

# Schnellmethoden zur Bestimmung von Aktiniden und Sr in Umweltproben

S. Happel, TKI AWT, München, 12.11.2012

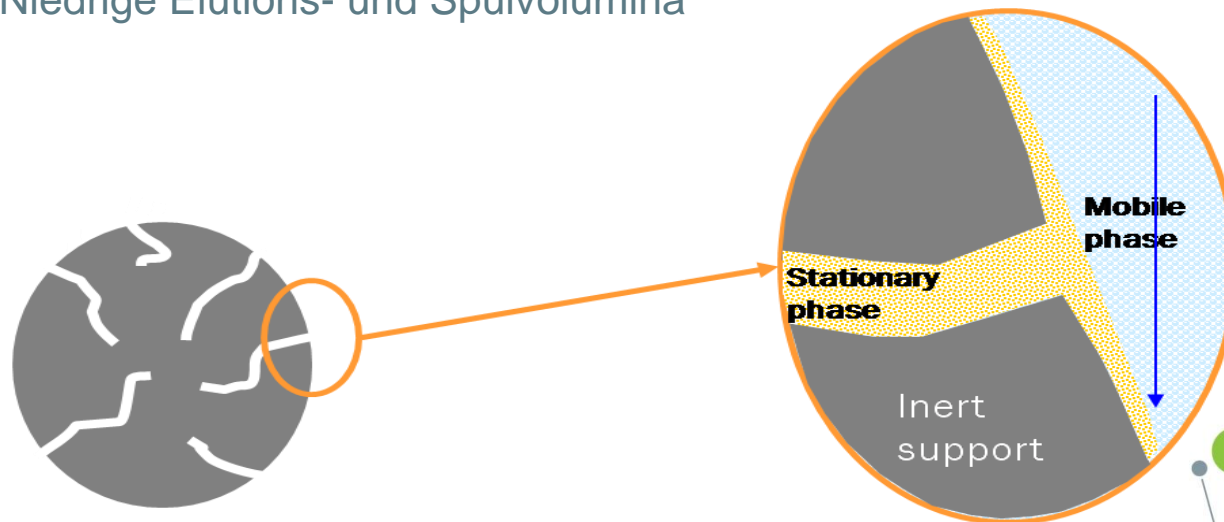
- Extraktionschromatographie
- Aktinide und Sr in wässrigen Proben
- Schnellmethode zur Bestimmung von Sr-89/90
- Aktinide und Sr in Boden-, Nahrungs-, Beton- und Ziegelproben

# Schnellmethoden

- Stör- und Ereignisfall
  - Schnelle Ergebnisse, hoher Probendurchsatz
  - Situationseinschätzung, Ergreifen geeigneter Maßnahmen
  - Meist recht geringe Probemengen und kurze Messzeiten
- Routineanalytik
  - Höherer Probendurchsatz
  - Probenvolumen /-masse und Messzeit abhängig von Nachweisgrenzen

# Extraktionschromatographie

- Organischer Extraktant imprägniert auf inertem Träger
  - « Supported solvent extraction »
  - Verteilung zwischen zwei Phasen
  - Schnelle Kinetik → höhere Flussraten
  - Hoher Anteil des Extraktanten am Resin
    - Hohe Dichte funktioneller Gruppen
    - Hohe Kapazität
    - Kleine Säule
    - Niedrige Elutions- und Spülvolumina



# Extraktionschromatographie

- Selektivität ähnlich der Flüssig-flüssig Extraktion
  - Sehr breite Auswahl unterschiedlicher Extraktanten
    - Flüssige Kationenaustauscher (z.B. HDEDP)
    - Amine und Ammonium Salze (z.B. Aliquat 336)
    - Solvatisierende und chelatisierende Extraktanten, hauptsächlich P=O Funktionalitäten (z.B. CMPO, TBP, DPPP)
    - Kronenether
  - Resins gemäß Trennproblem
  - Kombination mehrerer Resins möglich

# Bestimmung von Sr, Pu, Am und U in Wasser- und Urinproben

- Aufeinander gesteckte TEVA, TRU und Sr Kartuschen
- Trennung in < 6h (Vakuumbbox/Kartuschen)
  - Flussraten: 1 mL.min<sup>-1</sup> (Laden und Eluieren), 3 mL.min<sup>-1</sup> (Spülen)
- Resultat kann in < 8h erhalten werden
  - inkl. Messung, « Ereignisfall-Niveau » ≈ einige Bq.L<sup>-1</sup>
- 1 L Probenvolumen: Wasser (pH 2) oder mineralisierter Urin
- Zugabe von internen Standards und Sr-Träger (oder Sr-85)
- Ca-Phosphat Mitfällung
- Aufnahme in 3M HNO<sub>3</sub> / 1M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- Redox (Pu(IV)): Fe(II) / NaNO<sub>2</sub>
- Laden über die drei Kartuschen
- Spülen mit 3M HNO<sub>3</sub>



Calcium phosphate precipitation

- 1) Redissolve in 8 mL 6M HNO<sub>3</sub> and 8 mL 2M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 2) Add 0.5 mL 1.5M Sulfamic Acid + 1.25 mL 1.5M Ascorbic Acid
- 3) Add 2 mL 3.5 M Sodium Nitrite

Beaker rinse: 3mL 3MHN03  
5mL 3M HN03 to stacked cartridges

Separate cartridges:  
TEVA Resin alone: 10 mL 3M HN03

Vacuum box procedure

Th Elution  
20-25 mL  
9MHCl

Pu (and/or Np) Elution  
20mL  
0.10M HCl - 0.05M HF - 0.03M TiCl3

Th(IV), Pu(IV), Np(IV)

2 mL TEVA Resin  
(50-100 um)

Add 0.5 mL 30 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
Cerium fluoride

Alpha spectrometry

U(VI), Am(III)

2 mL TRU-Resin  
(50-100 um)

Cerium fluoride

TRU Resin alone:  
Elute Am/Cm with 15 ml 4M HCL/add  
15 ml H<sub>2</sub>O + 50 ug Ce+ 3 ml HF  
  
Rinse 12 ml 4M HCl-0.2M HF  
Elute U with 15 ml 0.1M NH<sub>4</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Sr Resin alone:  
15 mL 8MHN03  
10 mL 0.05M strip Sr

Sr

2 mL Sr-Resin  
(50-100 um)

Evaporate/ beta counting

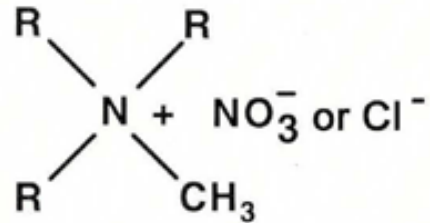


Scheme: Rapid method for actinides and Sr in aq. And urin samples, Sherrod et al. 2007



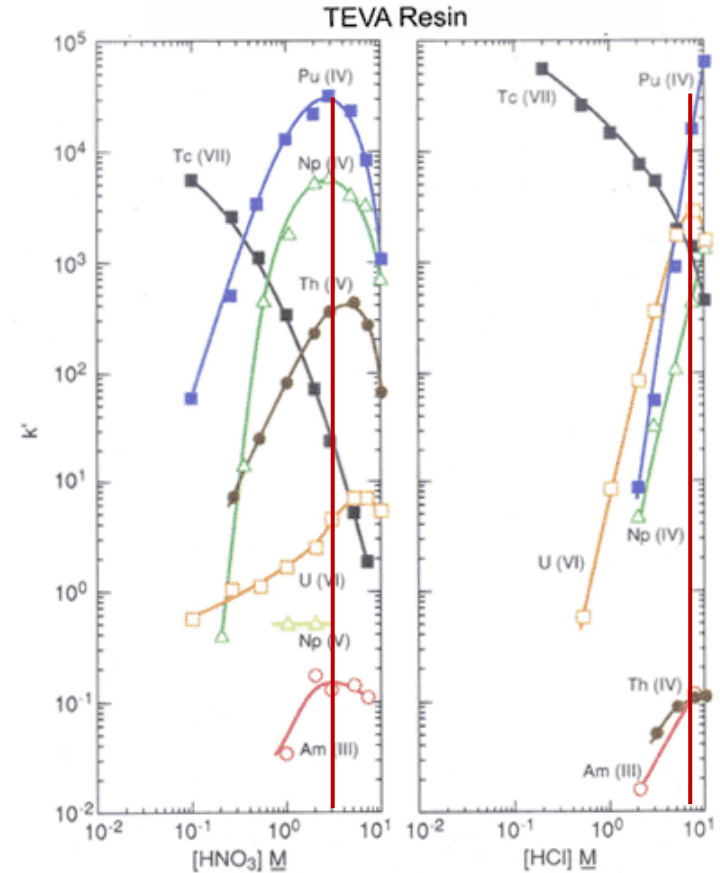
# TEVA Resin

Trialkyl, methylammonium  
nitrate (or chloride)



- **Extraktant:** Aliquat 336<sup>®</sup>
- TEVA: **TE**tra**V**alent **A**ctinides
- Retention von Pu(IV), Th(IV), Np(IV)
- Sr, Am(III) und U(VI) nicht zurückgehalten
- Th Elution mit 9M HCl
- Np/Pu Co-Elution mit 0.1M HCl / 0.05M HF / 0.03M TiCl<sub>3</sub> oder Rongalit

Acid dependency of  $k'$  for various ions at 23°C.

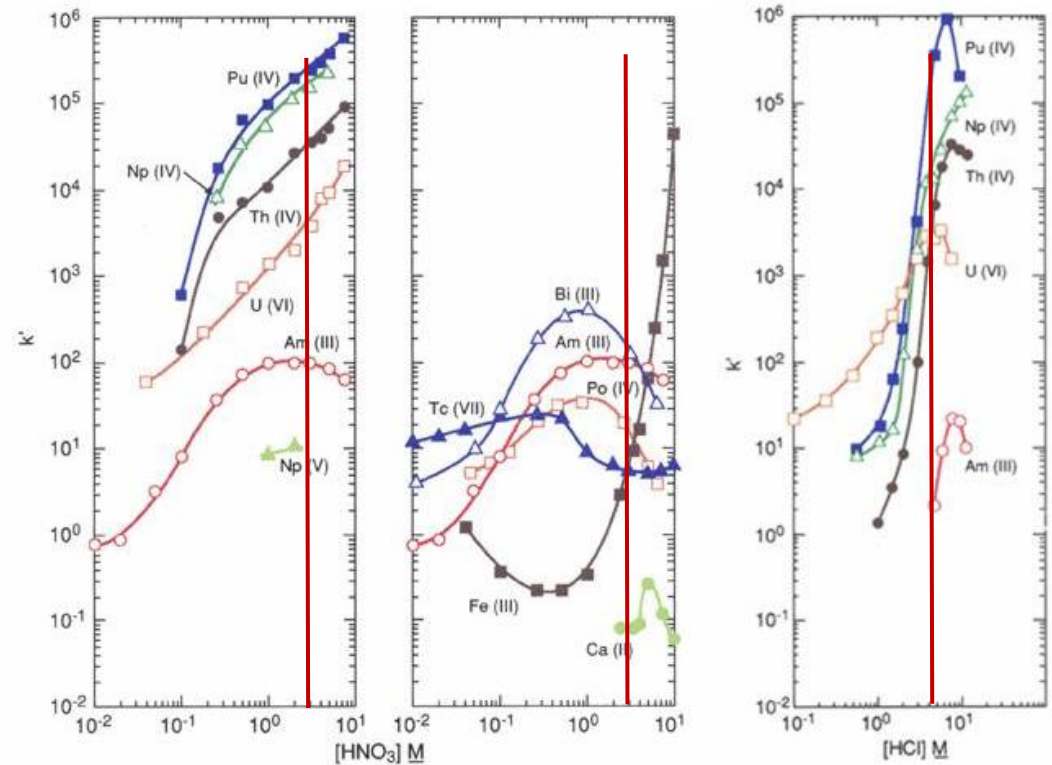


Horwitz, et al. (HP195)

# TRU Resin



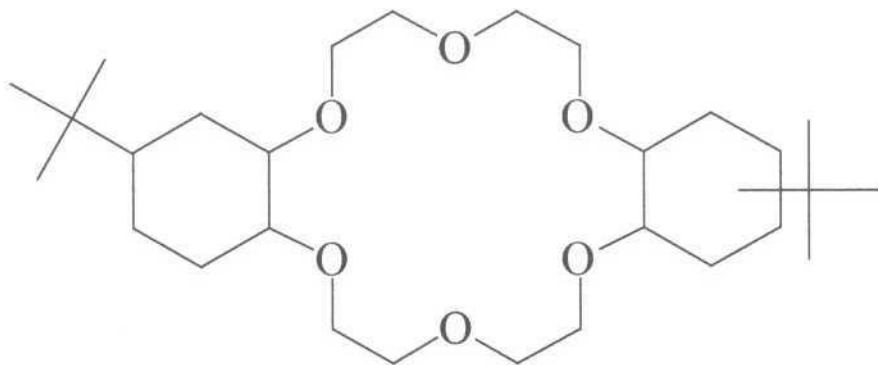
Acid dependency of  $k'$  for various ions at 23-25°C.  
TRU Resin



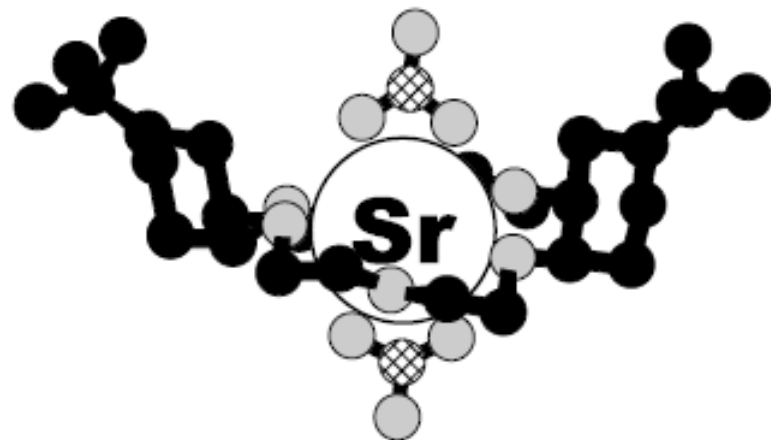
Horowitz, et al. (HP193)

- **Extraktant:** CMPO / TBP
- **TRansUranium** elements
- Retention von Am(III) und U(VI)
- Am Elution mit 4M HCl
- Spülen mit 4M HCl / 0.2M HF zur Th Entfernung
- U Elution mit 0,1M Ammonium Oxalat

# Sr Resin



**Diluent:** 1-octanol



Dietz et al. 2004

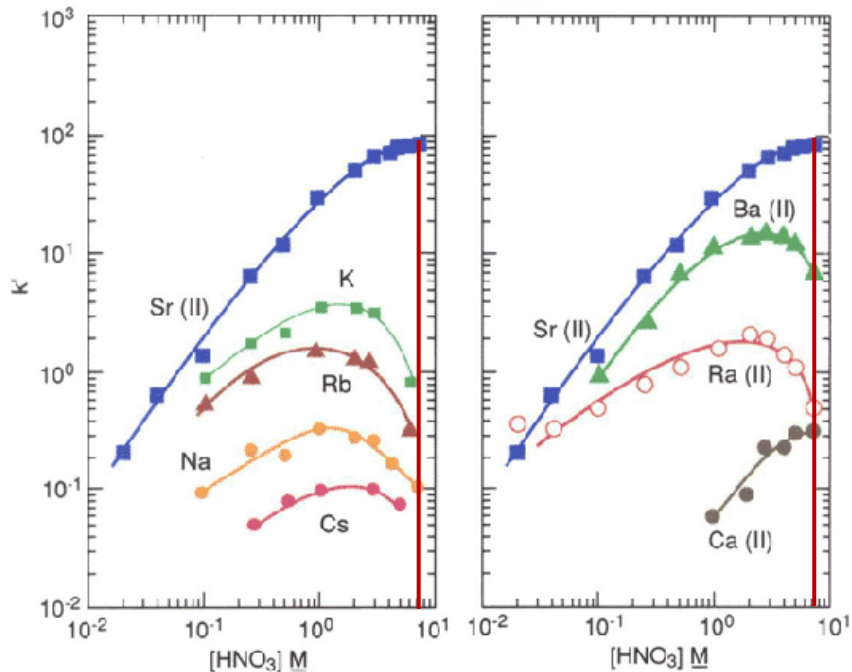
- 1.0M 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-Krone-6 in 1-Oktanol

# Sr Resin

Figures 2 and 3

Acid dependency of  $k'$  for various ions at 23-25°C.

Sr Resin

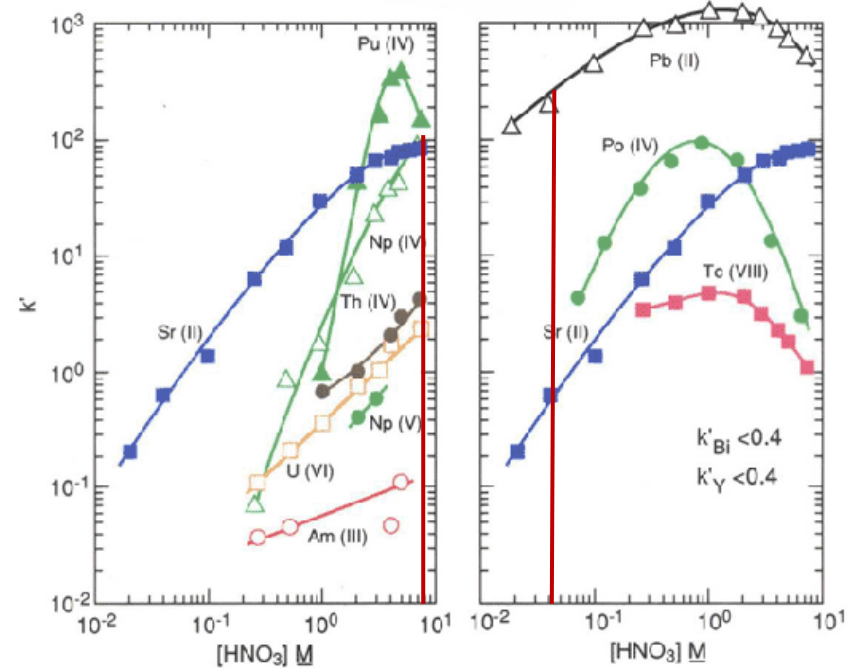


Horwitz, et al., (HP292)

Figures 4 and 5

Acid dependency of  $k'$  for various ions at 23-25°C.

Sr Resin



Horwitz (HP199)

- Retention von Sr, Selektivität für Sr über Ca, Ba, Ra
- Tetravalente Aktinide und Lanthanide von TEVA/TRU zurückgehalten
  - Spülen mit 3M HNO<sub>3</sub> / 0.05M Oxalsäure nicht notwendig
- Sr Elution mit verd. HNO<sub>3</sub>, Pb verbleibt auf dem Resin
  - Proben mit sehr hohem Pb-210 Überschuss problematisch
    - Elution mit 2M HCl oder vorherige Pb-210 Abtrennung (z.B. AIX)

# NRIP-2008 Water Analysis Results

<b>Nuclide</b>	<b>Avg. Difference Reported vs NIST</b>	<b>Avg. Difference Longer Recounts</b>
<b>Pu-238</b>	<b>13 %</b>	<b>6.3%</b>
<b>Pu-240</b>	<b>- 2.3%</b>	<b>-4.5%</b>
<b>Am-241</b>	<b>9.6%</b>	<b>1%</b>
<b>U-238</b>	<b>-0.5%</b>	<b>-5.4%</b>
<b>U-234</b>	<b>9.0%</b>	<b>-6.7%</b>
<b>Sr-90</b>	<b>-14 %</b>	<b>N/A</b>

**Actinides: 45 minute count time / Recounts: 2 hour count time**

Dauer der Trennung: 3 – 4h  
Ausbeuten > 80 - 90%

# The Rapid Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Environmental Samples

Terence O'Brien\*, Lawrence Jassin,  
E. Philip Horwitz and Daniel McAlister  
Eichrom Technologies and PGRF

Presented at the MARC IX: Conference

**eichrom**  
expertise. collaboration. results.

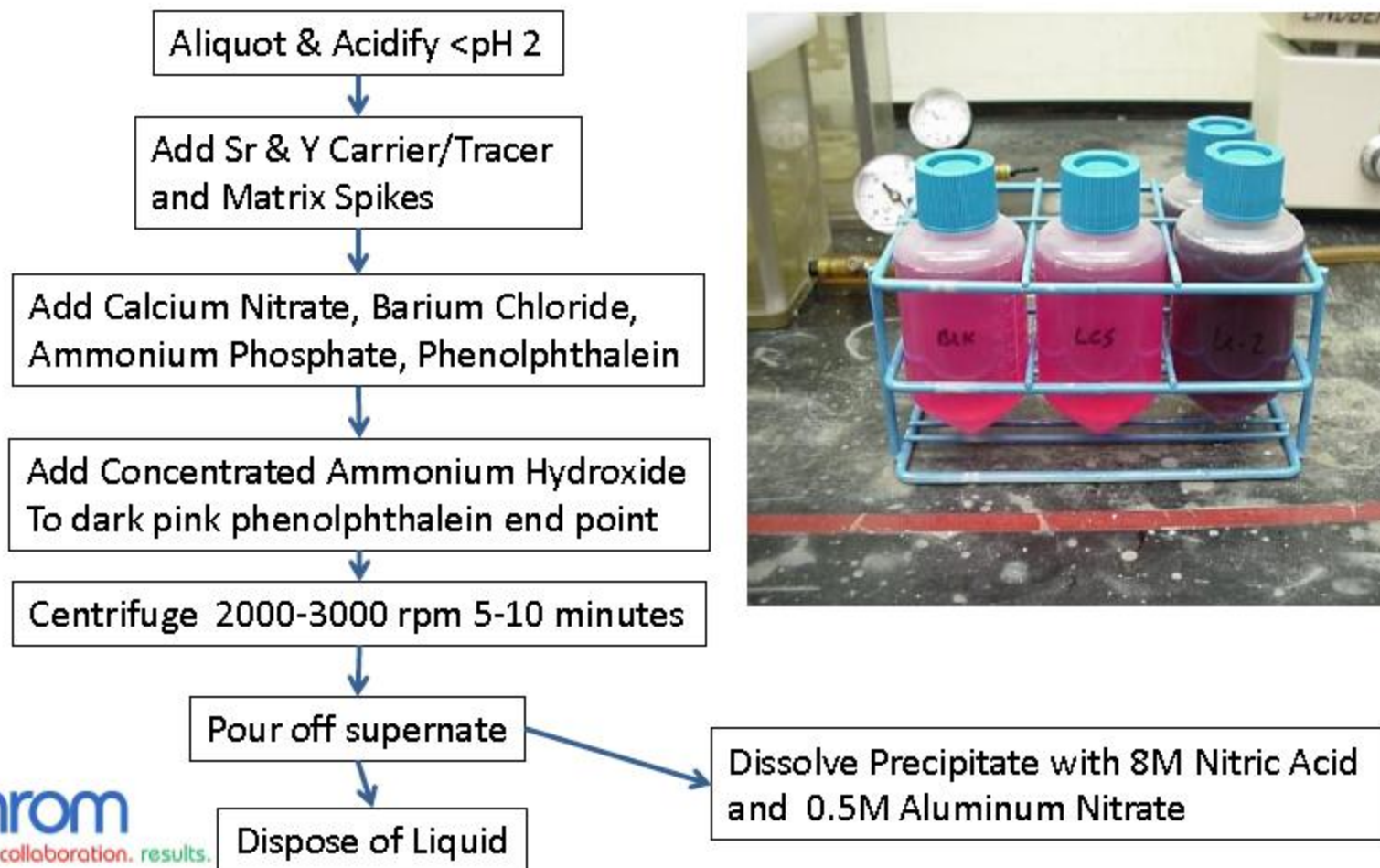
Kailua-Kona, HI  
March 29, 2012

[www.eichrom.com](http://www.eichrom.com)

# Sr-89/90 Schnellmethode

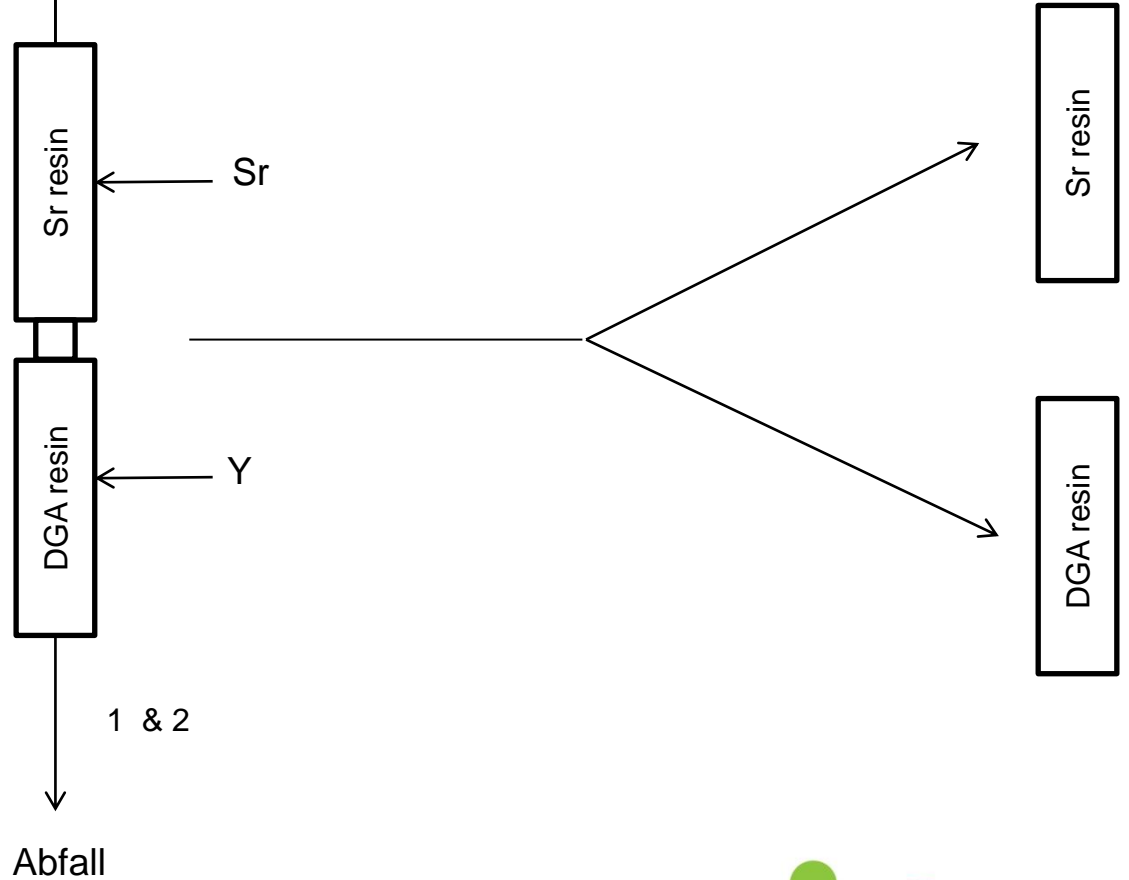
- Wasserproben
- Cerenkov Messung (GPZ prinzipiell auch möglich)
  - Sr-89
  - Y-90 (Ggw. mit Sr-90 angenommen)
- Sr Resin / DGA Resin
- Ähnliche Methode: Z. Molnar und N. Vajda

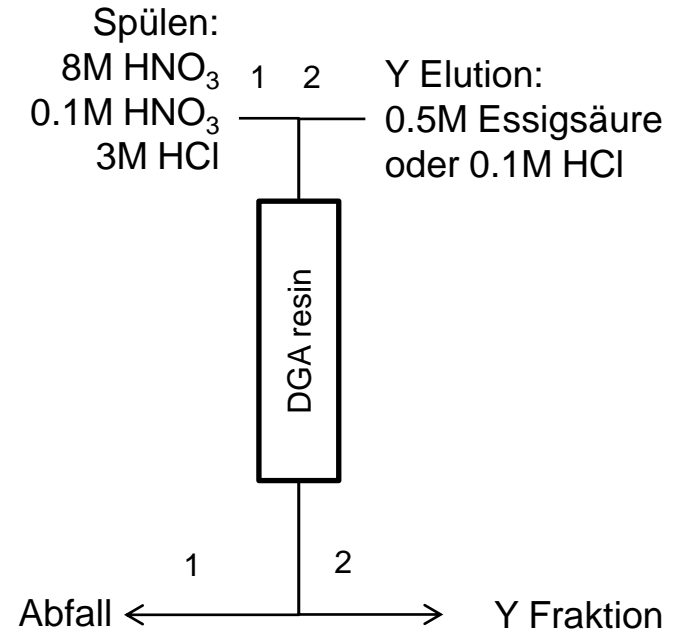
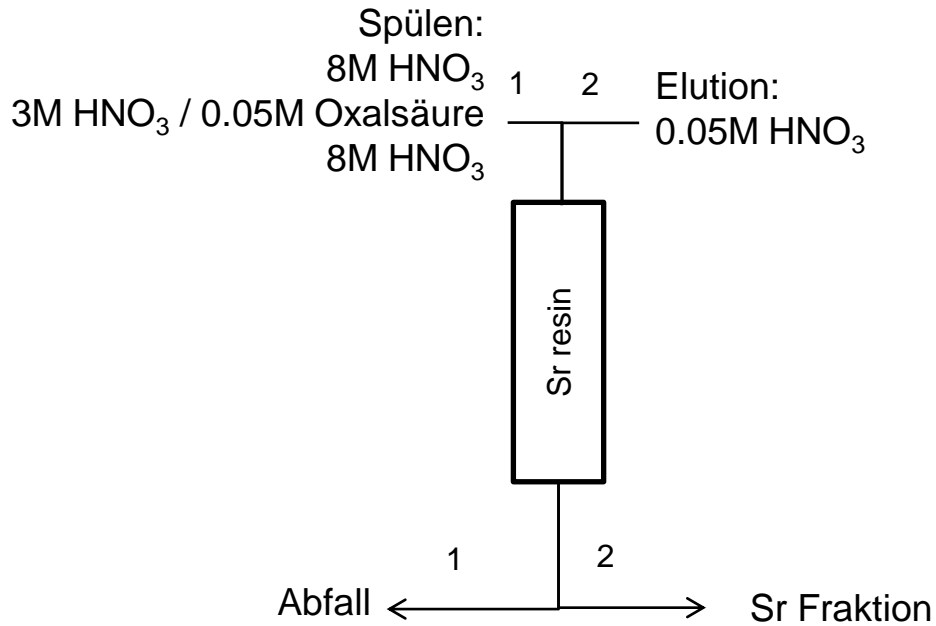
# Flow Sheet: Rapid Sr-89 & Sr-90 Preconcentration





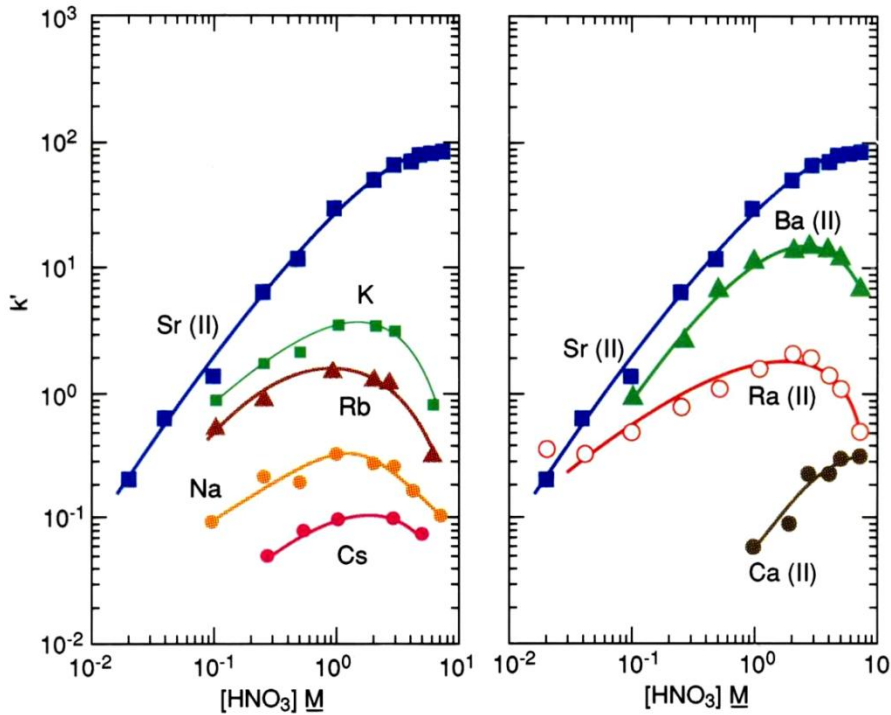
Probenaufgabe: 1 2 Rinse 8M HNO<sub>3</sub>  
8M HNO<sub>3</sub> / 0.5M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



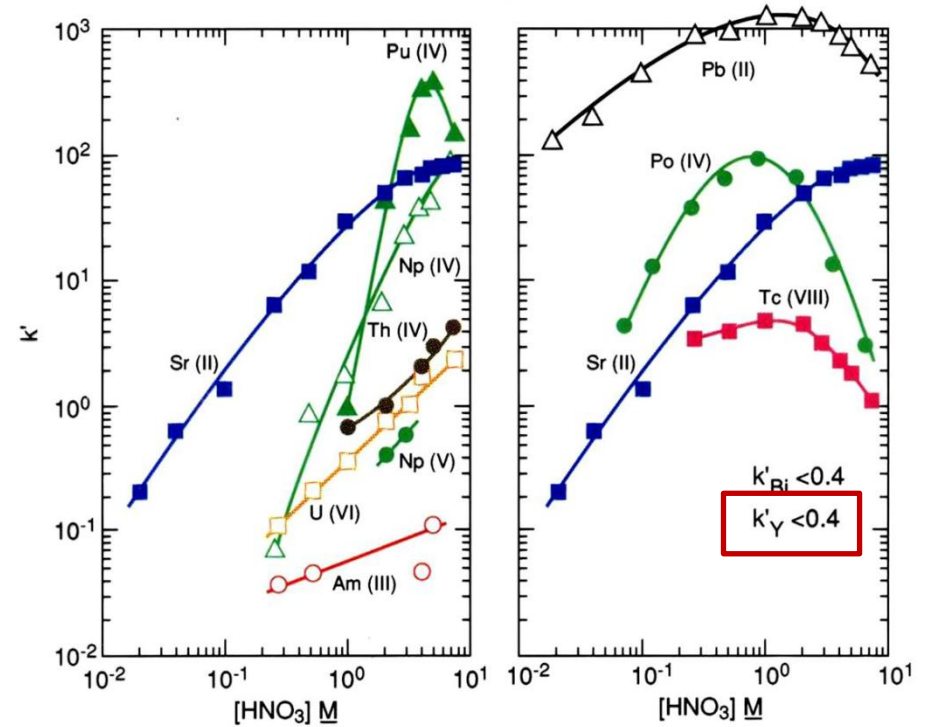


# Sr Resin

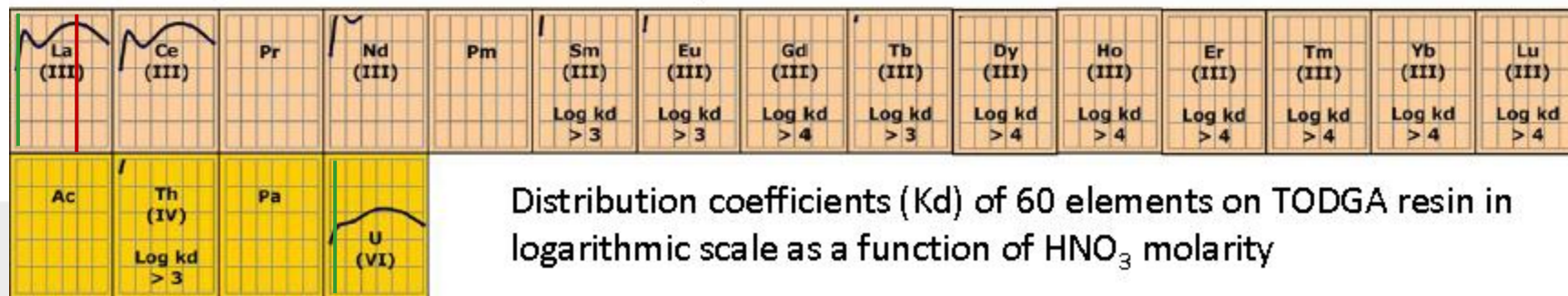
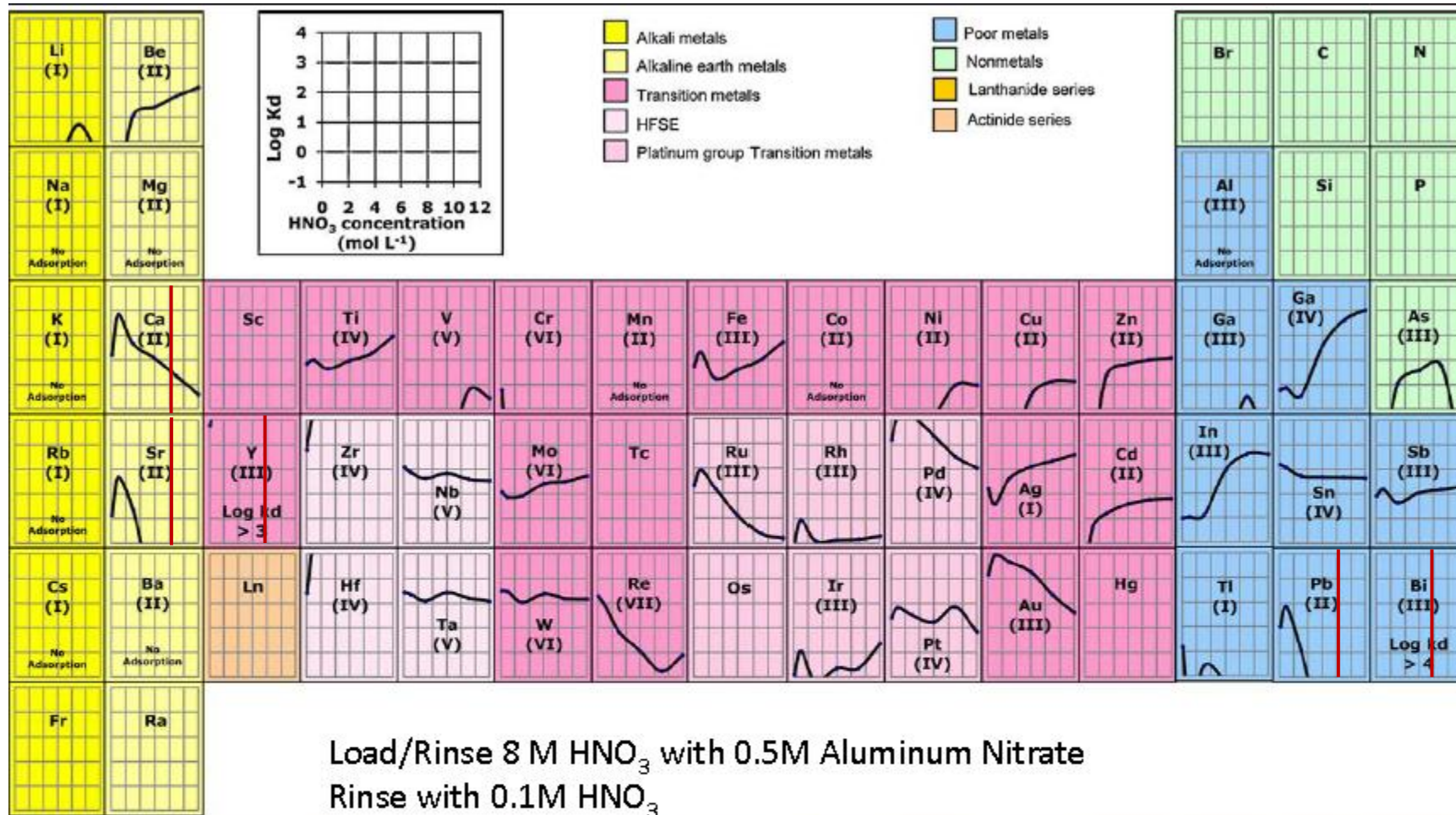
Acid dependency of  $k'$  for various ions at 23-25°C.  
Sr Resin



Acid dependency of  $k'$  for various ions at 23-25°C.  
Sr Resin

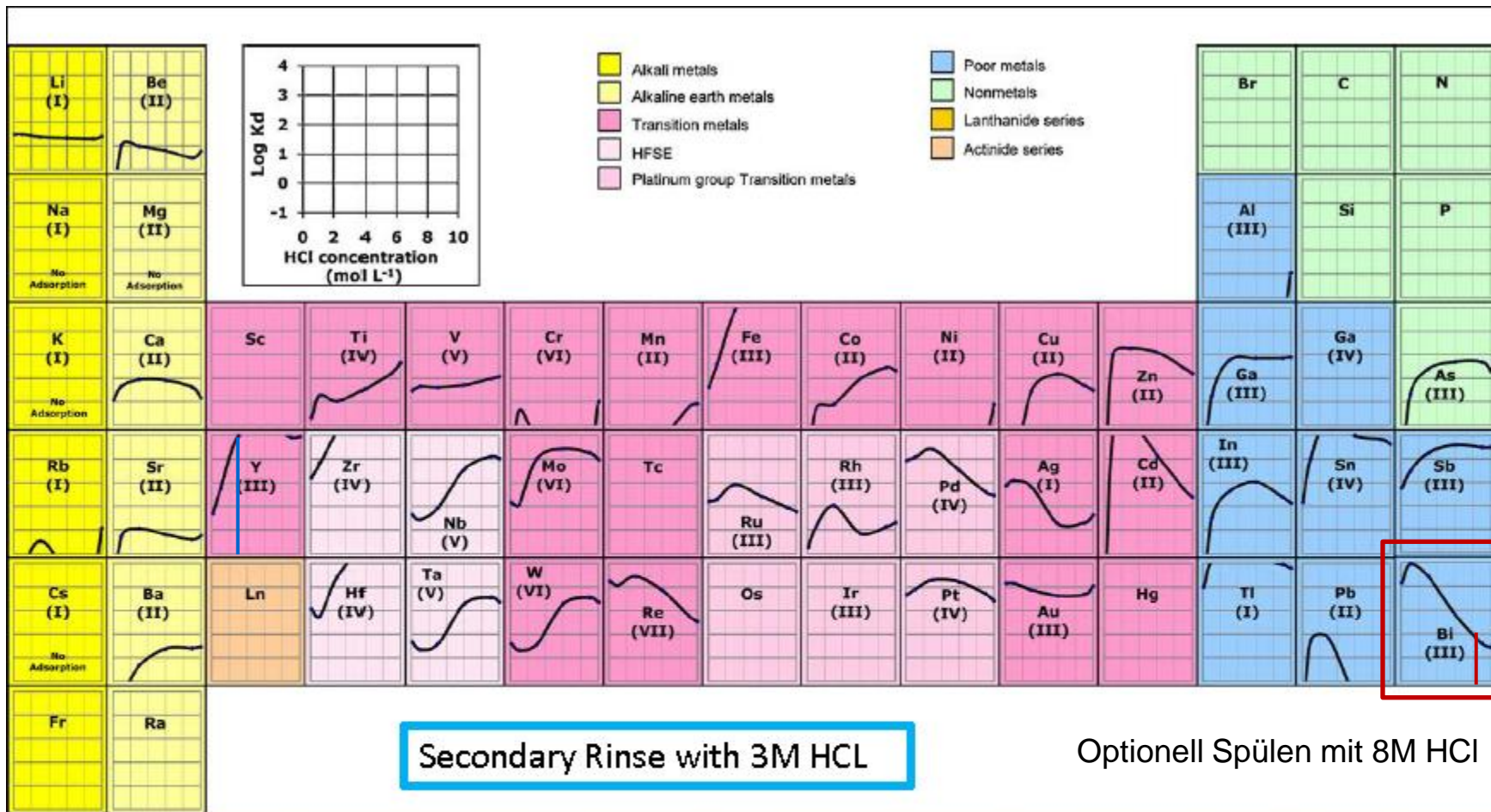


# DGA Resin



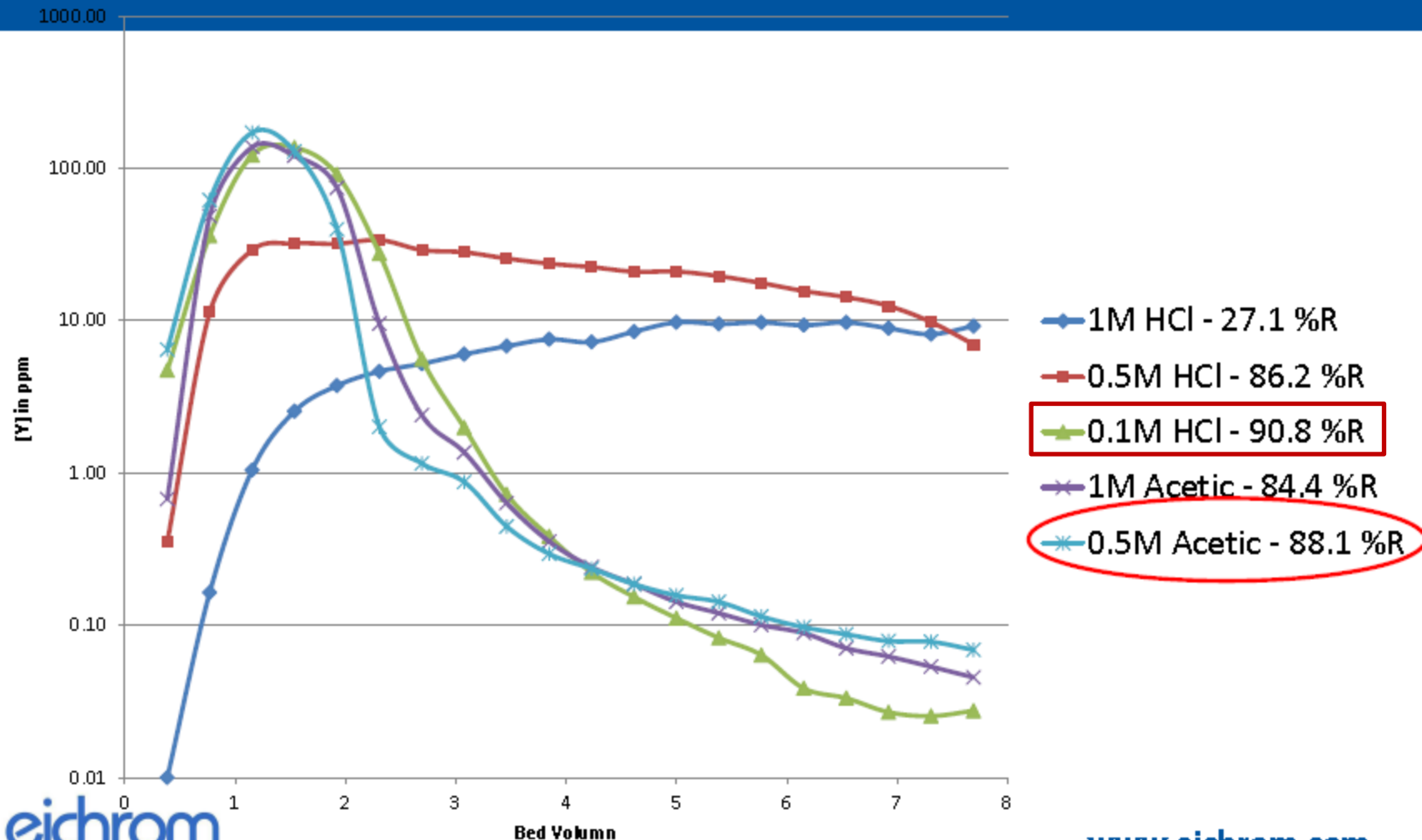


# DGA Resin

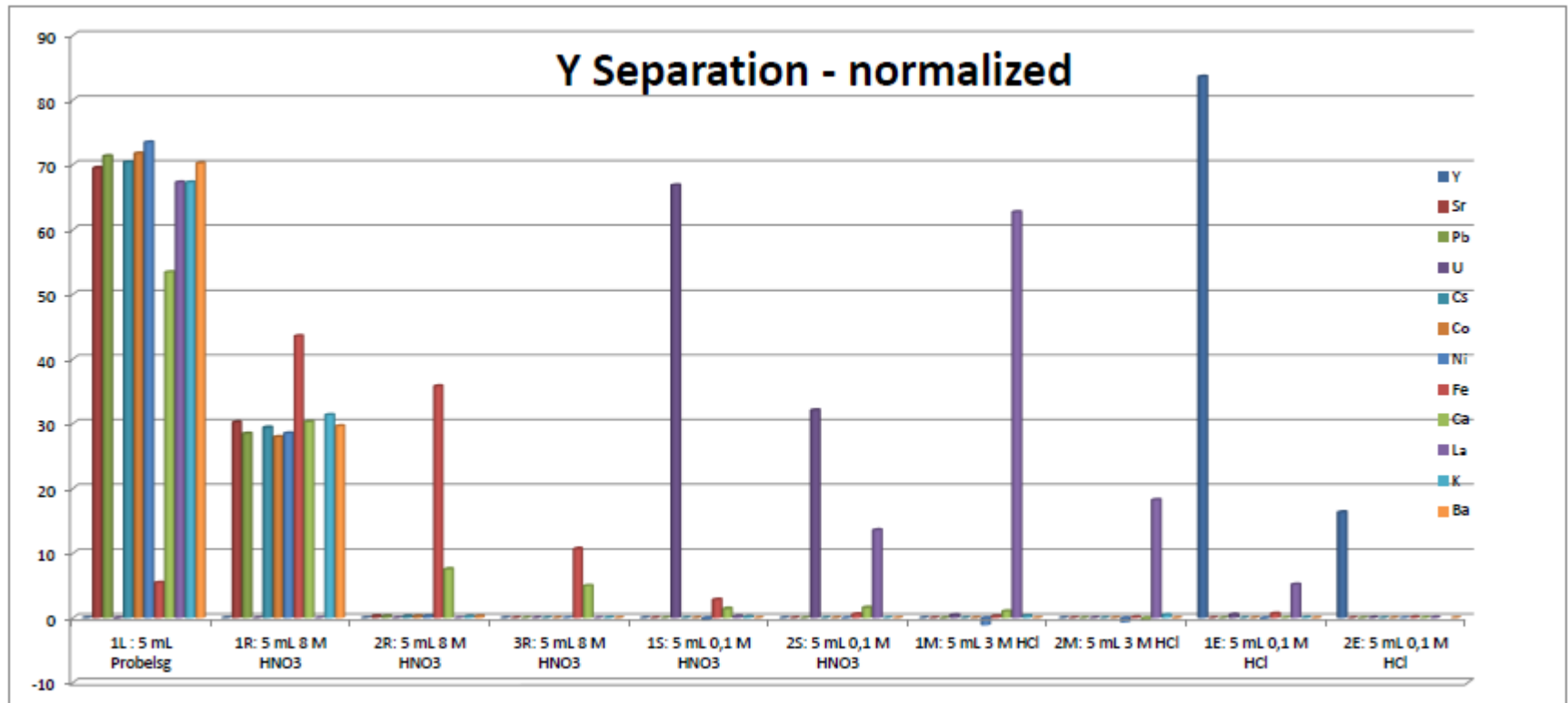


Distribution coefficients (Kd) of 60 elements on TODGA resin in logarithmic scale as a function of HCl molarity

# Yttrium elution from DGA



# Elutionsstudie



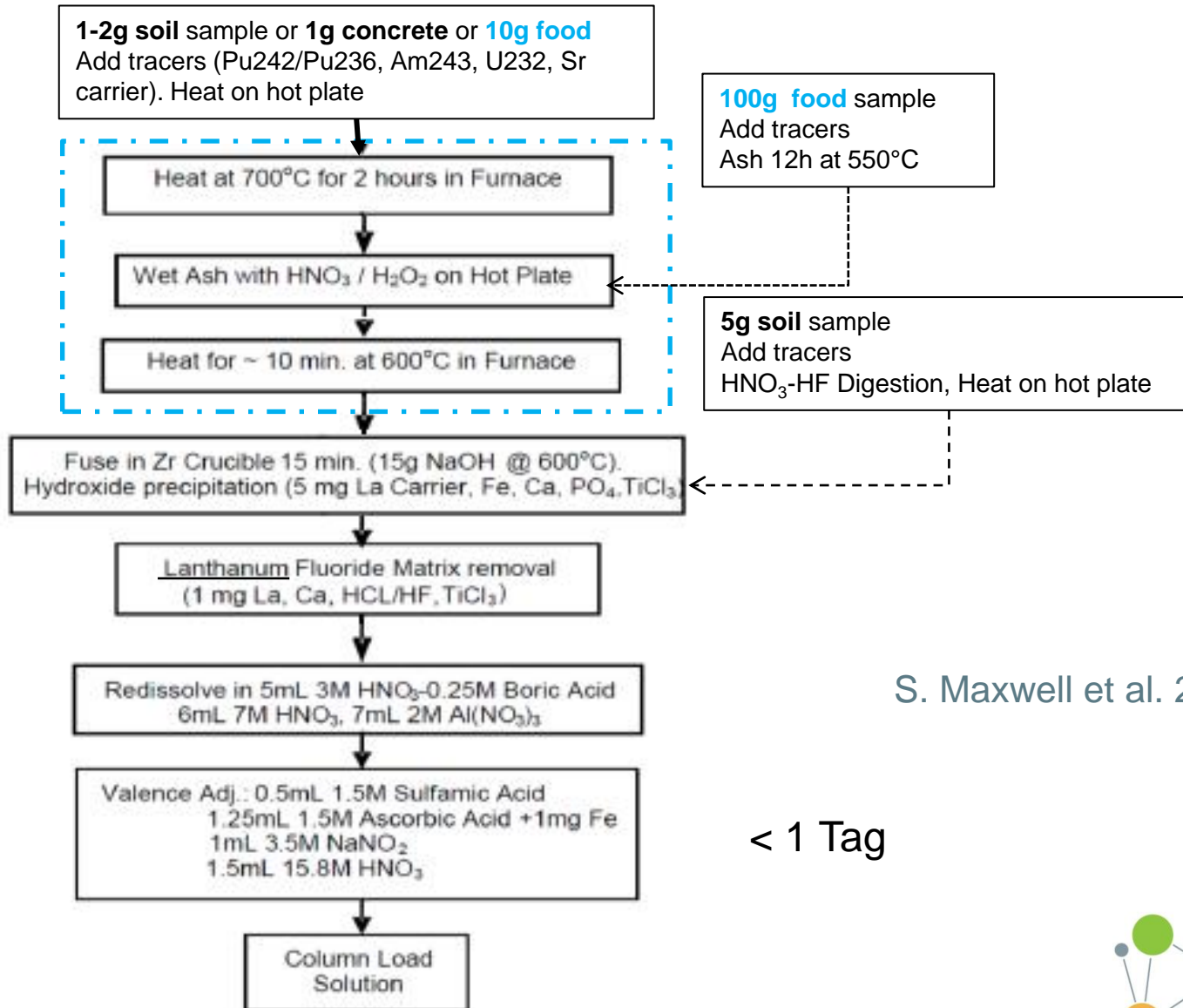
C. Dirks, 2012

# Aktinide und Sr in Boden-, Nahrung-, Beton- und Ziegelproben



- Methoden zur Analyse größerer Probenmengen anpassbar
- Zugabe interner Standards und Sr Träger (oder Sr-85)
- Mineralisation im Muffelofen bei 700°C
- NaOH Schmelze
- Zwei Mitfällungen zur Matrix-Entfernung
  - $\text{Fe}(\text{OH})_3$  / Ca-Phosphat
  - $\text{LaF}_3$  unter reduzierenden Bedingungen ( $\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{U}(\text{IV})$ )
- Aufnahme in 3M  $\text{HNO}_3$  / 1M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  / 0.25M Borsäure
- Redox (Pu(IV)):  $\text{Fe}(\text{II})$  /  $\text{NaNO}_2$

# Probenvorbereitung

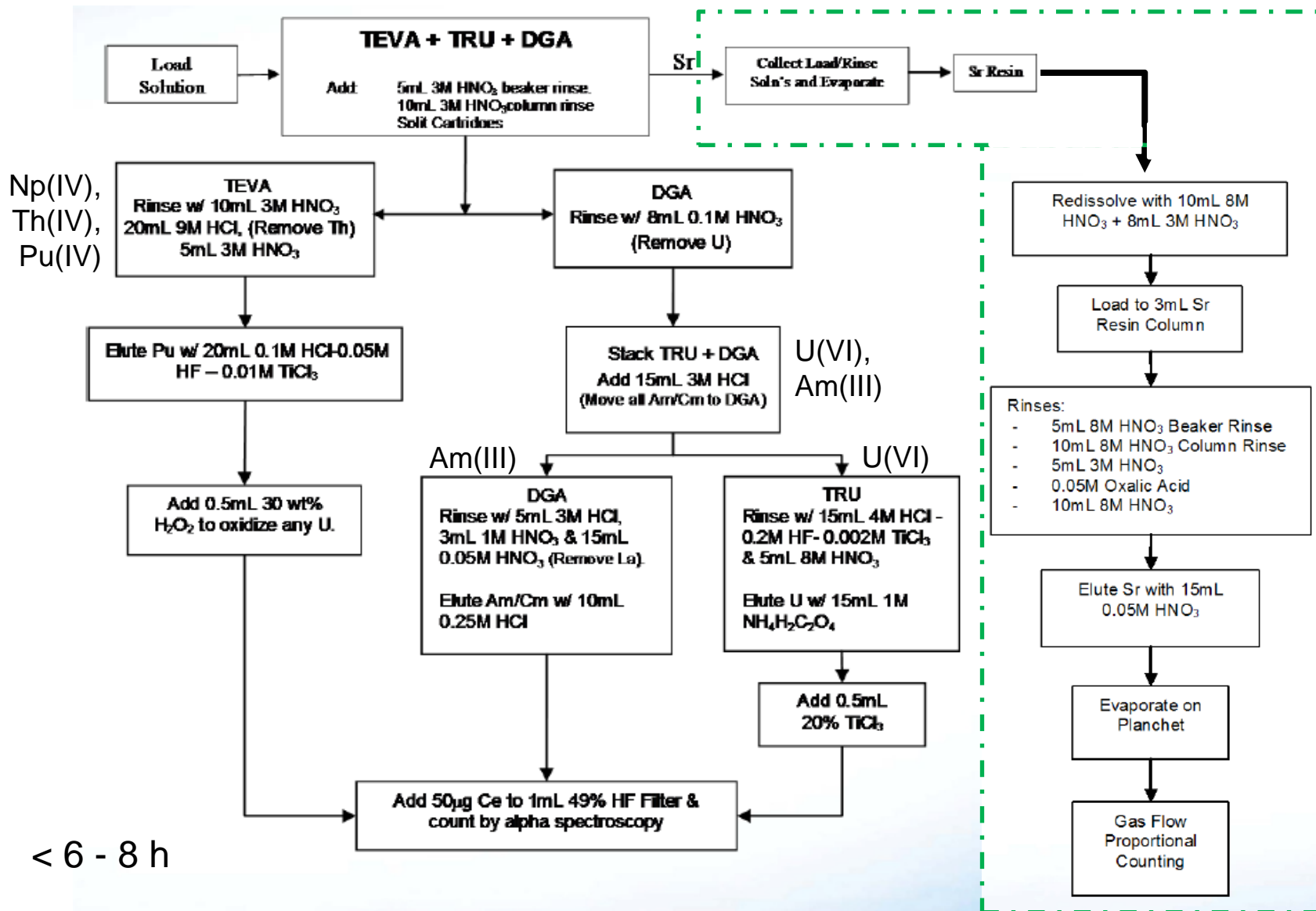


S. Maxwell et al. 2011

< 1 Tag

- Vakuumbbox
- Probenaufgabe auf aufeinander gesteckte TEVA, TRU und DGA Kartuschen -> Retention der Aktinide
- Spülen mit 3M HNO<sub>3</sub>
- Trennung der Kartuschen (TEVA und TRU/DGA)
  - Th, Pu (Np) Aufreinigung über TEVA
  - Am/U Aufreinigung über TRU/DGA
- Mikromitfällung
- Probenaufgabe-Eluat und erster Spülschritt vereinigt und zur Trockene eingedampft
- Sr Aufreinigung über 3 mL Sr Resin Säule oder Kartuschen (2 mL + 1 mL)

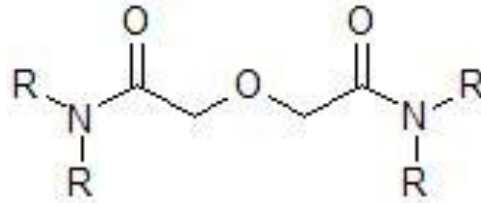
# Trennschema (Sr optional)



< 6 - 8 h

# DGA Resin

Extraktant:



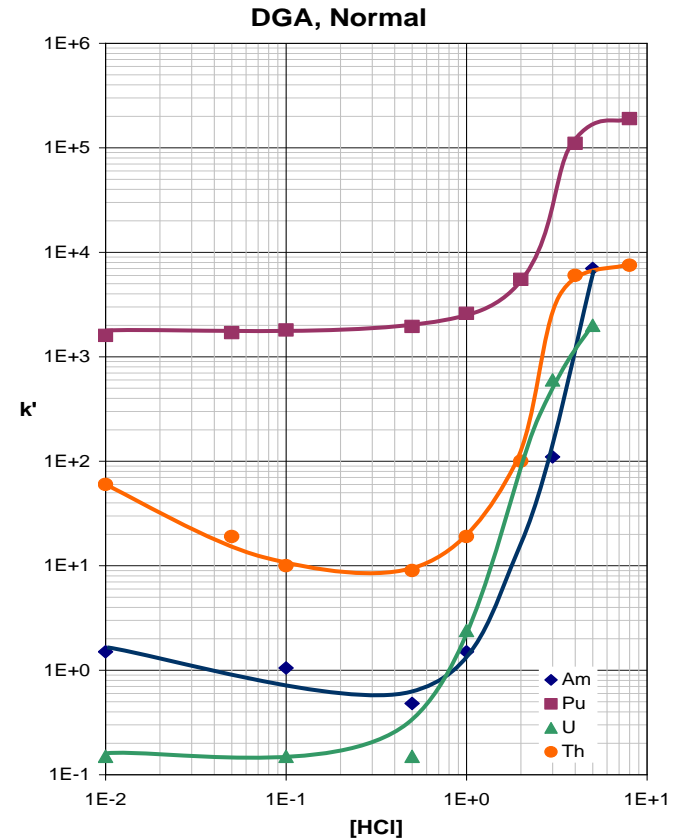
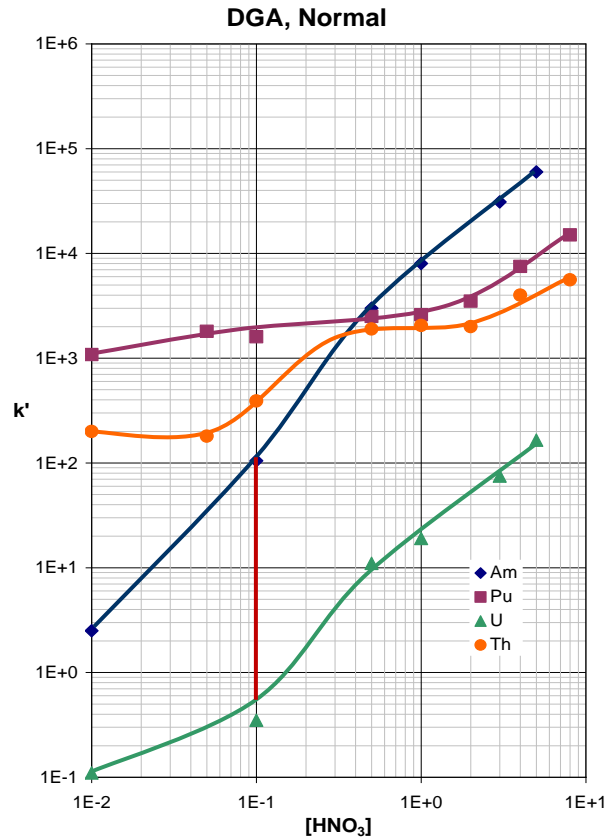
R = C<sub>8</sub>

Extraktionsggw.:

mit X= NO<sub>3</sub><sup>-</sup> or Cl<sup>-</sup>

- DGA, Normal (*N,N,N',N'*-tetra-*n*-octyldiglycolamid), TODGA = DN
  - Hauptsächlich Radioanalytik
- DGA, Branched (*N,N,N',N'*-tetrakis-2-ethylhexyldiglycolamide), TEHDGA = DB
  - Hauptsächlich Radiopharmazie

# DGA Resin



- Sehr hohe  $k'$  für Am
- Am / U Trennung mit 0,1M  $\text{HNO}_3$  , U eluiert / Am (und Pu/Th) zurückgehalten
- Am Elution mit verdünnter  $\text{HCl}$
- DGA sehr robust gegen Matrix-Interferenzen (Fe(III), Ti, Ca)
  - Im salzsauren erhöht Fe(III) die Am Retention

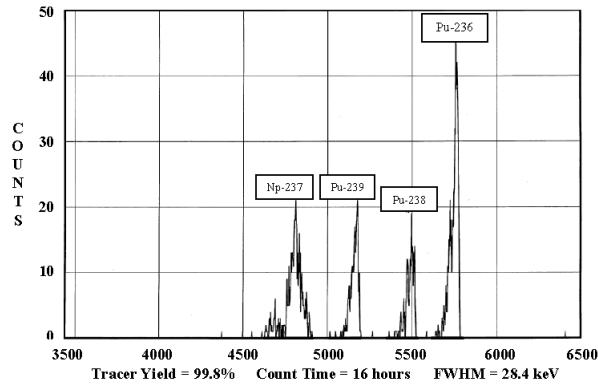
# Ergebnisse Referenzproben (MAPEP)

- Gute Übereinstimmung (Bias  $15\% \leq B \leq -15\%$ )
- Hohe Ausbeuten für Aktinide, gute Ausbeuten für Sr

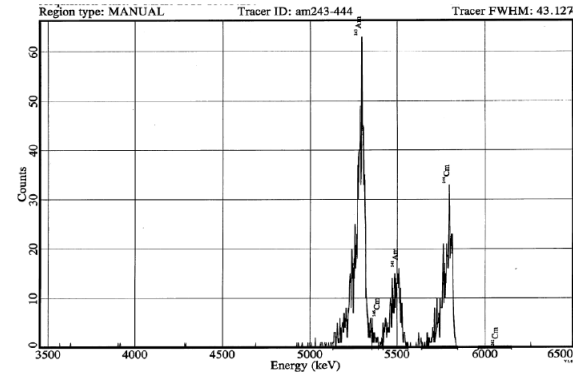
Sample Code	Am yield (%)	Pu yield (%)	U yield (%)	Sr yield (%)
MAPEP-18 soil	96.2±6.33	102.2±10.5	84.0±5.64	60.0±2.8
MAPEP-20	na	na	na	66.0 +/- 6.0
10g baby food	84.6±7.5	93.5±8.1	77.9±13.1	na
10g apple	93.4±9.1	97.5±12.1	88.9±10.9	na
10g squash	88.5±3.5	97.5±5.9	77.9±13.1	na
MAPEP-18 concrete	85.3±6.5	89.6±7.9	76.9±4.4	na
MAPEP-18 brick	93.7±2.9	94.7±9.0	88.1±5.4	na

# Alphaspektren

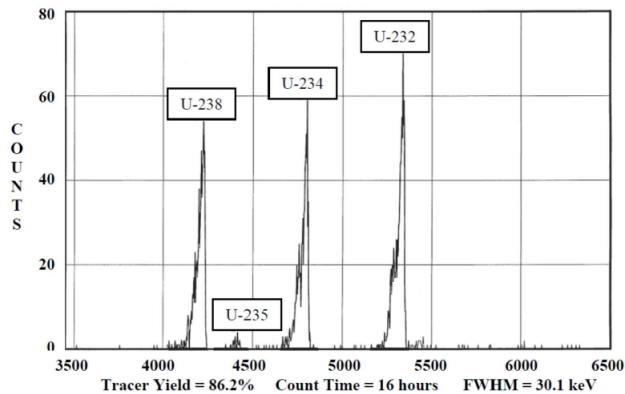
## Pu and Np spectra for concrete sample



## Am and Cm spectra for concrete sample



## U isotope spectra for concrete sample



Alphaspektren, Betonproben, Mikromitfällung

S. Maxwell, 2011



Vielen Dank  
für Ihre  
Aufmerksamkeit!



**TRISKEM**  
SHARING INNOVATION

TRISKEM INTERNATIONAL

Parc de Lormandière Bât. C - Rue Maryse Bastié - Campus de Ker Lann - 35170 Bruz - FRANCE

Tel +33 (0)2.99.05.00.09 - Fax +33 (0)2.99.05.07.27 - [www.triskem-international.com](http://www.triskem-international.com) - email : [contact@triskem.fr](mailto:contact@triskem.fr)