

Ultrapurenanalytik weitergedacht

*Manuelle ExC und automatisierte online ExC-IC-ICP-MS
zur Speziation von Technetium-99*

M. Meis^{a,b}, C. D. Quarles Jr.^c, S. Happel^d, M. Sperling^e, A. Faust^f, D. Clases^g, U. Karst^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster, Deutschland

^b PerkinElmer GmbH, Rodgau, Deutschland

^c Elemental Scientific, Inc., Omaha, USA

^d TrisKem International, Bruz, Frankreich

^e European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA), Münster, Deutschland

^f European Institute for Molecular Imaging (EIMI), Münster, Deutschland

^g Institut für Chemie, Universität Graz, Österreich

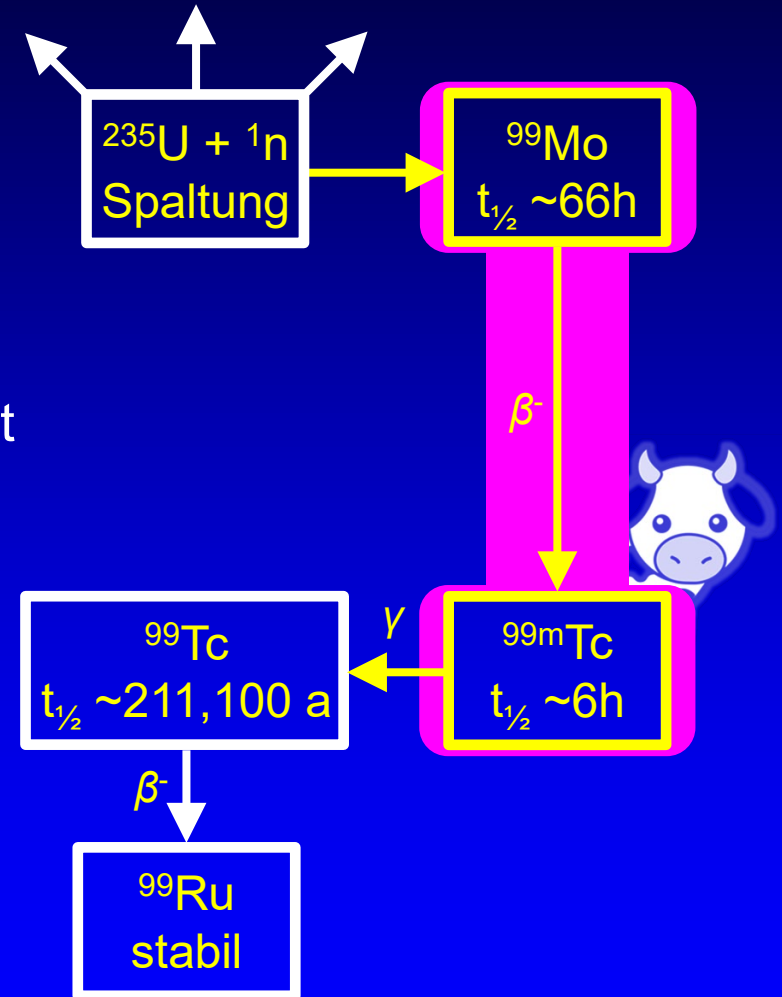
Technetium

- Erstes künstlich hergestelltes Element (E. Segrè/C. Perrier, 1937)
- Alle bekannten Isotope sind radioaktiv → ^{99}Tc am häufigsten
 - β^- Zerfall mit einer Halbwertszeit von ~ 210.000 Jahren
 - Vorkommen in der Natur vernachlässigbar
- Praktisch monoisotopisch → ^{99}Tc aus anthropogenen Quellen
 - Wiederaufbereitung von Kernbrennstäben oder von Kernwaffentests
 - La Hague (FR), Sellafield (GB), Nevada (USA)



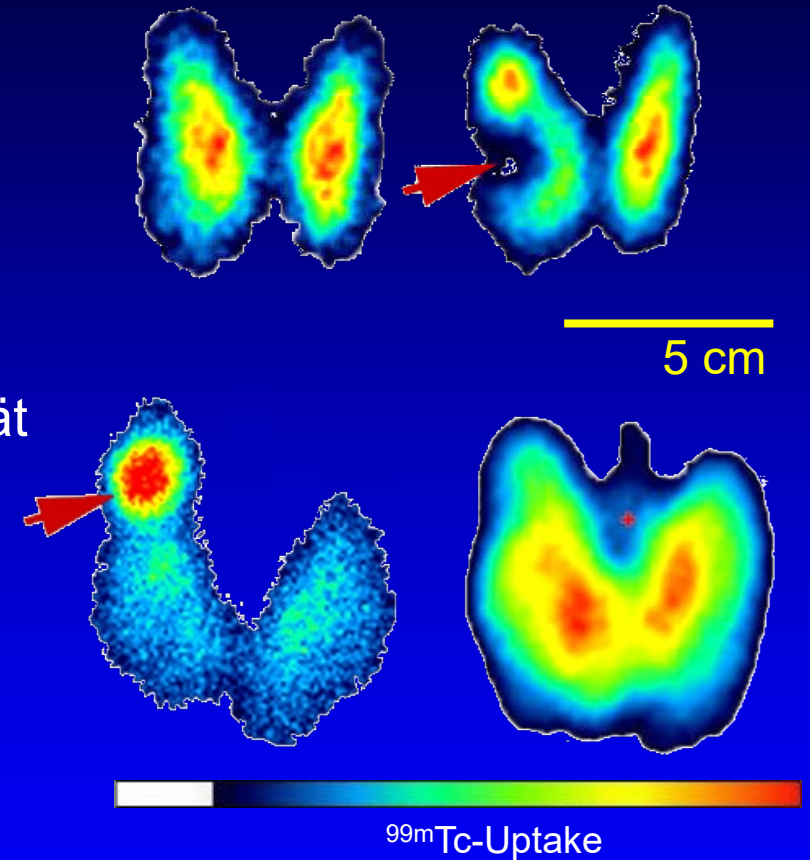
Technetium

- Metastabiles ^{99m}Tc genutzt in **medizinischer Diagnostik**
- **γ -Strahler** mit einer Halbwertszeit von ca. 6 Stunden
 - Radiotracer in der Szintigraphie
 - Verfahren zur lokalen Visualisierung von Stoffwechselaktivität
- Erzeugt durch „Technetium-99m-Generatoren“ vor Ort in lokalen Krankenhäusern
 - MoO_4^{2-} dient als Quelle für ^{99m}Tc



Technetium

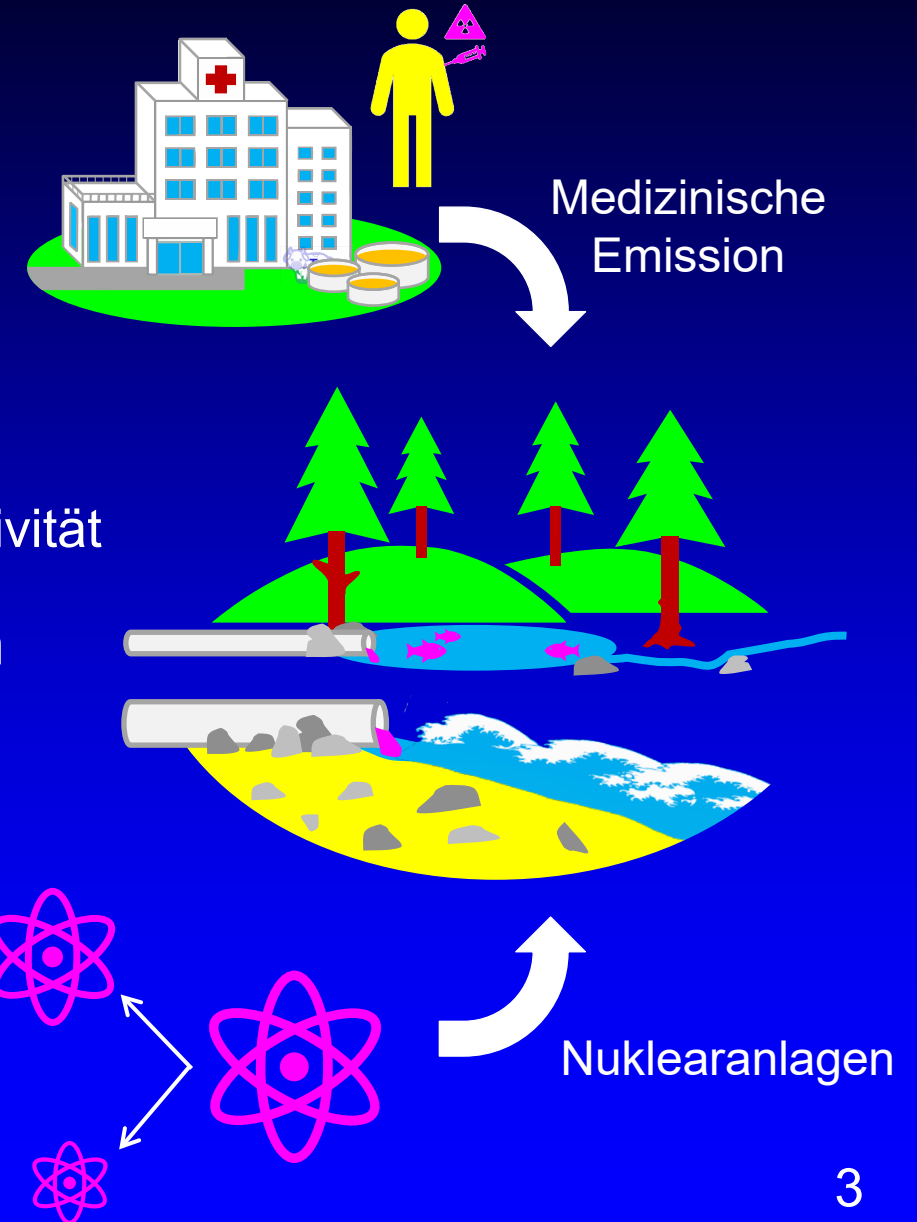
- Metastabiles ^{99m}Tc genutzt in medizinischer Diagnostik
- γ -Strahler mit einer Halbwertszeit von ca. 6 Stunden
 - Radiotracer in der Szintigraphie
 - Verfahren zur lokalen Visualisierung von Stoffwechselaktivität
- Erzeugt durch „Technetium-99m-Generatoren“ vor Ort in lokalen Krankenhäusern
 - MoO_4^{2-} dient als Quelle für ^{99m}Tc



Szintigraphie einer Schilddrüse

Technetium

- Metastabiles ^{99m}Tc genutzt in **medizinischer Diagnostik**
- **γ -Strahler mit einer Halbwertszeit von ca. 6 Stunden**
 - Radiotracer in der Szintigraphie
 - Verfahren zur lokalen Visualisierung von Stoffwechselaktivität
- Erzeugt durch „Technetium-99m-Generatoren“ vor Ort in lokalen Krankenhäusern
 - MoO_4^{2-} dient als Quelle für ^{99m}Tc



Methodenentwicklung – Tc Quantifizierung mittels ICP-MS

- Sensitive Quantifizierung von ^{99}Tc : Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Zerstäubung

Plasma

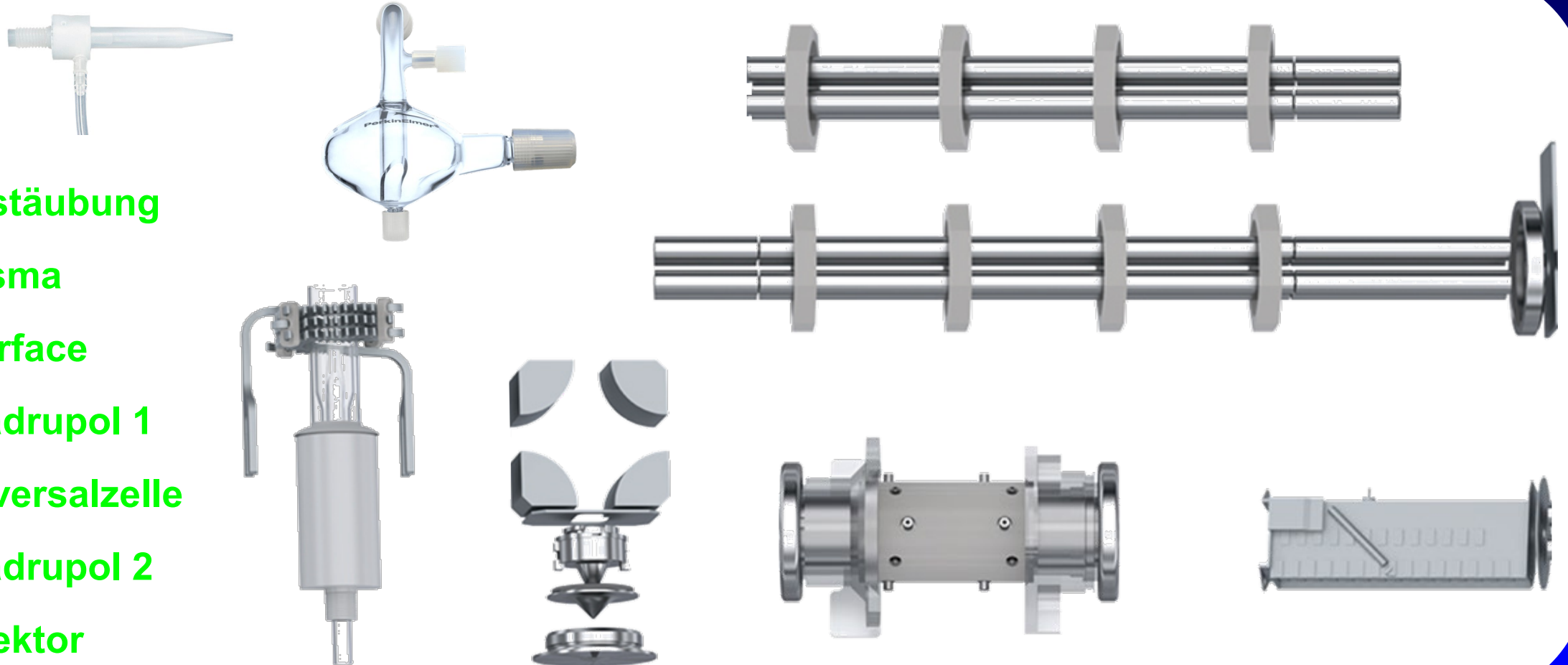
Interface

Quadrupol 1

Universalzelle

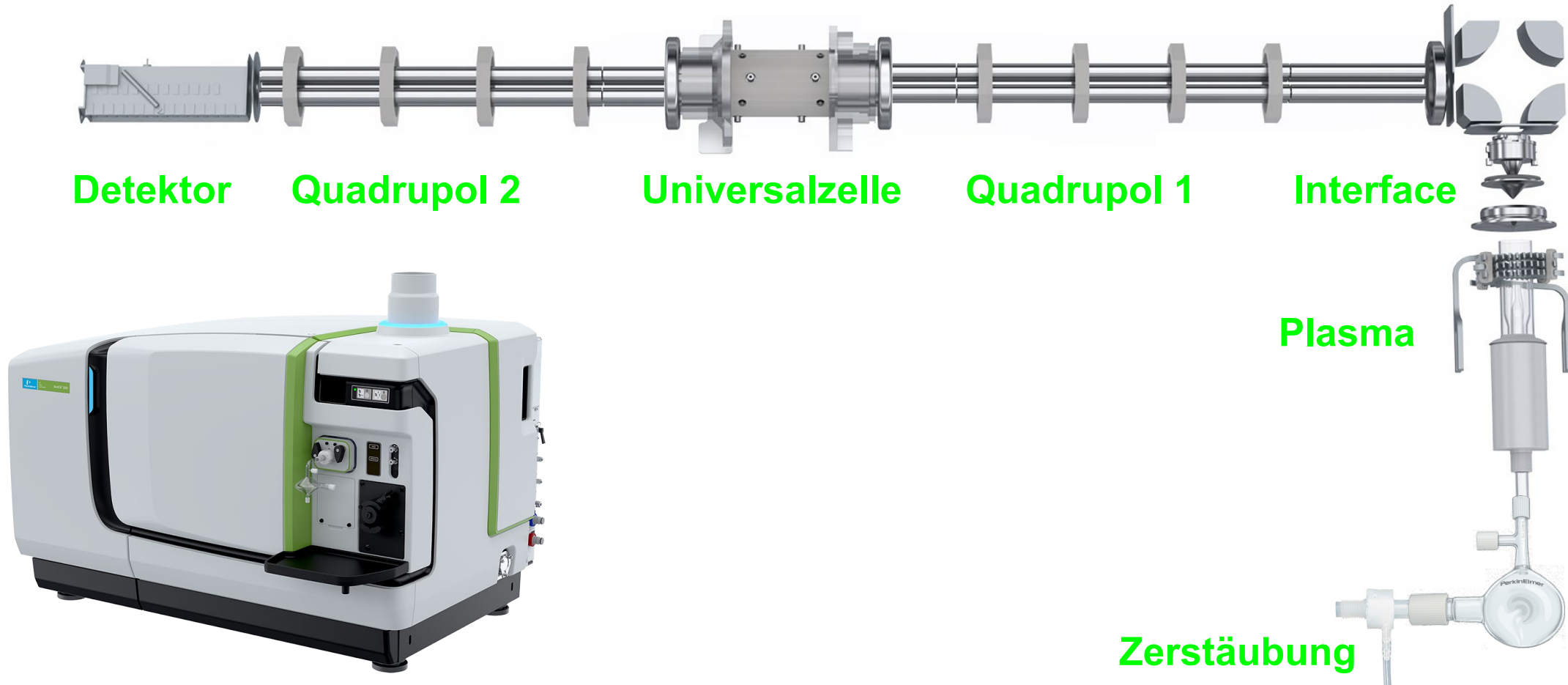
Quadrupol 2

Detektor



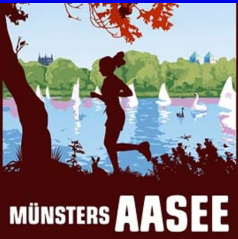
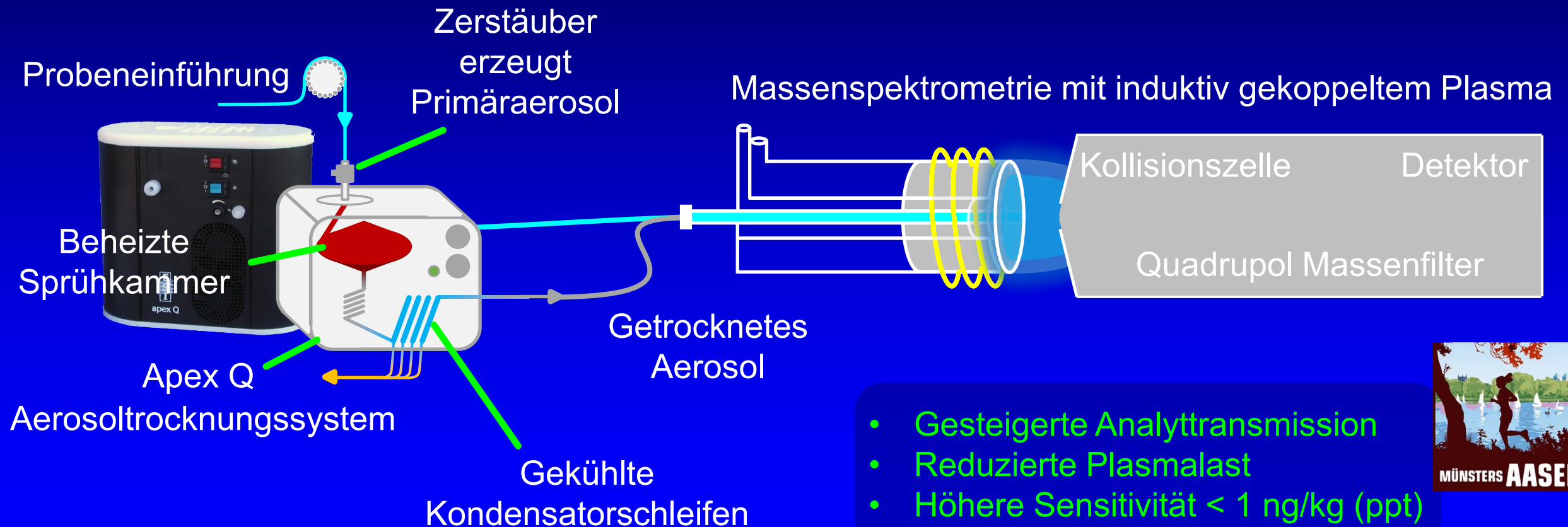
Methodenentwicklung – Tc Quantifizierung mittels ICP-MS

- Sensitive Quantifizierung von ^{99}Tc : Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma



Methodenentwicklung – Tc Quantifizierung mittels ICP-MS

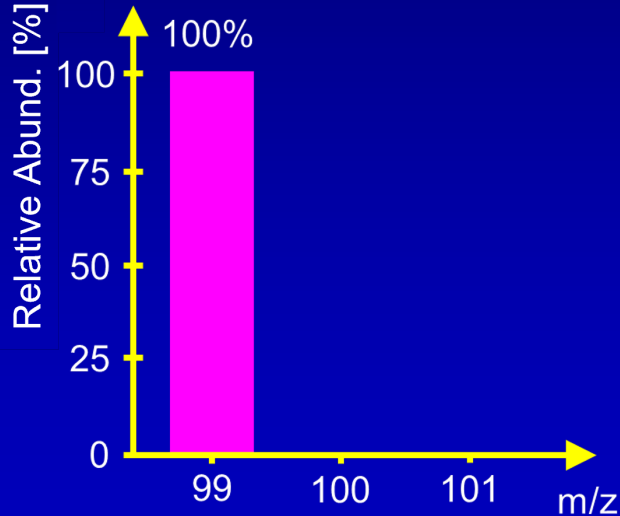
- Sensitive Quantifizierung von ^{99}Tc : Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma



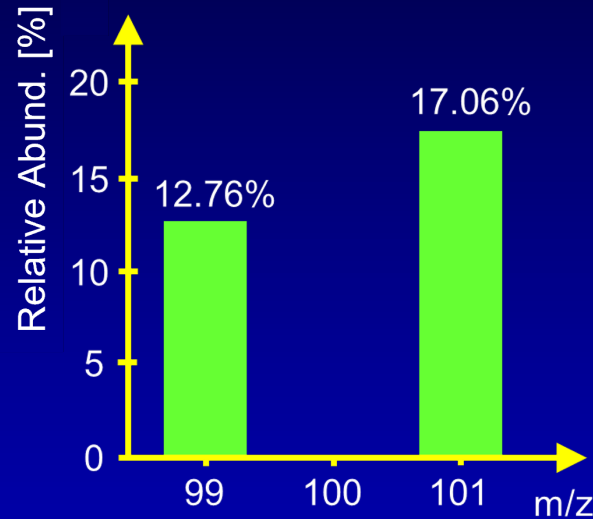
Kalibration für Tc in der ICP-MS – Isobarenverdünnungsanalyse

- Tc quasi monoisotopisch
- Standards kaum verfügbar
- Interner Standard bevorzugt

Sample with $y \mu\text{g/L } ^{99}\text{Tc}$

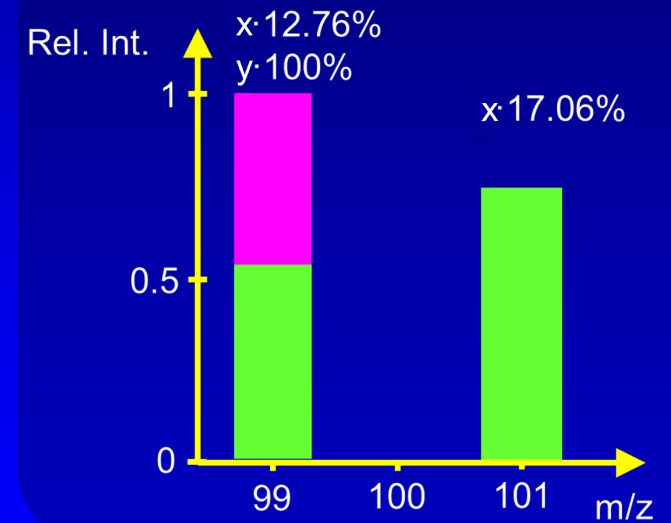


$x \mu\text{g/L}$ Ru with natural isotope ratio



Spiking
with Ru

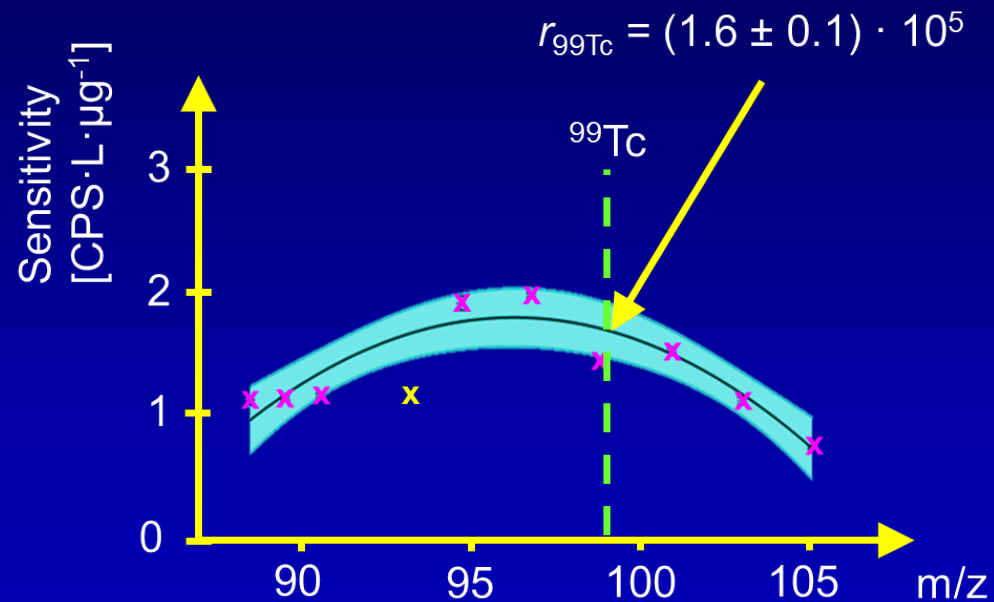
Spiked sample with Ru and ^{99}Tc



- Spezifische Sensitivität
- Masseneffekt Korrektur

Isobarenverdünnungsanalyse – Sensitivitätskorrektur

- Unterschiedliche spezifische Sensitivität von Tc und Ru berücksichtigen

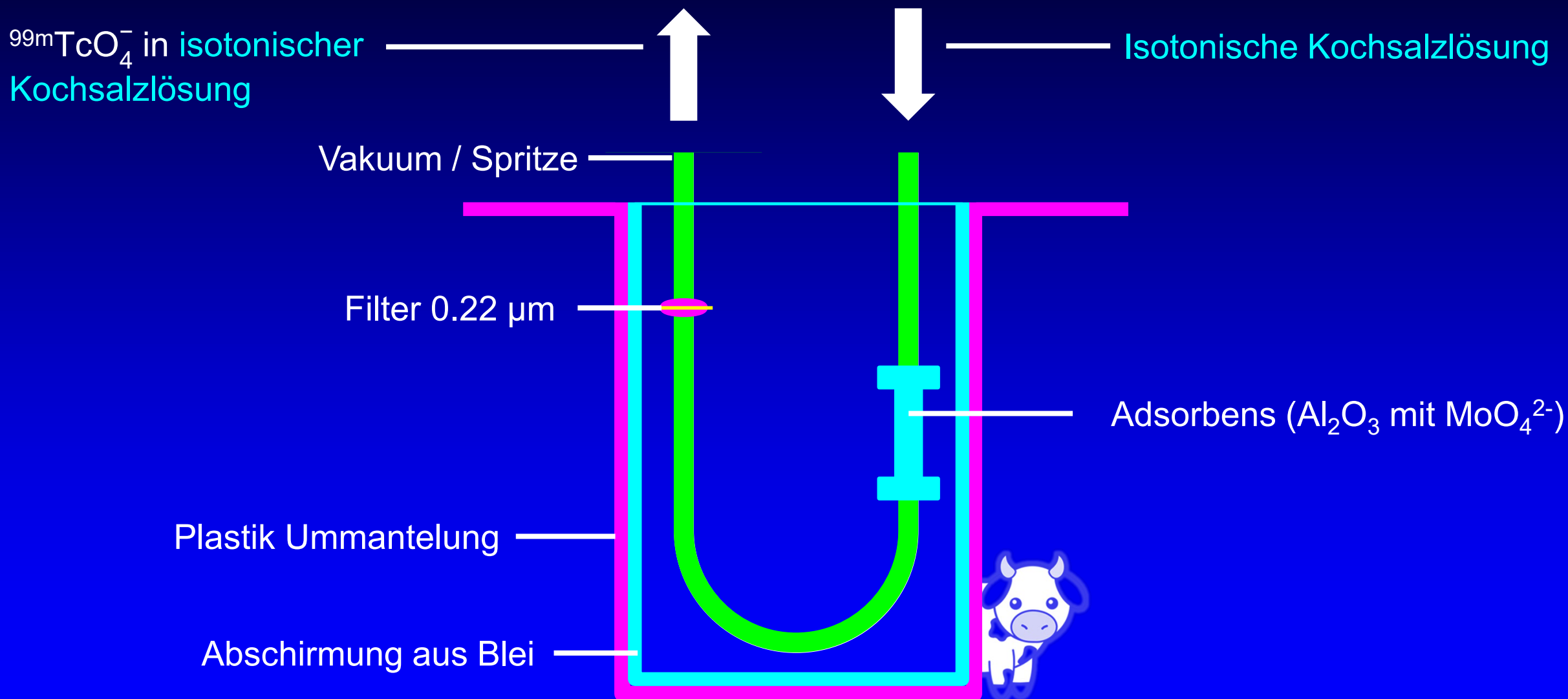


→ Higher uncertainty of ~10%

vs.

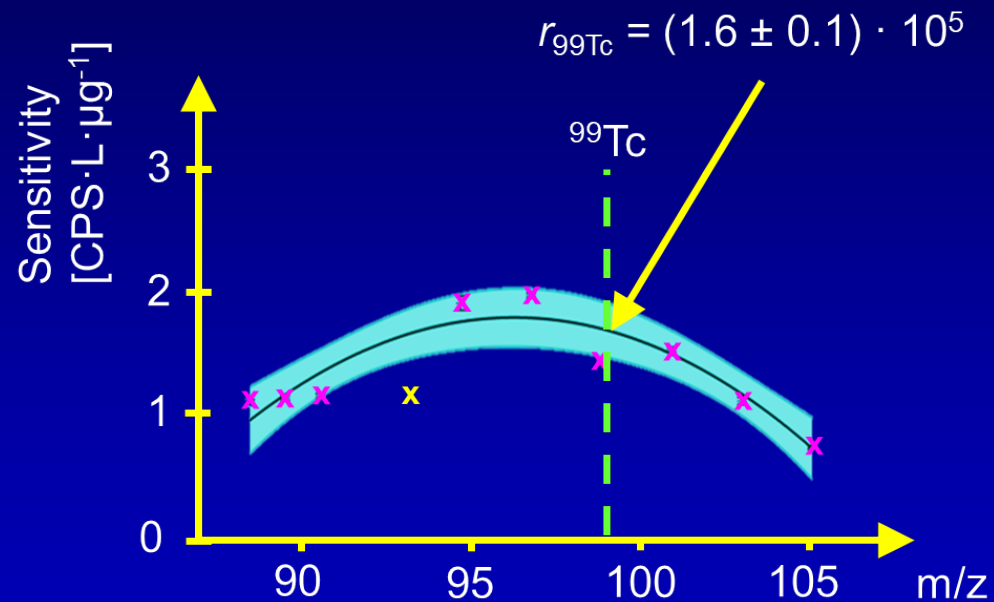
**Direkte Bestimmung der
Sensitivität mit quantifizierter
Lösung von ⁹⁹Tc**

Technetium-99m Generator



Isobarenverdünnungsanalyse – Sensitivitätskorrektur

- Unterschiedliche spezifische Sensitivität von Tc und Ru berücksichtigen



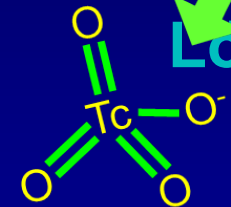
→ Higher uncertainty of ~10%

vs.

Medical ^{99m}Tc-generator eluate



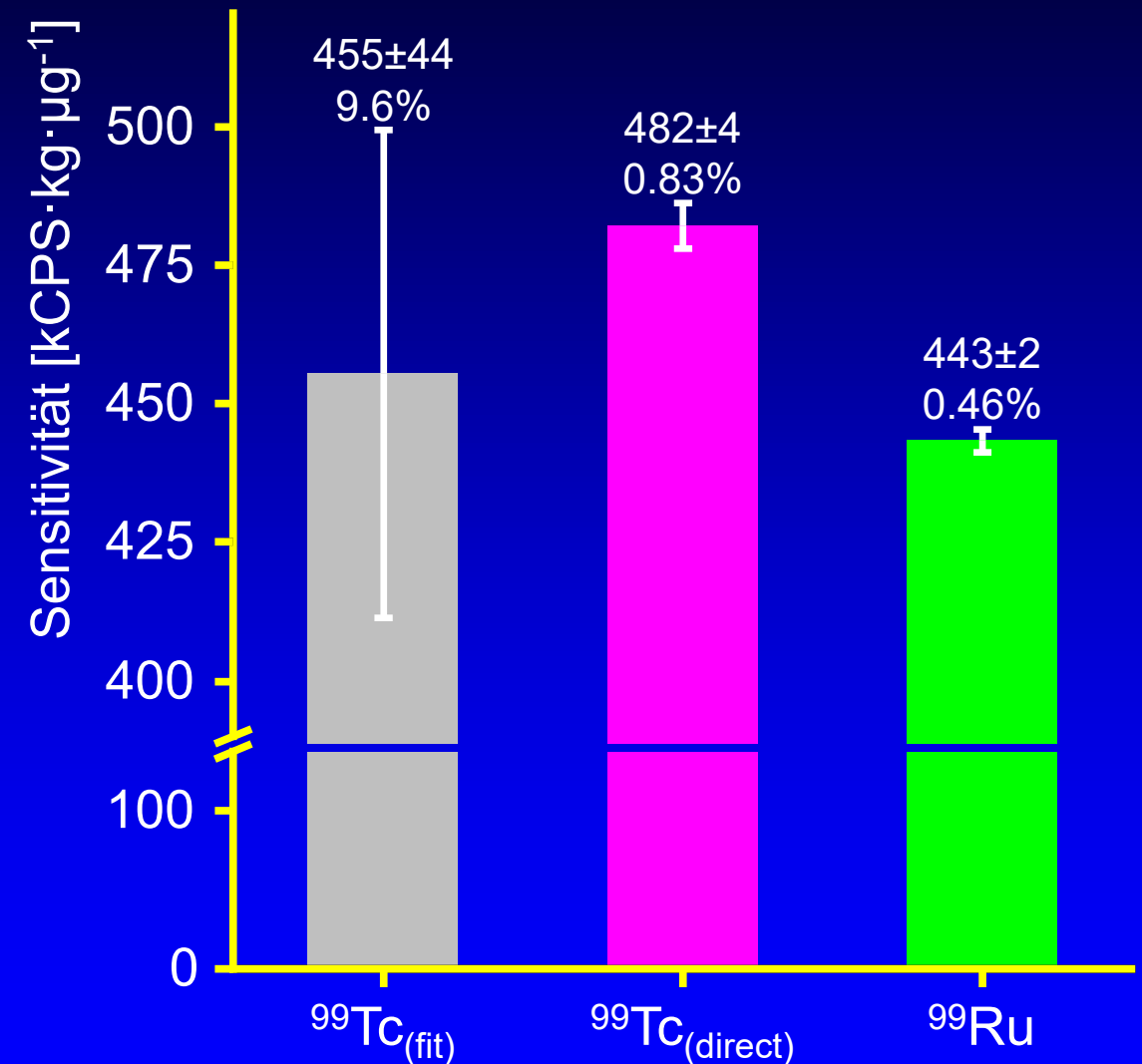
Direct determination der
Sensitivität mit quantifizierter
Lösung von ⁹⁹Tc



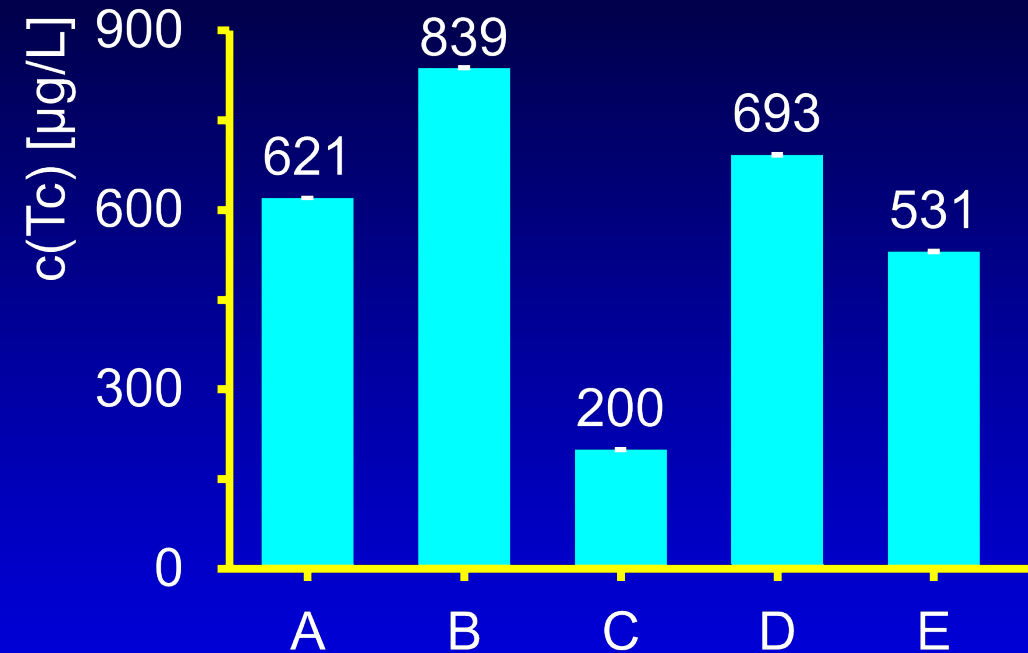
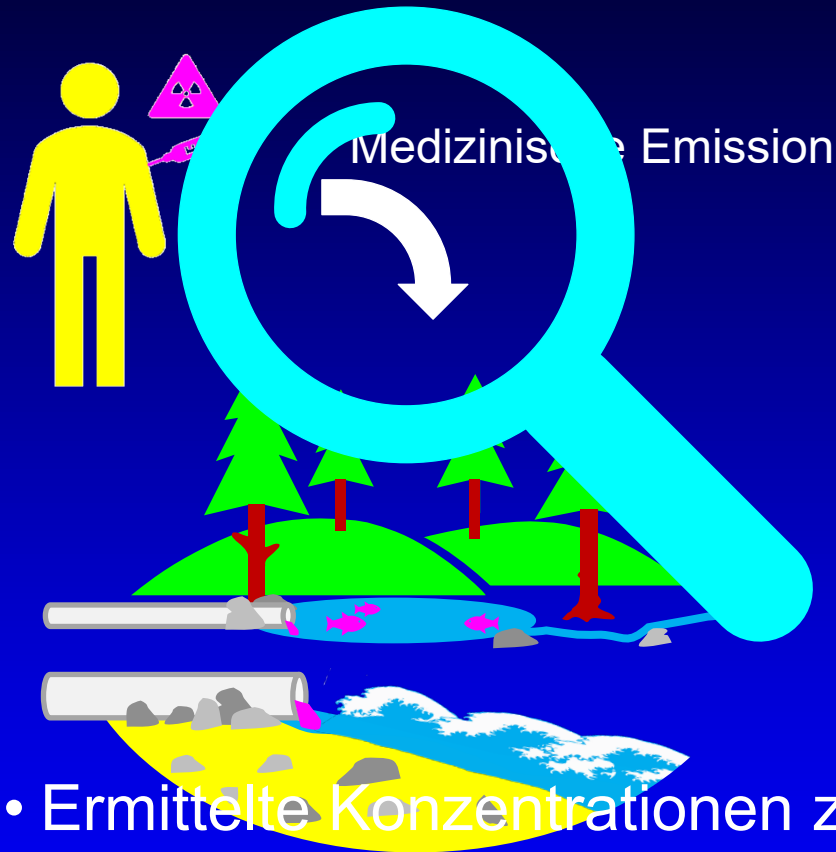
→ Direct sensitivity determination

^{99}Tc -Standard – Manuelle Extraktionschromatographie (ExC)

- Quantifizierung eines ^{99}Tc -Standards mittels Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)
- Direkte Bestimmung der Sensitivität von Tc im ICP-MS
- Sensitivitätsunterschiede zwischen Tc und Ru
 - Bessere Ionisierung und Transport von Tc
 - Korrektur von Empfindlichkeitsunterschieden innerhalb der IBVA-Gleichung möglich



Applikation in der manuellen IBVA – Tc-Generatoreluat



- Ermittelte Konzentrationen zwischen $(200 \pm 1) \mu\text{g/L}$ und $(839 \pm 1) \mu\text{g/L}$



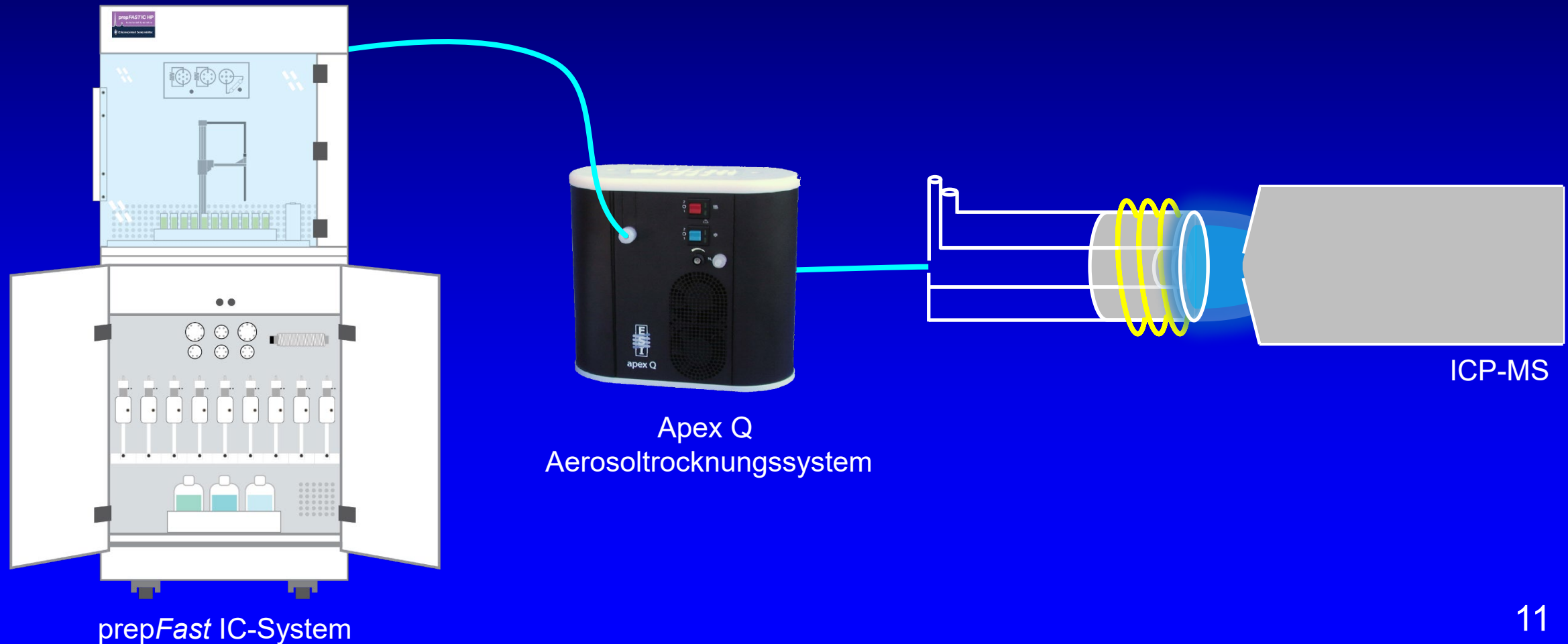
→ Zeitaufwendig und auf höhere Konzentrationen beschränkt

→ Automatisierung und Aufkonzentration

Nuklearanlagen

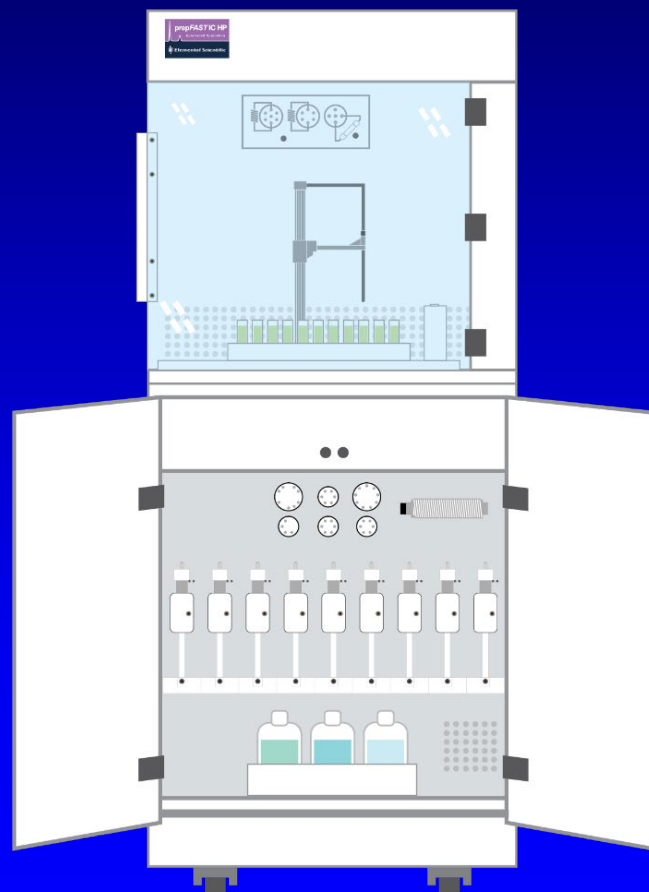
Applikation in der automatisierten online IBVA

- Automatisiertes System für Gesamtmetall- und Speziesanalyse (prepFast IC)

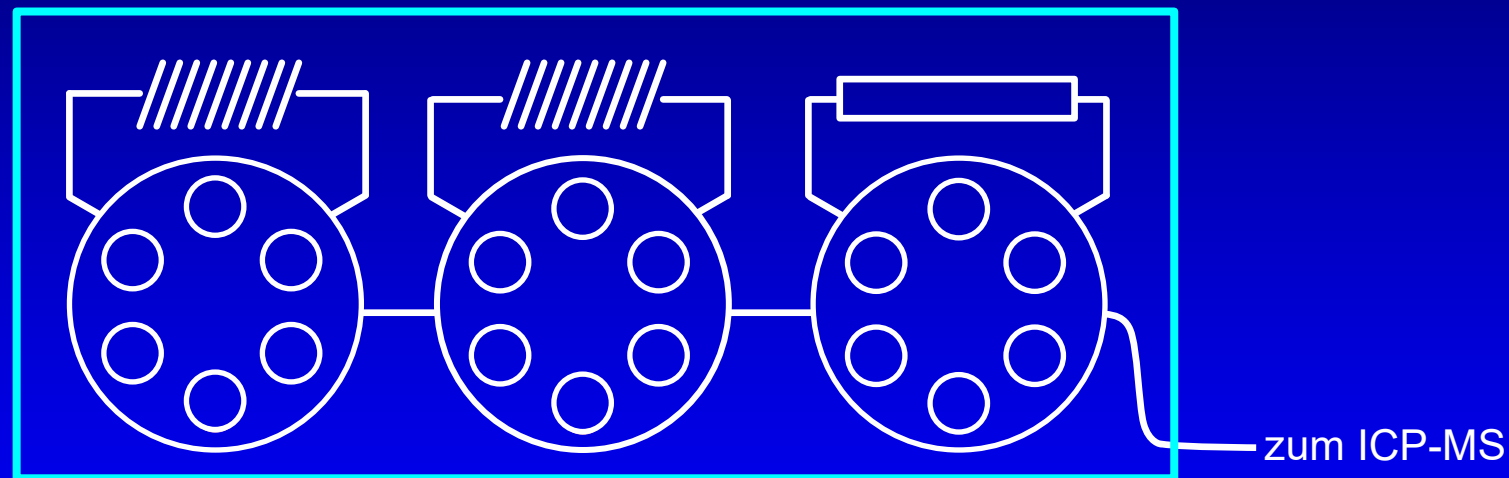


Applikation in der automatisierten online IBVA

- Automatisiertes System für Gesamtmetall- und Speziesanalyse (prepFast IC)



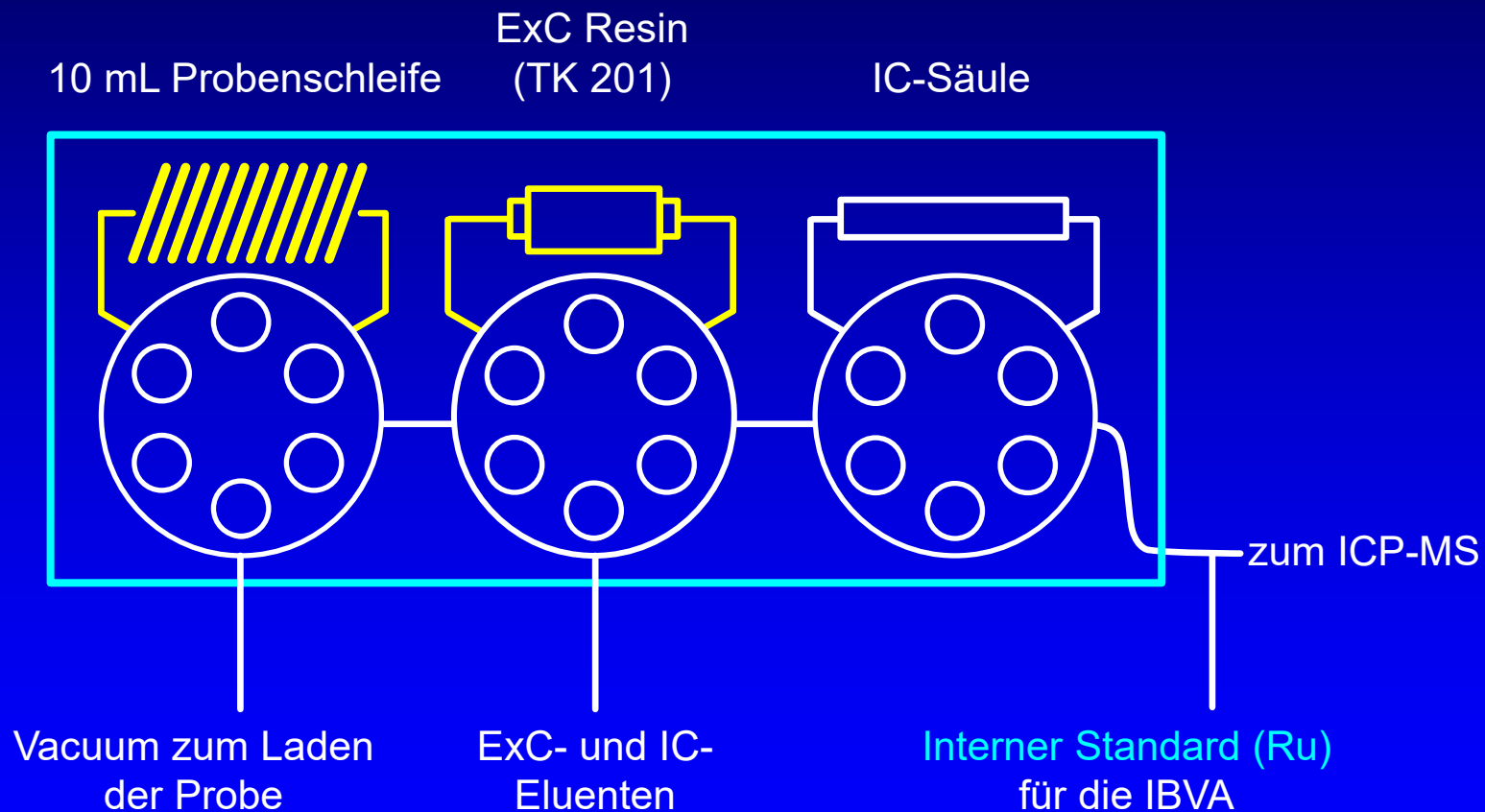
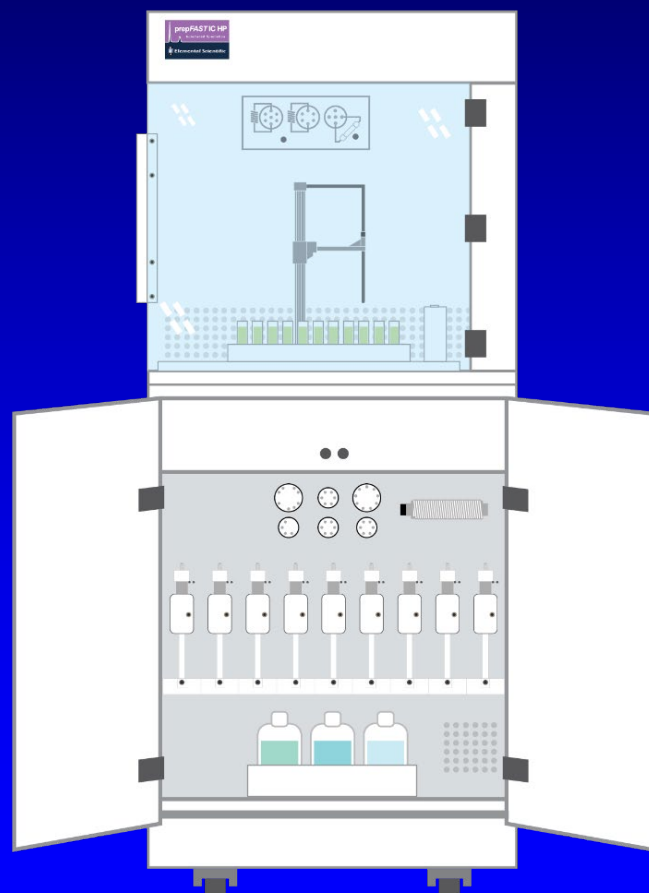
Probenschleife Verdünnungsschleife IC-Säule



- Automatische Verdünnung von Standards und Proben
- Ermöglicht automatische externe und interne Kalibration

Applikation in der automatisierten online IBVA

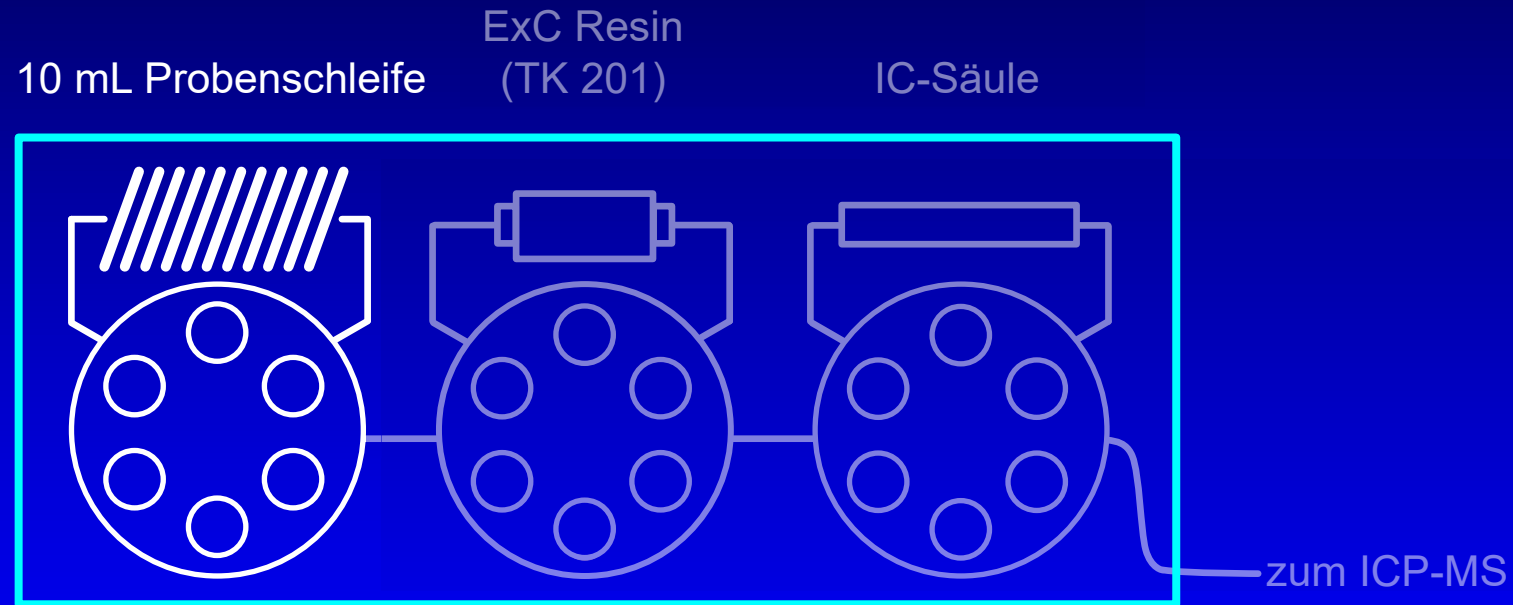
- Automatisierte online ExC-IC Trennung von ^{99}Tc und interne Kalibration mittels IBVA



Applikation in der automatisierten online IBVA

- Automatisierte online ExC-IC Trennung von ^{99}Tc und interne Kalibration mittels IBVA

1) Loop befüllen mit Vakuum

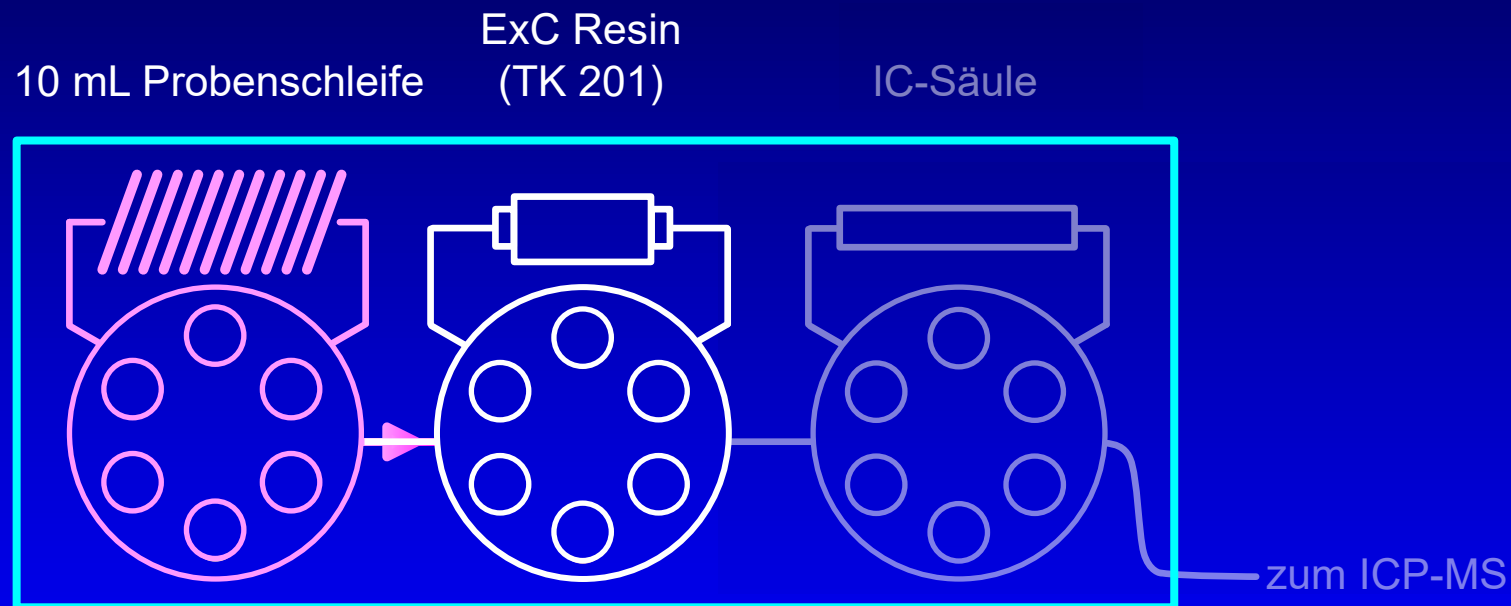


Applikation in der automatisierten online IBVA

- Automatisierte online ExC-IC Trennung von ^{99}Tc und interne Kalibration mittels IBVA

1) Loop befüllen mit Vakuum

2) Beladen der ExC-Säule (10 x 10 mL)



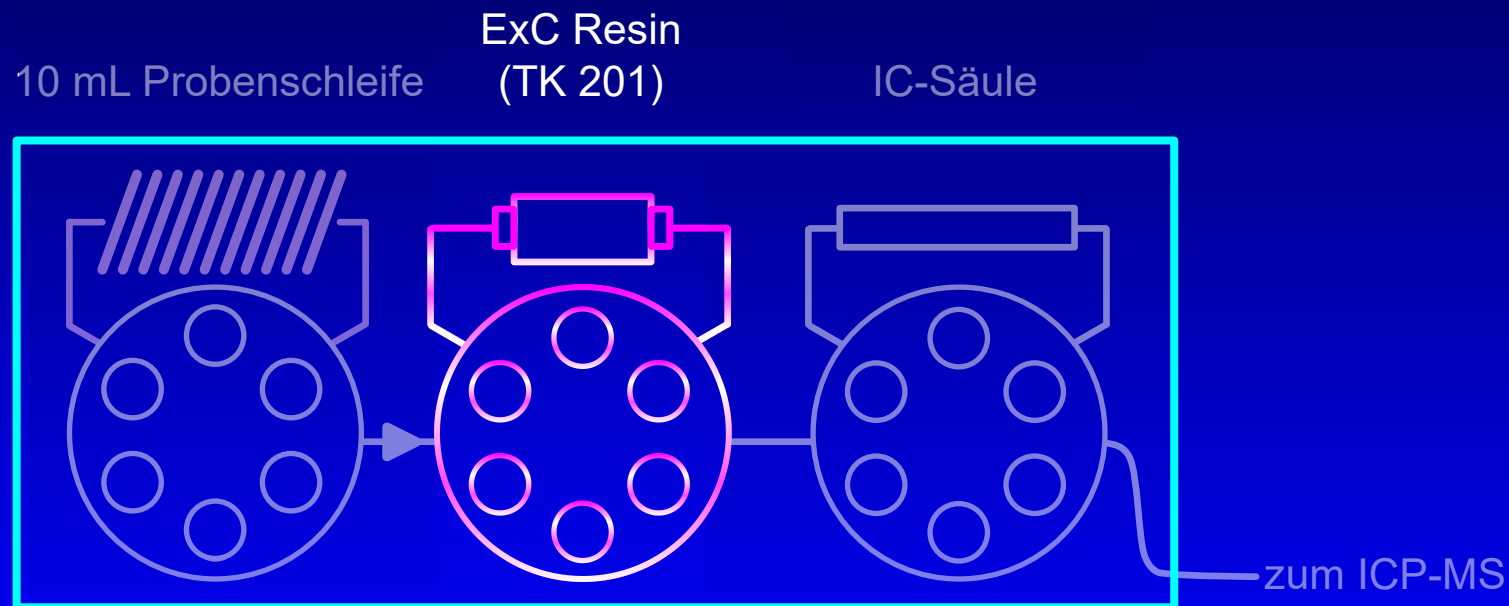
Applikation in der automatisierten online IBVA

- Automatisierte online ExC-IC Trennung von ^{99}Tc und interne Kalibration mittels IBVA

1) Loop befüllen mit Vakuum

2) Beladen der ExC-Säule (10 x 10 mL)

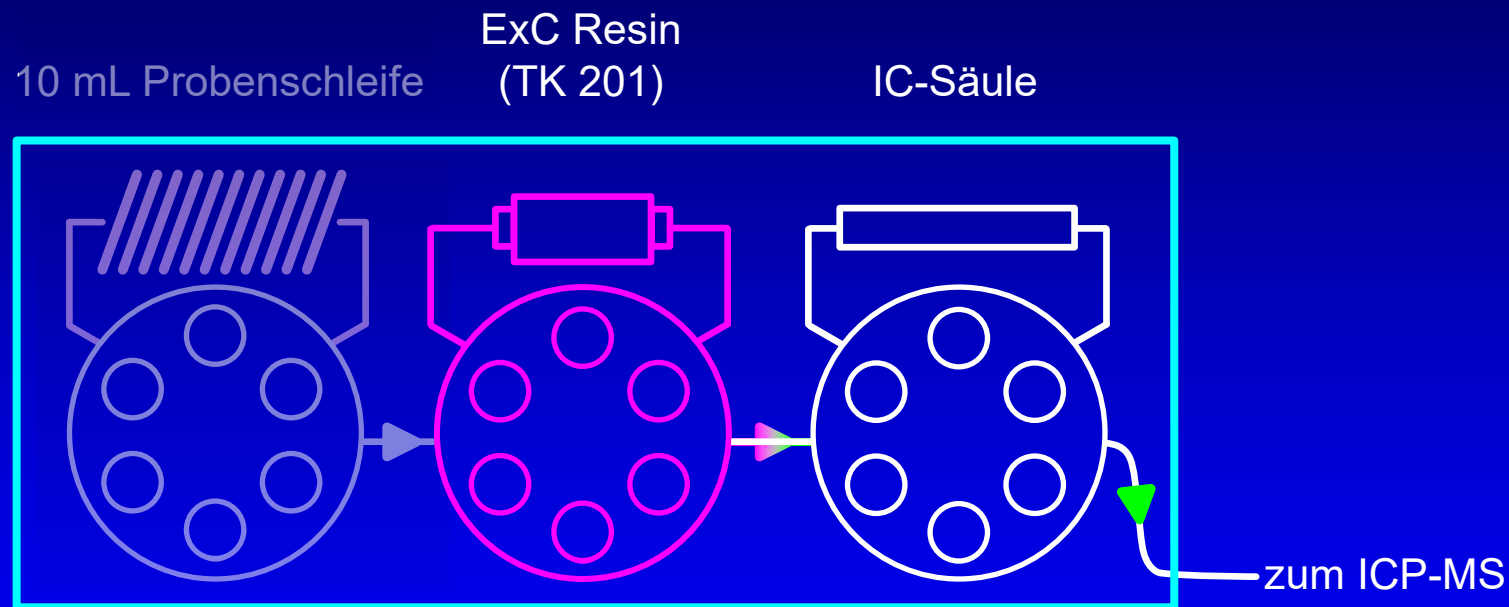
3) ExC-Säule waschen (0.01 M HNO_3)



Applikation in der automatisierten online IBVA

- Automatisierte online ExC-IC Trennung von ^{99}Tc und interne Kalibration mittels IBVA

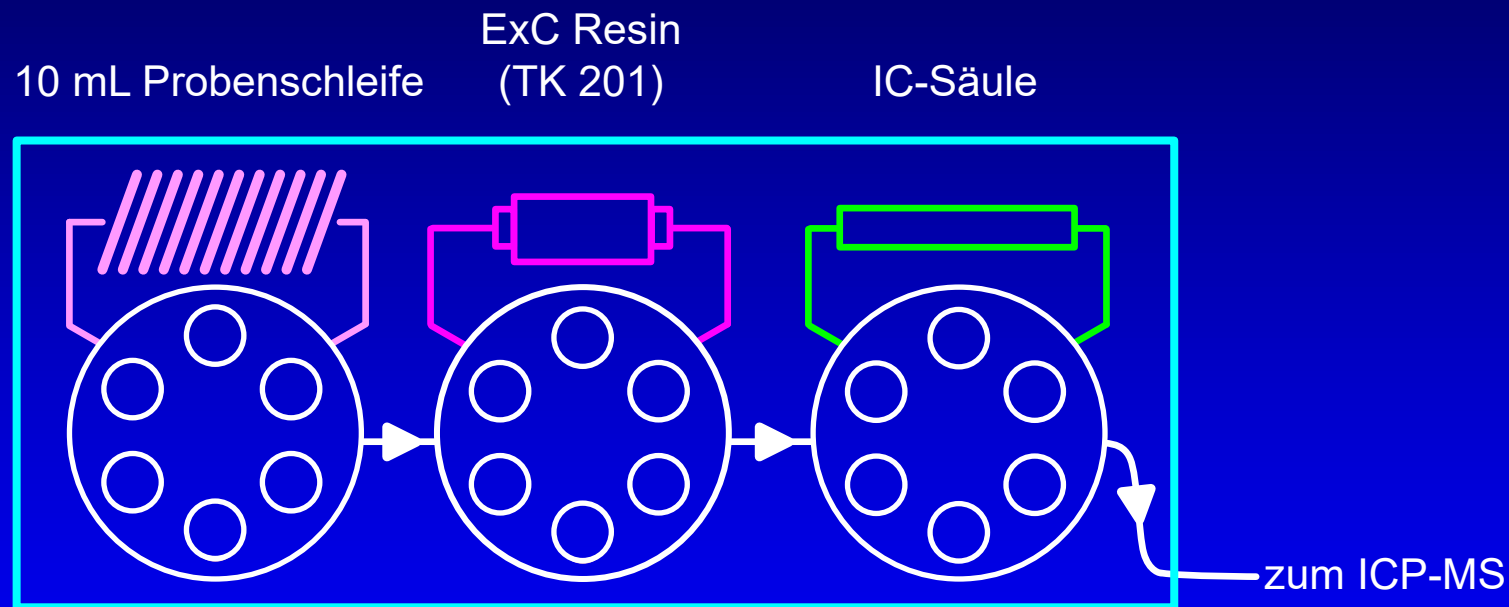
- 1) Loop befüllen mit Vakuum
- 2) Beladen der ExC-Säule (10 x 10 mL)
- 3) ExC-Säule waschen (0.01 M HNO_3)
- 4) Elutionsgradient (ExC- & IC-Säule)
 - ExC-Säule auf die IC-Säule (0.5 M NH_4OH)
 - IC-Säule (0.15 M NH_4NO_3)



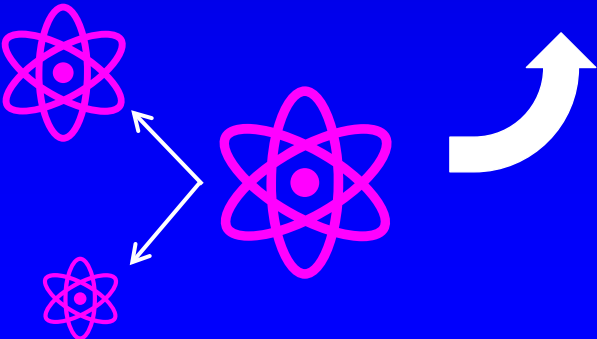
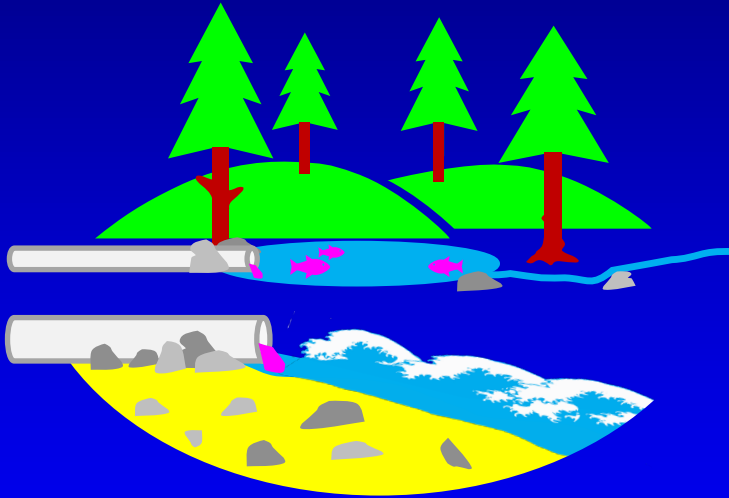
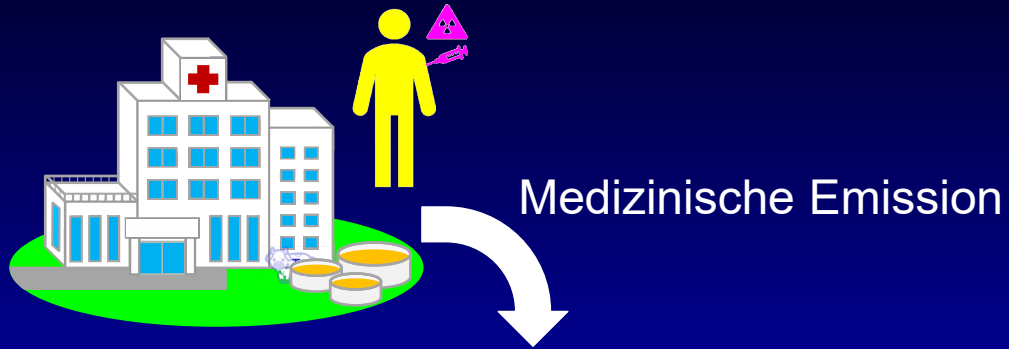
Applikation in der automatisierten online IBVA

- Automatisierte online ExC-IC Trennung von ^{99}Tc und interne Kalibration mittels IBVA

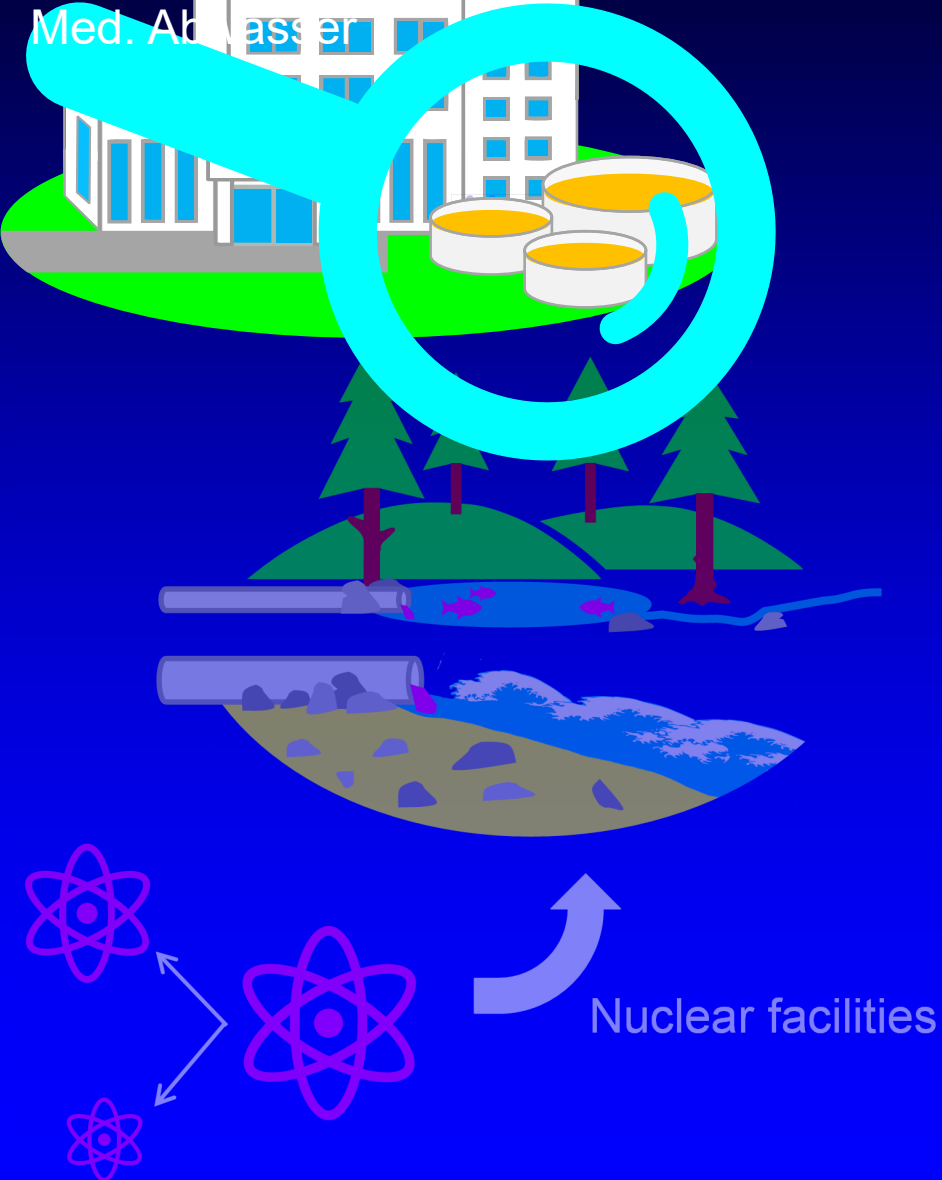
- 1) Loop befüllen mit Vakuum
- 2) Beladen der ExC-Säule (10 x 10 mL)
- 3) ExC-Säule waschen (0.01 M HNO_3)
- 4) Elutionsgradient (ExC- & IC-Säule)
 - ExC-Säule auf die IC-Säule (0.5 M NH_4OH)
 - IC-Säule (0.15 M NH_4NO_3)



Applikation in der automatisierten online IBVA



Applikation in der automatisierten online IBVA

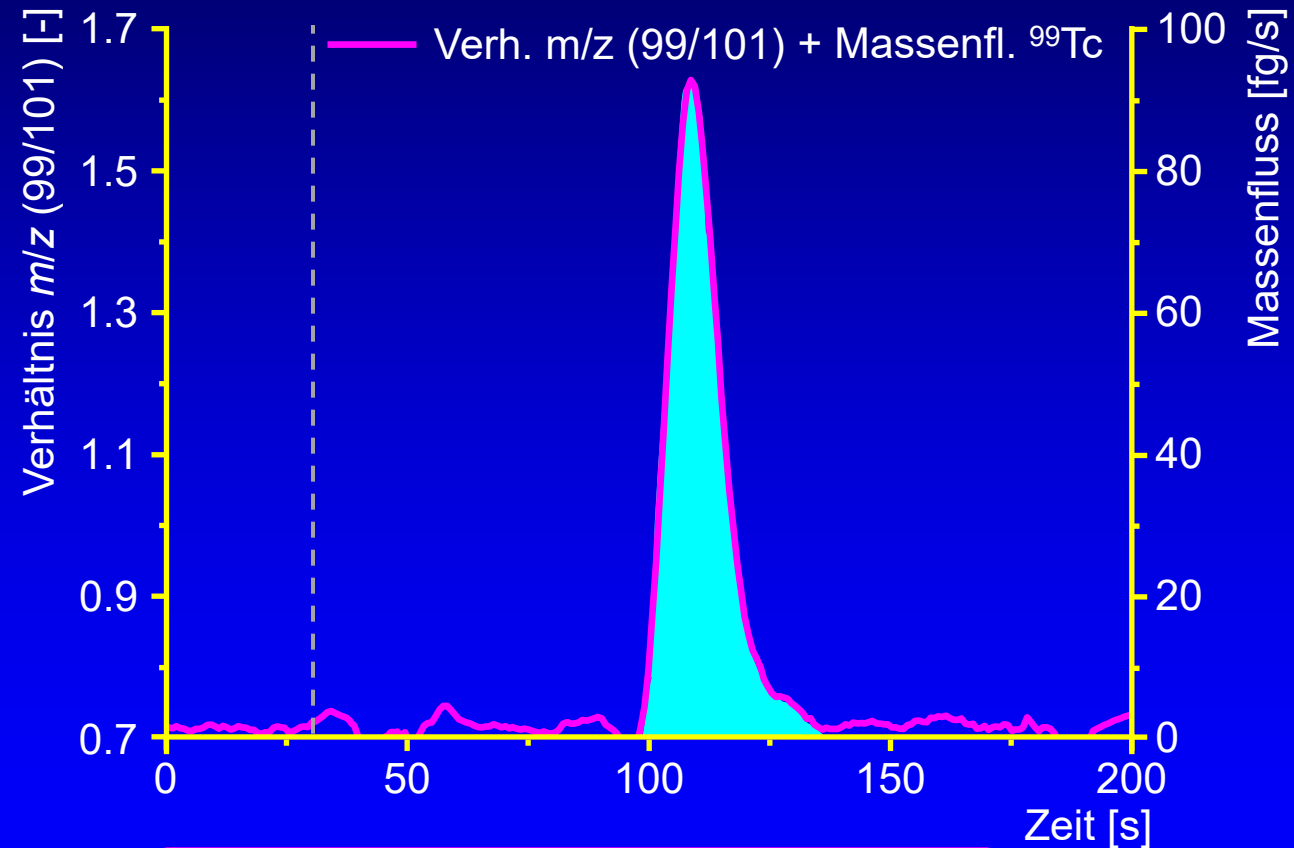
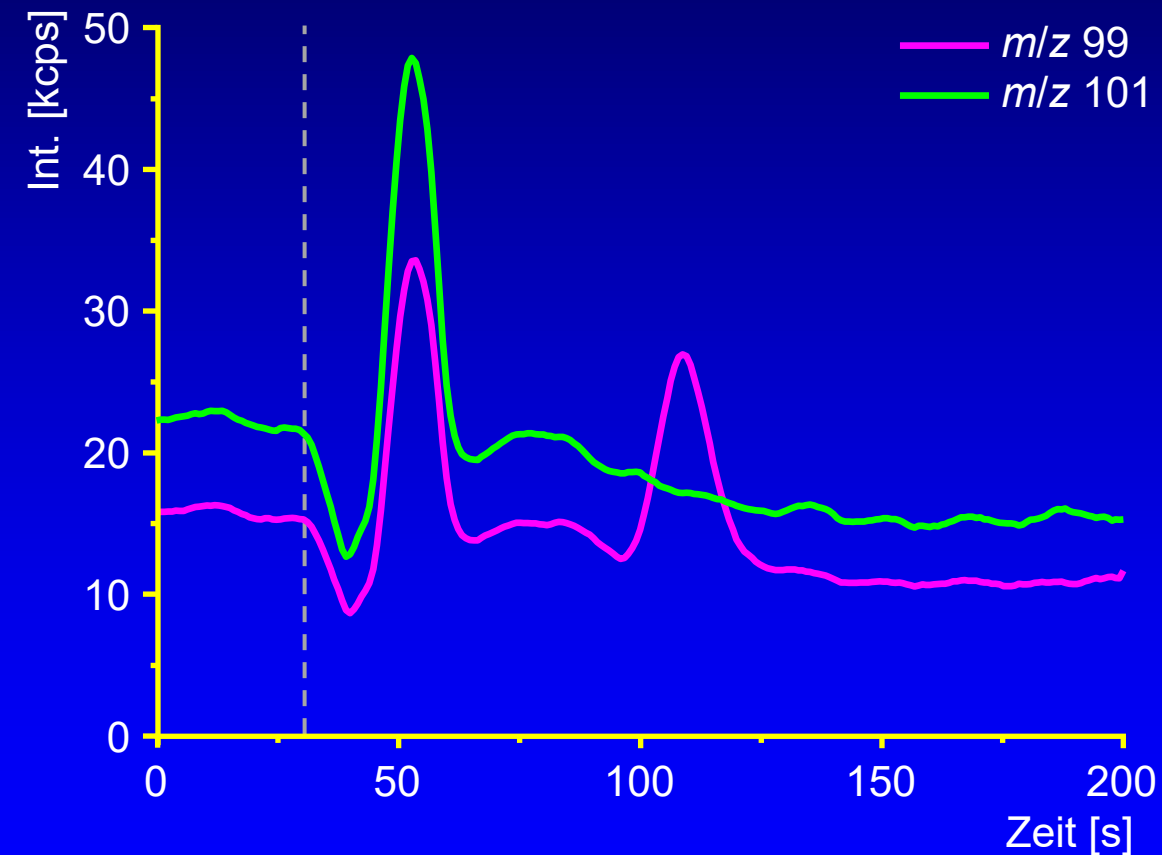




Med. Abwasser

Applikation in der automatisierten online IBVA

- Online ExC-IC einer simulierten Wasserprobe mit 10 pg/kg ^{99}Tc
- Ru Kontamination von 1 ng/kg



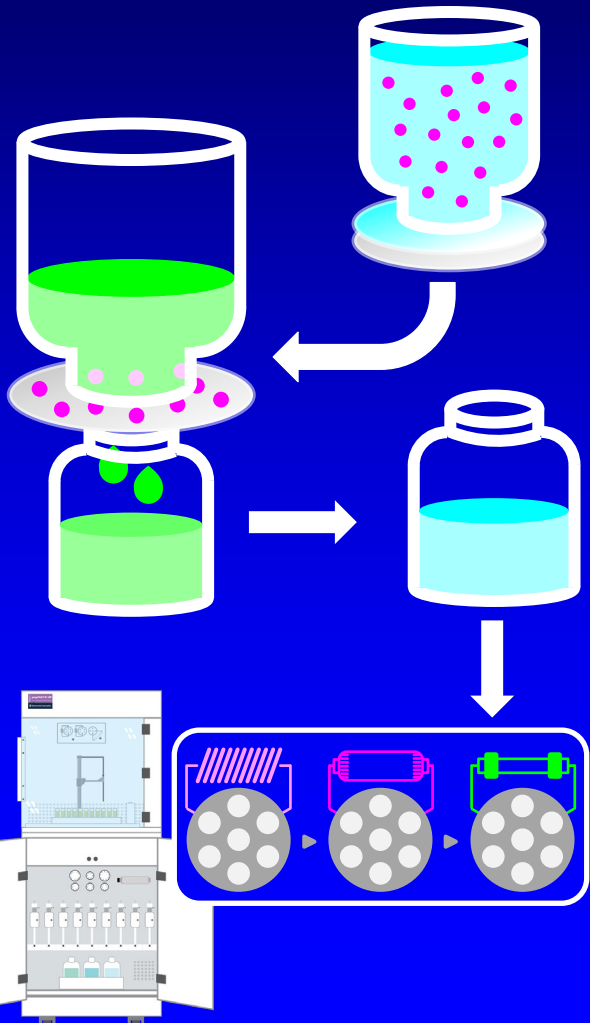
→ Wiederfindung: 101 ± 1 %



Manuelle und automatisierte online IBVA vereint

Med. Abwasser

- Manuelle ExC und automatisierte ExC-IC: Krankenhausabwasser



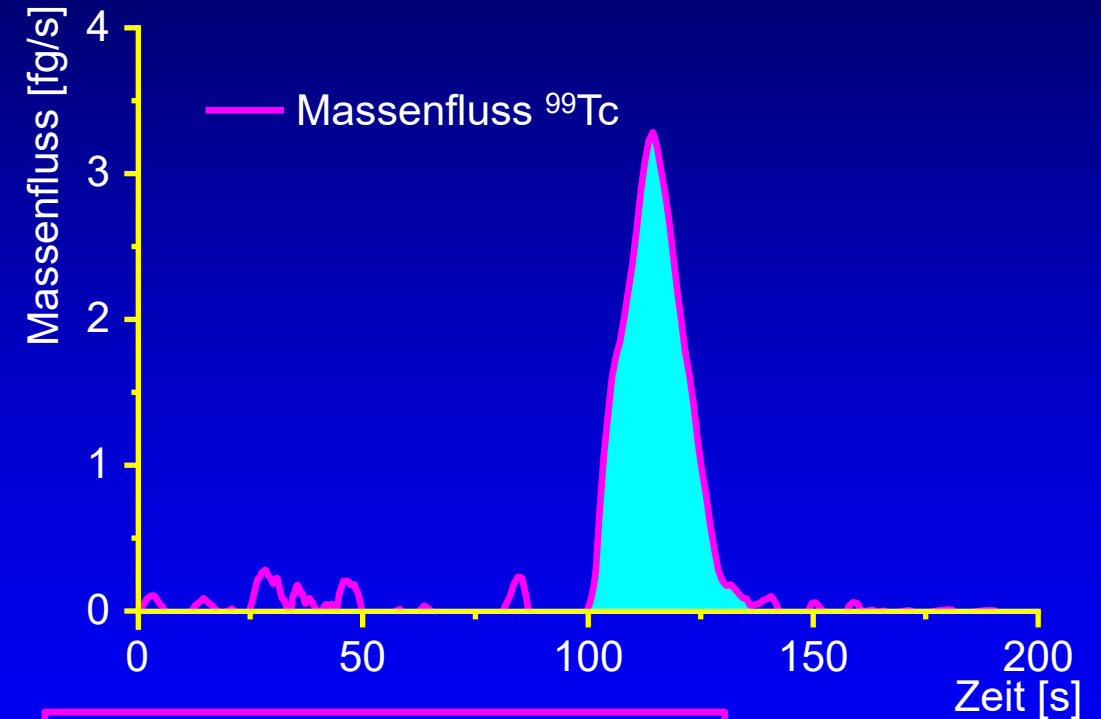
1L Probe laden

Manuelle ExC + Filtration

Elution mit 50 mL NH_4OH 0.5M

Umpuffern

Automatisierte ExC-IC-ICP-MS



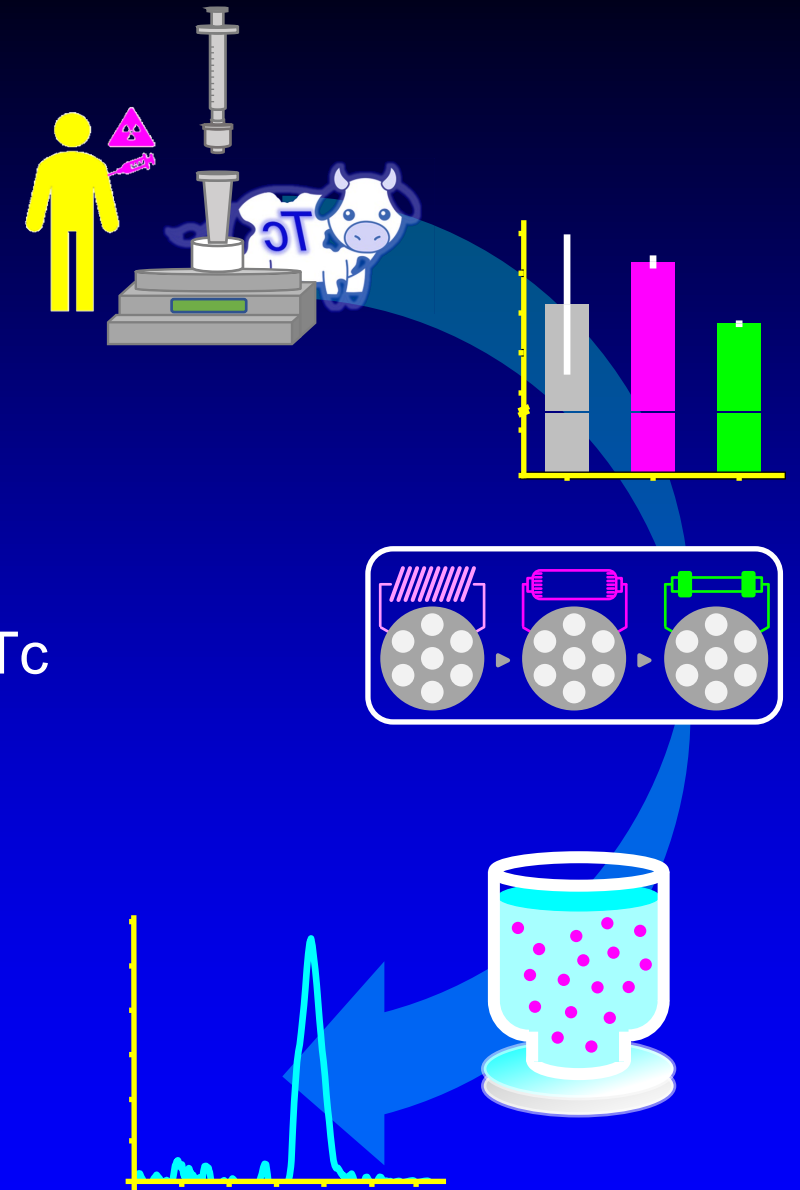
→ $c(\text{Tc}) = 89 \pm 4 \text{ fg/kg}$

$\text{NWG} = 0.7 \pm 0.1 \text{ fg/kg}$



Zusammenfassung

- ▶ Herstellung eines $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Standards aus medizinischem $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Generatoreluat
- ▶ Quantifizierung des $^{99}\text{TcO}_4^-$ -Standards mittels RFA
- ▶ Automatisierte Methode zur ExC- und IC-Trennung von ^{99}Tc mittels IBVA
- ▶ Kombination mit Filterdisk-basierter manueller ExC
- ▶ Quantifizierung von ^{99}Tc in wässrigen Proben bis $<1 \text{ fg/kg}$





Renato Margeta

Ultrapurenanalytik weitergedacht

*Manuelle ExC und automatisierte online ExC-IC-ICP-MS
zur Speziation von Technetium-99*

M. Meis^{a,b}, C. D. Quarles Jr.^c, S. Happel^d, M. Sperling^e, A. Faust^f, D. Clases^g, U. Karst^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Münster, Deutschland

^b PerkinElmer GmbH, Rodgau, Deutschland

^c Elemental Scientific, Inc., Omaha, USA

^d TrisKem International, Bruz, Frankreich

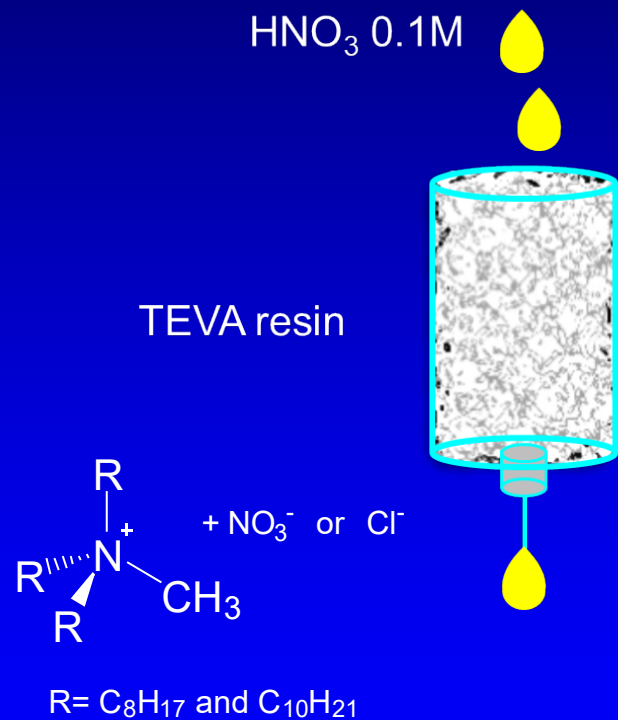
^e European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA), Münster, Deutschland

^f European Institute for Molecular Imaging (EIMI), Münster, Deutschland

^g Institut für Chemie, Universität Graz, Österreich

Generation of a ^{99}Tc -Standard – extraction chromatography (ExC)

Steps: 1) Conditioning

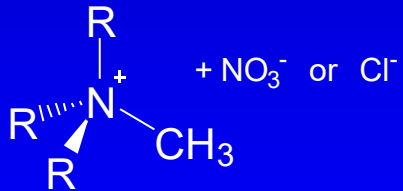


Generation of a ^{99}Tc -Standard – extraction chromatography (ExC)

Steps: 1) Conditioning

HNO_3 0.1M

TEVA resin



$\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17} \text{ and } \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

2) Loading

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ -generator
eluate, 35 mL

Saline matrix

3) Washing

HNO_3 1M

Atomic interferences
 Mo , Ru , etc.

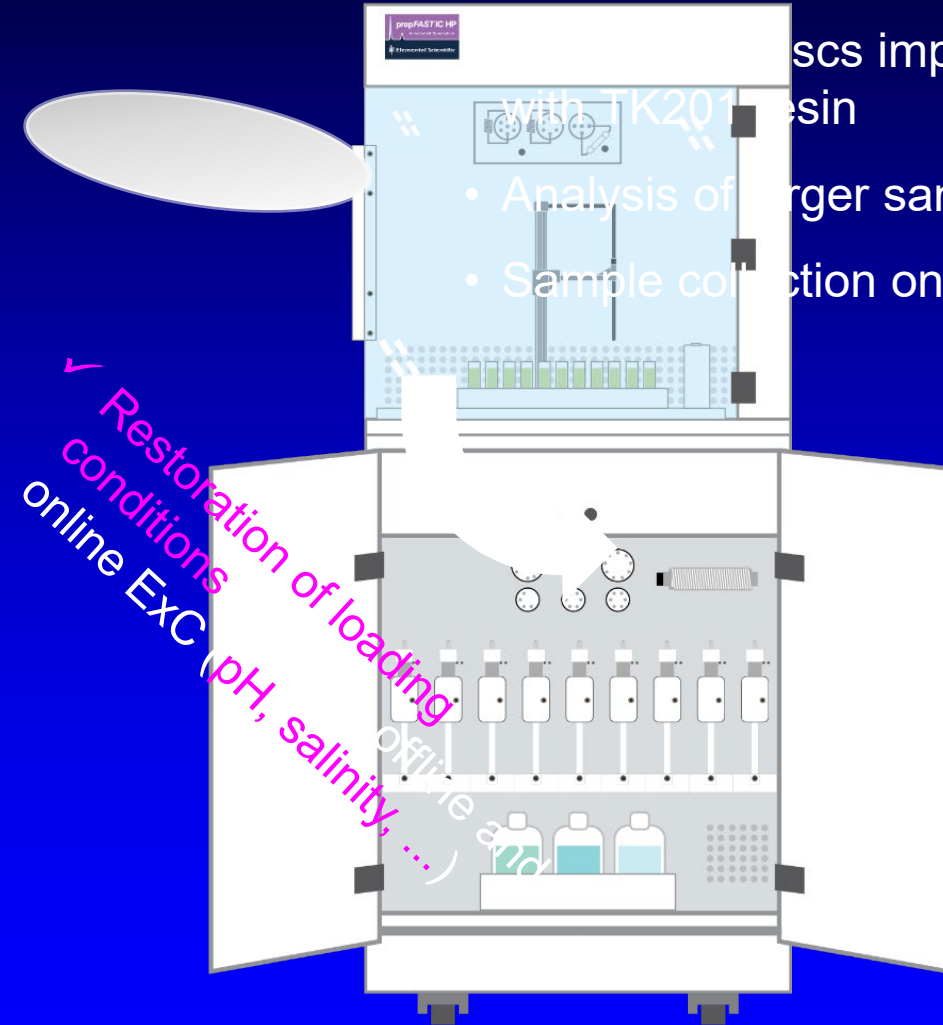
4) Eluting

HNO_3 8M

Cleaned + preconcentrated
 ^{99}Tc solution

Latest Approach – Coupling of online and offline ExC

- Online ExC - Method works with volumes up to ~100 mL
- Some samples require even lower detection limits
 - Higher grade of preconcentration
- Some samples demand on-site handling
 - Safety requirements, large sample volumes, ...



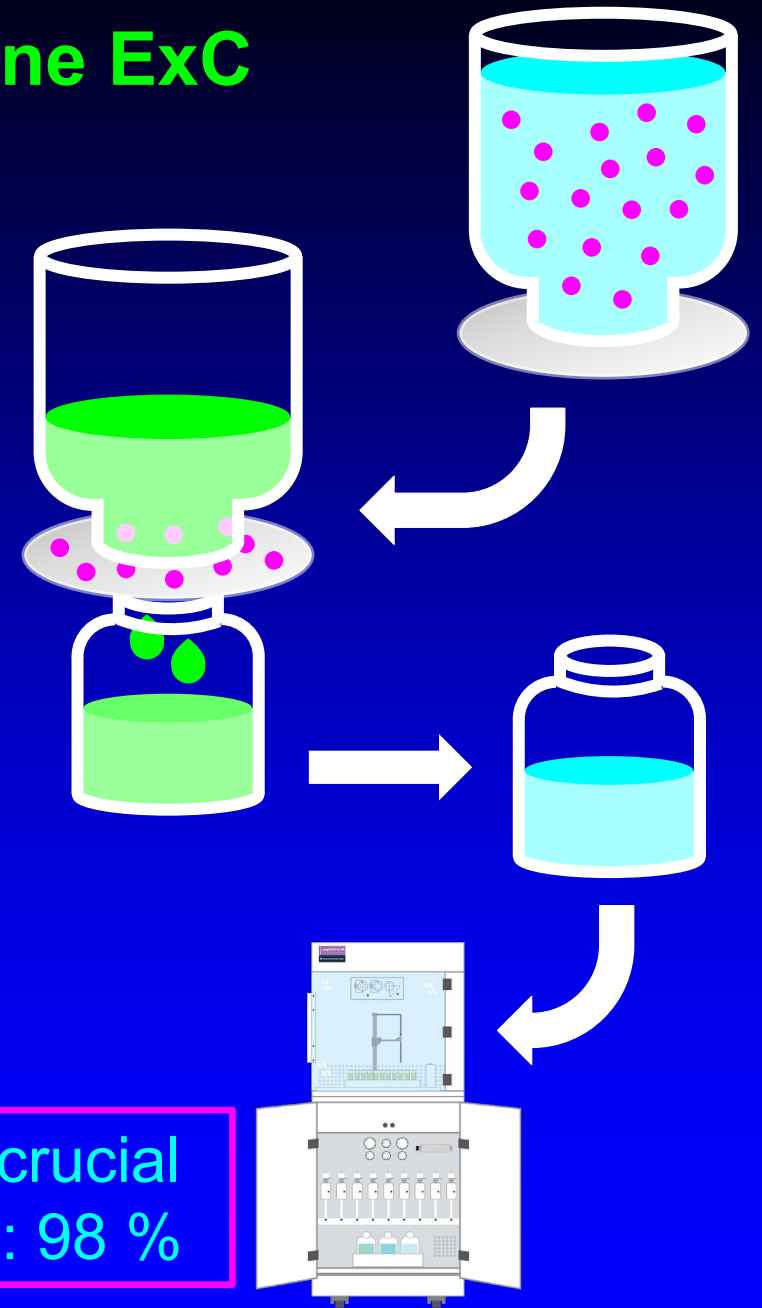
Coupling of online and offline ExC

Experimental workflow: Offline + Online ExC:

- Vacuum-loading of spiked water sample onto filter disc
- Eluting filter disc with up to 100mL of eluent
- “Rebuffering” of TK201 filter disc eluent back to loading conditions
- Quantification with automated online

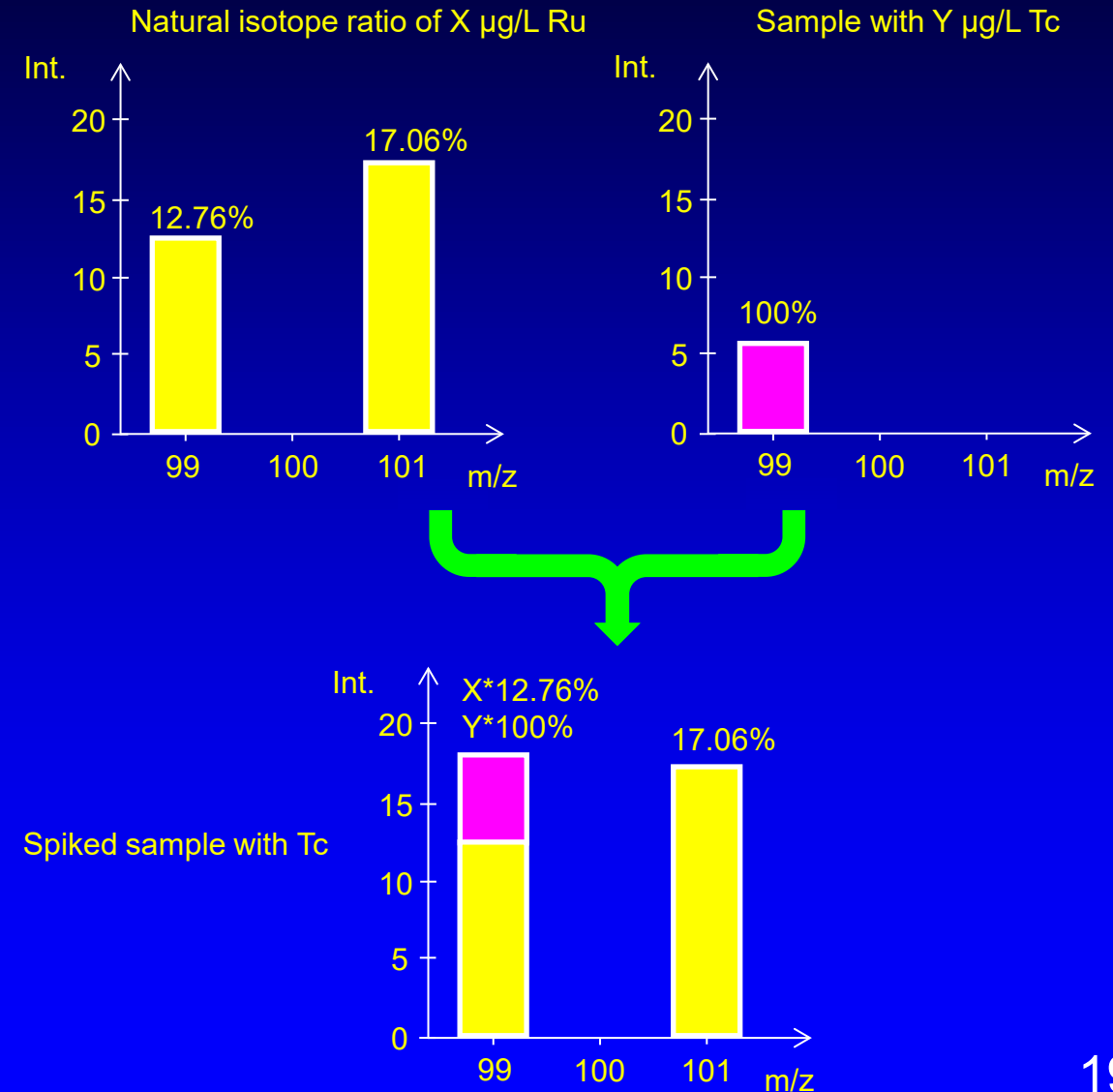
ExC-IC-ICP-MS method

→ Recovery of crucial rebuffering step: 98 %



Quantification Strategy - Isobaric Dilution Analysis

$$c_S = c_{Sp} \frac{m_{Sp}}{m_S} \frac{M_S}{M_{Sp}} \frac{A_b^{Sp}}{A_a^S} \left(\frac{R_m - \frac{A_a^{Sp}}{A_b^{Sp}}}{1 - R_m \cdot \frac{A_b^S}{A_a^S}} \right)$$

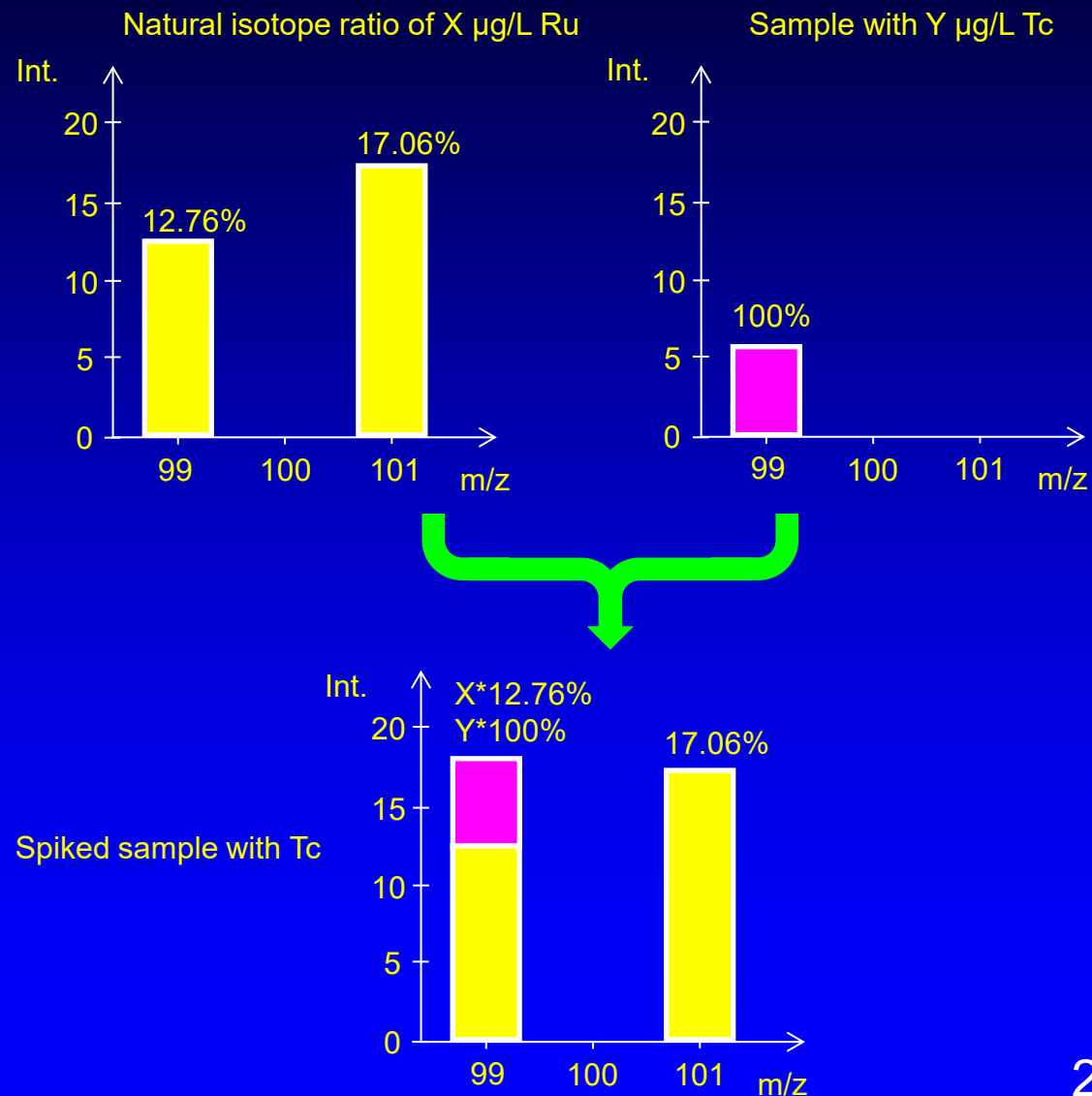


Quantification Strategy - Isobaric Dilution Analysis

$$c_S = c_{Sp} \frac{m_{Sp}}{m_S} \frac{M_S}{M_{Sp}} \frac{A_{101}^{Sp}}{A_{99}^S} \left(R_m - \frac{A_{99}^{Sp}}{A_{101}^{Sp}} \right)$$

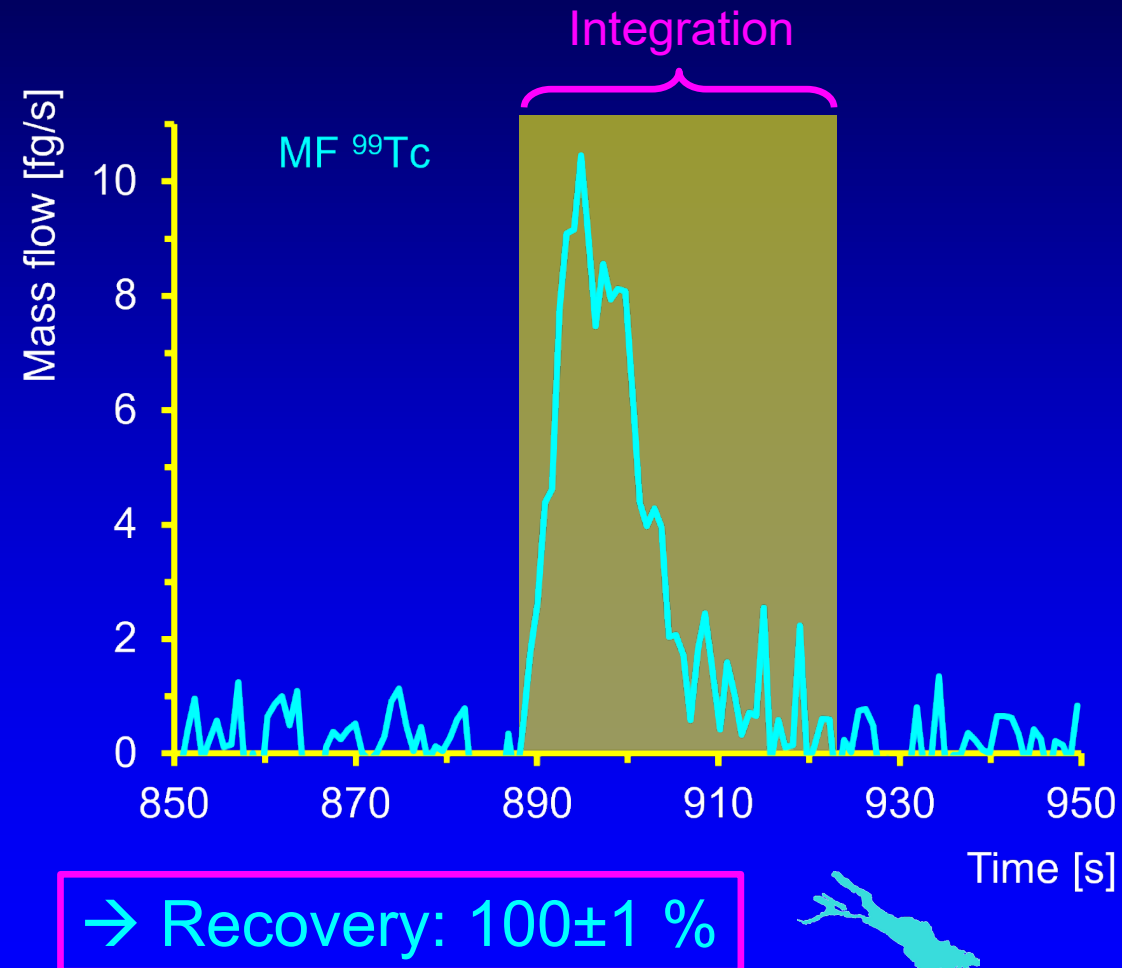
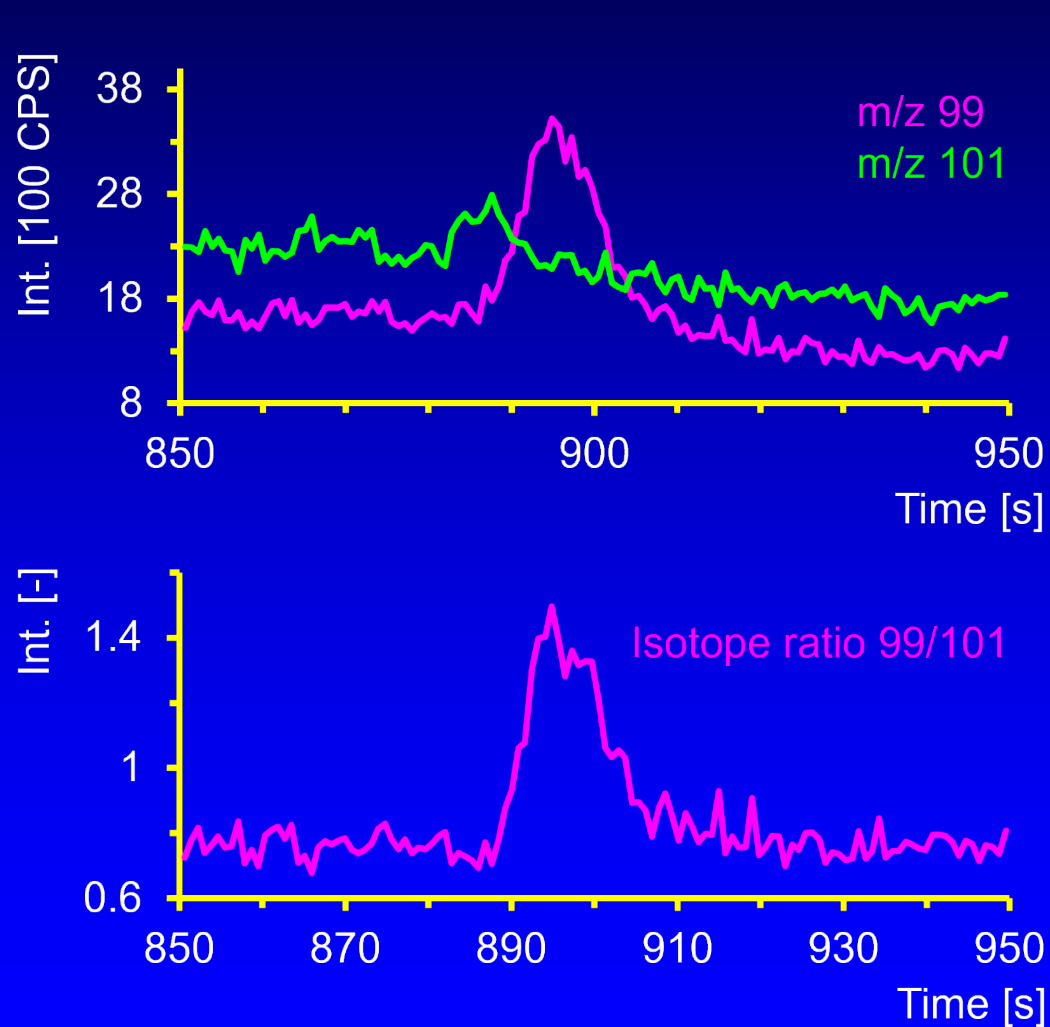
$$R'_m = \frac{F_r \cdot \left(I_{99}^m - I_{101}^m \cdot \frac{A_{99Ru}}{A_{101Ru}} \right) + I_{101}^m \cdot \frac{A_{99Ru}}{A_{101Ru}}}{I_{101}^m}$$

$$F_r = \frac{r_{Ru}}{r_{Tc}}$$



Application in automated online IBVA

- Online ExC-IC separation of a spiked aqueous sample with $c(\text{Tc}) = 1 \text{ pg/kg}$



Application in automated online-IBVA – prepFast IC

- Online ExC-IC separation of spiked aqueous sample with $c(\text{Tc}) = 10 \text{ pg/kg}$

