

# Trennung von Radioisotopen mit Ionenaustauscher-membranen I : Konzentrierung von Y-90 aus einer Sr-90-Y-90 Losung

著者	GOTO Hidehiro, SUZUKI Shin, SAITO Makoto
journal or publication title	Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy
volume	14
page range	269-277
year	1962
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/27095">http://hdl.handle.net/10097/27095</a>

# Trennung von Radioisotopen mit Ionenaustauscher- membranen I. Konzentrierung von Y-90 aus einer Sr-90-Y-90 Lösung\*

Hidehiro GOTÔ, Shin SUZUKI und Makoto SAITÔ

*Forschungsinstitut für Eisen, Stahl und andere Metalle*

(Eingegangen am 27. Juli 1962)

## Synopse

Es gibt in der Literatur Berichte über die Behandlung von radioaktiven Abfällen mit Ionenaustauschermembranen; Beispiele von der Anwendung solcher Membranen für die Trennung radioaktiver Nuklide jedoch sind nicht vorhanden. Die Verfasser der vorliegenden Arbeit haben die Konzentrierung von Y-90 aus einer Ausgangs-Sr-90-Y-90-Lösung (im Gleichgewicht) untersucht. Es wurde festgestellt, daß Y-90 in einer schwefelsäuren Lösung durch eine Anionenaustauschermembrane diffundiert. Das Verhalten von Sr-89 gegenüber Ionenaustauschermembranen in verschiedenen Lösungen wurde untersucht. Die Konzentrierung von Y-90 wurde unter den so ermittelten optimalen Bedingungen aus einer im Gleichgewichtszustand befindlichen Sr-90-Y-90-Lösung durchgeführt. Aus den Versuchen mit Sr-89 wurde gefunden, daß es in einer wäßrigen Lösung mit einer Wasserstoffionenkonzentration von  $10^{-3}$  mol/l oder in einer  $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$ -Pufferlösung von pH 3.0 nicht durch eine Anionenaustauschermembrane diffundiert. Dem gegenüber wurde festgestellt, daß Y-90 aus einer Sr-90-Y-90-Lösung wohl diffundiert. Die radiochemische Reinheit des so gewonnenen Y-90 beträgt über 99%. Die Wanderungsgeschwindigkeit des radioaktiven Nuklids wird durch die elektrische Stromstärke, die Stromstärke durch die Gesamt-Ionenkonzentration der Lösung beeinflusst. Die Y-90-Ausbeute ist folglich nicht von der primären Y-90-Konzentration abhängig, sie wird durch die Stromstärke bestimmt.

## I. Einführung

Nach dem Kriege sind bezüglich der Anwendung von Ionenaustauscherharzen bemerkenswerte Untersuchungen durchgeführt worden. Ionenaustauschermembranen jedoch werden immer noch wenig verwendet. Besonders die Anwendung von Membranen bei radioaktiven Isotopen ist äußerst selten. Darüber gibt es nur wenige Arbeiten. Walter u.a. verwendeten Membranen für die Abfallkonzentrierung.<sup>1)</sup> Gluckauf u.a. entfernten die Salpetersäure der Abfalllösung mit Anionenaustauschermembranen, erhöhten so den pH-Wert und entfernten die

---

\* Der 1063ste report von den Forschungsinstitut für, Eisen, Stahl und andere Metalle. Es war bericht worden in dem Japanischen vermöge "The Journal of Chemical Society of Japan, **81**, (1960) S. 578/82." Übersetzt von Dr. phil. Peter Buriks, bearbeitet von Dipl. Chem. E. Schwarzbach, Kernreaktor Bau- und Betriebs-Gesellschaft m.b.H., Karlsruhe.

(1) W.R. Walter u.a., Ind. Eng. Chem., **47** (1955), 6.

radioaktiven Substanzen außer Cs-137 und Sr-90 durch Fällung.<sup>2)</sup> Untersuchungen über Abtrennung und Kozenrierung von Y-90 aus einem Sr-90—Y-90-Gemisch wurden in großer Zahl durchgeführt. Über die trägerfreie Abtrennung nach der chromatographischen Methode gibt es die Arbeiten von Lederer<sup>3)</sup>, Götte u.a.<sup>4)</sup> Matsuura<sup>5)</sup> und Kiba u. a.<sup>6)</sup> Perkins<sup>7)</sup> und Finston u.a.<sup>8)</sup> haben über die trägerfreie Abtrennung mit Anionenaustauschern berichtet. Kimura berichtet über Untersuchungen mit Ionenaustauschern durch Mitfällung und TBP-Extraktion<sup>9)</sup>. Lange u.a.<sup>10)</sup> und Hamaguchi u.a.<sup>11)</sup> berichten über Trennungsmethoden mittels Elektrolyse. Schließlich gibt es noch die Arbeit von Salutsky u.a.<sup>12)</sup> Einen Bericht über ein elektrolytisches Trennverfahren, bei dem jedoch Ionenaustauschermembranen verwendet werden, gibt es nicht. Die Verfasser der vorliegenden Arbeit haben ein elektrolytisches Verfahren, bei dem Ionenaustauschermembranen verwendet werden, mit dem Ziel, radioaktive Isotope zu trennen und zu konzentrieren, ausprobiert und dazu in erster Linie mit einer radioaktiven Sr-90—Y-90-Lösung (im Gleichgewicht) verschiedene Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse hier erörtert werden sollen.

## II. Versuchsanordnung

Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Fünf Glasrohre (Innendurchmesser 20 mm, Länge 40 mm) aus Borsilikat-Glas werden als Elektrolysewannen mit-

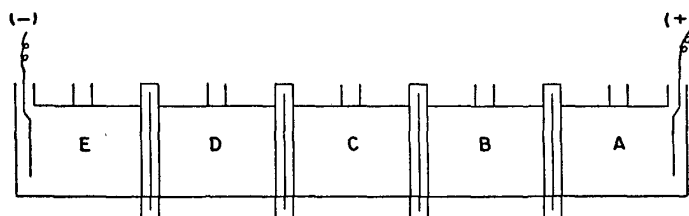


Abb 1. Elektrolysewannen

B/C, D/E; Anionenanstauschermembranen  
A/B, C/D; Kationenaustauschermembranen  
Elektroden=Platin(1cm<sup>2</sup>)

einander verbunden. Die Ionenaustauschermembranen (Amberplex C-1 und

- (2) E. Gluckauf, T.V. Healy, AERE-C/R-1537, AERE-C/M-207 (1955)
- (3) M. Lederer, Anal. Chim. Acta, **15** (1956), 122.
- (4) H. Götte, D. Patze, Z. Elektrochem., **58** (1954), 838.
- (5) Z. Matsuura, Japan Analyst, **4** (1955), 243.
- (6) T. Kiba u.a., Bull. Chem. Soc. Japan, **29** (1955), 745.
- (7) R.W. Perkins, Anal. Chem., **29** (1957), 152.
- (8) H.L. Finston, Miskel John, Ann. Rev. Nuclear Sci., **5** (1955), 274.
- (9) H. Kimura, Vortrag während der 11. Jahres-Versammlung der Japanischen Chemischen Gesellschaft (1958)
- (10) G. Lange, G. Hermann, F. Strassmann, J.Inorg Nuclear Chem, **4** (1955), 567.
- (11) H. Hamaguchi, N. Ikeda, T. Kawashima, Japan Analyst, **7** (1958), 243.
- (12) L.M. Salutsky, H.W. Kirby, Anal. Chem., **27** (1955), 567.

Amberplex A-1) werden mit Paraffin zwischen den Verbindungsstücken angebracht. Mit Bakelitblöckchen und Schraubenbolzen werden die Elektrolysewannen dicht aneinandergesetzt. Die Elektroden bestehen aus Platin und haben eine Fläche von 1.0 cm<sup>2</sup>. Als Stromquelle wurden zwei 6-V-Batterien in Reihenschaltung, als Strahlenmeßgerät ein GM-Zähler (Tokio Shibaura Elektrische Fabrik.) verwendet. Die Messungen wurden immer in gleicher, geometrisch definierter Lage durchgeführt.

### III. Radioaktive Nuklide und Reagenzien

Als Reagenzien wurden ausnahmslos hochreine Stoffe verwendet. Als Sr-90-Y-90-Aktivität wurde Sr-90, das aus Spaltprodukten mittels Kationenaustauscher (Dowex 50 X 8, 80~120 mesh) abgetrennt wurde, und Y-90, das sich mit diesem im vollkommenen Gleichgewicht befand, verwendet. Das Sr-90 war aus England eingeführt und hatte einen Reinheitsgrad von über 99.9%. Als Sr-89 wurde ein Produkt aus den U.S.A. verwendet, aus dem mittels eines Anionenaustauschers<sup>7)</sup> das in winziger Menge vorhandene Y-90 (aus begleitendem Sr-90 gebildet) entfernt worden war.

### IV. Versuche

#### 1. Elektrolyse und Reinheitsbestimmung der radioaktiven Nuklide

Wie in Abb. 1 dargestellt, wurden für die Elektrolyse fünf Wannen verwendet. In den Verbindungsstücken zwischen den Wannen B und C und zwischen den Wannen B und E waren Anionenaustauschermembranen, zwischen den Wannen A/B und C/D Kationenaustauschermembranen angebracht. Die Elektroden befanden sich in den Wannen A (Anode) und E (Kathode). Wir haben das Sr-90-Y-90 Gleichgewichtsgemisch in Wanne C eingefüllt. In den Wannen B, C und D wurde für alle Versuche die gleiche Lösung verwendet. In den Wannen A und E war 1 n-Schwefelsäure; der elektrische Widerstand zwischen diesen Zellen konnte vernachlässigt werden. Für die Austauschermembranen A/B und E/D haben wir Membranen vom gleichen Vorzeichen wie deren Pole gebraucht. Hierdurch wurde verhindert, daß die von C nach B und von C nach D diffundierenden Radionuklide in Wanne A bzw. Wanne E eindringen konnten.

Die radiochemische Reinheit des gewonnenen Radionuklids wurde mit Hilfe einer Al-Absorptionsfolie bestimmt. Zunächst wurde für reines Y-90 die Intensität der  $\beta$ -Strahlung mit und ohne Abdeckung (Aluminiumfolie 245.0 mg/cm<sup>2</sup>) gemessen. Aus dem Vergleich dieses Durchdringungsverhältnisses mit dem entsprechenden Verhältnis für das abgetrennte Y-90 wurde der Reinheitsgrad des letzteren bestimmt.

#### 2. Vorversuche mit trägerfreiem Sr-89

Wir haben—nach der oben besprochenen Anordnung und Methode—zunächst mit trägerfreiem Sr-89-Chlorid die Elektrolysebedingungen untersucht und dann unter

den geeignetsten Bedingungen Versuche am Sr-90—Y-90-Gemisch durchgeführt.

### 2.1 Spannung für die Elektrolyse

Als Spannung für die Elektrolyse wurden 2 V, 6 V und 12 V ausprobiert. Für diese Versuche wurde als Wannenflüssigkeit 0.1 n-Salzsäure verwendet. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 1. Abhängigkeit der durch die Kationenaustauschermembrane diffundierenden Sr-89-Menge von der angelegten Spannung (Elektrolyt: 0.1 n-HCl Lösung)

Spannung (V)	Zeit	Radioaktiv Stärke (Imp. P. M. /ml)		
		3 Std	5 Std	7 Std
2.0		16	23	35
6.0		58	180	400
12.0		251	562	1255

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, nimmt die diffundierende Sr-89-Menge mit der Zeit zu. Bei 12 V ist eine starke Zunahme zu verzeichnen. In der vorliegenden Untersuchung wurde daher mit einer Spannung von 12 V gearbeitet.

### 2.2 Einfluß des Elektrolyten

Es wurde untersucht, wie die Radionuklide sich gegenüber den Ionenaustauschermembranen verhalten, wenn der Elektrolyt und dessen Konzentration im Lösungsmittel geändert werden.

#### a) Einfluß der Salzsäure Konzentration

Es wurden Versuche mit 1.0,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ , und  $10^{-4}$  n-HCl durchgeführt. Die Abb. 2A und 2B zeigen die Ergebnisse dieser Versuche.

Wie ersichtlich ist die durch die Kationenaustauschermembrane diffundierende Sr-89-Menge bei allen Konzentrationen der Dauer der Elektrolyse proportional. Bei der durch die Anionenaustauschermembrane diffundierenden Sr-89-Menge gehen die Beziehungsgeraden nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems. Die durch die Anionenaustauschermembrane diffundierende Sr-89-Menge beträgt 10% und weniger von der durch die Kationenaustauschermembrane diffundierenden Menge.

#### b) Einfluß der Konzentration von Ammoniumchlorid

Wir haben an Stelle von Salzsäure mit einer Ammoniumchloridlösung in einer Konzentration von 1.0, 2.0 und 3.0 mol/l Versuche durchgeführt. Die Abb. 3A und 3B zeigen die Ergebnisse dieser Versuche. Wie ersichtlich zeigt auch bei Ammoniumchlorid die Menge des durch die Kationenaustauschermembrane diffundierenden Radionuklids eine klare proportionale Abhängigkeit von der Zeit. Bei der durch die Anionenaustauschermembrane diffundierenden Sr-89-Menge

gehen jedoch—von der Konzentration 3.0 mol/l abgesehen—die Geraden nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems.

### 2.3 Überlegungen zu den Versuchen mit Sr-89

Die Abb. 4 und 5 zeigen die Beziehung der die Ionenaustauschermembranen durchdringenden Sr-Menge zur Stromstärke. Wie in der Abb. 2A und 3A zeigt sich eine deutliche lineare Abhängigkeit, gleichgültig ob Salzsäure oder Ammoniumchlorid als Elektrolyt verwendet wird. Andererseits gehen für die Anionenaustauschermembrane wie in den Abb. 2B und 3B die Beziehungsgeraden für beide Elektrolyte nicht durch den Nullpunkt. Man könnte meinen, daß der Durchgang nicht auf elektrischer Arbeit beruht, sondern die in den Versuchen verwendeten Amberplex-Membranen einfach durchgehende Poren haben, weil es netzartig aufgebaute Membranen sind, deren Substanz ungleichmäßig verteilt ist. Man fragt sich, ob die Poren mit der Konzentrationszunahme des Elektrolyten linear größer werden, weil die Austauschermembranen ihrer selektiven Durchlaßeigenschaften beraubt werden. Vielleicht wirken die Anionen auch komplexbildend auf die Kationen und verstärken den "Loch"-Effekt. Wir haben uns gefragt, ob sich diese Poren nicht durch Verwendung einer gleichmäßigen Membrane, hergestellt ohne Zugabe eines Vernetzungsmittels, bis zu einem gewissen Grade vermeiden ließen. Wir wollten uns schon durch einen Versuch mit einer solchen Membrane von der Richtigkeit dieser Vermutung überzeugen. Wenn jedoch die Konzentration des Elektrolyten niedrig ist (z.B. eine Wasserstoffionen-Konzentration von  $10^{-3}$  mol/l), treten die Poren fast nicht in Erscheinung und die Membranen zeigen ihre selektiven Durchlaßeigenschaften. Wie aus den oben erwähnten Versuchen mit Sr-89 geschlossen werden kann, sind die besten Elektrolysebedingungen eine Salzsäurekonzentration von  $10^{-3}$ n oder weniger, bzw. eine Ammoniumchloridkonzentration von 1.0 mol/l oder weniger.

### 3. Elektrolyse einer wäßrigen Sr-90—Y-90-Lösung im radioaktiven Gleichgewicht

Diese Elektrolyse wurde—außer unter den durch die Sr-89-Vorversuche ermittelten optimalen Bedingungen—auch bei einer Salzsäurekonzentration von  $10^{-1}$ n durchgeführt, um eine Vergleichsmöglichkeit zu schaffen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tab. 2, 3 und 4 dargestellt. Ferner zeigt Abb. 6 die Beziehung zwischen der Flächendichte ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) einer Al-Absorptionsfolie und der die Folie durchdringenden  $\beta$ -Intensität des jeweiligen Radionuklids. Wie aus der Abb. zu ersehen ist, liegt die höchste Reichweite für die  $\beta$ -Strahlung bei  $1100 \text{ mg}/\text{cm}^2$ . Also beträgt nach der Reichweite-Formel

$[R = 0.542 E_{\text{max}} - 0.133 (E_{\text{max}} > 0.8 \text{ Mev.})]^{13)}$  die Energie dieser Strahlung ca. 2.27 MeV. Diese Energie stimmt mit der Energie von Y-90 überein. Nach den Durchdringungsverhältnissen der  $\beta$ -Strahlung bei einer Al-Absorptionsfolie von

(13) G.B. Cook, J.F. Duncan, "Modern Radiochemical Practice", S. 81 (1952), Oxford

245.0 mg/cm<sup>2</sup> Dicke (vgl. 4.1) betrug die Reinheit für das mittels 10<sup>-3</sup> n-Salzsäurelösung gewonnene Y-90 über 99.9%. Für die Anderen Fälle betrug dieser Prozentsatz 97~99%.

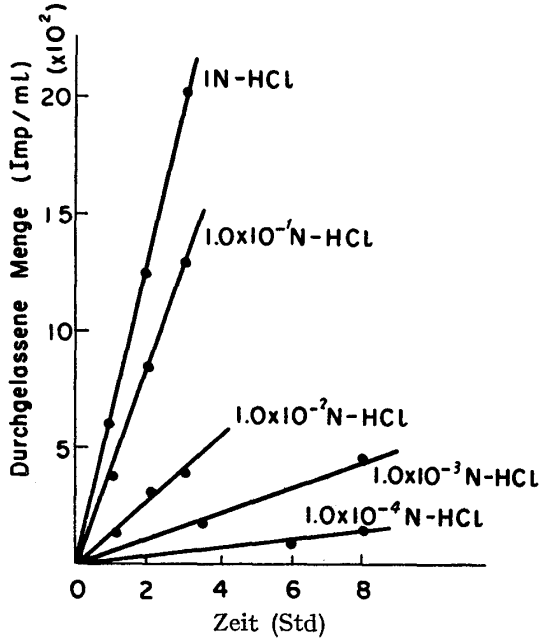


Abb. 2a

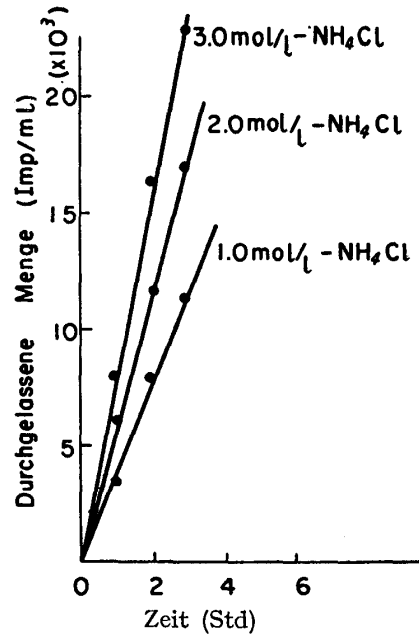


Abb. 3a

Abb. 2a. Abhängigkeit der durch die Kationenaustauschermembrane diffundierenden Sr-89-Menge von der Dauer der Elektrolyse.

Abb. 3a. Abhängigkeit der durch die Kationenaustauschermembrane diffundierenden Sr-89-Menge von der Dauer der Elektrolyse.

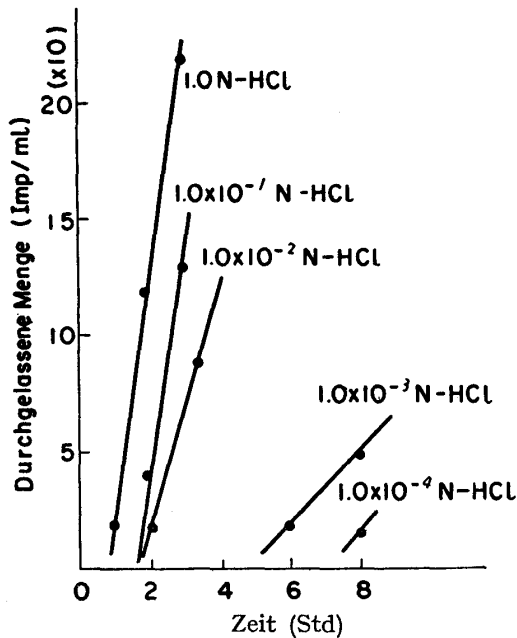


Abb. 2b

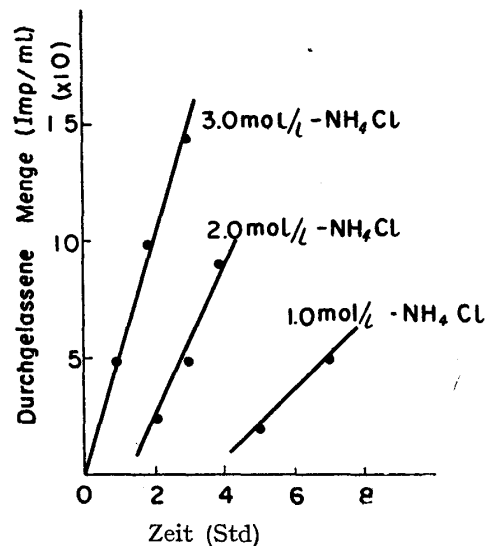


Abb. 3b

Abb. 2b. Abhängigkeit der durch die Anionenaustauschermembrane diffundierend Sr-89-Menge von der Dauer der Elektrolyse.

Abb. 3b. Abhängigkeit der durch die Anionenaustauschermembrane diffundierenden Sr-89-Menge von der Dauer der Elektrolyse.

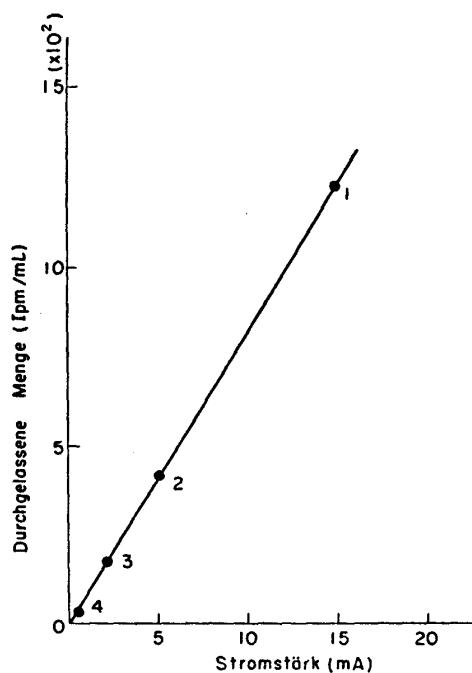


Abb. 4

1.  $1.0 \times 10^{-1}$ N-HCl    2.  $1.0 \times 10^{-2}$ N-HCl  
3.  $1.0 \times 10^{-3}$ N-HCl    4.  $1.0 \times 10^{-4}$ N-HCl

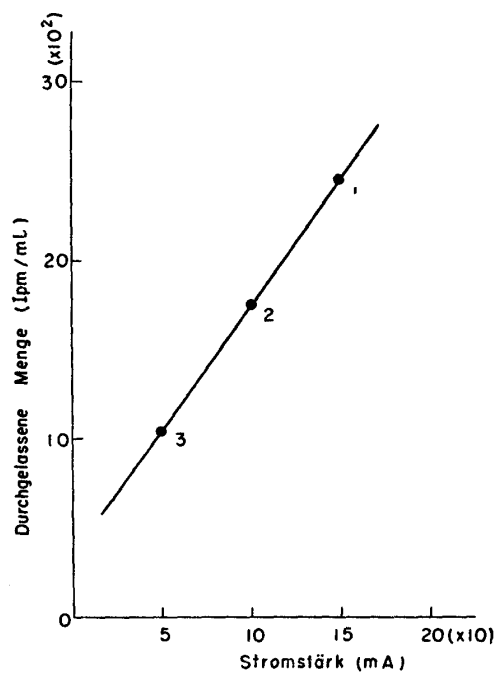


Abb. 5

1. 3 mol/l-NH<sub>4</sub>Cl    2. 2 mol/l-NH<sub>4</sub>Cl  
3. 1 mol/l-NH<sub>4</sub>Cl

Abb. 4. Abhängigkeit der von der Kationenaustauschermembrane durchgelassenen Sr-89-Menge von der Stromstärke (Salzsäurelösung, Dauer der Elektrolyse 3 h)

Abb. 5. Abhängigkeit der von der Kationenaustauschermembrane durchgelassenen Sr-89-Menge von der Stromstärke (Ammoniumchloridlösung, Dauer der Elektrolyse 3 h)

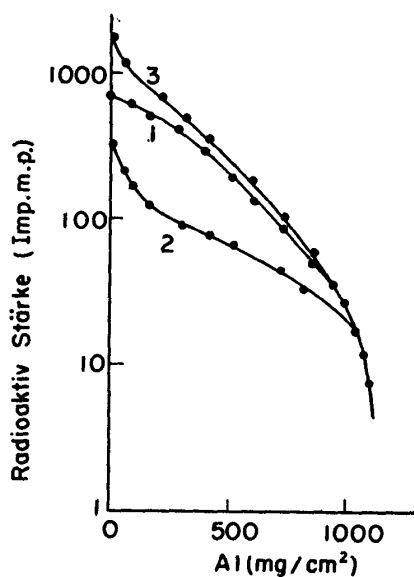


Abb. 6

1.  $1.0 \times 10^{-3}$ N-HCl    2. 1.0 N-HCl    3. 1.0 mol/l-NH<sub>4</sub>Cl

Abb. 6. Beziehung zwischen der Dicke der Al-Absorptionsplatte und der die Platte durchdringenden  $\beta$ -Intensität des durch die Anionenaustauschermembrane diffundierenden Radionuklids.



Tab. 2. Beziehung zwischen der Dauer der Elektrolyse und der durch die Membranen diffundierenden Menge (Elektrolyt : 1.0 n-HCl Lösung)

Elektrolytisch Wanne		Radioaktiv Stärke (Imp. P. M. /ml)			
		Zeit	0	1 Std	2 Std
B		0	245	398	485
C		15300	11710	7584	5823
D		0	51	276	557

Tab. 3. Beziehung zwischen der Dauer der Elektrolyse und der durch die Membranen diffundierenden Menge (Elektrolyt:  $10^{-3}$  n-HCl Lösung)

Elektrolytisch Wanne		Radioaktiv Stärke (Imp. P. M. /ml)			
		Zeit	0	1 Std	2 Std
B		0	31	252	377
C		1230	1210	1134	952
D		0	15	148	250

Tab. 4. Beziehung zwischen Dauer der Elektrolyse und der durch die Membranen diffundierenden Menge (Elektrolyt: 1.0 mol/l-NH<sub>4</sub>Cl Lösung; pH=3.0)

Elektrolytisch Wanne		Radioaktiv Stärke (Imp. P. M. /ml)			
		Zeit	0	1 Std	2 Std
B		0	100	270	589
C		6500	5470	4000	2218
D		0	450	1961	2850

## V. Schlußfolgerungen

Wie aus den besprochenen Versuchen hervorgeht, ist die Geschwindigkeit, mit der das radioaktive Nuklid durch die Ionenaustauschermembranen diffundiert, von Stromstärke und Spannung abhängig. Die Stromstärke wird ihrerseits von der Konzentration des Elektrolyten bestimmt. Die Konzentration des Elektrolyten beeinflusst ferner die Selektivität der Ionenaustauschermembranen. Dies wurde

bereits von Sugihara<sup>(14)</sup> deutlich festgestellt. Bezüglich der Konzentrierung von Y-90 aus einer wäßrigen Sr-90—Y-90—Lösung (im Gleichgewicht) kann gesagt werden, daß hierzu eine HCl-Konzentration von weniger als  $10^{-2}n$  wünschenswert ist. Jedoch nimmt die durchgelassene Menge ab, wenn die Salzsäurekonzentration niedriger ist.

Will man aber trotzdem größere Mengen Y-90 schnell abtrennen, könnte das eventuell durch Erhöhung der Spannung erreicht werden. Aber bei der in unseren Versuchen verwendeten Anordnung werden die Wannen bei der damit verbundenen Erhöhung der Stromstärke heiß. Dem kann durch Vergrößerung der Apparatur sicher abgeholfen werden. Wenn man die Konzentration des Ammoniumchlorides erhöht, nimmt auch die durchgelassene Menge an Y-90 zu. Wenn aber nach der Elektrolyse trägerfreies Y-90 gewonnen werden soll, muß dazu das Ammoniumchlorid entfernt werden. Dies ist bekanntlich ausgesprochen unangenehm. Wenn man für die Produktion von Y-90, das als  $\beta$ -Strahlungsquelle verwendet werden soll, das vorliegende Verfahren vervollkommen und die Elektrolyse auf halb-technischer Basis betreibt, müßte—weil trägerfreies Y-90 sonst nicht direkt produziert werden kann, aber das "Melken" (milking) von Y-90 aus Sr-90 möglich ist—eine erfolgreiche Y-90-Produktion möglich sein.

Über die Ausbeute an Y-90 in Tracermengen kann nichts ausgesagt werden, da die gewinnbare Menge an Y-90 nicht allein von der eingesetzten Y-90-Konzentration abhängt.

### Zusammenfassung

Der Arbeit haben die Konzentrierung von Y-90 aus einer Ausgangs Sr-90—Y-90—Lösung (im Gleichgewicht) untersucht. Es wurde festgestellt, daß Y-90 in einer schwefelsäuren Lösung durch eine Anionenaustauschermembrane diffundiert. Das Verhalten von Sr-89 gegenüber Ionenaustauschermembranen in verschiedenen Lösungen wurde untersucht. Aus den Versuchen mit Sr-89 wurde gefunden, daß es in einer wäßrigen Lösung mit einer Wasserstoffionenkonzentration von  $10^{-3}$  mol/l oder in einer  $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$ -Pufferlösung von pH 3.0 nicht durch eine Anionenaustauschermembrane diffundiert.

Die Konzentrierung von Y-90 wurde unter den so ermittelten optimalen Bedingungen aus einer im Gleichgewichtszustand befindlichen Sr-90—Y-90-Lösung durchgeführt. Dem gegenüber wurde festgestellt, daß Y-90 aus einer Sr-90—Y-90-Lösung wohl diffundiert. Die radiochemische Reinheit des so gewonnenen Y-90 beträgt über 99%.

---

(14) M. Sugihara, Die modern Chemie und ihre Anwendung, 10. Sammlung, S. 176, 1958 (Japanisch, Makishoten-Verlag)