

Bestimmung von Ra in Umweltproben SEITE 1

Tipps und Tricks : BaSO₄ Mikro-Mitfällung SEITE 2

Agenda SEITE 4

In Kürze: MnO₂-PAN Resin, Anwendertreffen,
Neue Produktlinie SEITE 4



Bestimmung von Ra in Umweltproben

EDITORIAL

Liebe Kunden,

Die letzten Monate haben gezeigt wie wichtig und notwendig Schnellmethoden (inklusive schneller Probenvorbereitung) sind. Dies gilt nicht nur im Rahmen von Notfall-Situationen, sondern auch in deren Anschluss wenn schnelle Entscheidungen bezüglich Nahrung, Schutt oder Abfall getroffen werden müssen. Um diese Entscheidungen auf der Basis einer soliden Kenntnis der Situation treffen zu können ist es notwendig eine möglichst große Zahl von Ergebnissen in einem möglichst kurzen Zeitraum zu erhalten. Diese Notwendigkeit spiegelt sich ebenso in dem zunehmenden Interesse behördlicher Stellen an der Entwicklung von Schnellmethoden wieder, wie auch in der steigenden Anzahl von Publikationen zum Thema.

Diese Ausgabe der Triskem Info, ebenso wie die Nächste, beschäftigt sich im Wesentlichen mit Schnellmethoden zur Bestimmung von Radionukliden in Umweltproben. Diese Ausgabe behandelt die Bestimmung von Ra Isotopen, insbesondere Ra-226, in Umweltproben mit Fokus auf einfache und schnelle Methoden.

Wir freuen uns Ihnen mitteilen zu dürfen, dass wir unsere Produktpalette erweitert haben. Wir vertreiben seit kurzem ein neues MnO₂-PAN Resin und Festphasenextraktionsmaterialien (SPE) und -zubehör zur Aufkonzentrierung und Abtrennung organischer Analyte.

Michaela Langer
Präsidentin TRISKEM

Gerade Aufsichtsbehörden zeigen wachsendes Interesse an der Bestimmung von Ra Isotopen, insbesondere Ra-226. Gründe hierfür sind im Wesentlichen das Interesse am Beitrag der natürlich vorkommenden Radiumisotope an der Gesamtrichtdosis und die Sorge deren möglicher Verwendung in improvisierten Sprengsätzen. Daraus resultiert ein zunehmender Bedarf sowohl an der Routineanalyse (z.B. Trinkwasseranalytik), als auch an der Analytik im Rahmen von Notfallsituationen, und damit auch an der Entwicklung von einfachen, schnellen und empfindlichen Methoden für Wasser und Umweltproben.

Während für die Analyse von Umweltproben, insbesondere festen Proben, Schnellmethoden inklusive schneller Probenvorbereitung von hohem Interesse sind [5], liegt der Fokus für Wasserproben darauf möglichst niedrige Nachweisgrenzen unter Verwendung einfacher Methoden mit geringem Arbeitsaufwand zu erreichen [1- 3].

MnO₂ Resin erlaubt eine zügige Aufkonzentrierung und Abtrennung von Radium aus großvolumigen Wasserproben mit einem pH Wert von pH 4 – 8 und das auch bei sehr Ca reichen Proben [1]. Es konnte sogar gezeigt werden [2], dass eine Mindestmenge an Ca vorhanden sein muss, damit Ra in hoher chemischer Ausbeute abgetrennt wird. Burnett et al. haben gezeigt, dass MnO₂ für Ra und Ba eine hinreichend ähnliche Selektivität aufweist um eine Verwendung von Ba-133 als internen Standard bei der Ra Bestimmung zu erlauben, solange die Flussrate bei der Aufkonzentrierung unterhalb von 20 mL/min liegt [1].

Ein Beispiel für die Verwendung von MnO₂ (zusammen mit LN und DGA Resin) ist eine von Sherrod Maxwell entwickelte Methode zur Bestimmung von Ra-226 (und Ra-228) in Wasser [2]. Hierbei werden 1,25g g MnO₂ pro L Wasserprobe verwendet wobei in der Routineanalytik Wasserproben von 1 – 1,5L bearbeitet werden. Die Wasserproben werden zunächst auf pH 6 – 7 eingestellt und dann mit 25 mg Ca pro L Probe versetzt. Die Probe wird mit einer Flussrate von 15 mL/min auf die MnO₂ Säule geladen. Ra wird abschliessend mit 15 mL 4M HCl/1.5% H₂O₂ eluiert. Falls auch Ra-228 in derselben Probe bestimmt werden soll so wird die Lösung mindestens 36 Stunden ...

(WEITER AUF SEITE 2)

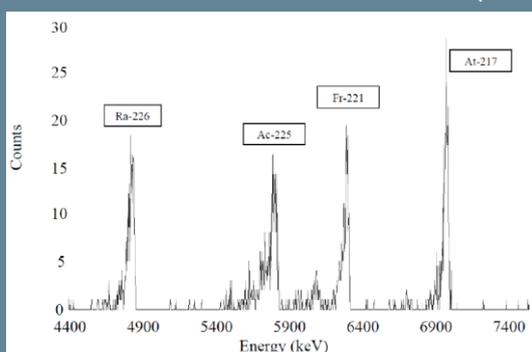


Abb. 1 : Alphaspektrum einer Umweltprobe nach Mikro-Mitfällung an BaSO₄ nach chemischer Trennung (Interner Standard Ra-225) [5]



Tipps und Tricks

• BaSO₄ Mikromitfällung

Die BaSO₄ Mikromitfällung ist eine sehr nützliche Technik zur Herstellung von Ra Messproben für die Alphaspektrometrie. Die Herstellung der oftmals verwendeten Kristallisations-Suspension (z.B. Eichrom Methode RAW04) ist jedoch nicht einfach, leider hängt aber die Qualität der erhaltenen Alphaspektren sehr stark von der Qualität dieser Suspension ab.

Maxwell et al. [5] beschreiben eine Mitfällungsmethode welche ohne die Verwendung einer solchen Suspension auskommt. Die Autoren fällen Ra aus 23 mL 1.5M HCl nach Zugabe von 3g Ammoniumsulfat, 50µg stabilen Ba und 5 mL Isopropanol.

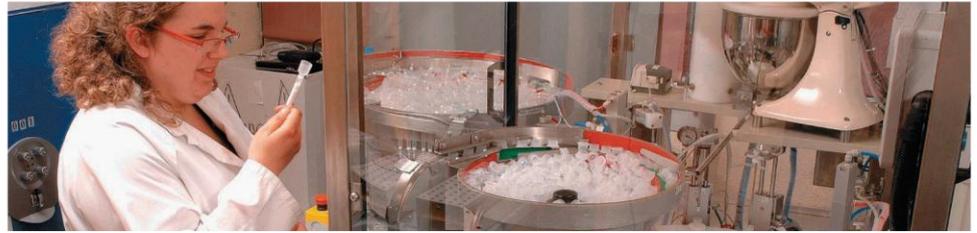
Die Präzipitationsgefäße wurden anschließend in ein Eisbad gestellt und zu Beginn, Halbzeit und Ende der Lagerung am Vortexschüttler geschüttelt. Nach Filtration über einen 0.1 µm Resolve Filter und Trocknung des Filters waren die Proben messbereit. Abb. 1 zeigt ein typischerweise so erhaltenes Alphaspektrum.

• Kartuschen:

Wir bieten nunmehr auch TEVA Kartuschen aus unserer eigenen Produktion an, damit werden nun die Kartuschen der fünf am häufigsten verwendeten Resins von TrisKem hergestellt. Die Kartuschen sind je nach Resin mit farb-kodierten Ringen versehen. .



Abb. 3: Kartuschen



stehen gelassen (Ac-228 Einwuchs), bevor sie auf zwei aufeinander gesteckte Kartuschen aufgegeben wird: LN Resin (U und Th Retention) und DGA, Normal Resin (Ac-228 Retention). Ac-228 wird mit 10 mL 0.5M HCl vom DGA Resin gespült, an CeF₃ mitgefällt und über einen Resolve™ Filter filtriert. Die chemische Ausbeute für das Ac kann anhand der Ba-133 Ausbeute (Aufkonzentrierung des Ra an MnO₂) und der Ac Ausbeute der Trennung und Fällung, welche gravimetrisch über CeF₃ bestimmt werden kann, berechnet werden [3]. Ra und Ba werden unter den gegebenen Bedingungen nicht auf LN oder DGA Resin zurückgehalten und befinden sich entsprechend im Eluat der Probenaufgabelösung, aus welcher Sie an BaSO₄ mikro-mitgefällt werden können. Die beschriebene Methode hat den Vorteil, dass sowohl alpha-emittierende Ra Isotope, als auch Ra-228 nebeneinander bestimmt werden können. Eine ähnliche, auf der Verwendung von DGA basierende Methode ist in der Eichrom Methode RAW04 beschrieben.

Die Elution des Ra vom MnO₂ Resin mit 4M HCl/1.5% H₂O₂ führt zu einer vollständigen Zerstörung der MnO₂ Schicht, woraus ein sehr hoher Mn Gehalt des Eluats resultiert. Dies ist kein Problem wenn die Messproben für die Alphaspektrometrie über Mikromitfällung hergestellt werden, kann allerdings bei Messung am ICP-MS sehr problematisch sein. Dieses Problem kann leicht umgangen werden, indem man MnO₂-PAN Resin ("In Kürze") statt eines herkömmlichen MnO₂ Resins verwendet, da dieses mit 5M HCl quantitativ eluiert werden kann ohne die MnO₂ Schicht vollständig zu zerstören.

Eine weitere Möglichkeit Ra-226 in Wasserproben zu bestimmen ist die Verwendung von Ra selektiven Plättchen (Ra NucFilm Plättchen [4]) welche aus Polyamidplättchen bestehen welche mit einer feinen Schicht MnO₂ beschichtet sind. Diese Plättchen werden unter Rühren für 6h mit den unbehandelten Wasserproben (pH 4 – 8, typisches Volume = 100 mL) in Kontakt gebracht. Die Ra Extraktion beträgt unter diesen Bedingungen > 90% für Wasserproben mit Trinkwasserqualität. Es können auch andere Arten von Wässern untersucht werden, die Retentionsausbeute hängt dabei allerdings von der chemischen Zusammensetzung der Proben ab, wobei insbesondere hohe Ba Gehalte zu niedrigen Ausbeuten führen können. Das getrocknete Plättchen kann dann alphaspektrometrisch untersucht werden. Die Energie-Auflösung der Spektren ist sehr gut wie Abb. 2. zeigt.

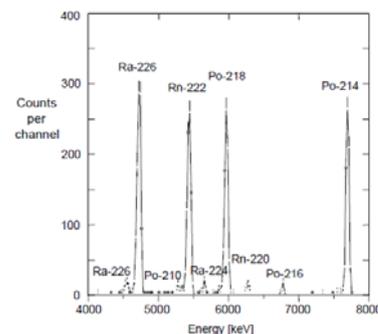
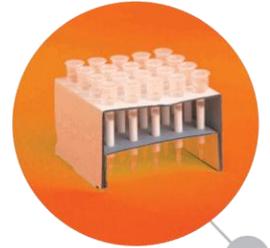


Fig. 2 : Alphaspektrum Ra Nucfilm Plättchen, Portugiesisches Mineralwasser [Quelle: NucFilm GmbH]

Proben mit hohem Ba Gehalt sind nicht nur im beschriebenen Fall problematisch, sondern auch wenn Messproben für die alphaspektrometrie via Mikromitfällung und BaSO₄ oder via Elektrodeposition hergestellt werden [5] sollen und, aufgrund polyatomarer Interferenzen durch ⁸⁸Sr/¹³⁸Ba auch bei Messung via ICP-MS [5]. Umweltproben und Proben aus dem Rückbau können grössere Mengen an Ba enthalten, dementsprechend muss Ba vor der Messprobenvorbereitung entfernt werden, was den Einsatz von Ba-133 als internen Standard unmöglich macht. Die Ba/Ra Trennung kann mittels SR Resin durchgeführt werden [5, 6]. Beim Laden aus 3M HNO₃ wird Ba zurückgehalten während Ra durchbricht.

Für weitere Informationen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung. Bitte schicken Sie uns ein e-Mail (contact@triskem.fr) oder besuchen Sie unsere Webseite



In solchen Fällen ist es möglich Ra-225 (erhalten aus einer Th-229 Standardlösung) als internen Standard zu verwenden, wie z.B. von Maxwell et al. [5] vorgeschlagen. Die Autoren beschreiben eine Schnellmethode zur Bestimmung von Ra-226 in Umweltproben (Aerosolfilter, Vegetation (5g), Beton, Ziegel und Boden (jeweils 1g)) welche es ermöglicht Ergebnisse innerhalb von 24h zu erhalten. Die Methode wurde von den Autoren weiterhin zur Analyse von 150 mL Wasserproben adaptiert; Abb. 4 zeigt die schematisch die Probenvorbereitungsschritte. Die Schnellmethode basiert auf einer Probenvorbereitung der Festproben mittels Mineralisation im Muffelofen gefolgt von einem Flüssigaufschluss und einer NaOH Schmelze im Zr Tiegel.

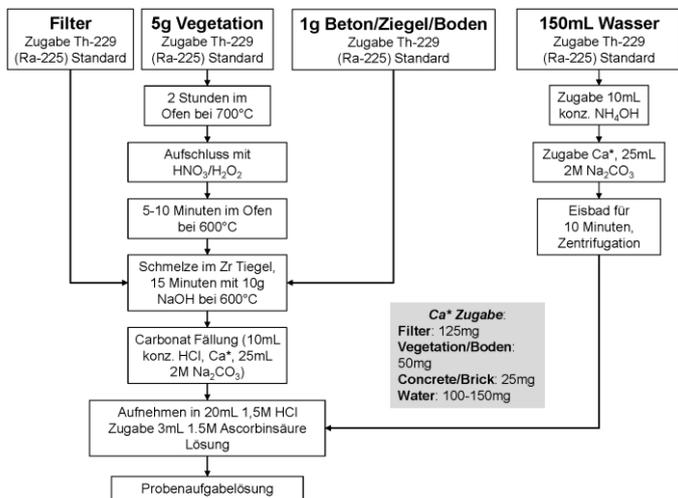


Abb. 4: Probenvorbereitungsschema von Umweltproben [nach 5]

Aufgrund der hohen Matrixlast der aufgeschmolzenen Proben ist es notwendig den Rückstand in Säure aufzunehmen, da die Matrix, insbesondere Fe(III) bei pH 7 ausfallen und damit zu einem teilweisen Verlust des Ra führen würde. Dementsprechend ist es nicht möglich ein MnO₂ Resin zur Matrixentfernung einzusetzen. Die Autoren schlagen stattdessen eine CaCO₃ Mit-Fällung (Nach Einstellung des Ca Gehaltes der Lösung) vor, gefolgt von einer Ca Abtrennung über Kationenaustausch. Für Proben welche potentiell grössere Mengen Ba erhalten können (z.B. Betonproben) wird eine Ba/Ra Trennung unter Verwendung von SR Resin durchgeführt. Abschliessend wird die Lösung an LN Resin aufgereinigt welches Ac, Ca und Rest der Matrix entfernt. Abb. 5 fasst die Trennschritte zusammen. Die Messproben für die Alphaspektrometrie wurden durch Mikromittfällung in Gegenwart von Isopropanol ohne Verwendung einer Kristallisations-Suspension durchgeführt. Abb. 1 zeigt ein typischerweise so erhaltenes Alphaspektrum.

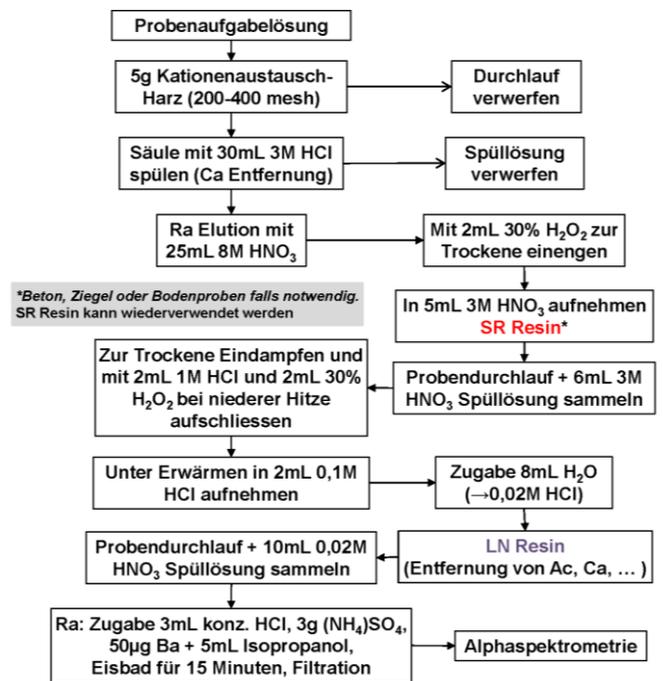


Abb. 5: Trennschema Umweltproben [nach 5]

Tabelle 1 fasst einige von Maxwell et al. erhaltener Ergebnisse für verschiedene gespikete Matrices zusammen [5].

Tabelle 1: Ergebnisse Analyse gespiketer Matrices, um den ursprünglichen Ra-226 Gehalt korrigiert, N=5

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

Literatur

- (1) Moon D.S., Burnett W.C., Nour S., Horwitz P., Bond A., Appl. Rad. Isot., 59, 255 (2003).
- (2) Maxwell, S.L., presented at Eichrom's North American Users' Meeting, Oak Ridge, TN, May 3, 2005,
- (3) O'Brien, T. presented at Users Meeting at the RRM, Jackson Hole, WY, 2007
- (4) Eikenberg, J., Tricca, A., Vezzu, G., Bajo, S., Ruethi, M. and Surbeck, J. Environ. Rad., 54, 109-131, 2001
- (5) Maxwell S.L., Culligan B.K., J Radioanal Nucl Chem, 293, 2012, 149
- (6) Chabaux F., Ben Othman D., Birc J.L., Chem. Geol., 114, 1994, 191

Für weitere Informationen kontaktieren Sie uns bitte oder besuchen Sie unsere Web-Seite



Sie finden die vorherigen Ausgaben unseres Newsletters auf unserer Webseite in der Sektion Technischer Support.

Falls Sie die Triskem Infos nicht mehr erhalten möchten so kontaktieren Sie uns bitte per E-mail (contact@triskem.fr) oder Telephon (+33 (0)2 99 05 00 09).

AGENDA

Wir werden an den folgenden Konferenzen teilnehmen und freuen uns darauf Sie dort zu treffen. Wir stehen Ihnen für Fragen und Auskünfte jederzeit gerne zur Verfügung!!

° NRC8 – 16-21/09/2012, Comer See (Italien), <http://nrc8.mi.infn.it/>

° Jahrestagung FV Strahlenschutz – 17-20/09/2012, Karlsruhe (Deutschland)
<http://www.fs-2012.de/>

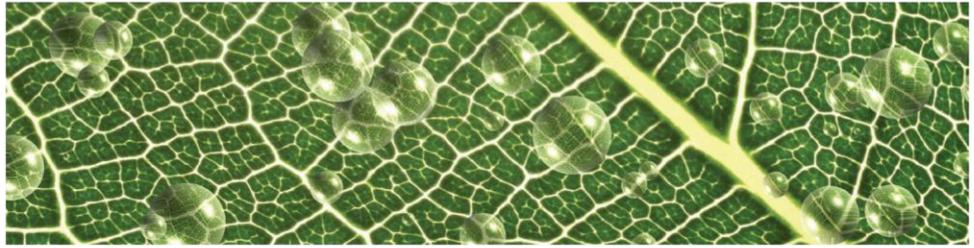
° 7th Russische Konferenz "Radiochemistry-2012", - 15 – 19/10/12, Dimitrovgrad (Russland)
<http://www.radiochemistry2012.ru/>

° Advances in Liquid Scintillation Spectrometry – 18-22/03/13, Barcelona (Spanien)
<http://www.ub.edu/LSC2013BCN/>

Bitte beachten Sie auch, dass vor der Konferenz ein Workshop stattfinden wird:

« Plastic scintillation in practice »- 15 – 16/03/13, Barcelona (Spanien)
www.ub.edu/LSC2013BCN/PS

Sie finden eine aktualisierte Liste der Konferenzen an welchen wir teilnehmen auf unserer Webseite



In Kürze:

MnO₂-PAN

Triskem International bietet nunmehr ein MnO₂-PAN Resin an, welches von Dr. Šebesta von der Tschechischen Technischen Universität in Prag entwickelt wurde. Es besteht aus sehr feinen MnO₂ Partikeln welche in ein Polyacrylonitril (PAN) Binde-Polymer eingebettet wurden, daraus resultiert ein sehr stabiles MnO₂ Resin mit einer sehr großen Oberfläche. Im Gegensatz zu klassischem MnO₂ Resins kann es quantitativ mit 5M HCl ohne Zugabe von H₂O₂ eluiert werden, es wird daher während der Elution nicht vollständig zerstört, die erhaltene Ra Fraktion enthält somit deutlich weniger Mn. Darüber hinaus ist das MnO₂ fester an das Resin gebunden als bei dem herkömmlichen Resin, daher ist es nicht notwendig das Resin vor dem Einsatz zu spülen um schwach gebundenen, feine MnO₂ Partikel zu entfernen. Für optimale Ergebnisse sollten 2 mL MnO₂ PAN Resin pro L Wasserprobe (~pH 7) eingesetzt werden. Die Probe sollte mit einer Flussrate von etwa 15 mL/min auf die Säule geladen werden. Nach dem Spülen der Säule mit deionisiertem Wasser zur Matrixentfernung können Ra (und Ba) mit 15 mL 5M HCl bei einer Flussrate von 2 mL/min eluiert werden. Die Ba/Ra Ausbeuten betragen für Trinkwasserproben unter diesen Bedingungen > 95% und der Ra/Ba Durchbruch < 1%.

Anwendertreffen

Wir planen Ende des Jahres zwei Anwendertreffen durchzuführen, eines in Deutschland und eines in Italien. Wir werden Ihnen in Kürze weitere Details senden, sollten Sie spezielle Wünsche bezüglich der diskutierten Themen haben, oder falls Sie gerne Ihre Arbeit präsentieren möchten so geben Sie uns bitte per E-Mail an: abombard@triskem.fr (Italienisches Anwendertreffen) oder shappel@triskem.fr (Deutsches Anwendertreffen) Bescheid.

Neues Team-Mitglied

Um Ihnen noch besser zur Verfügung zu stehen und unseren Kontakt mit Ihnen weiter zu verbessern haben wir uns entschlossen unser Team mit Tatiana Semenova zu verstärken. Sie ist dreisprachig (Russisch, Englisch und Französisch) und wird Ihr Hauptkontakt sein wenn Sie in Russisch-sprachigen Ländern situiert sind.

Neue Produktlinie

Wir freuen uns sehr Ihnen bekannt geben zu können, dass wir in den nächsten Wochen eine neue Produktlinie in unseren Katalog aufnehmen werden. Zusätzlich zu unseren derzeitigen Produkten, welche sehr stark auf die Trennung radiochemischer und anorganischer Analyte fokussiert sind, werden wir nunmehr auch eine Produktlinie von Festphasenextraktionsmaterialien (SPE) und –zubehör für die Abtrennung von organischen Analyten und Schadstoffen anbieten

Die Cleanert Produktlinie enthält eine Reihe hochwertiger SPE Produkte welche typischerweise in den folgenden Gebieten Anwendung finden: Umweltüberwachung, Medizin/Pharmazie, Nahrungskontrolle und Kosmetik. Weitere Informationen sind in Kürze auf unserer Webseite verfügbar.

Für weitere Informationen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.