -Strahlern im Eluat von Chromatographiesäulen in umfangreichen Versuchsreihen [50] überprüft wurde. Abb. 1 zeigt schematisch die apparative Anordnung.

2.2 Trennsäulen

Zum Auffinden eines für unsere Problemstellung geeigneten Ionenaustauschermaterials wurden Versuche mit Partisil SCX, einem speziell für die HPLC entwickelten Kationenaustauscher, aufgebracht auf Silikagel, durchgeführt. Mit α -Hydroxy-isobuttersäure konnte Am/Cm nicht getrennt werden, selbst bei sehr kleiner Fließgeschwindigkeit (0,05 ml/min) und hoher Säulentemperatur (80°C). Bei Verwendung von verdünnter Komplexonlösung (0,001 N EDTA, pH = 3,0) gelang zwar die Trennung, jedoch ließ die Reproduzierbarkeit sehr zu wünschen übrig. Weiterhin war festzustellen, daß das Durchleiten von 0,05 M Salpetersäure zur Regeneration des Austauschers schon nach Aufnahme weniger Chromatogramme das Säulenmaterial unbrauchbar machte.

Chemisch sehr stabil erwies sich Aminex A 9 - Austauscherharz, das dann für alle weiteren Untersuchungen benutzt wurde. Es handelt sich dabei um ein stark saures Kationenaustauscherharz auf Polystyrolbasis mit 8% Vernetzung mit Divinylbenzol. Die kugelförmigen Teilchen haben einen Durchmesser von $11,5 \mu\text{m}$; die Austauscherkapazität beträgt 2 mval/ml . Es wurde eine Fertigsäule der Fa. BioRad aus Edelstahl, 250 mm lang, Innendurchmesser 4,0 mm, gefüllt mit Aminex A 9 verwendet.

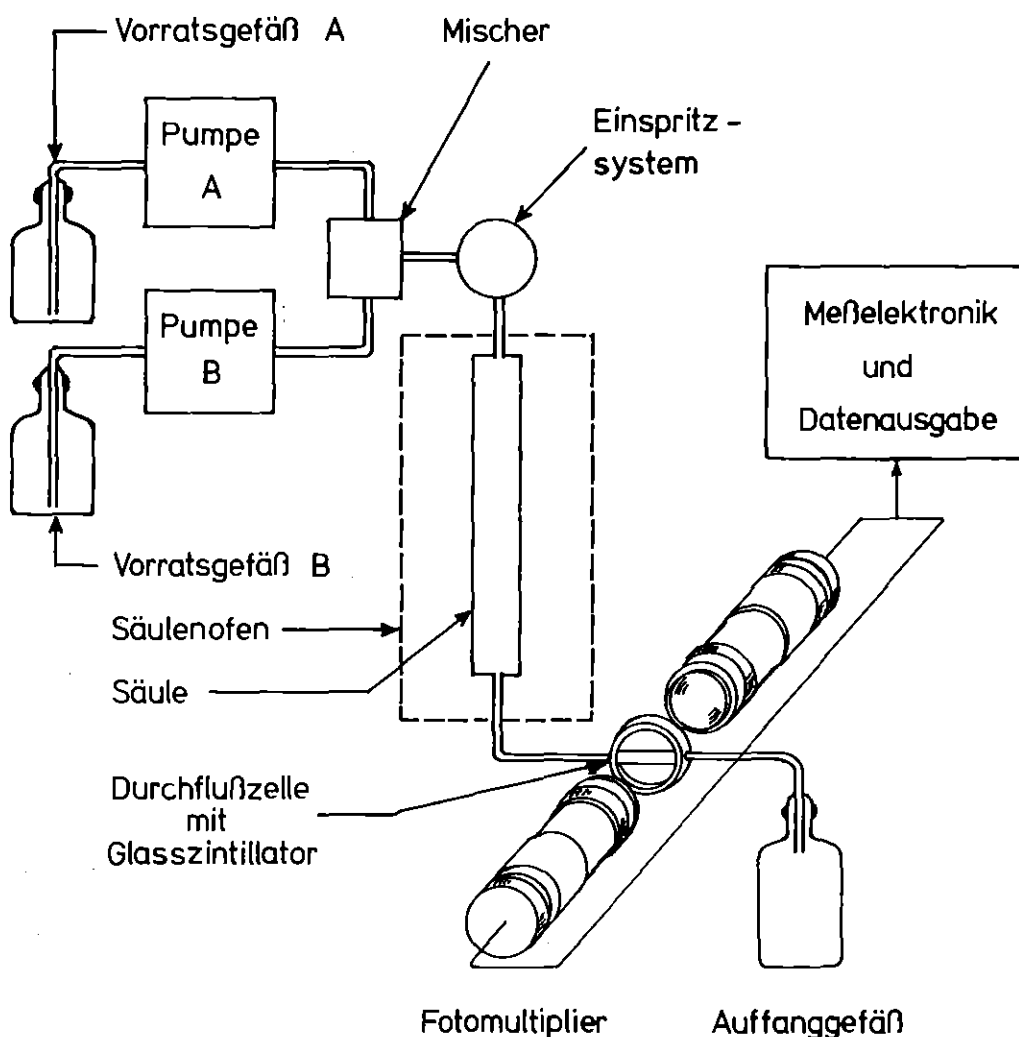


Abb.1: Schemazeichnung der verwendeten Apparatur

2.3 Reagenzien

^{239}Pu : 1,2 nCi/ μl $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ in 0,5 M und 0,05 M Salpetersäure

^{241}Am : 0,5 nCi/ μl $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ in 0,5 M und 0,05 M Salpetersäure

^{244}Cm : 0,5 nCi/ μl $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$ in 0,5 M und 0,05 M Salpetersäure

α -Hydroxy-isobuttersäure der Fa. Fluka AG wurde in destilliertem Wasser gelöst, durch das Glasfaserfilter Whatman GF/F geleitet und mit 25% Ammoniaklösung auf den gewünschten pH eingestellt.

2.4 Durchführung

Nach dem Waschen der Säule mit 0,05 M Salpetersäure wurden 20 μl Probe - Proben einzelner Nuklide oder zuvor hergestellten Mischungen - in die Probeschleife eingespritzt und durch Drehen des Rheodyne-Ventils auf die thermostatisierte Austauschersäule aufgegeben. Mit einer wäßrigen Lösung des Komplexbildners bekannten Gehaltes und definierten pH-Wertes wurde mit einer vorgegebenen Fließgeschwindigkeit eluiert. Beim Durchgang der die Aktivität enthaltenden Zonen des Eluats durch die Durchflußzelle des Radioaktivitätsmonitors wurde der darin befindliche Glasszintillator zur Lumineszenz angeregt. Diese wurde mit Photomultipliern gemessen und nach elektronischer Verstärkung auf einem Schreiber zur Anzeige gebracht. Nach vollständiger Elution wurde die Säule und das Detektorsystem zuerst mit 0,5 M Salpetersäure, dann mit 0,05 M Salpetersäure gewaschen und war nun bereit zum nächsten Versuch.

Zur Peakidentifizierung wurden die aufgetrennten Fraktionen nach dem Passieren des Detektors aufgefangen, aliquote Teile davon auf je ein Edelstahlplättchen aufgetropft und nach Eindampfen α -spektrometrisch gemessen. Gleichzeitig konnte so die Reinheit der einzelnen Fraktionen überprüft werden.

3. ERGEBNISSE

3.1 Bestimmung der Totzeit

Die Totzeit ist die Aufenthaltszeit der Probe in der mobilen Phase ohne Adsorption während der Elution. Sie wurde experimentell ermittelt, indem ^{241}Am auf die Säule aufgegeben und mit 0,1 M Titriplex III Lösung (Dinatriumsalz der Äthylendinitrilotetraessigsäure) bei $\text{pH} = 4,25$ eluiert wurde. Bei einem Durchfluß von 0,3 ml/min wurde die Totzeit $t_0 = 5,3$ min bestimmt. Als Totvolumen V_M ergibt sich damit $V_M = 1,59$ ml [51].

3.2 Prüfung auf Reproduzierbarkeit

Zur Kennzeichnung der Lage der Elutionspeaks werden die Nettoretentionszeiten t'_R verwendet, für die gilt:

$$t'_R = t_R - t_0$$

mit $t_0 =$ Totzeit

$t_R =$ Retentionszeit.

In Tabelle 1 sind die Nettoretentionszeiten für Trennungen von Am/Cm- und Pu/Am/Cm-Gemischen, die unter gleichen Bedingungen chromatographiert wurden, zusammengestellt.

Tab. 1 Nettoretentionszeiten für die chromatographische Trennung von Am/Cm- und Pu/Am/Cm-Gemischen mit 0,6 M α -Hydroxy-isobuttersäure, $\text{pH} = 3,68$; Durchfluß: 0,3 ml/min; Säulentemperatur: 40° ; Probevolumen 20 μl

Nettoretentionszeiten in min			Lösungsmittel des Probengemisches in M HNO_3
Pu	Cm	Am	
-	-	14,9	0,05
-	-	14,1	0,05
0,3	3,5	13,9	0,05
0,6	3,3	14,9	0,5
0,9	3,1	14,6	0,05
0,7	3,4	14,7	0,5
0,7	3,4	15,0	0,5
$0,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,2$	$14,6 \pm 0,7$	$20,9 \pm 0,5$

3.3 Einfluß der Säulentemperatur auf die Am/Cm-Trennung

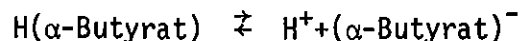
Im Bereich von 30 bis 70°C wurde ein Am/Cm-Gemisch in 0,05 M Salpetersäure chromatographisch getrennt. In Tab. 2 sind die erhaltenen Netto-retentionszeiten bei den verschiedenen Temperaturen aufgezählt.

Tab. 2 Einfluß der Säulentemperatur auf die Netto-retentionszeiten bei der chromatographischen Trennung eines Am/Cm-Gemisches mit 0,5 M α -Hydroxy-isobuttersäure, pH = 3,85; Durchfluß: 0,3 ml/min; Probevolumen 20 μ l

Säulen-temperatur in °C	Netto-retentionszeit t' in min		Peakbasisbreite W in min		Trennfaktor $\alpha = \frac{t'_{Am}}{t'_{Cm}}$	Auflösung $R = \frac{2(t'_{Am} - t'_{Cm})}{W_{Am} + W_{Cm}}$
	Am	Cm	Am	Cm		
30	45,6	31,3	5,6	4,2	1,46	2,9
40	61,5	42,9	5,6	4,8	1,43	3,6
50	70,5	48,2	5,6	5,0	1,46	4,1
60	88,0	61,0	6,0	5,2	1,44	4,8
70	109,7	75,8	6,2	5,4	1,45	5,8

3.4 Einfluß der Konzentration an komplexbildenden Anionen in der mobilen Phase auf die Trennung eines Am/Cm-Gemisches

Die Retentionszeiten werden bestimmt durch die Konzentration an komplexbildendem Anion in der mobilen Phase. Diese Konzentration kann variiert werden durch Änderung der Konzentration an α -Hydroxy-isobuttersäure bei konstantem pH der Lösung, oder aber durch Änderung des pH-Wertes bei konstanter Konzentration an α -Hydroxy-isobuttersäure in der mobilen Phase, gemäß:



In Tab. 3 sind die Retentionszeit für die Trennung eines Am/Cm-Gemisches mit mobilen Phasen unterschiedlichen Gehaltes an α -Hydroxy-isobuttersäure, aber gleichen pH-Wertes zusammengestellt.

Abbildung 2 zeigt den Einfluß der pH-Variation bei konstantem Gehalt an α -Hydroxy-isobuttersäure in der mobilen Phase auf die Retention von ^{239}Pu .

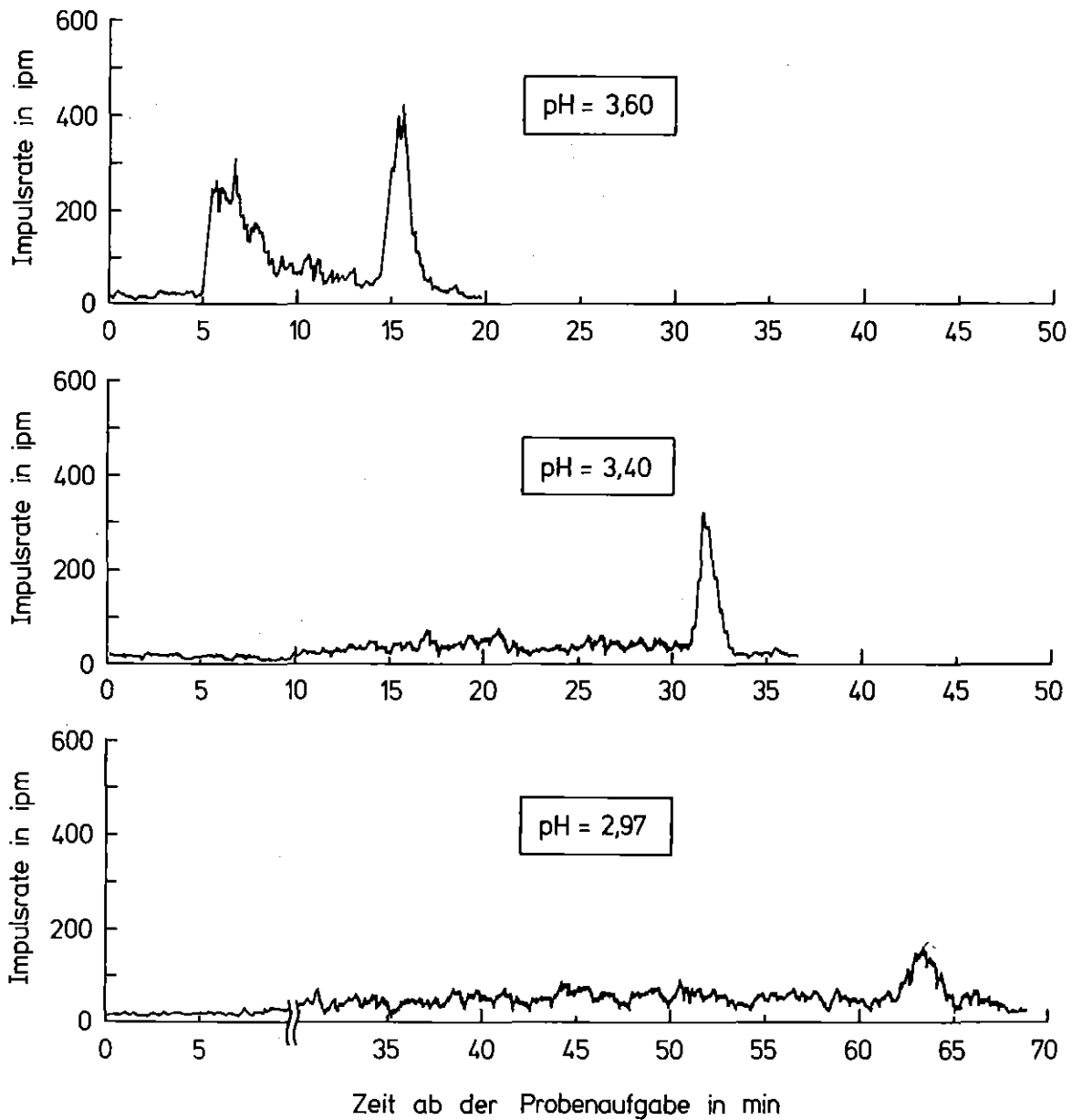


Abb. 2: Einfluß der pH-Variation einer 0,6 M α -Hydroxy-isobuttersäure auf die Retention von $^{239}\text{Pu}^{4+}$ am Kationenaustauscher Aminex A9

Tab. 3 Nettoretentionszeiten, Peakbreiten und Peakauflösung für die Trennung eines Am/Cm-Gemisches mit mobilen Phasen gleichen pH-Wertes, aber verschiedener Konzentration an α -Hydroxy-isobuttersäure, pH = 3,85; Durchfluß: 0,3 ml/min; Säulentemperatur: 40°C; Probenvolumen 20 μ l

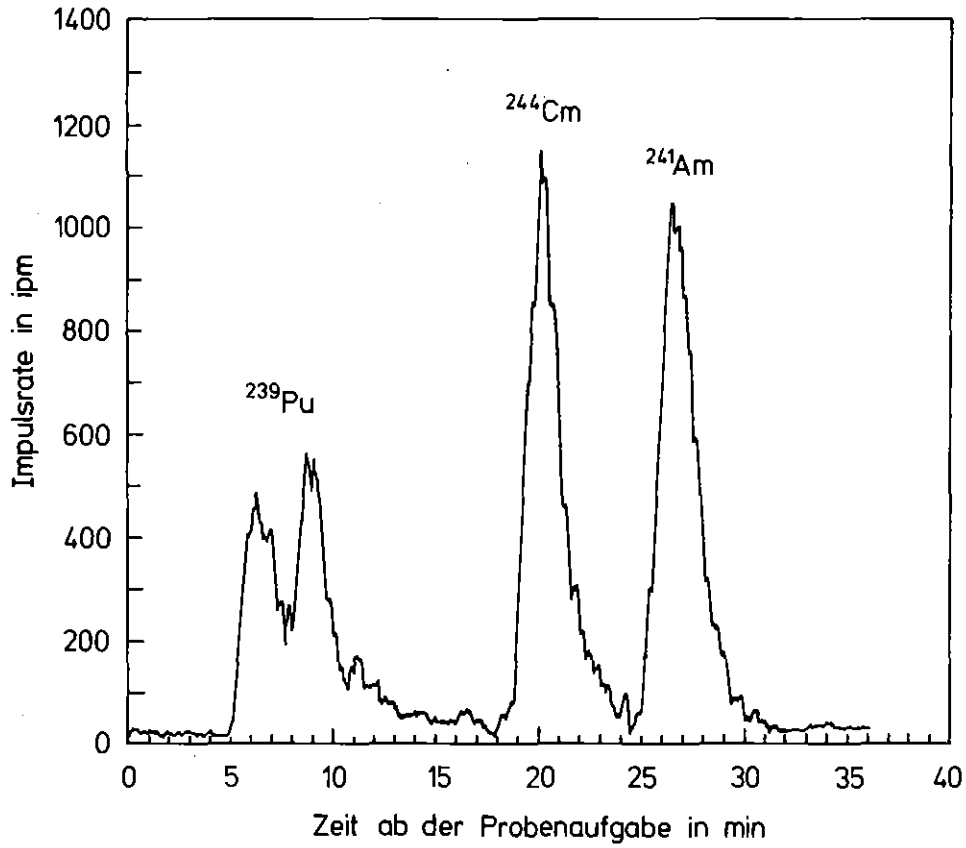
Konzentration der α -Hydroxy-isobuttersäure	Nettoretentionszeit t' in min		Peakbasisbreite W in min		Auflösung $R = \frac{2 \cdot (t_{Am} - t_{Cm})}{W_{Am} + W_{Cm}}$
	Am	Cm	Am	Cm	
0,4 M	>300	>300	---	---	---
0,5 M	61,5	42,9	6,8	6,0	2,9
0,6 M	23,7	16,9	4,8	4,4	1,5

4. DISKUSSION

Für die Optimierung der schnellen Auftrennung von Pu, Am und Cm auf einer Kationenaustauschersäule Aminex A9 mit α -Hydroxy-isobuttersäure als Elutionsmittel wurde der Einfluß der Säulentemperatur und der Konzentration an komplexbildendem Anion untersucht. Die Eluentengeschwindigkeit in der Trennsäule $u = \text{Säulenlänge/Totzeit} = 0,8 \text{ mm/s}$ wurde nicht variiert, da sie unter 50 mm/s keinen Einfluß auf das Massenverteilungsverhältnis $K' = t'_R/t'_0$ - darunter versteht man das Verhältnis der Aufenthaltszeiten in der stationären und in der mobilen Phase [51] - hat.

Die Reproduzierbarkeit der Trennung ist, wie aus Tab. 1 zu erkennen ist, sehr gut. Die Nettoretentionszeiten sind nach 27-maliger Wiederholung gleich geblieben. Weiterhin ist festzustellen, daß bei einem Probenvolumen von 20 μ l eine Variation der Säurenkonzentration in der aufzugebenden Probe zwischen 0,05 N und 0,5 N keinen Einfluß auf die Trennung ausübt.

Bei Abb. 3 fällt auf, daß beim Chromatographieren von Pu immer 2 Peaks angezeigt wurden, wobei der erste sehr breit ist und ein ausgeprägtes Tailing zeigt. Der Peak mit höherer Retentionszeit ist der breiten Flanke des ersten Peaks aufgesetzt. Es handelt sich hierbei offensichtlich um ein Gemisch von Pu in den Oxidationsstufen (IV) bis (VI). Nach Behandeln der



KfK

Abb. 3: Chromatographische Trennung eines Pu/Am/Cu-Gemisches mit 0,6 M α -Hydroxy-isobuttersäure (pH=3,85; Durchfluß: 0,3 ml/min; Säulentemperatur: 40 °C)

Lösung mit festem Natriumnitrit in 3 M Salpetersäure zeigt sich, nachdem das überschüssige Nitrit verkocht, die Lösung eingedampft und in 0,05 N Salpetersäure wieder aufgenommen wurde, beim Chromatographieren nur noch der schmale Peak mit höherer Retentionszeit, der folglich Pu(IV) zuzuordnen ist.

Aus Abb. 2 ist zu entnehmen, daß eine geringe Erniedrigung des pH-Wertes von 0,2 Einheiten einen drastischen Einfluß auf die Retentionszeiten und auch die Peakform hat. Dies liegt daran, daß die Konzentration des komplexbildenden Anions, also des Butyrations, erniedrigt wird. Wegen der geringeren Komplexbildungsrate beim Durchlaufen der Säule wird damit nicht nur die Retentionszeit erheblich verlängert, sondern auch die Basisbreite des Elutionspeaks drastisch verbreitert werden.

Der gleiche Effekt zeigt sich auch dann, wenn bei konstantem pH-Wert die Konzentration an α -Hydroxy-isobuttersäure verändert wird. Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe sind Tab. 3 zu entnehmen. Bei einer Eluentenkonzentration von 0,4 M werden Am und Cm praktisch nicht mehr eluiert. Erhöht man die Konzentration über 0,5 M auf 0,6 M bei gleichem pH, so nehmen die Retentionszeiten für Am und Cm auf weniger als die Hälfte ab und die Auflösung der Peaks sinkt von 2,9 auf 1,5. Für die in dieser Versuchsreihe vorgegebenen, nicht veränderten Bedingung (pH = 3,85, Säulentemperatur 40°C, Fließgeschwindigkeit 0,3 ml/min) heißt das, daß eine hinsichtlich der Analysenzeit optimale Trennung bei einem Gehalt an 0,6 M α -Hydroxy-isobuttersäure im Eluenten erreicht wird, da dann die Auflösung den Wert 1,5 erreicht, was besagt, daß die beiden Peaks bis zur Basislinie voneinander getrennt sind. In Abb. 3 ist ein unter diesen Bedingungen aufgenommenes Chromatogramm eines Pu/Am/Cm-Gemisches in 0,05 N Salpetersäure dargestellt.

Eine Anhebung der Säulentemperatur bewirkt eine Erhöhung der Retentionszeiten für Am und Cm, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist. Dies ist so zu interpretieren, daß bei höherer Temperatur entweder die Bindung der Kationen am Austauscher stärker wird, oder aber die Komplexbildungskonstanten mit dem Eluenten abnehmen oder beides. Die durch den Temperaturanstieg erhöhte

Diffusionsrate führt zu einer höheren Austauschrate. Da aber beide Nuklide diesem Einfluß unterliegen, ändert sich die Selektivität der Säule nicht und der Trennfaktor bleibt gleich. Die mit zunehmender Säulentemperatur besser werdende Auflösung kann zur Optimierung des Trennverfahrens verwendet werden, da ohne Verschlechterung der Trennung eine beträchtliche Steigerung der Fließgeschwindigkeit möglich ist.

5. LITERATUR

- [1] F.E. Butler, R.M. Mall
Determination of actinides in biological samples with bidentate organophosphorus extractant
Anal. Chem. 42, 1073 (1970)
- [2] L.J. Gedeonov, Z.G. Gritchenko, T.P. Makarova, A.M. Maksimova, A.V. Stephanov
Radiochemical method for the determination of U, Np, Pu, transplutonium and rare earth elements, in samples of aerosols, radioactive fallout and in soils
NP - 20 065 (1973)
- [3] B.L. Hampson, D. Tennant
Simultaneous determination of actinide nuclides in environmental materials by solvent extraction and alpha spectrometry
Analyst. 98: No. 1173, 873 (1973)
- [4] W.J. Major, K.D. Lee, R.A. Wessman, R. Melgard
Determination of Pu-239 and Am-241 in large NAEG vegetation samples NVO-AEIC-74-1, pp 107-118 (1974)
- [5] W.J. Dowell, C.F. Coleman
Combined solvent extraction - liquid scintillation methods for radioassay of α -emitters
CONF-74 0510-1 (1974)
- [6] T. Mo
Development of radioanalytical procedures for mixed oxides of Pu, Am und U in biological specimens
LF-56, pp 105-107 (1976)
- [7] C.W. Sill, R.L. Williams
Radiochemical determination of Uranium and the transuranium elements in process solutions and environmental samples
Anal. Chem. 41, 1624 (1969)
- [8] C.W. Sill, F.D. Hindman, J.I. Anderson
Simultaneous determination of alpha-emitting nuclides of Radium through Californium in large environmental and biological samples
Anal. Chem. 51, 1307 (1979)
- [9] R.A. Wessmann, K.D. Lee, B.U. Curry, L. Leventhal
Sequential analysis of Np-237, Pu-239, Am-241 and Cm-244 in environmental matrices
Trans. Amer. Nucl. Soc. 22, 99 (1975)

- [10] K. Street, G.T. Seaborg
The separation of Americium and Curium from the Rare Earth Elements
J. Am. Chem. Soc. 72, 2790 (1950)
- [11] D.O. Campbell
The isolation and purification of Americium
ORNL-1855 (1956)
- [12] H.L. Smith, D.C. Hofman
Ion-exchange separations of the lanthanides and actinides by elution
with ammonium α -hydroxyisobutyrate
J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 243 (1956)
- [13] J.P. Surls, G.R. Choppin
Ion-exchange of thiocyanate complexes of the actinides and lanthanides
J. inorg. nucl. Chem. 4, 62 (1957)
- [14] D.E. Armstrong, L.B. Asprey, J.S. Coleman, T.K. Keenan, L.E. La Mar,
R.A. Penneman
Ion exchange separation of gram quantities of americium from a kilo-
gram of lanthanum
A.I.Ch.E. Journal 3, 286 (1957)
- [15] B.K. Preobrazhenskii
Utilization of ion-exchange chromatography for the separation of
transuranic and radioactive rare earth elements
UCRL-Trans-551 (L) (1959)
- [16] J. Bubernak, M. Lew, G. Matlack
The determination of americium in plutonium alloy fuels for fast
reactors
Talanta 6, 167 (1960)
- [17] E. Schonfeld, D.C. Stewart
Effect of temperature on rare earth separations on cation resin
columns with lactate
Radiochim. Acta 5, 176 (1966)
- [18] E. Merciny
Separation of lanthanides and of trivalent actinides on ion exchangers
by hydroxyethylenediaminetriacetic acid
Z. anal. Chem. 236, 498 (1968)
- [19] G. Hoehlein, H.J. Born, W. Weinlaender
Isolation of ^{242}Cm from neutron-irradiated ^{241}Am
Radiochim. Acta 10, 85 (1968)
- [20] L.V. Shepetyuk, N.N. Matorina, N.D. Safonova, K.V. Chmutov
Chromatographic separation of americium and the lanthanides with
the aid of complexones
Russ.J.Phys.Chem. (Engl.Transl.) 46, 666 (1972)

- [21] M. Ganivet
Applications of ion exchange resins in the separation of transuranic elements.
Nucl. Sci. Abst. 1974, 29(2), 2464
- [22] E.K. Hyde
Radiochemical separation methods for the actinide elements
Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955, 7, 281 (1956)
- [23] J. Milsted, A.B. Beadle
Separation of actinide elements by cation exchange using alpha-hydroxy isobutyric acid
J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 248 (1956)
- [24] T. Fujino
The separation of ^{242}Cm from JRR-1 neutron irradiated ^{241}Am . Cation exchange with α -hydroxy isobutyrate
Nippon Genshiryoku Gakkaishi 5, 640 (1963)
- [25] R. Thiele
The separation of the lanthanide elements and the actinides Am and Cm with an amalgam cathode
AED-Diss. 66-7 (1966)
- [26] H. Auer-Welsbach, H. Bildstein, P. Mueller
Chromatographic separation of ^{242}Cm and ^{241}Am and the spectroscopic determination of their α -activity
Monatsh. Chem. 98, 61 (1967)
- [27] C. Schonmacher, E. Merciny, G. Duyckaerts
Séparation de l'américium et du curium sur échangeur d'ions par l'acide hydroxyéthylènediaminotriacétique
J. Chromatogr. 31, 510 (1967)
- [28] E.J. Wheelwright
Ion exchange process for recovering Am and Cm
U.S. Patent 3,445,201. May 20, 1969
- [29] A.A. Elesin, A.A. Zaitsev
Ion exchange behavior of Americium, Curium, and Promethium-trivalent ions with the presence of EDTA
SRARI-P-75 (1970)
- [30] A.A. Elesin, A.A. Zaitsev
Ion exchange behavior of trivalent Am, Cm, Cf and other elements in systems with nitrilotriacetic acid
Sov. Radiochem. (Engl. Transl.) 14, 750 (1972)
- [31] G.R. Choppin, B.G. Harvey, S.G. Thompson
A new eluent for the separation of the actinide elements
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 66 (1956)

- [32] R.A. Glass
Chelating agents applied to ion exchange separations of americium and curium
UCRL-2521 (1954)
- [33] E.A. Chuveleva, O.V. Kharitnov, V.M. Gelis, P.P. Nazarov, K.V. Chmutov
Chromatographic separation of curium, americium and the lanthanides with the aid of organophosphorous complexones
Russ.J.Phys.Chem. 48 (11), pp.1673-1675 (1974)
- [34] D.C. Stewart
Rare earth and transplutonium element separations by ion exchange methods
A / Conf. 8 / P / 729, Proc. UN Int. Conf. PU AE 1955
- [35] I. Stary
Separation of transplutonium elements
Talanta 13, 421 (1966)
- [36] D.O. Campbell
Separation of lanthanides and trivalent actinides with pressured ion exchange
Separation and Purification Methods 5(1), 97 (1976)
- [37] J. Fritz
Applications of chromatography in the analysis of inorganic materials
Pure and Appl. Chem. 49, 1547 (1977)
- [38] D.H. Sisson, V.A. Mode, D.O. Campbell
High-speed separation of the rare earth by ion exchange
J. Chromatogr. 66, 129 (1972)
- [39] M. Schaedel, N. Trautmann, K.E. Seyl
Schnelle Auftrennung von seltenen Erden durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie
AED-Conf.75-404-019 (1975)
- [40] M. Schaedel, N. Trautmann, G. Herrmann
Fast separation of lanthanides by HPLC
Radiochimica Acta 24, 27 (1977)
- [41] C. Dubuquoy, G. Metzger
Séparation des terres rares par chromatographie en phase liquide à haut débit
Analisis 5, 314 (1977)
- [42] B. Schuetz, S. Specht
Experience in running on ion-exchange system at pressures of 200 atm. and at high radiation levels
24th IUPAC Congress, Hamburg 2. Sept. 1973

- [43] S. Specht, B.O. Schuetz, H.J. Born
Development of a high pressure ion-exchange system for rapid
preparative separations of transuranium elements
J. Radioanal. Chem. 21, 167 (1974)
- [44] W.H. Hale, J.T. Lowe
Rapid, gram-scale separation of curium from americium and lantha-
nides by cation exchange chromatography
Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 363 (1969)
- [45] W.D. Burch, J.E. Bigelow, L.J. King
Transuranium processing plant semiannual report of production,
status and plans for period ending June 30, 1968
ORNL-4376 (1969)
- [46] G.A. Burney, R.M. Harbour
Separation of milligram quantities of ^{252}Cf from multigram quanti-
ties of ^{244}Cm and ^{243}Am
Radiochim. Acta 16, 63 (1971)
- [47] D.O. Campbell
Rapid ion exchange separations. Chromatographic separation of trans-
plutonium elements using high pressure ion exchange
Ind.Eng.Chem. Process Design Develop. 9, 95 (1970)
- [48] J.T. Lowe, W.H. Hale, D.F. Hallman
Development of a pressurized cation exchange chromatographic process
for separation of transplutonium actinides
Ind.Eng.Chem. Process Design Develop. 10, 131 (1971)
- [49] G.H. Thompson
Ion exchange separation of ^{242}Cm from plutonium, americium and
fission products
Radiochem. Radioanal. Letters 10, 223 (1972)
- [50] M. Pimpl, H. Schüttelkopf
Jahresbericht 1978 der Abteilung Sicherheit
KfK 2775, S. 131 (1979)
- [51] H. Engelhardt
Hochdruckflüssigkeitschromatographie
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1977)