

# Bestimmung von Ra in Umweltproben

S. Happel, TKI AWT, München, 12.11.2012

# Inhalt

- Wässrige Proben
  - Ra-226/8 Methode
  - Ra-226 via Ra NucFilm Plättchen
- Schnellmethode zur Bestimmung von Ra-226 in Umweltproben
- Schnellmethode zur Bestimmung von Ra-228 in Wasserproben

# Bestimmung von Ra-226/8 in Wasserproben

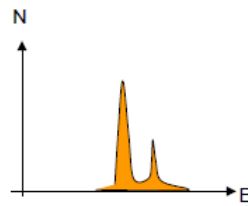
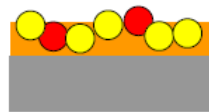
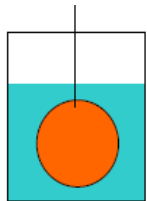
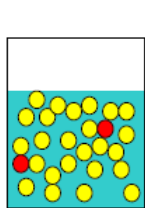
- Eichrom Methoden RAW03 (Kationenaustausch und LN Resin) und RAW04 (MnO<sub>2</sub> Resin und DGA)
- MnO<sub>2</sub> Resin erlaubt Analyse Ca-haltige Wässer
- Variante der RAW04 Methode optimiert von Sherrod Maxwell
  - 1,25g MnO<sub>2</sub> pro 1L Wasser (Routine: 1 – 1,5L), pH 6 – 7
  - Zugabe von 25 mg Ca – Minimum an Ca notwendig für hohe Ausbeuten
  - Zugabe von Ba-133
  - Laden auf MnO<sub>2</sub> mit 15 mL.min<sup>-1</sup>
  - Ra Elution mit 4M HCl/1.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Zerstörung des MnO<sub>2</sub> Resins)
  - 36h warten falls Ra-228 bestimmt werden soll (Ac-228 Einwuchs)
  - Laden des Eluates über aufeinandergesteckte LN/DGA Kartuschen
    - LN: U und Th Retention
  - Ba und Ra im Eluat, Ac auf DGA Kartusche
    - Messprobe via Mikromitfällung, Ausbeute via Ba-133
  - Ac Aufreinigung und Elution auf DGA
    - Direkte Messung über LSC oder Cerenkov, Ausbeute via Ce
    - Messprobe GPZ: via CeF<sub>3</sub> Mitfällung, Ausbeute via Ce

# Bestimmung von Ra-226/8 in Wasserproben

- Jüngere Methodenverbesserungen:
  - Ce Ausbeutebestimmung via ICP-MS statt Gravimetrie
  - Mikromitfällung aus Isopropanol-haltiger Lösung
    - 23 mL 1.5 mL HCl
    - Zugabe von 3g Ammoniumsulphat, 50µg Ba Träger und 5 mL Isopropanol
    - Eisbad/Vortex
    - Keine 'Seeding solution' notwendig
  - MnO-PAN Resin
    - MnO<sub>2</sub> fester in Resin Matrix eingebunden
    - Elution mit 5M HCl, keine vollständige Zerstörung des Resins

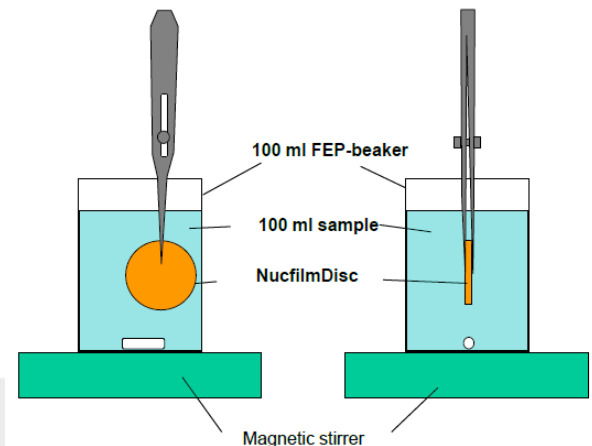
# Ra-226 via Ra NucFilm Plättchen

- Feine  $\text{MnO}_2$  Schicht auf Nylon Plättchen
  - Sehr glatte und ebene Oberfläche
- Direkte Ra Extraktion aus der Wasserprobe
  - 100 mL
  - Min. 4 – 6h, pH 4 – 8
  - EDTA zur Minderung von Matrixeffekten
- Ausbeute via Ba-133
- Probe nach dem Spülen bereit für  $\alpha$ -Spektrometrie
- Ausbeuten typischerweise 75 – 90% (matrixabhängig)
  - Ca, Ba



Selective adsorption on thin film

Surbeck 2010



# Ra-226 Bestimmung via MnO<sub>2</sub> Plättchen Akkreditierte Methode (Subatech, Frankreich)

- Probenvolumen 50 - 100 mL (filtriertes Wasser, auf pH = 0,5 – 2 angesäuert)
- Zugabe von Ba-133 (10 - 100 Bq) als interner Standard
  - **Ba Gehalt der Probe < 10µg**
- Zugabe von EDTA zur Komplexierung von Interferenten



- pH Einstellung auf 7 - 8,5 mit NaOH und Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> (Puffer)
- Messung der ursprünglichen Ba-133 Aktivität in der Lösung (γ-Spektrometrie)



- Platzieren des MnO<sub>2</sub> Plättchens im Probenbehälter
- 10 h Rühren



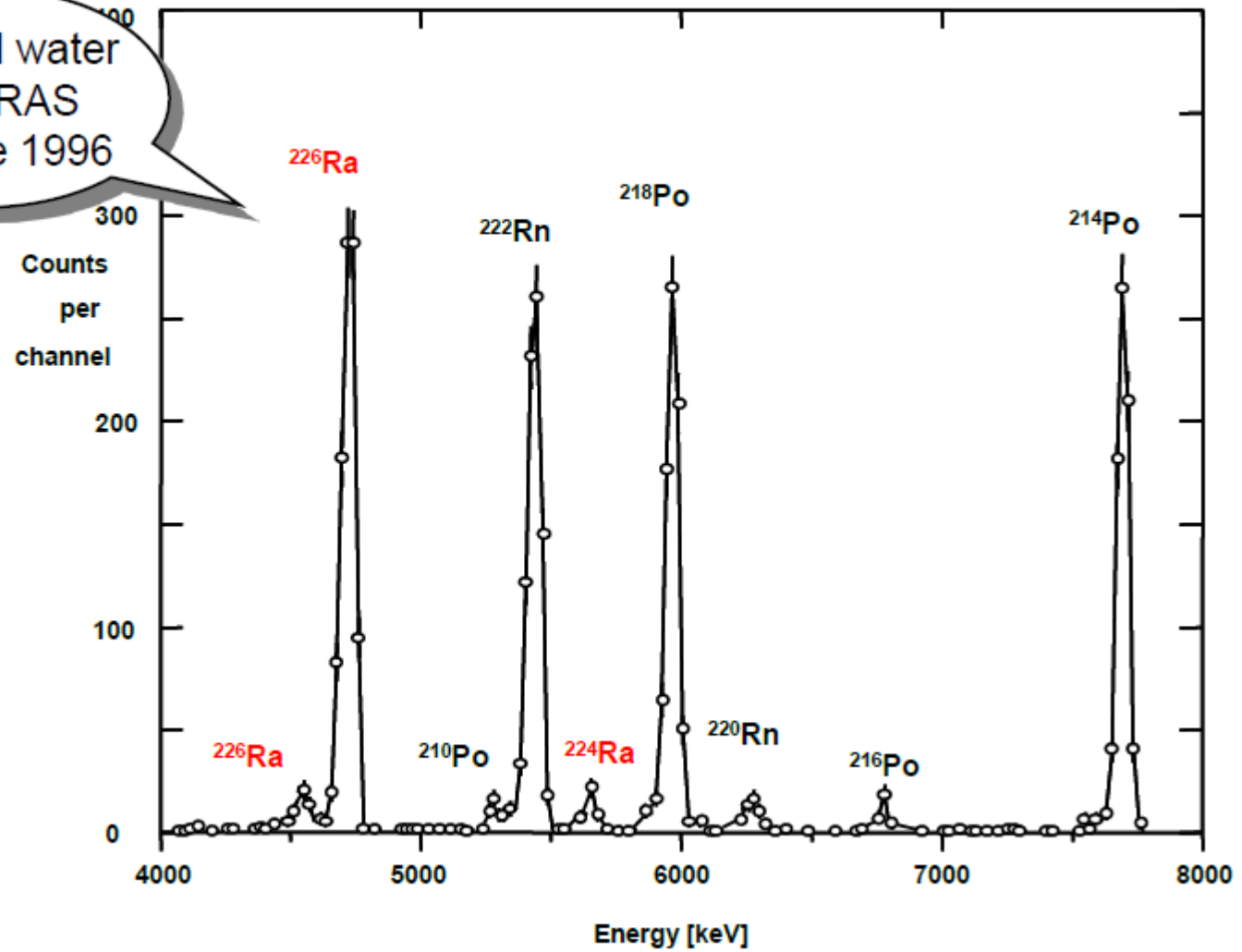
- Entnahme des MnO<sub>2</sub> Plättchens, Spülen und Trocknen
- Messung der Ba-133 Aktivität in der Lösung nach Extraktion (γ-Spektrometrie)



- Alphaspektrometrie

➤ NWG 5 - 10 mBq.L<sup>-1</sup> für 50 – 100 mL Proben und 24 – 48h Messzeit

Mineral water  
PEDRAS  
vintage 1996



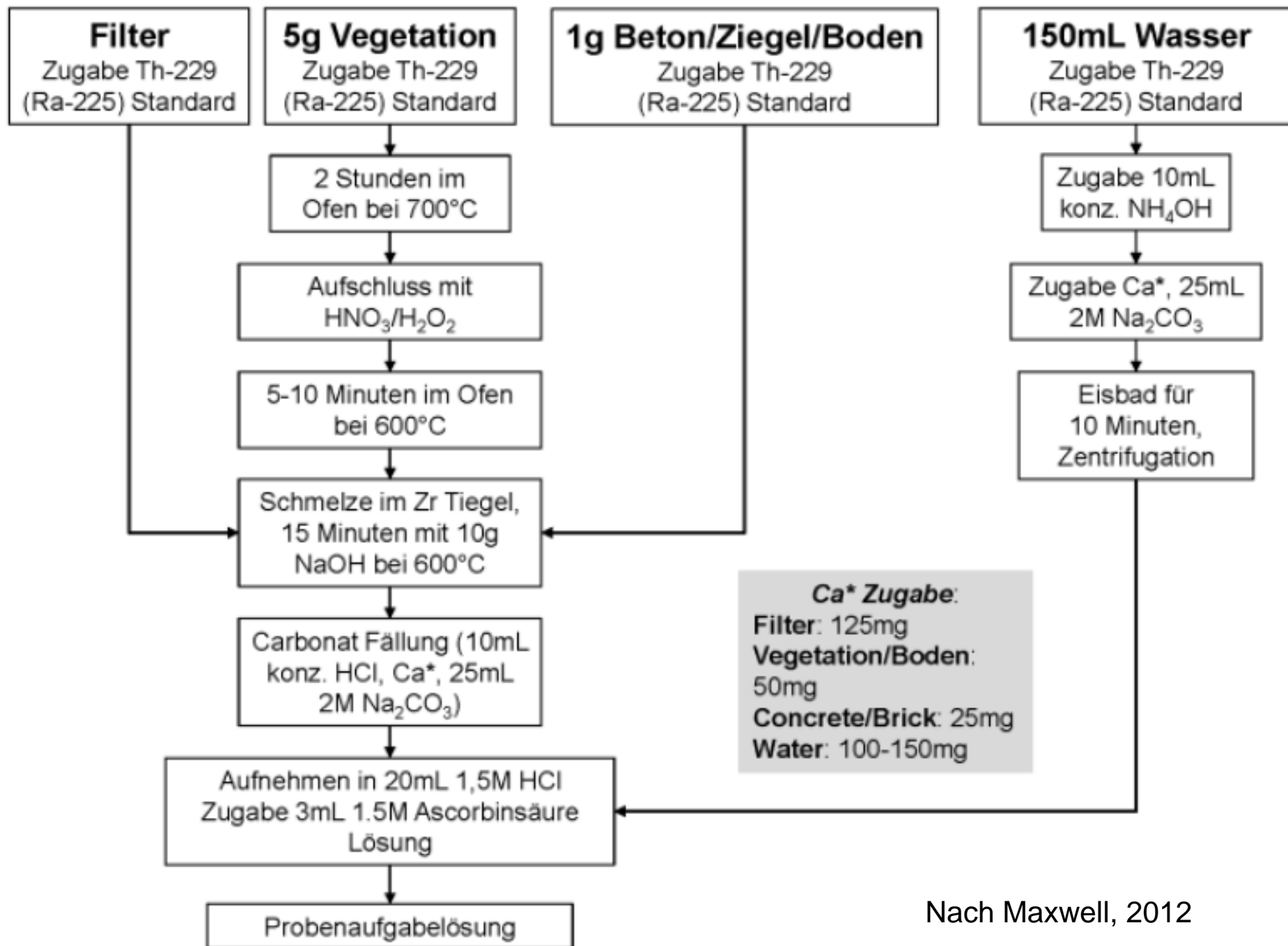
# Schnellmethode für Umweltproben – Ra-226

- Für feste Proben Verwendung von  $\text{MnO}_2$  Resin nicht möglich
  - Nach Aufschluss oftmals hohe Matrixlast, kann bei pH 7 ausfallen
- Feste Proben enthalten oft grössere Mengen Ba
  - Problematisch bei der Herstellung von Messproben für die  $\alpha$ -Spektrometrie
  - Polyatomare Interferenzen bei ICP-MS Messung
- Ba Entfernung notwendig
  - Ba/Ra Trennung (z.B. SR Resin)
  - Ba-133 kann nicht als interner Standard verwendet werden
  - Alternative: Ra-225/At-217 (aus Th-229), Vorteil:  $\alpha$ -Spektrometrie

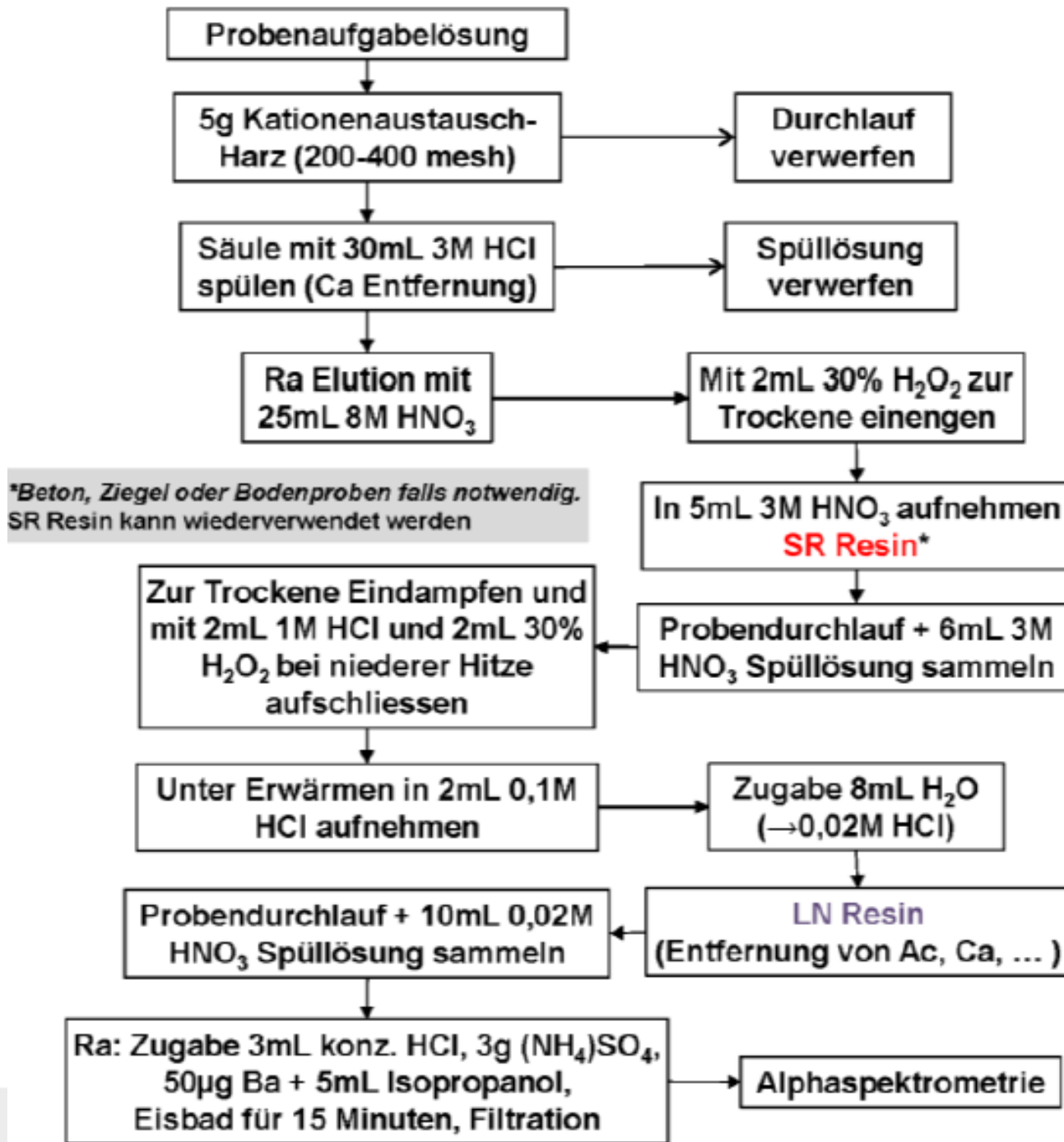


# Schnellmethode für Umweltproben – Ra-226

- Schnellmethode Sherrod Maxwell (SRS)
  - Filter, 5g Pflanzen, 1g Boden, Ziegel oder Beton, Wasserproben (150 mL)
  - Veraschung (2h 700°C, Nass-Auflösung, 5 – 10 min 600°C)
  - NaOH Schmelze im Zr Tiegel
  - Carbonat Fällung
  - Kationenaustausch (Ca Entfernung)
  - Optional: SR Resin (für Ba reiche Proben)
  - LN Resin (Entfernung Ac, Ca,...)
  - Mikromitfällung und  $\alpha$ -Spektrometrie



Nach Maxwell, 2012

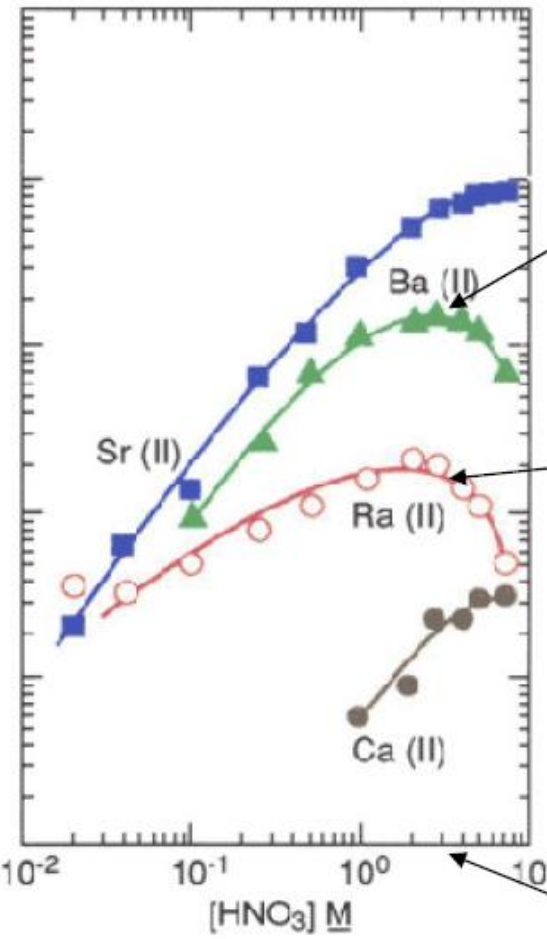
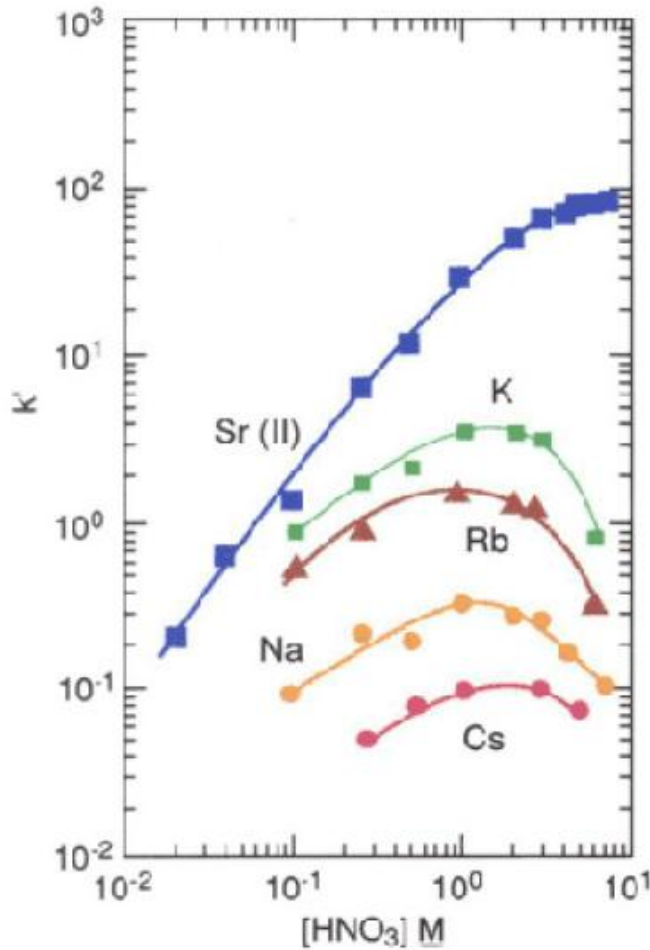


Nach Maxwell, 2012

Figures 2 and 3

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

Sr Resin



Ba/Sr retained

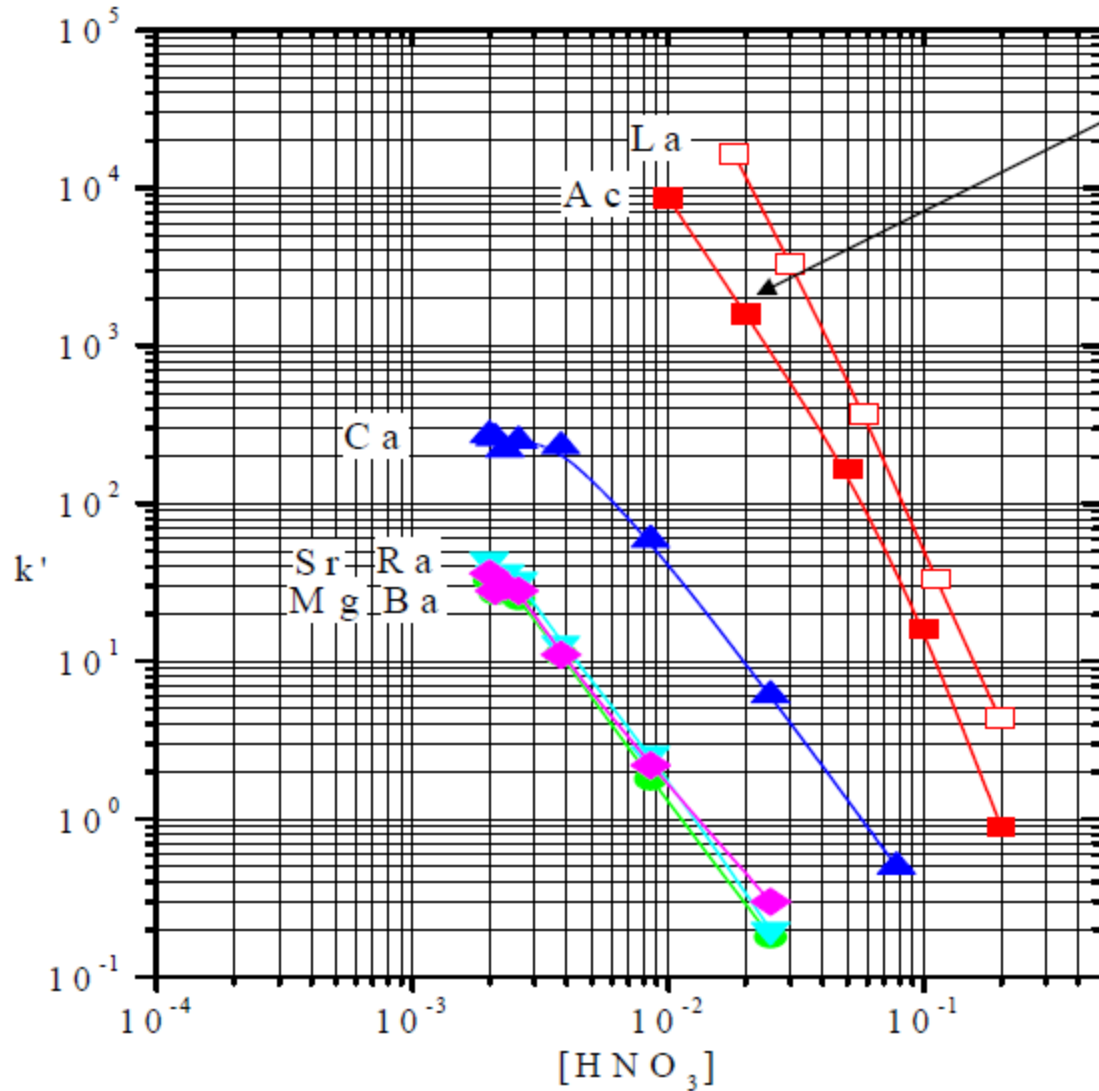
Ra eluted

3M  $HNO_3$  < 10 free column volumes

Horwitz, et al., (HP292)

Maxwell, 2012

$k'$  on LN Resin vs  $[HNO_3]$



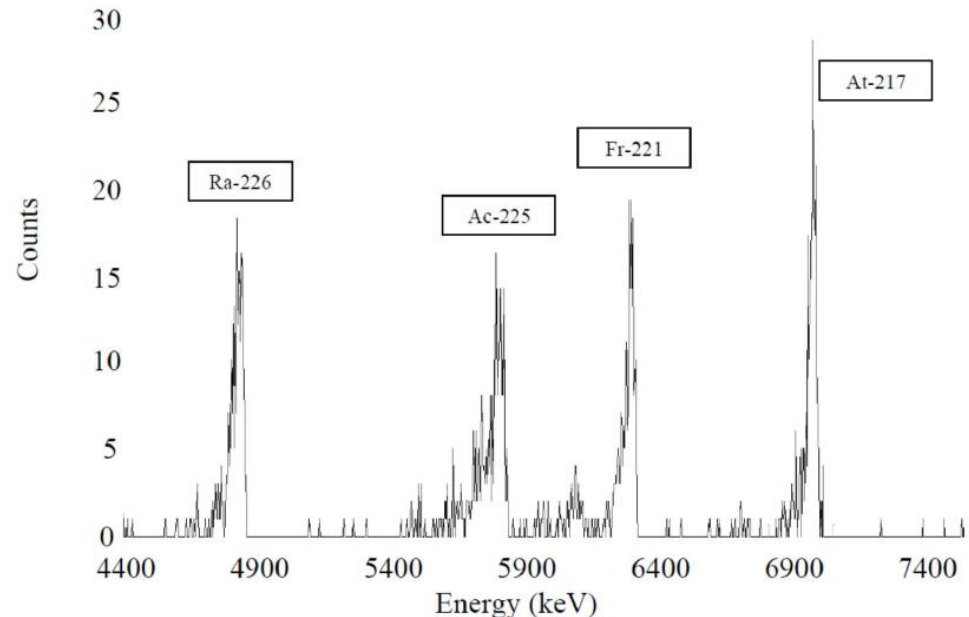
Removal fo Ac-225

# Ergebnisse gespikete Realproben

Matrix	Chem. Ausbeute / %	Ergebnis / mBq pro Probe	Referenzwert / mBq pro Probe	Bias / %
Vegetation	87,1 (5,7)	72,8 (5,1)	73,8	-1,2
Beton	84,6 (6,8)	180,6 (8,0)	184,5	-2,1
Ziegel	86,5 (6,6)	77,8 (4,6)	73,8	5,5
Filter	76,7 (4,2)	77,1 (6,2)	73,8	4,5
Boden	75,3 (1,9)	184,9 (6,2)	184,5	0,2
Wasser	91,8 (6,7)	70,9 (3,7)	73,8	-3,9

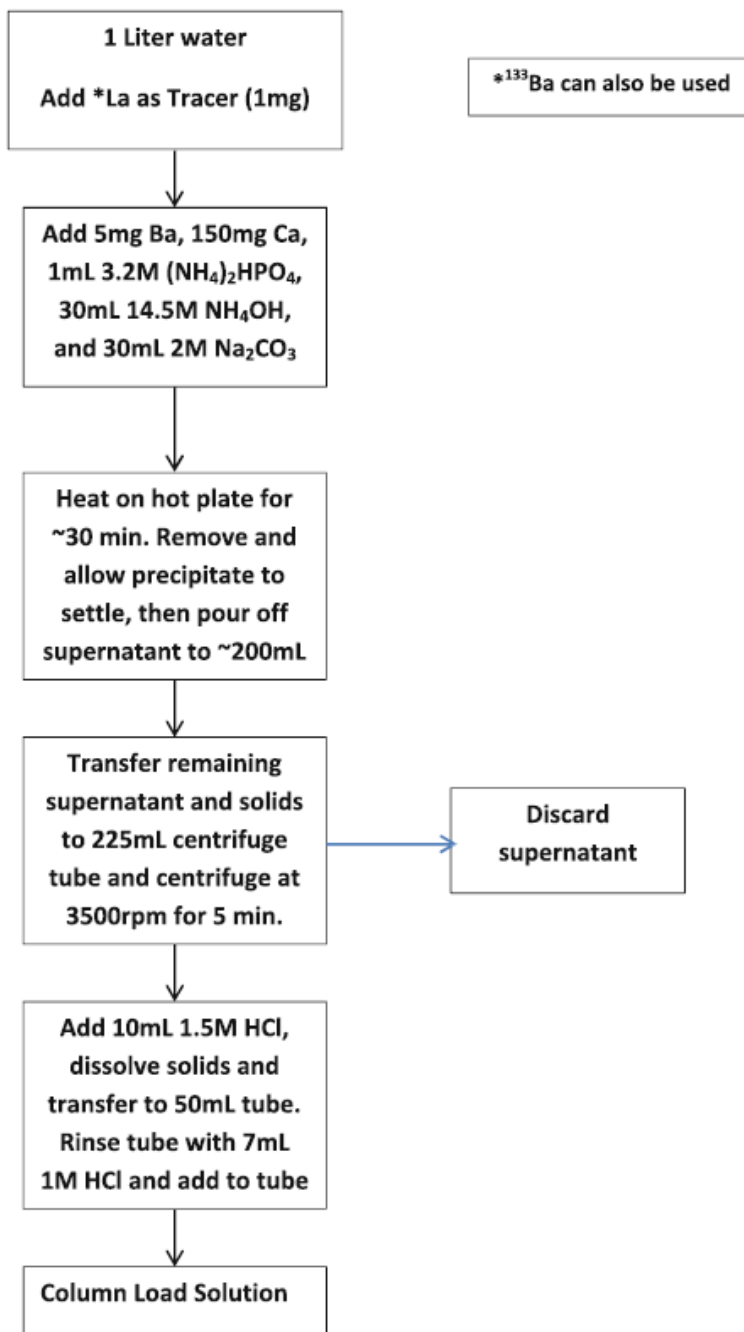
Nach Maxwell, 2012

- Ausbeuten zwischen 75 und 90%
- Gute Übereinstimmung mit Referenzwerten
- Saubere Spektren



# Schnellmethode zur Bestimmung von Ra-228 in Wasserproben

- Methode der Ra-226 Schnellmethode ähnlich
- Calcium Carbonat Fällung
  - Zusätzlich etwas Phosphat
  - Chemische Ausbeute > 90%
- Kationenaustausch
  - Entfernt Ca, Pb, Bi, U, Th, Pa
- DGA Resin
  - Ac Aufreinigung
  - Entfernt Pb, Bi, Sr, Y,...
- Ausbeute via La (ICP-MS)
  - Ba-133 ( $\gamma$ -Spektrometrie) auch möglich
- Messprobenherstellung über  $\text{CeF}_3$  Mitfällung
- Trennung in 4h, Ergebnis in > 6h möglich



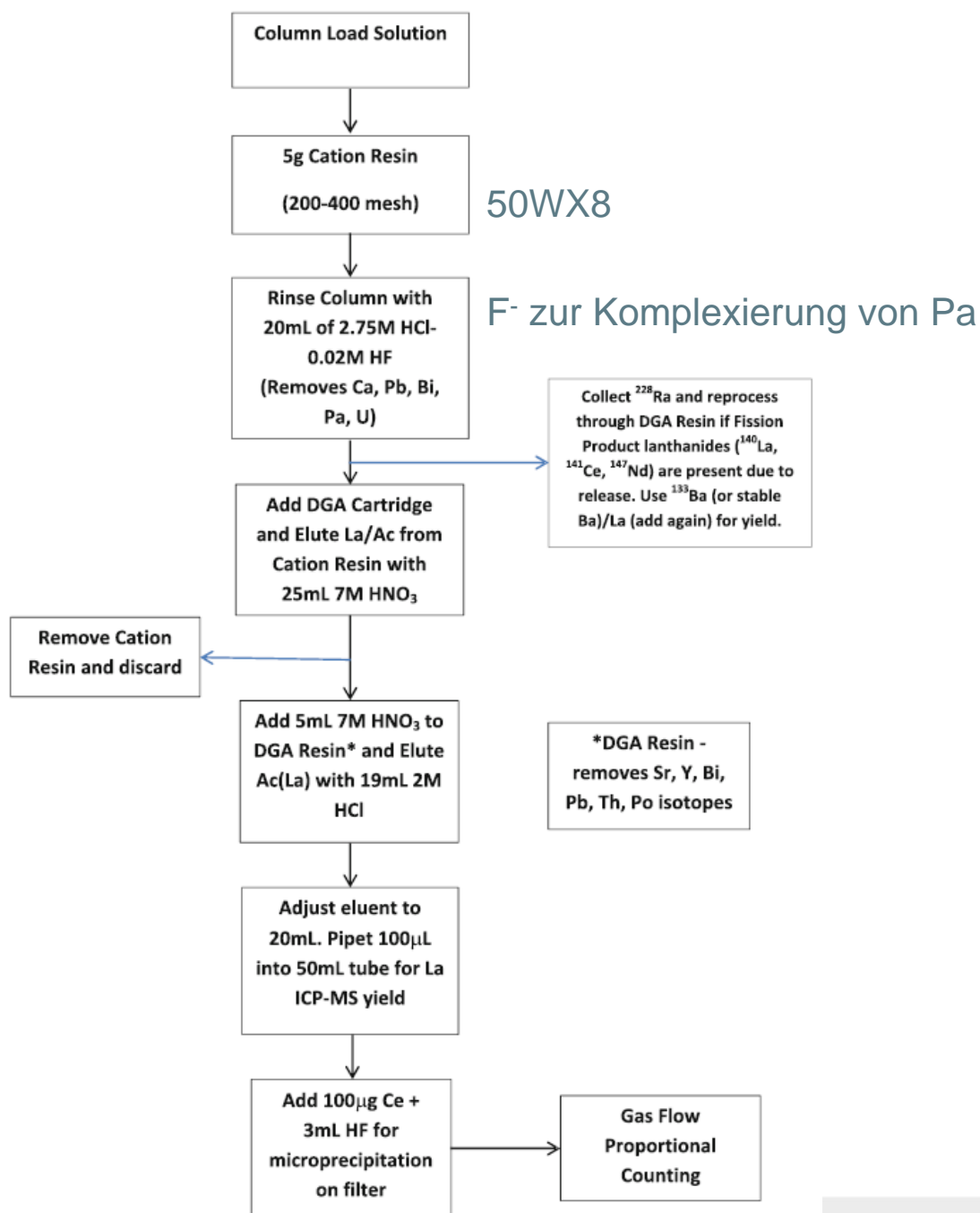
- Zugabe von Phosphat zur Ausbeute Erhöhung

Maxwell, 2012



**Fig. 3** Rapid <sup>228</sup>Ra sample preparation for water samples





Maxwell, 2012

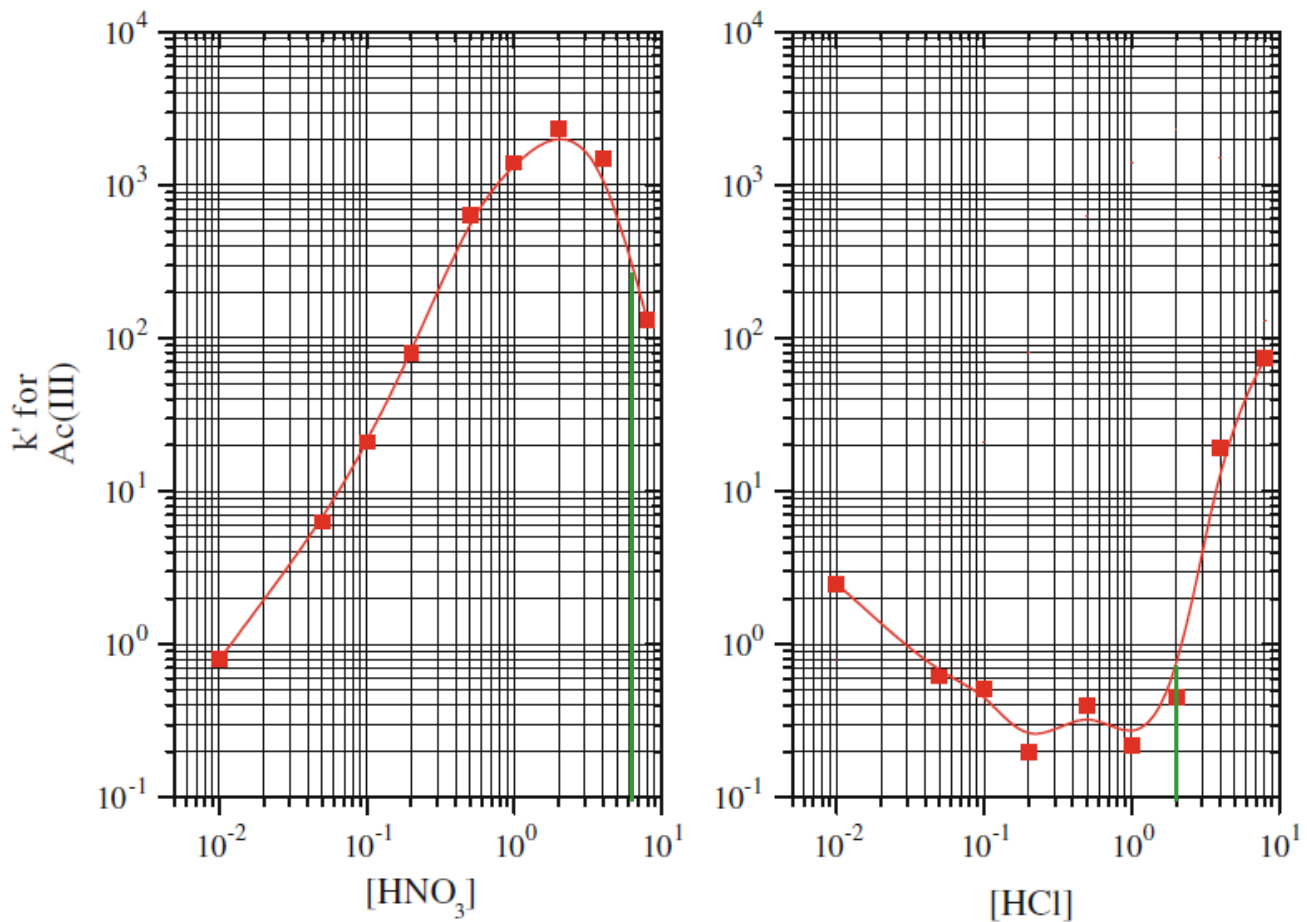


Fig. 4 Rapid <sup>228</sup>Ra column separation for water samples

**Fig. 1** Retention of Ac(III) on DGA resin courtesy PG Research Foundation, Lisle, IL, USA

### $k'$ <sup>225</sup>Ac vs. [HNO<sub>3</sub>] or HCl on DGA Resin, Normal

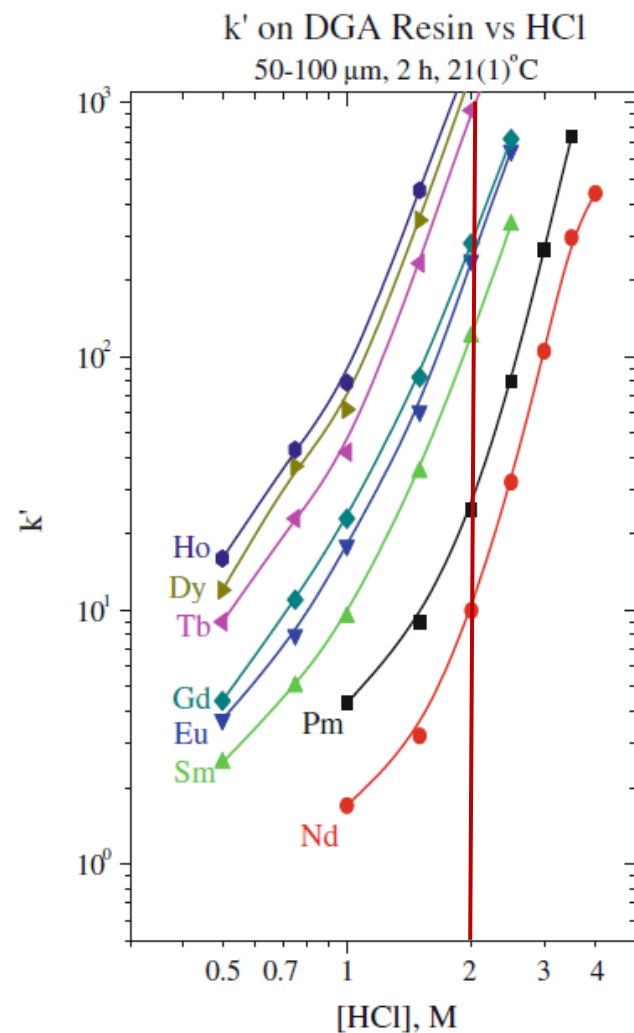
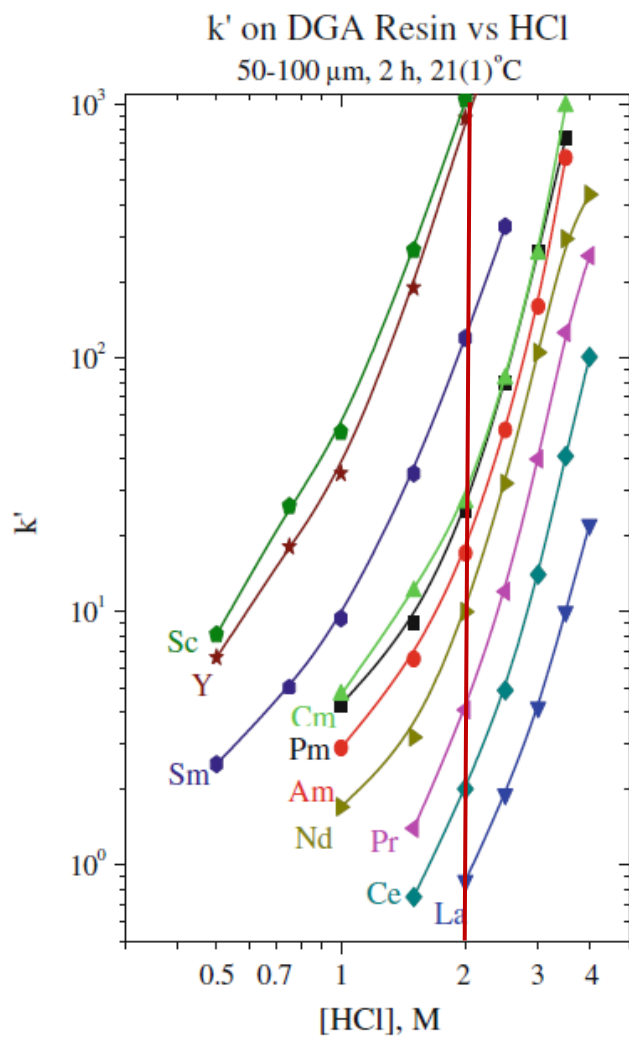
50-100 μm resin, 1 h contact time, 22(2) °C



Maxwell, 2012



**Fig. 2** Retention of lanthanides and yttrium on DGA resin in HCl courtesy PG Research Foundation, Lisle, IL, USA



Maxwell, 2012

# Ergebnisse

- Analyse von drei Sätzen gespiketer Proben
  - Drei unterschiedliche Aktivitätsniveaus (177, 355 und 1046 mBq.L<sup>-1</sup>)
  - 1L Proben
  - Messzeit 60 – 90 min
  - Ausbeute über La / ICP-MS
  - Ausbeuten > 90%, gute Übereinstimmung mit Referenzaktivitäten

N	Ausbeute / %	Rel. St.Abw. / %	Aktivität / mBq.L <sup>-1</sup>	Rel. St.Abw. / %	Referenzaktivität / mBq.L <sup>-1</sup>	Differenz / %
7	94,3	2,3	177,5	11,6	177,2	0,2
7	92,1	1,5	347,2	7,1	354,5	-2,1
6	95,3	0,9	1008,3	2,8	1046,4	-3,6

Nach Maxwell, 2012

- Versuche zur Dekontamination
  - Dekontaminationsfaktor für Sr-90 > 4000
  - Ra-228 Wiederfindung auch nach Zugabe von 29,6 Bq Sr-90, 3,7 Bq U-238 oder 4,8 Bq Ra-226 zwischen 93 und 97% :
    - Keine Interferenz
    - Kein positiver Bias

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)