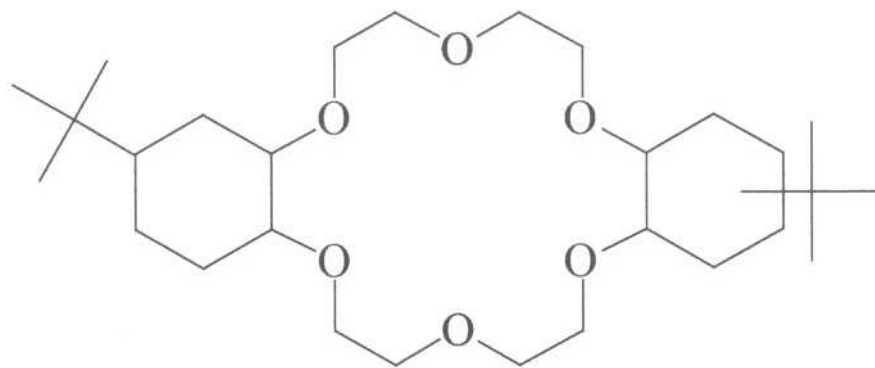


Resina Sr:
Determinación de Sr-89 y Sr-90
en muestras ambientales y
biológicas

- Ø Resina Sr
- Ø Determinación de la producción
- Ø Preparación de muestras
- Ø Separación
- Ø Preparación de muestras para recuento
- Ø Recuento
- Ø Basado en su mayor parte en una publicación de FS-AKU

« Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung »

Resina Sr



Diluent: 1-octanol

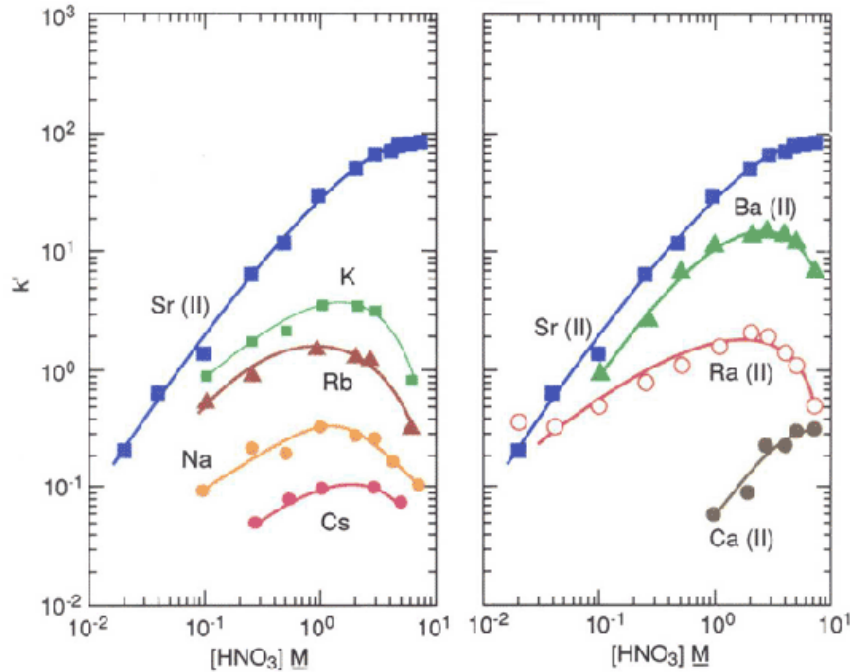
- Ø 1,0 M 4,4'(5')-di-t-butylciclohexano 18-corona-6 en 1-octanol.
- Ø 40% (w/w) cargado sobre un soporte cromatográfico inerte.
- Ø Densidad de lecho de la resina SR, de 0,35 g/ml aproximadamente.
- Ø Capacidad máxima de Sr: lecho de resina de 21 mg / 2ml,
- Ø Capacidad de trabajo aconsejada: lecho de resina de 8 mg / 2ml máx. (ópt.: 5 mg)

Resina Sr

Figures 2 and 3

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

Sr Resin

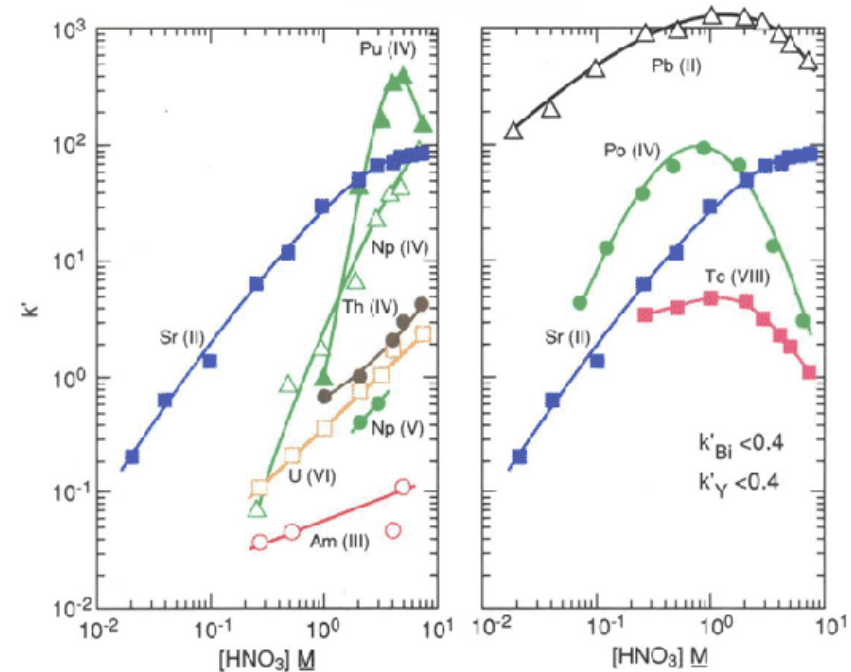


Horwitz, et al., (HP292)

Figures 4 and 5

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

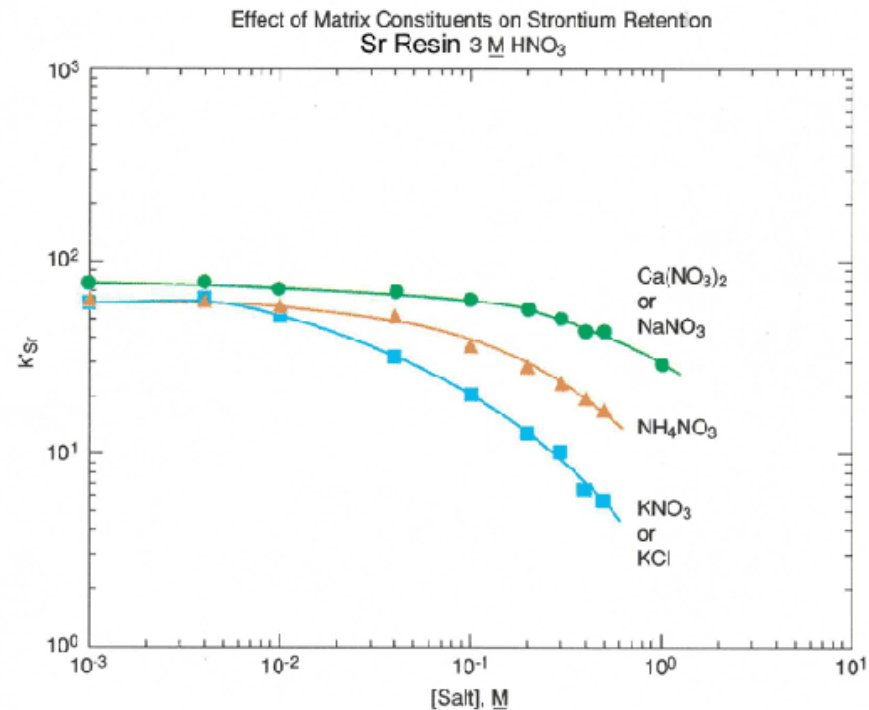
Sr Resin



Horwitz (HP199)

- ⊘ Buena captación de Sr con niveles elevados de HNO_3 ; fácil elución con niveles bajos de HNO_3
- ⊘ Buena selectividad frente a alcalinos y alcalinotérreos
- ⊘ Muy buena selectividad para Pb (la elución es problemática, y resulta preferible la resina Pb)

Resina Sr

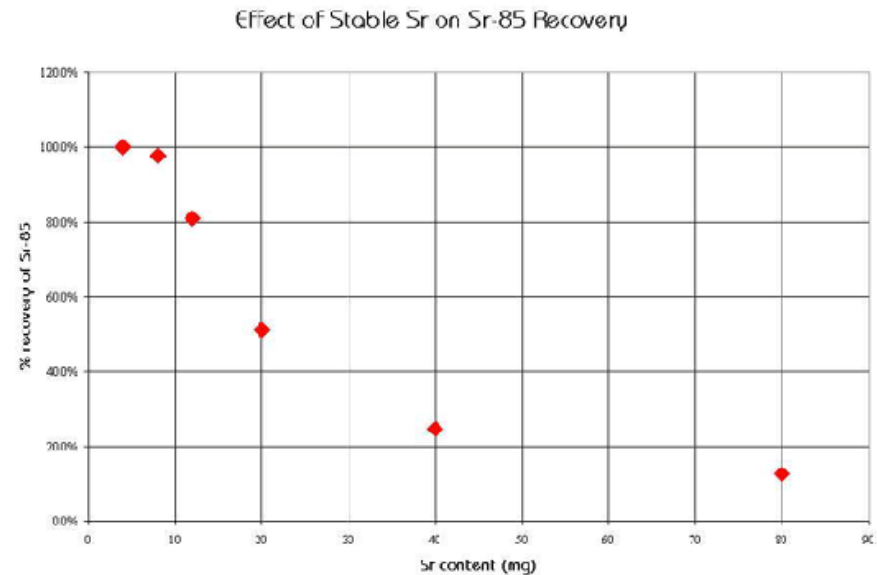
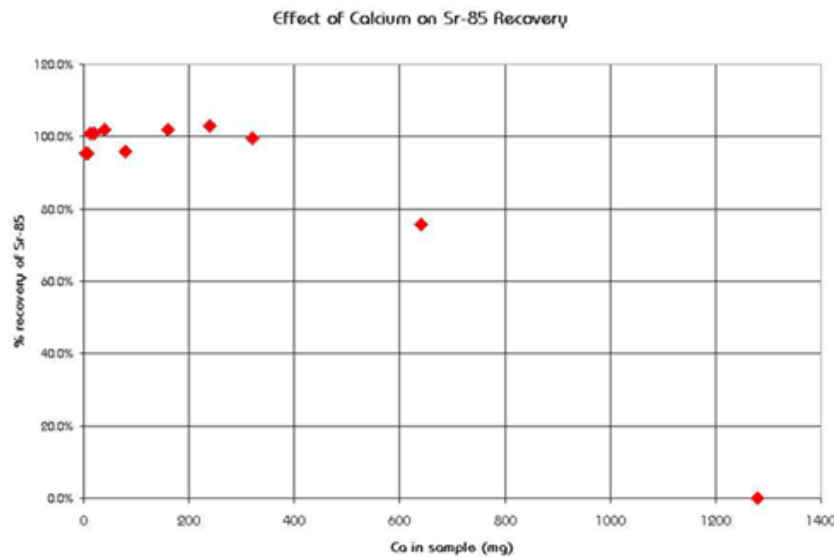


- Ø Elevado impacto de K/NH₄; es necesaria su eliminación cuando está presente en concentraciones elevadas (intercambio o coprecipitación de iones: por ejemplo, carbonato, fosfato, oxalato)
- Ø Impacto moderado de Ca, pero problemático cuando está presente en concentraciones elevadas (se necesita adaptar el tamaño de la columna)

Determinación de la producción

Ø Sr estable

- Puede que sea necesario determinar desde el principio el contenido natural de Sr
- Ajustar la masa de Sr introducida al tamaño o capacidad de la columna



- Gravimetría
- AAS / ICP-AES / ICP-MS (• espectrometría)

Determinación de la producción

- ∅ Y estable cuando se mide Y-90 tras el crecimiento de Y y la elución
 - Pb-210/Bi-210 !
- ∅ Sr-85
 - Vida media 50,5 días
 - Medición por LSC (método de tres ventanas)
 - § Cálculo
 - § Menor contribución a segundo plano
 - Medición mediante espectrometría γ
 - § Normalmente varios Bq
 - § Contribución al segundo plano (LSC)

Comparación: Segundo plano frente a Sr-85

FS-08-147-AKU

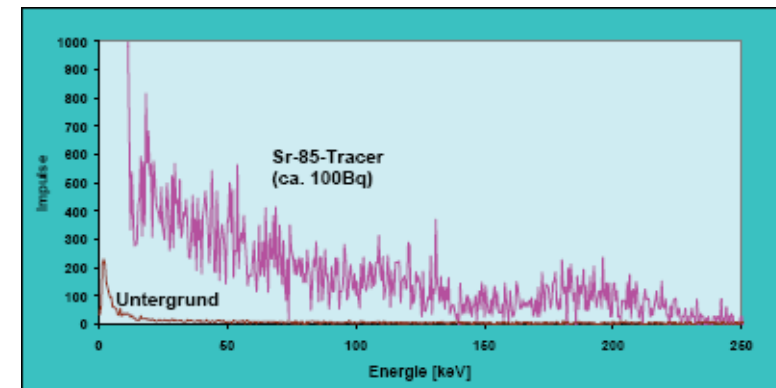


Abb. 3-3: Ausschnitt des Scintillationsspektrums in Abb. 3-2 mit Sr-85 (ca. 100 Bq) und Untergrund mit gleicher Messzeit.

Preparación de muestras

| | typical sample size | Drying | ashing | leaching | extraction | precipitation |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| Aerosol | | air/oven | depending on used filter, 450° C | 6M HCl | / | |
| drinking water | 1 - 3 L | / | / | / | (CEX) | Carbonate |
| waste water | 1 - 10 L | Hotplate | wet ashing (HNO ₃ / H ₂ SO ₄) | / | / | Sulphate / carbonate |
| | 1 - 3 L | / | / | / | extraction with Chelite P | Carbonate |
| Urine | 0,5 - 1 L | / | (400°C/wet ashing) | / | / | Phosphate |
| vegetation | 100 g | Drying oven | 450° C | 1M HNO ₃ | / | 1.) CaOxalate (followed by oxalate destruction) |
| foodstuff | 10g ash | Drying oven | 450° C (slow increase) | 8M HNO ₃ | / | / |
| Milk | 1 - 5 L | (Lyophilisation /) drying oven | < 400° C | 6M HCl or 8M HNO ₃ | / | Carbonate or Phosphate |
| | 1 L | / | / | / | extraction with Chelite P or CEX | Carbonate |
| soil / sediment | 30 - 100 g | Drying oven | < 400° C | 6M HCl or 1M HNO ₃ | / | 1.) CaOxalate (followed by oxalate destruction) 2.) Carbonate |

Preparación de muestras

∅ Aerosol/filtros

- Secado en horno o al aire
- Incineración (300°C y luego 450°C)
 - § en función del tipo de filtro y del volumen
 - § eliminación de la matriz / concentración
- Extracción con HCl 6M
- Evaporación y redisolución con HNO₃ 8 M

∅ Agua potable y agua de superficie «limpia»

- Volumen hasta 300 l (en función de la concentración de Ca)
- Preconcentración por evaporación
- Precipitación en forma de carbonatos
 - § Redisolución en HNO₃ 8 M
- También es posible: preconcentración mediante intercambio de cationes
 - § Elución con HNO₃ 8 M

Preparación de muestras

∅ Agua residual (opción 1)

- Incineración húmeda con H_2SO_4 y HNO_3
 - § Sr/CaSO_4 se precipita durante la dilución
- Los sulfatos se convierten en carbonatos
- Los carbonatos se disuelven en HNO_3 8 M

∅ Agua residual (opción 2)

- Extracción de alcalinotérreos con Chelite P
 - § En "batch experiment" (2 – 3 h)
- Transferencia de Chelite P a la columna, bañándolo con agua desionizada
- Elución de alcalinotérreos con HNO_3 5 M
- Reducción del volumen por evaporación
- Precipitación de carbonato
- Los carbonatos se disuelven en HNO_3 8 M

Preparación de muestras

Ø Orina

- Adición de Ca y HNO₃ conc., hervir durante 2 h
- Opcional: primero secado y mineralización, a continuación precipitación
- Adición de HPO₄²⁻ (y fenolftaleína)
- Ajuste a pH 9 mediante NH₄OH , precipitación
- Redisolución de precipitado de fosfato de calcio en HNO₃ 8M / 0,5M Al (NO₃)₃

Ø Vegetación

- Secado y homogenización
- Incineración a 500°
- Lixiviación con HNO₃ 1 M
- Precipitación de Ca/Sr-oxalato a pH 5-6
- Destrucción de oxalato (incineración húmeda u horno)
- Disolución en HNO₃ 8M

Preparación de muestras

∅ Leche (precipitación)

- 1 - 5 l de leche fresca, secado e incineración (600° C)
- Lixiviación con HNO_3 8 M (o HCl 6 M), filtrado
- Precipitación de fosfato de calcio a pH10
- Redisolución del precipitado de fosfato de calcio en HNO_3 8 M

∅ Leche (intercambio iónico)

- Extracción de alcalinotérreos con Chelite P o resina de intercambio catiónico
 - § en "batch experiment" (2 – 3 h)
- Transferencia de la resina a la columna, bañándola con agua desionizada
 - § Eliminación de la leche y la grasa láctea, puede que sea necesario hacerlo a temperatura elevada
- Elución de alcalinotérreos con HNO_3 5M (Chelite P) o solución NaCl (CEX)
- Reducción del volumen por evaporación
- Precipitación de carbonatos, seguida de disolución en HNO_3 8 M

Preparación de muestras

Ø Suelo/Sedimento/Lodo (opción 1)

- muestra seca de 100 g
- secado e incineración (400 °C)
- Lixiviación con HCl 6 M , ΔT
- Dilución
- Filtración para eliminar el ácido síclico precipitado
- Precipitación de oxalato de calcio a pH 5,5
- Destrucción de oxalato a 400°C y, a continuación, a 700°C
- Redisolución en HNO₃/HCl
- Precipitación de carbonato
- Redisolución en HNO₃ 8 M

Preparación de muestras

Ø Suelo/Sedimento/Lodo (opción 2)

- muestra seca de 30 g
- secado e incineración (400° C)
- Lixiviación con HNO_3 1 M, ΔT
- Dilución
- Precipitación de oxalato de calcio a pH 5,5 en presencia de citrato de sodio
- Destrucción del oxalato mediante incineración húmeda (HNO_3 conc., H_2O_2)
- Redisolución en HNO_3 3 M

Separación

- ∅ Cargar la solución en general en HNO_3 8 M o HNO_3 3 M
 - En función de la matriz y la concentración de fosfato, también 0,5 M en $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- ∅ El volumen de la solución de carga depende de
 - Tamaño de columna
 - Contenido de Sr
 - Matrix (contenido de Ca)
- ∅ Tamaños de columnas generalmente utilizados:
 - 2 ml preempaquetada (0,65 g de resina); por ejemplo, muestras de agua, muestras de orina
 - 5 ml preempaquetada (1,6g de resina); por ejemplo, aguas residuales y algunas comidas
 - 8 ml preempaquetada (2,6 g de resina); por ejemplo, leche y suelo
 - Hasta 10 - 15 mL (3 - 5 g de resina) todas las matrices
 - paquete propio de resina Sr a granel
 - modelos MPLC (cromatografía líquida de media presión)

MPLC

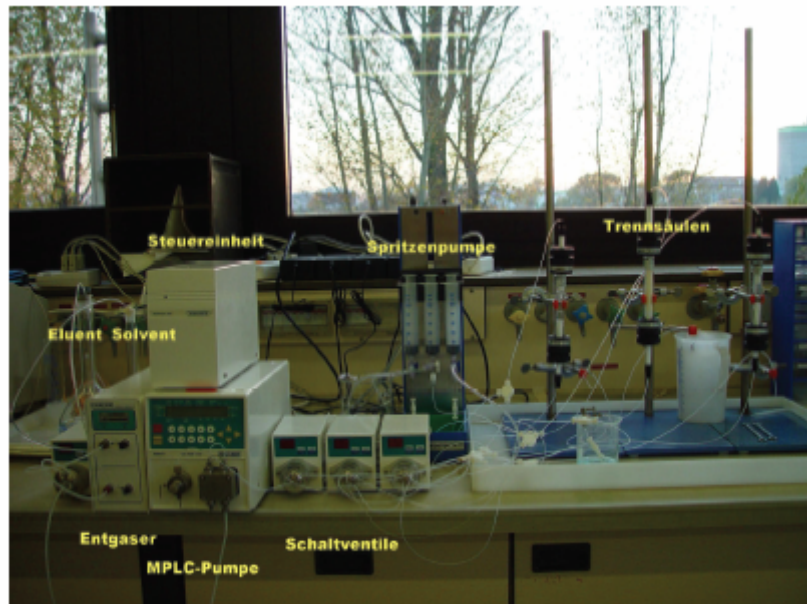


Abb. 2-4: Ansicht der 3-Säulen-MPLC-Anlage im Isotopenlabor der BfG

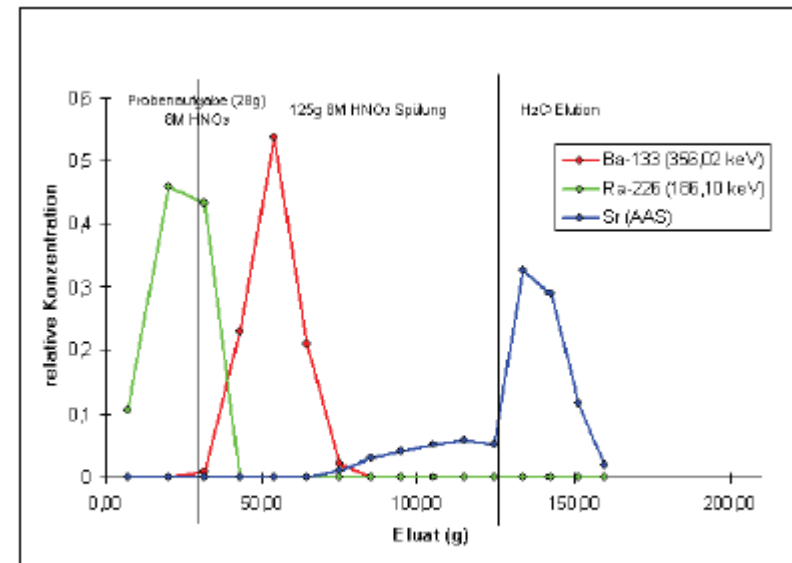


Abb. 2-2: Elutionskurve zur Charakterisierung der MPLC-Anlage

- Ø Separación automatizada
- Ø Se necesita una buena caracterización del sistema (por ejemplo, volúmenes de elución)

Separación: columna de ejemplo de 2 ml

- Ø 10 – 20 ml de solución de carga
- Ø Contenido Sr: 5 mg («capacidad de trabajo»)
- Ø Baño de 10 ml con HNO_3 8 M (elimina matrix, Ba, Y, K)
- Ø En caso de presencia de Pu(IV), Np(IV) o Ce(IV), bañar con 10 ml de HNO_3 3 M/ ácido oxálico 0,05 M
- Ø Baño de 5 ml con HNO_3 8 M (elimina rastros de Ba y K)
- Ø Elución de Sr con 10 ml de H_2O o HNO_3 0,05 M

Separación – columna de ejemplo de 2 ml Opción elución Y-90

- ∅ En caso de que se prefiera determinar mediante Y-90 (por ejemplo, mediante el recuento Cerenkov)
- ∅ Posibilidad: no aplicar elución Sr-90, dejar reposar la columna, permitir el crecimiento de Y-90 y eluir Y
- ∅ Problema: es necesario asegurarse de la ausencia de Pb-210
 - crecimiento de Bi-210 (emisor beta de alta energía: $E_{\beta, \max} = 1,2 \text{ meV}$)
 - Coeluido con Y-90
- ∅ Mejor: eluir Sr-90 y permitir el crecimiento de Y-90; a continuación, volver a cargar en una nueva columna de Sr
- ∅ Ventajas adicionales:
 - Determinación de Sr-89 en eluato de Sr mediante el recuento Cerenkov
 - Determinación de la producción de Y mediante Y estable

Separación: columna de ejemplo de 10 ml

- Ø 50 – 100 ml de solución de carga
- Ø Contenido Sr de 20 mg («capacidad de trabajo»)
- Ø Baño de 50 - 80 ml con HNO_3 8 M (elimina matrix, Ba, Y, K)
- Ø En caso de presencia de Pu(IV), Np(IV) o Ce(IV), bañar con 40 - 50 ml de HNO_3 3 M/ ácido oxálico 0,05 M
- Ø Baño de 20 ml con HNO_3 8 M (elimina rastros de Ba y K)
- Ø Elución de Sr con 100 ml de H_2O o HNO_3 0,05 M
- Ø Evaporación o precipitación de carbonato de Sr

Preparación de muestras para recuento

- Ø Recuento por LSC - volumen de elución de 10 ml (columna de 2 ml)
 - Marcador Sr-85: medición directa γ o LSC
 - Sr estable – mediante espectrometría: alícuota para la producción, el resto LSC (se puede elegir el cóctel)
 - Sr estable – mediante gravimetría: precipitación de carbonato, determinación de peso, redisolución en ácido toluensulfónico acuoso 12,5% (1 -2 ml) y cóctel de centelleo (18 – 19 ml) • baja extinción, LSC

- Ø Recuento por LSC - volúmenes de elución mayores (columnas de 5 - 15 ml)
 - Preconcentración por precipitación de carbonato de Sr
 - Producción mediante espectrometría: redisolución en ácido, división en alícuotas para espectrometría/LSC
 - Producción mediante gravimetría: determinación de peso, redisolución en ácido toluensulfónico acuoso 12,5% (1 -2 ml) y cóctel de centelleo (18 – 19 ml), LSC
 - Producción mediante marcador Sr-85: recuento γ de filtro o muestra LSC (redisolución en ácido toluensulfónico acuoso 12,5% (1 -2 ml) y cóctel de centelleo (18 – 19 ml)

Preparación de muestras para recuento

Ø Recuento Cerenkov

- Medición directa de la muestra
- Producción:
 - § Mediante Sr-85: espectrometría γ de la muestra o por LSC tras la adición del cóctel de centelleo
 - § Mediante espectrometría: división en alícuotas
 - § Medición Y-90: 100% de la producción de elución o Y mediante espectrometría

Ø Recuento GPC

- En gravimetría general
- Evaporación del eluato de Sr
- Oxalato de Sr o precipitación de carbonato
- Oxalato Y o precipitación de hidróxido / conversión en general a óxido
- Opcional para determinación de producción: redisolución de origen y espectrometría

Recuento

Ø LSC - sin presencia de Sr-89

- Uso de Sr-85 como marcador de producción - método de tres ventanas
 - 1ª ventana Sr-85, 2ª ventana Sr-90, 3ª ventana Y-90 (más control de Sr-89)
 - Producción y Sr-90 en una medición
 - Permite el control de resultados mediante mediciones reiteradas (crecimiento de Y-90)
 - Baja actividad de Sr-85, baja contribución a Sr-90 en segundo plano
- Uso de Sr-85 como marcador de producción – producción mediante espectrometría g
 - Se necesita elevada actividad de Sr-85
 - Considerable contribución al segundo plano
 - Método de una o dos ventanas
 - Ventanas de alta energía – disminución de la contribución de Sr-85 al segundo plano

Recuento

Ø LSC - sin presencia de Sr-89

- Uso de Sr estable como marcador de producción - método de dos ventanas
 - 1ª ventana Sr-90, 2ª ventana Y-90 (más control para Sr-89)
 - Producción y Sr-90 en dos mediciones diferentes
 - Permite el control de resultados mediante mediciones reiteradas
 - No hay contribución de Sr-85 al segundo plano

Ø Comentario sobre el recuento por LSC con métodos de varias ventanas

- Calibración
- La extinción debe ser estable
- Matemáticas...

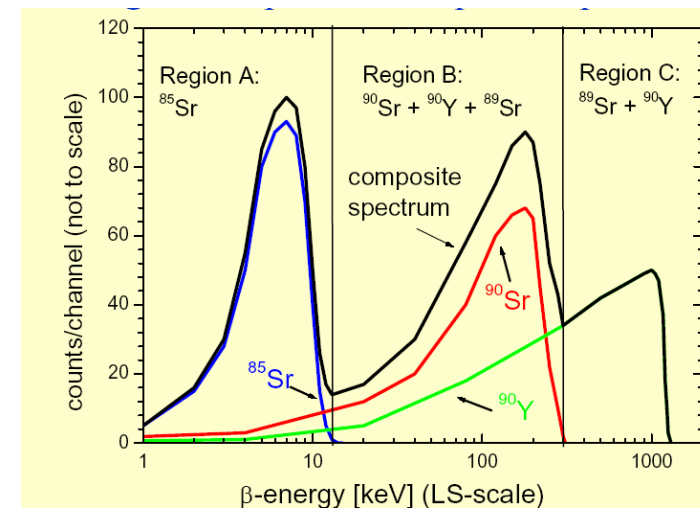
Ejemplo de método de 3 ventanas – marcador Sr-85

Eikenberg, presentación Vetter UGM Bratislava

Ventana A: Sr-85

Ventana B: Sr-89/90 e Y-90

Ventana C: Sr-89 e Y-90



Recuento

∅ LSC - presencia de Sr-89

- Uso de Sr-85 como marcador de producción - método de tres ventanas
 - 1ª ventana Sr-85, 2ª ventana Sr-90, 3ª ventana Sr-89 (e Y-90)
 - Producción y Sr-89 y Sr-90 en una medición
 - Control mediante mediciones reiteradas
 - La medición se debe llevar a cabo rápidamente tras la elución
 - Actividad de Sr-85, baja contribución a Sr-89/90 en segundo plano

∅ LSC - presencia de Sr-89

- Uso de Sr-85 como marcador de producción – producción mediante espectrometría γ
 - Se necesita elevada actividad de Sr-85, considerable contribución al segundo plano
 - Método de dos o tres ventanas
 - 2 ventanas: Sr-90 y Sr-89 (más Y-90)
 - 3 ventanas: Sr-90, Sr-89 e Y-90
 - Ventanas de alta energía – disminución de la contribución de Sr-85 al segundo plano

Recuento

∅ LSC - presencia de Sr-89

- Uso de Sr estable como marcador de producción
 - Método de dos o tres ventanas
 - 2 ventanas: Sr-90 y Sr-90
 - 3 ventanas: Sr-90, Sr-89 e Y-90
 - Producción y Sr-90 en dos mediciones diferentes
 - Permite el control de resultados mediante mediciones reiteradas
 - No hay contribución de Sr-85 al segundo plano

Ejemplo de método de 3 ventanas – sin marcador Sr-85

Ventana A: Sr-89/90 e Y-90

Ventana B: Sr-89 e Y-90

Ventana C: Y-90

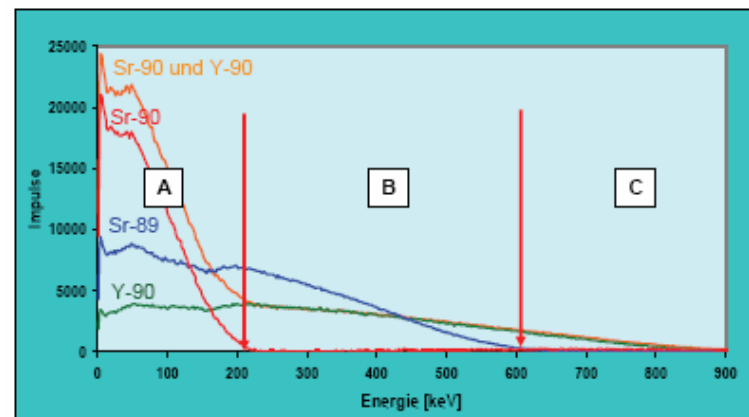


Abb. 3-1: Szintillationspektren der Einzelnuklide Sr-89, Sr-90, Y-90 sowie der Nuklidmischung Sr-90 und Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht.

Recuento

Ø Recuento Cerenkov

- Ø Nuclídeos con $E_{\beta, \max} > 500 \text{ meV}$ (Sr-89 y Y-90)
- Ø Emisión de luz a aproximadamente 400 nm
- Ø Medición con contador LS
- Ø Medición directa del eluato
- Ø No es necesario cóctel de centelleo, no hay desechos radiactivos
- Ø Muy poca interferencia de Sr-90 $\varepsilon \ll 3\%$

Ejemplo de espectro Cerenkov de Sr-89

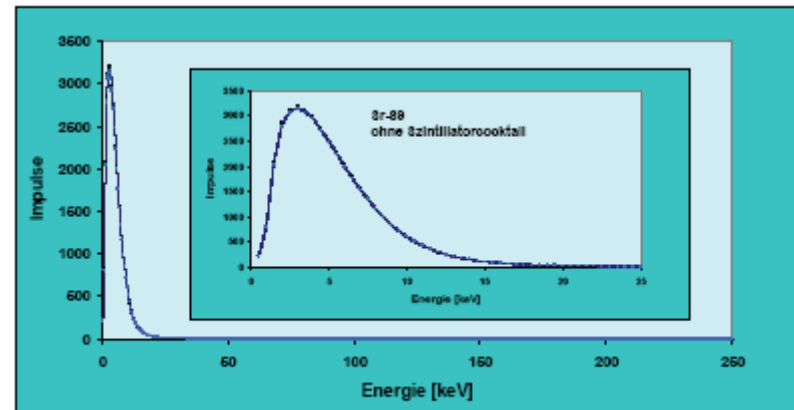


Abb. 3-4: Čerenkov-Spektrum von Sr-89

Recuento

Ø Recuento GP

- No hay espectro, no hay ventana de energía
- No hay discriminación de radionúclidos
- Sr-90 directo, mejor mediante crecimiento de Y-90
 - § mediciones múltiples
 - § Medición de Y-90
- Es posible calcular la actividad de Sr-89
- Incógnitas
- Se necesita muy buena calibración
- Ventaja: numerosas muestras a la vez (screening)
- Mejora del límite de detección cuando Y-90 está en equilibrio o se acerca a él

Eficacias habituales de detección

| Counting | Nuclide | type of sample | typical detection efficiency |
|----------|---------|--|------------------------------|
| Cerenkov | Y-90 | liquid | 0,80 |
| | Sr-89 | liquid | 0,28 |
| | Sr-90 | liquid | < 0,003 |
| GPC | Y-90 | Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃ | 0,54 |
| | Sr-89 | SrCO ₃ | 0,51 |
| | Sr-90 | SrCO ₃ | 0,41 |
| LSC* | Y-90 | liquid | 0,99 |
| | Sr-89 | liquid | 0,99 |
| | Sr-90 | liquid | 0,97 |
| | Sr-85 | liquid | 0,3 - 0,7 ⁺ |

* mean of three different TriCarb LSC counter, 2mL toluenesulphonic acid / 18 mL UGLLT, integral 0 - 1200 keV, normal count mode

⁺ strongly depending on counter used

| Nuclide | detection efficiency window A / % (0 - 12 keV) | detection efficiency window B / % (12 - 300 keV) | detection efficiency window C / % (300 - 1200 keV) |
|---------|--|--|--|
| Y-90 | 0,3 | 33,4 | 66,5 |
| Sr-89 | 2,0 | 51,2 | 47,0 |
| Sr-90 | 6,7 | 90,2 | 0,0 |
| Sr-85 | 61,7 | 7,7 | 0,0 |

Example TriCarb2550, 2mL toluenesulphonic acid / 18 mL UGLLT, normal count mode

| Nuclide | detection efficiency window A / % (0 - 12 keV) | detection efficiency window B / % (12 - 300 keV) | detection efficiency window C / % (300 - 1200 keV) |
|---------|--|--|--|
| Y-90 | 0,5 | 35,4 | 61,6 |
| Sr-89 | 2,0 | 53,1 | 42,8 |
| Sr-90 | 6,8 | 89,9 | 0,0 |
| Sr-85 | 27,8 | 2,6 | 0,0 |

Example TriCarb2770, 2mL toluenesulphonic acid / 18 mL UGLLT, normal count mode

Rendimientos típicos y límites de detección

| | mass / volume of sample | typically obtained yield in % | approx. detection limit for Sr-89 | approx. detection limit for Sr-90 |
|----------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Aerosol | 52000 m ³ | 80 - 90 | 1,6 µBq/m ³ | 0,64 µBq/m ³ |
| drinking water | 1 - 2 L | 80 - 100 | 0,1 Bq/L | 0,01 Bq/L |
| drinking water | 120 L | 80 - 90 | | 0,1 mBq/L |
| waste water | 0,5 L | 80 - 90 | 0,4 Bq/L | 0,04 Bq/L |
| Urine | 0,5L | 70 - 90 | | 0,04 Bq/L |
| vegetation | 0,8 kg | 60 - 80 | 0,1 Bq/kg FM | 0,025 Bq/kg FM |
| foodstuff | 0,8 kg | 60 - 80 | 0,1 Bq/kg FM | 0,025 Bq/kg FM |
| Milk | 1 L | 50 - 90 | | 0,007 Bq/L |
| soil / sludge | 5 - 30 g | 50 - 80 | | 0,1 Bq/kg |

Resumen

- Ø Características de la resina Sr
- Ø Importancia de la eliminación preliminar de la matriz
- Ø Matriz, contenido de Sr y tamaño de columna
- Ø Producción en general entre 60 y 100%
- Ø Diferentes tipos de recuento con distintas ventajas
- Ø No se mencionan otras aplicaciones
 - Determinación de Pb-210/Po-210
 - Separación Ba/Ra
 - Radiofarmacia
- Ø No se mencionan métodos MS
 - Proporciones de isótopos Sr
 - Datación de muestras de suelo y silicatos, industria petrolera, origen de quesos