

Einsatz extraktionschromatographischer Harze im Rahmen der Umwelt- und Inkorporationsanalytik

Steffen Happel

Mirion Workshop Alphaspektrometrie

Münster 24.04.2024



Übersicht

- Triskem International
- Extraktionschromatographie
- Bestimmung von Pu, Am und U in Wasser- und Urinproben
- Am, Pu (Np) in großen Bodenproben
- Neue Produkte
 - TK200 (U, Th, Pu)
 - TK221 (Am, U)
 - TK101 (Ra)
- Disks – imprägnierte Membranfilter
- Andere F&E Projekte



TrisKem International



➤ Basiert in Rennes (Bretagne, Frankreich)

➤ Unabhängig seit 02.07

- Zuvor Teil von Eichrom Europe
- ISO 9001 seit 2007

➤ Angestellte : 20

➤ F&E, QC und TechSupport group:

- 4 RadChem PhD, 2 Techniker

➤ F&E: Entwicklung von Trennmaterialien (meist Harze) und Methoden

➤ Anwendung in verschiedenen Domänen





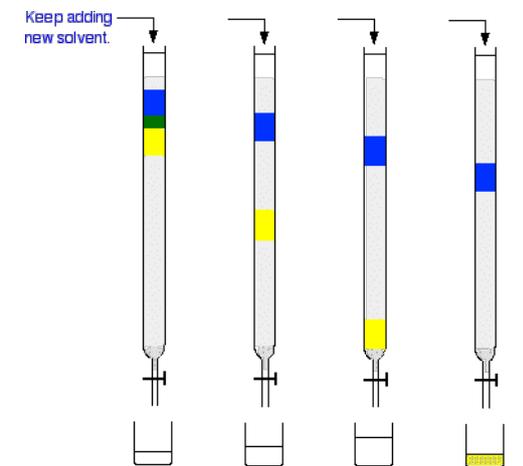
Extraktionschromatographie

Kombination von Flüssig-Flüssig Extraktion und Chromatographie

Flüssig-Flüssig Extraktion : Verteilung eines Analyten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen

- Generell: organische und wässrige Phase

Chromatographie: Verteilung eines Analyten zwischen fester und flüssiger Phase

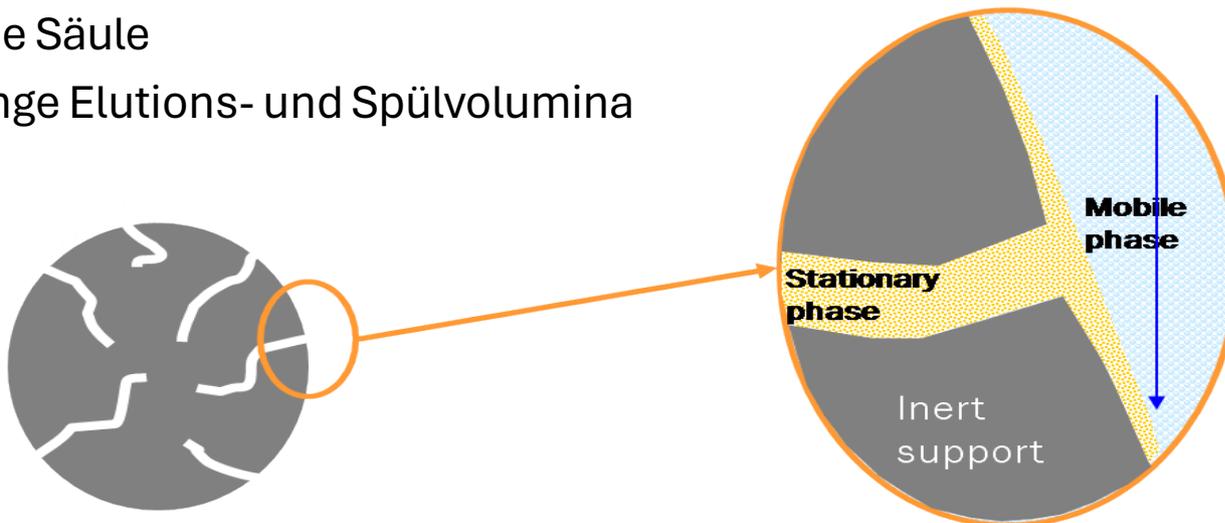


Change the beaker once the yellow starts to drop through.



Extraktionschromatographie

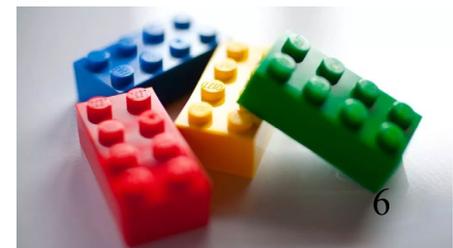
- Organischer Extraktant imprägniert auf inertem Träger
 - « Supported solvent extraction »
 - Verteilung zwischen zwei Phasen
 - Schnelle Kinetik => höhere Flussraten
 - Hoher Anteil des Extraktanten am Resin
 - Hohe Dichte funktioneller Gruppen
 - Hohe Kapazität
 - Kleine Säule
 - Geringe Elutions-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





Extraktionschromatographie

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

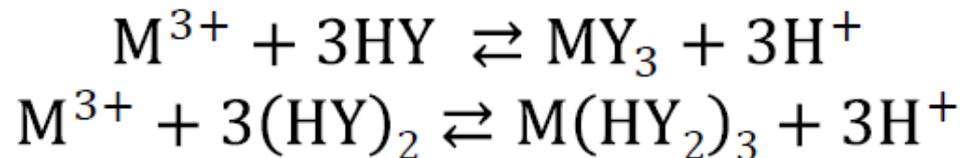




Extraktionschromatographie

Types of Extractants

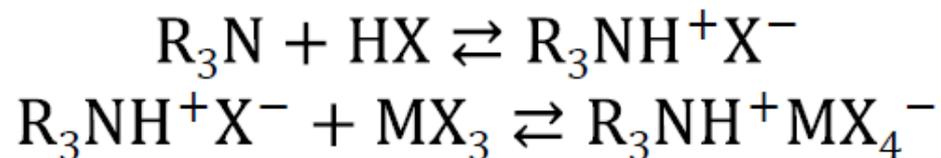
Acidic



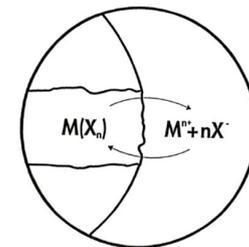
Neutral



Basic



Metal Anion Complex Formation



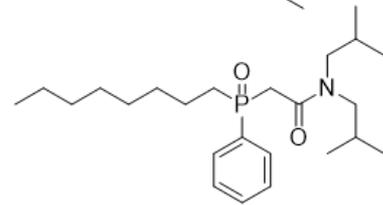
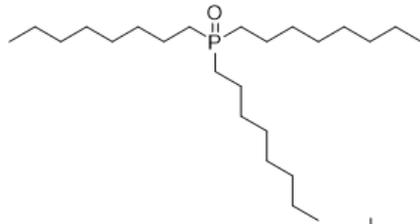
Metal + Anion \rightleftharpoons Complex

Complex + Organic \rightleftharpoons Extracted 7



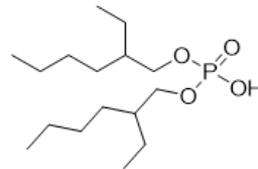
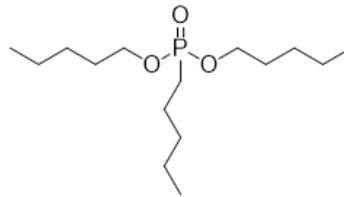
Typische Extraktanten

Trioctylphosphine oxide
(TOPO)



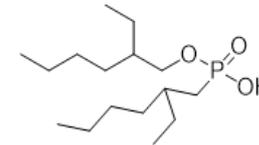
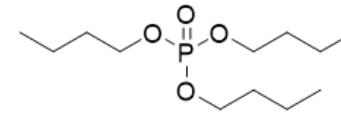
Octyl (phenyl)-N,N-diisobutyl-
carbamoylmethylphosphine oxide
(CMPO)

Dipentyl pentyl phosphonate
(DPPP)

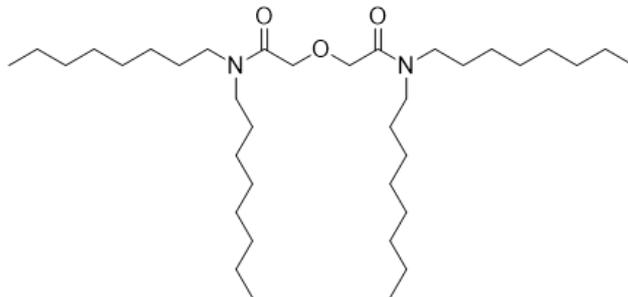


Bis(2-ethylhexyl) hydrogen
phosphate
(HDEHP)

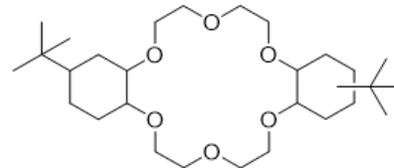
Tributylphosphate
(TBP)



2-Ethylhexylphosphonic acid
mono-2-ethylhexyl ester
(HEH[EHP])

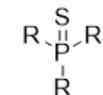
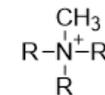


N,N,N',N'-tetra-n-octyl-diglycolamide
(TODGA)



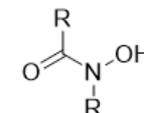
4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-
crown-6

Aliquat 336 (R = 8, 10)



Phosphine sulfide

Tertiary amine

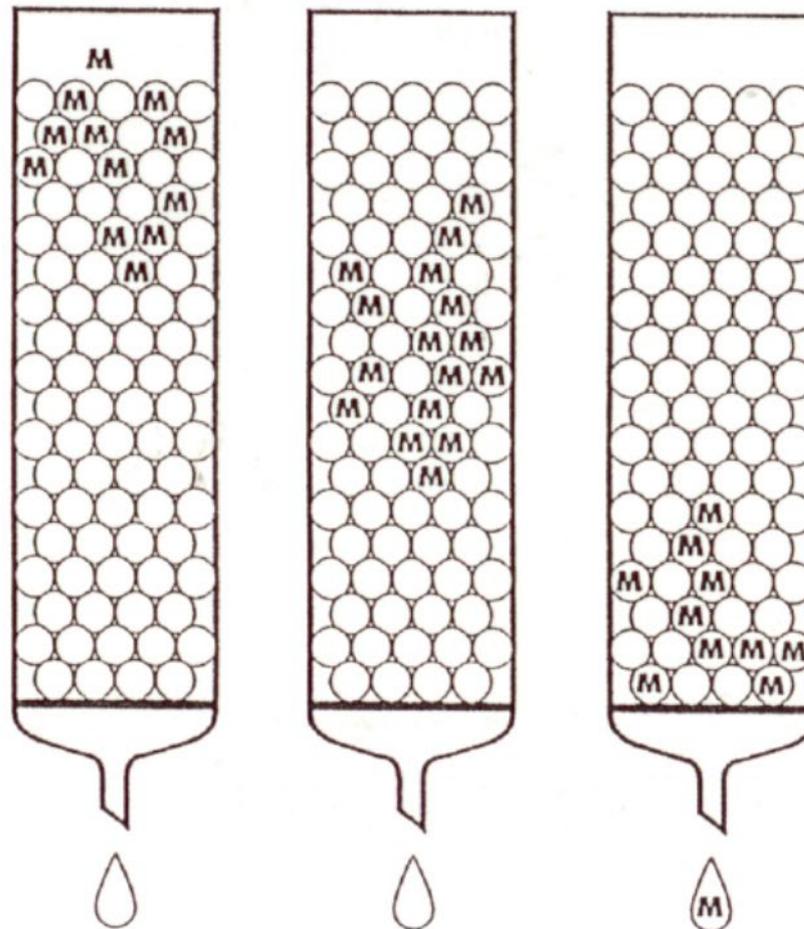


Hydroxamate



Elutionsexperiment

Elution of a Band

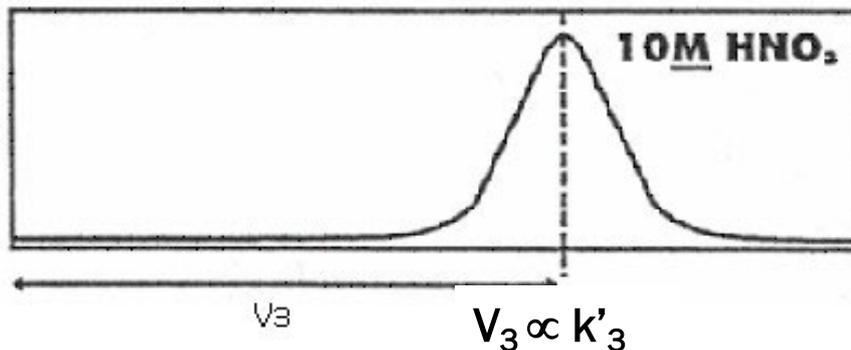
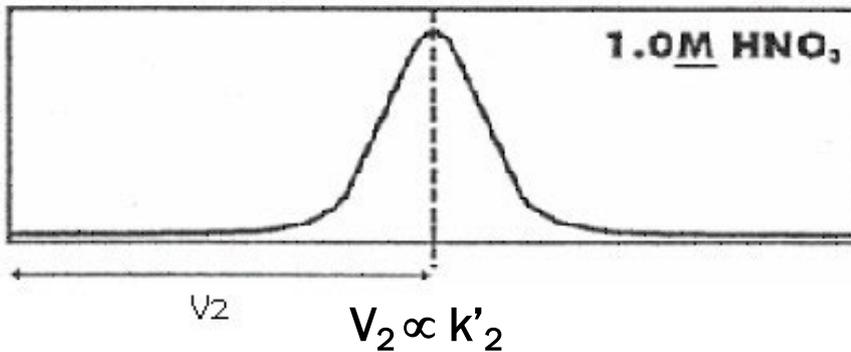
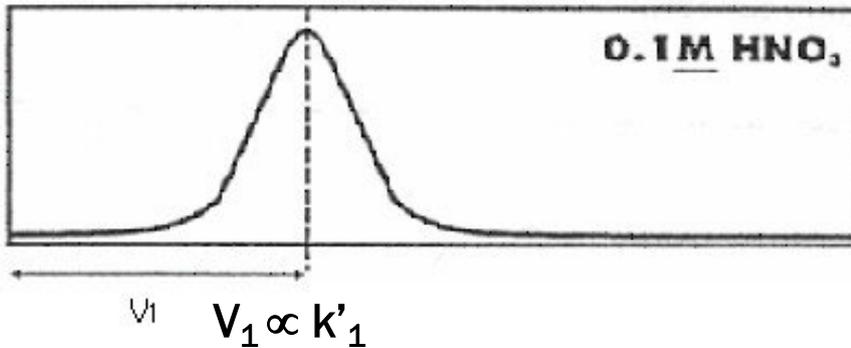


Detector

Stolen from
Bill Burnett!



Zusammenhang Elutionskurven / k'



➤ k' proportional zum Elutionsvolumen

$k' = \text{Elutionsvolumen bis Peakmaximum} / f_{cv}$

Beispiele Abschätzung Elutionsvolumina:

- 2 mL Säule: $f_{cv} = 1,3 \text{ mL}$

- $k' = 1000$

$V \sim 1000 \cdot 1,3 \text{ mL} \sim 1300 \text{ mL}$

1,3 L bis Peakmaximum -> später Durchbruch, geeignet zum Beladen

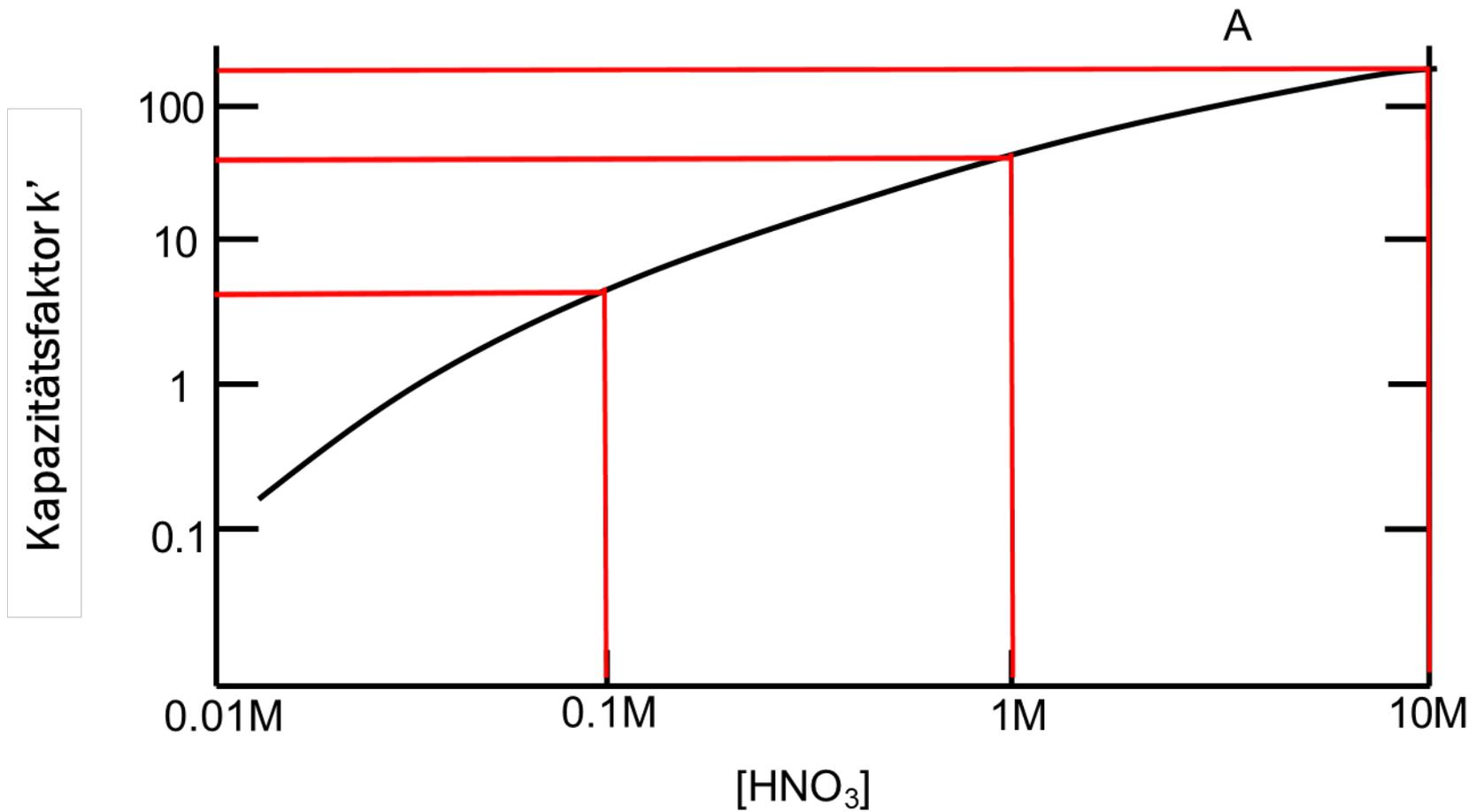
- $k' = 5$

$V \sim 5 \cdot 1,3 \text{ mL} \sim 6,5 \text{ mL}$

Früher Durchbruch, geeignet zum Eluieren



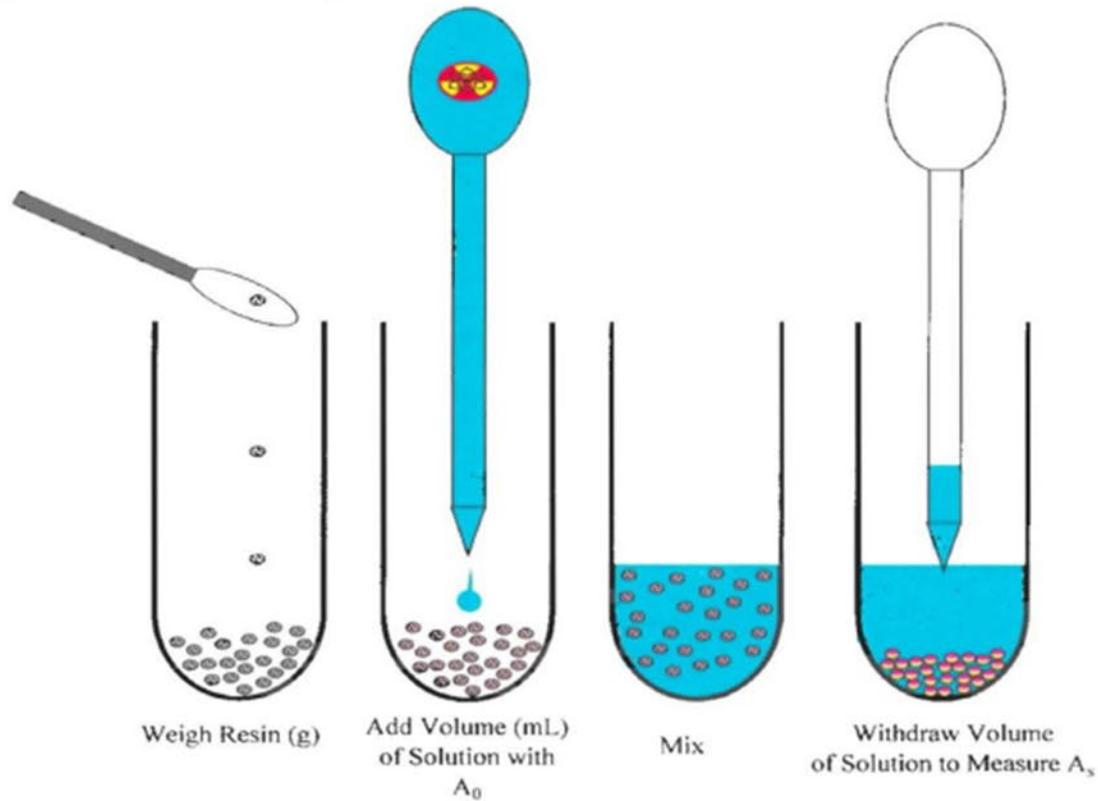
k' vs Säurekonzentration





D_W vs k'

Dry Weigh Distribution Ratio



Horwitz

$$D_W = \frac{A_0 - A_s}{w(g)} \bigg/ \frac{A_s}{v(\text{mL})}$$

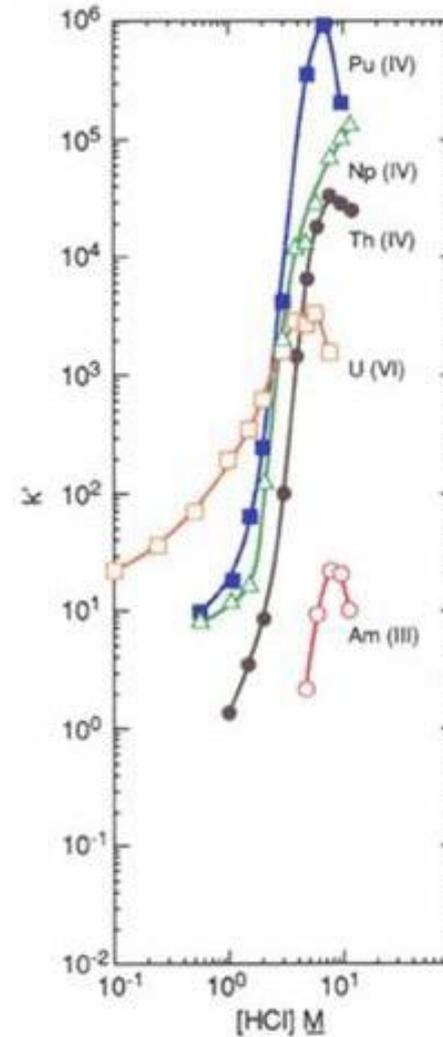
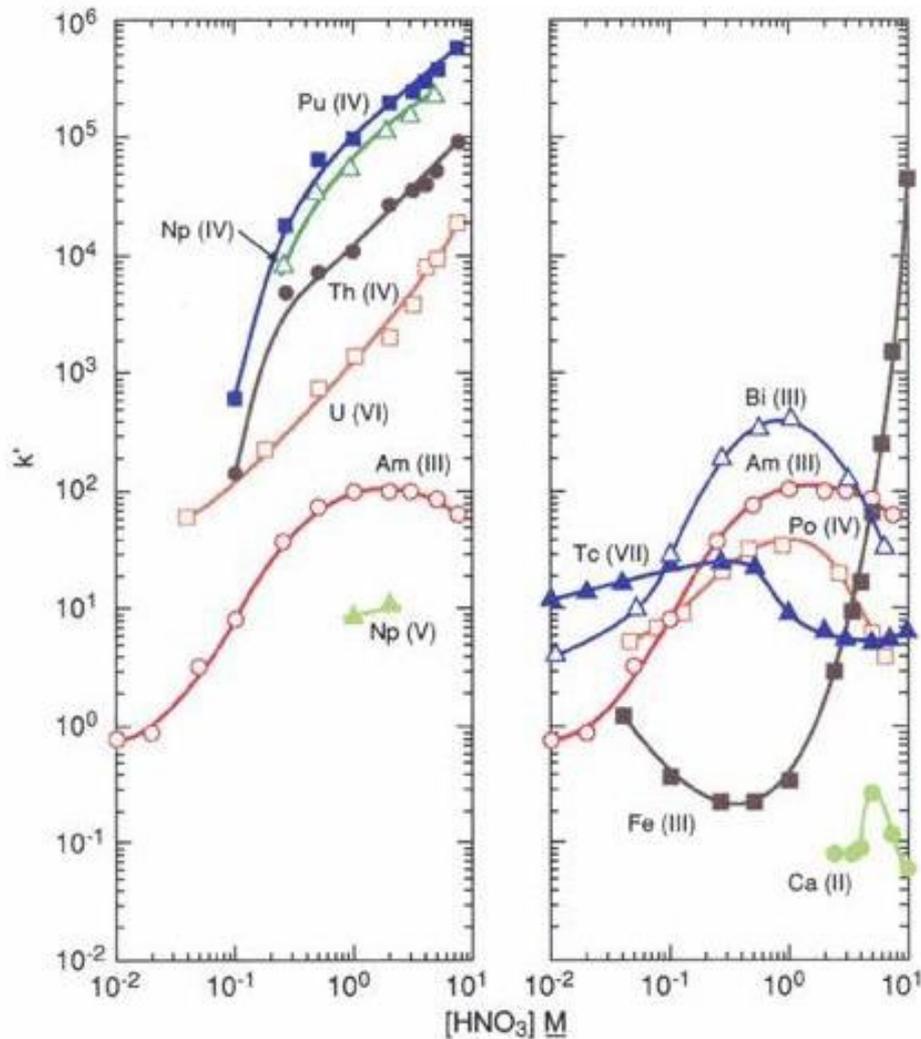
$$k' \sim D_W^{*0.5}$$

24



'Reale' k' Graphen

TRU Resin

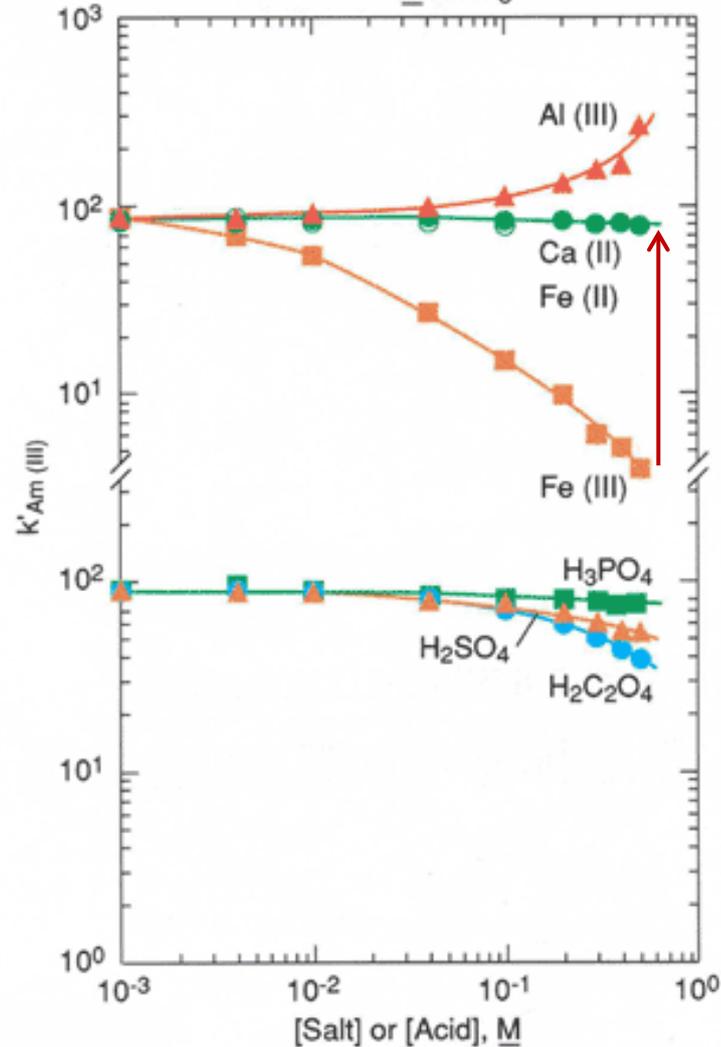


➤ Oft grosser Unterschied HNO_3 / HCl

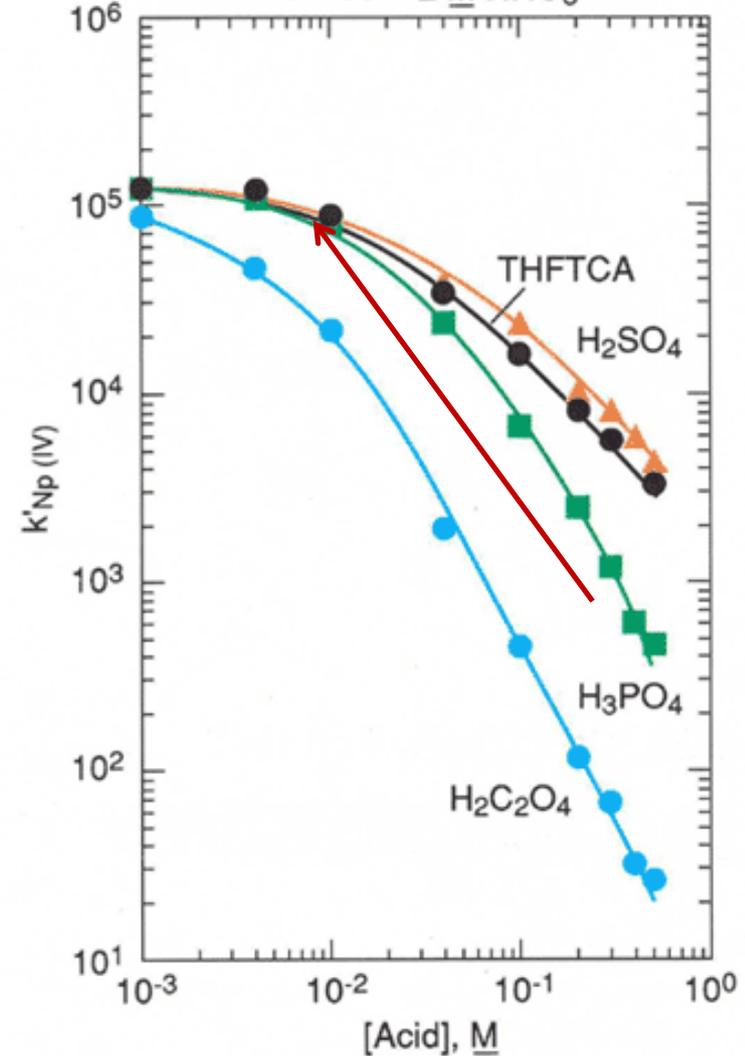


k' Graphen vs Interferenzen

Effect of Matrix Constituents on Americium Retention
TRU Resin 2 M HNO₃



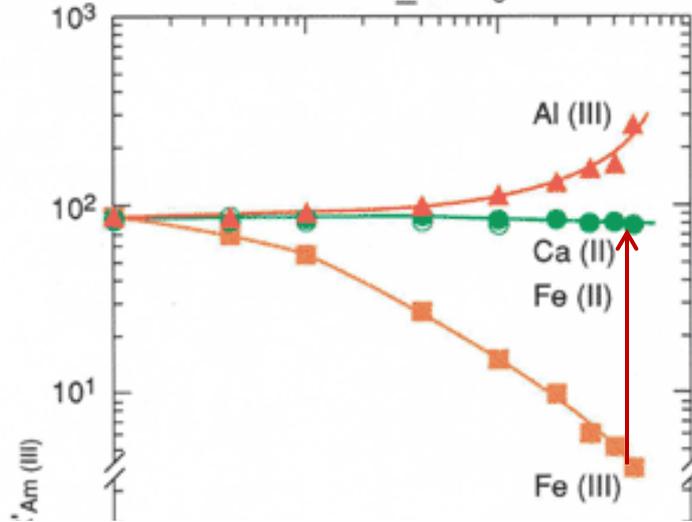
Effect of Matrix Constituents on Neptunium Retention
TRU Resin 2 M HNO₃



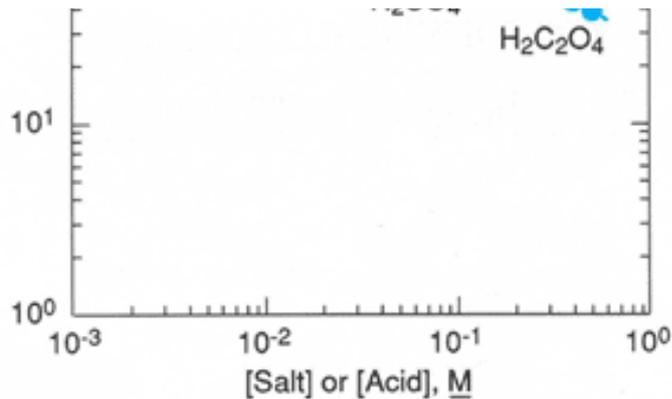


k' Graphen vs Interferenzen

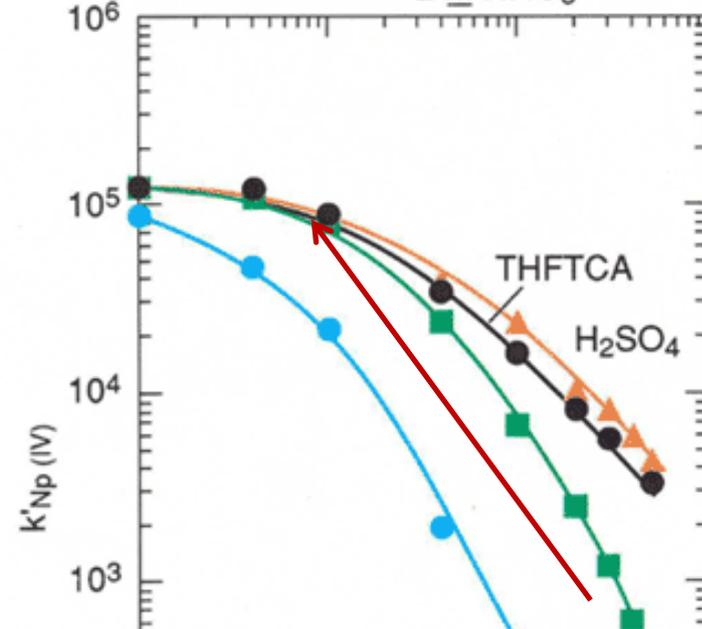
Effect of Matrix Constituents on Americium Retention
TRU Resin 2 M HNO₃



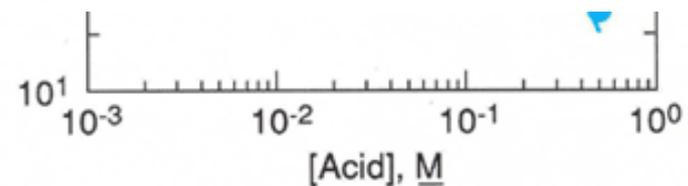
**Zugabe eines Reduktionsmittels:
Fe(III) -> Fe(II)**



Effect of Matrix Constituents on Neptunium Retention
TRU Resin 2 M HNO₃



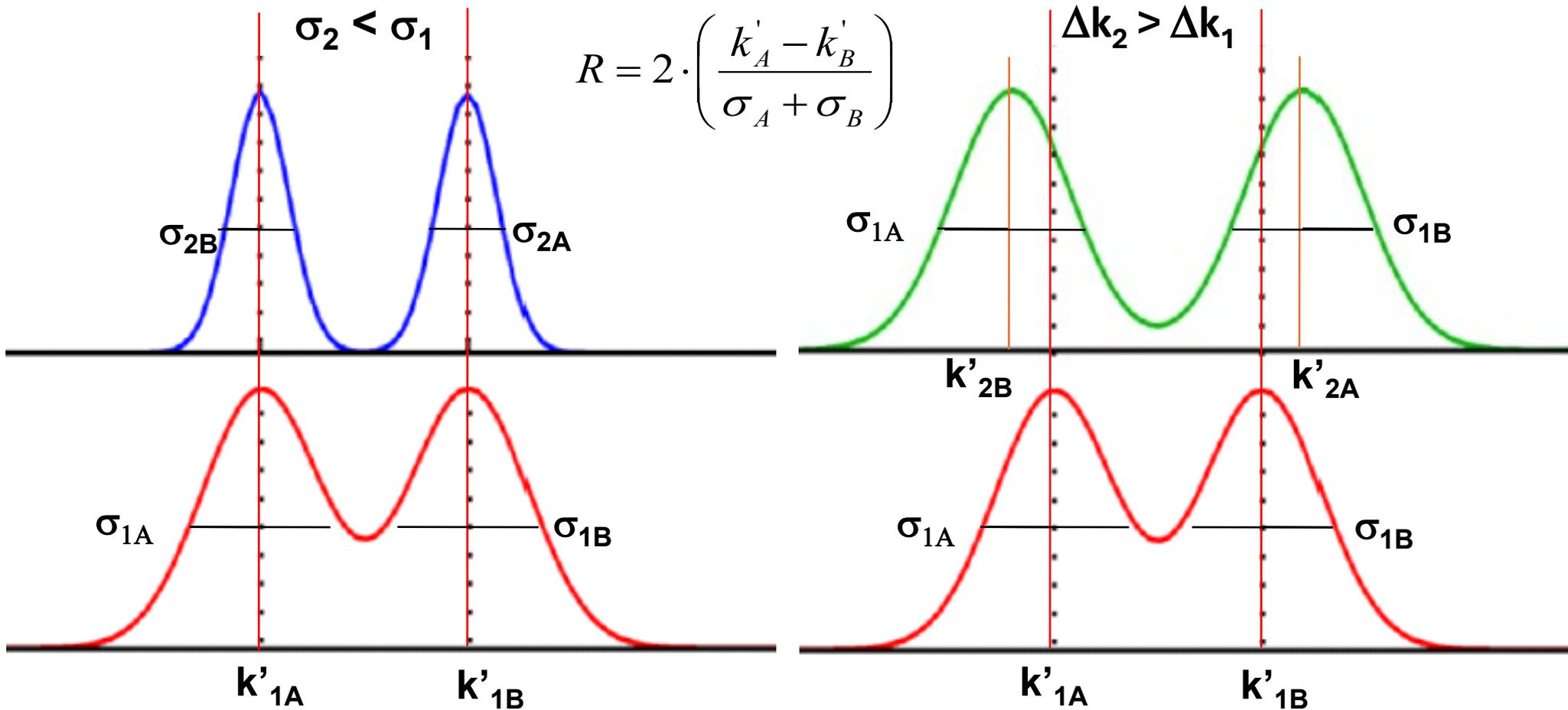
**Zugabe von Al -> Al komplexiert
durch Phosphat -> Niedrigere
Konzentration freien Phosphates ->
geringere Interferenzen**



(HP193)



Verbesserung der Trennung



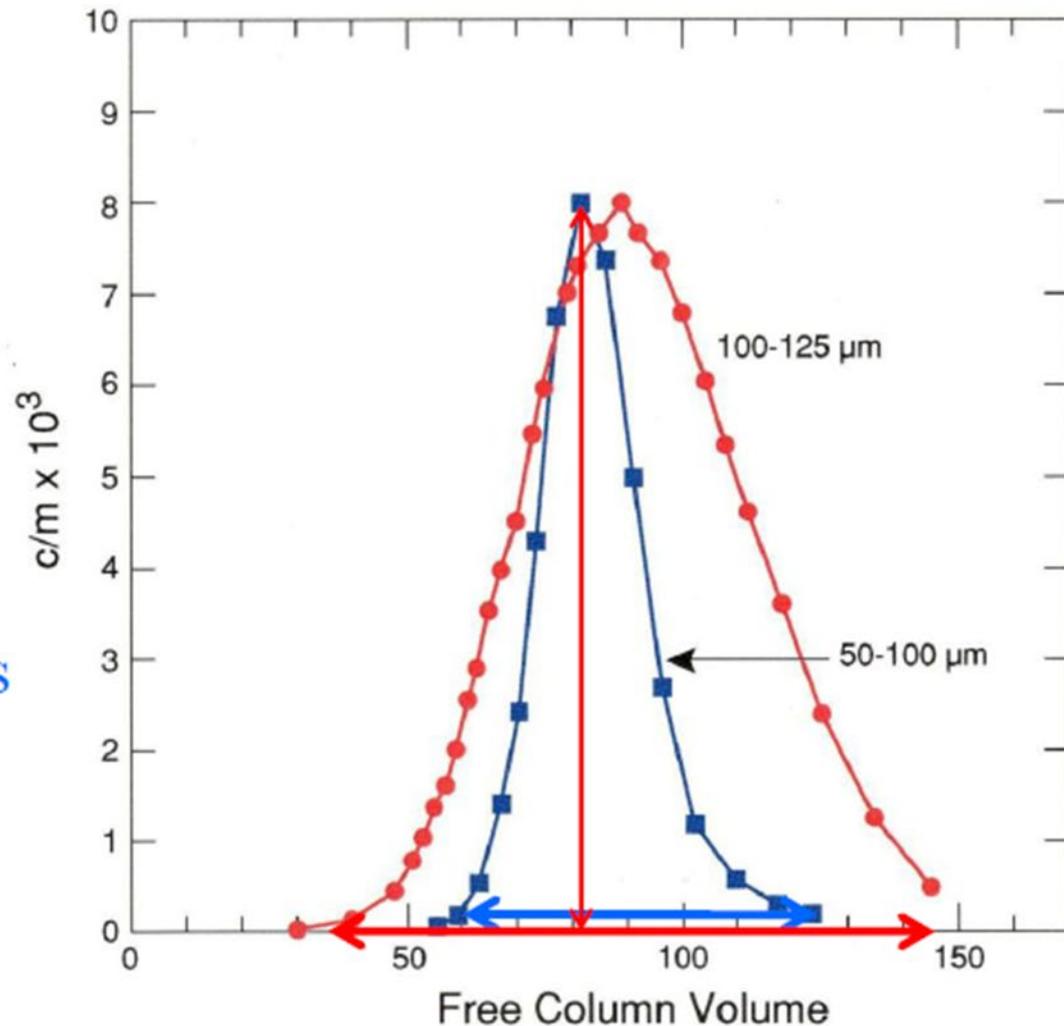
Höhere Resolution R

- Schmalere Peaks: z.B. Partikelurchmesser, Flussrate
- Höhere Unterschied der k' Werte : Änderung der stationären oder der flüssigen Phase, Valenz, Komplexbildner,...



Verbesserung der Trennung

Comparison of Elution Curves for Sr^{2+} for Two Particle sizes of Sr Resin
 Eluent 3.2 M HNO_3 , 23-24°C



- Smaller particles, sharper elution bands
- Peak maximum corresponds to k'

$\sigma_{1/2}$

Höhere

➤ Schr

➤ Höhe

flüssigen Phase, Verteilungskoeffizient, Komplexkonstante, ...

3



Säulen vs Kartuschen

Säulen: A grade Harz und Gravitationsfluss

- Geringere Probenzahlen
- Mehrere Analysenmethoden
- Geringere zeitlich Einspannung
- Benötigt mehr Zeit
- Nicht trocken laufen lassen



Kartuschen: S grade und Vakuumbbox oder Pumpen

- Höhere Probenzahlen
- Multi-Kartuschenmethoden
- Limitierte Anzahl von Methoden (oder mehrere Vakuumbboxen)
- Mehr Zeit vor der Box
- Höherer Probendurchsatz
- Trocken laufen lassen





Säulen vs Kartuschen

Säulen: A grade Harz und Gravitationsfluss

- Geringere Probenzahlen
- Mehr
- Geringer
- Besser
- Nicht



Kartuschen (Kartuschen)

- Höherer
- Mehr
- Limit
- Mehr Zeit vor der Box
- Höherer Probendurchsatz
- Trocken laufen lassen

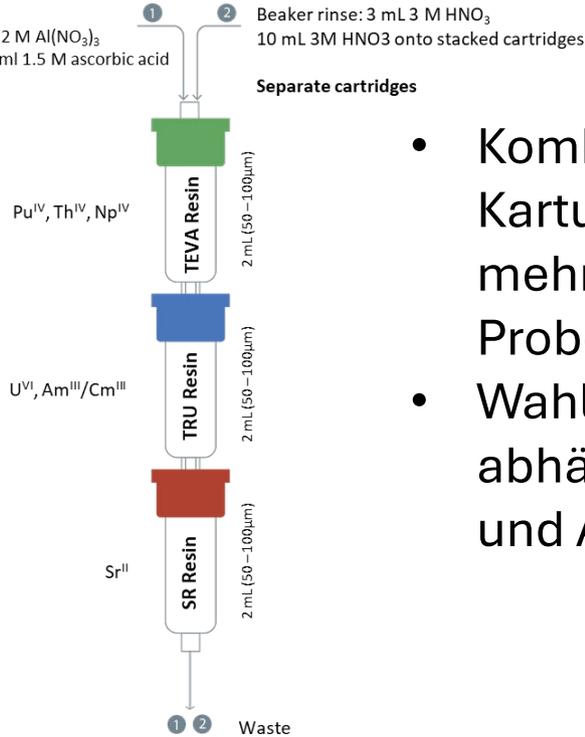




Aufgesteckte Kartuschen

Acid digestion

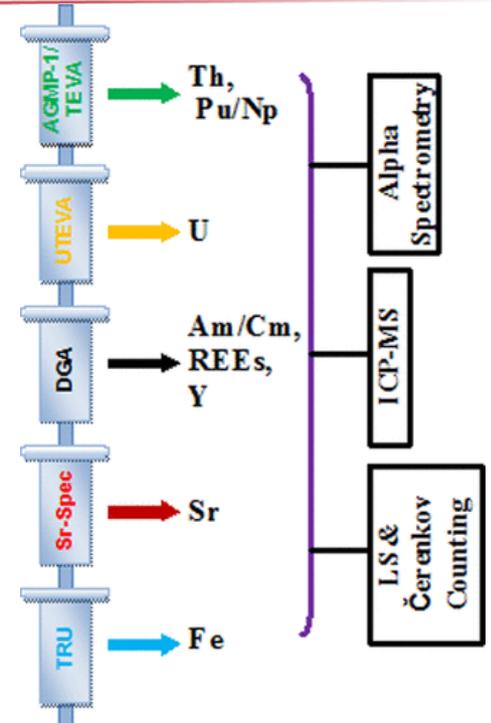
- 1) Redissolve in 6 ml 6 M HNO₃ and 6 ml 2 M Al(NO₃)₃
- 2) Add 0.5 ml 1.5 M sulfamic acid + 1.25 ml 1.5 M ascorbic acid
- 3) Add 1.25 ml 3.5 M sodium nitrate



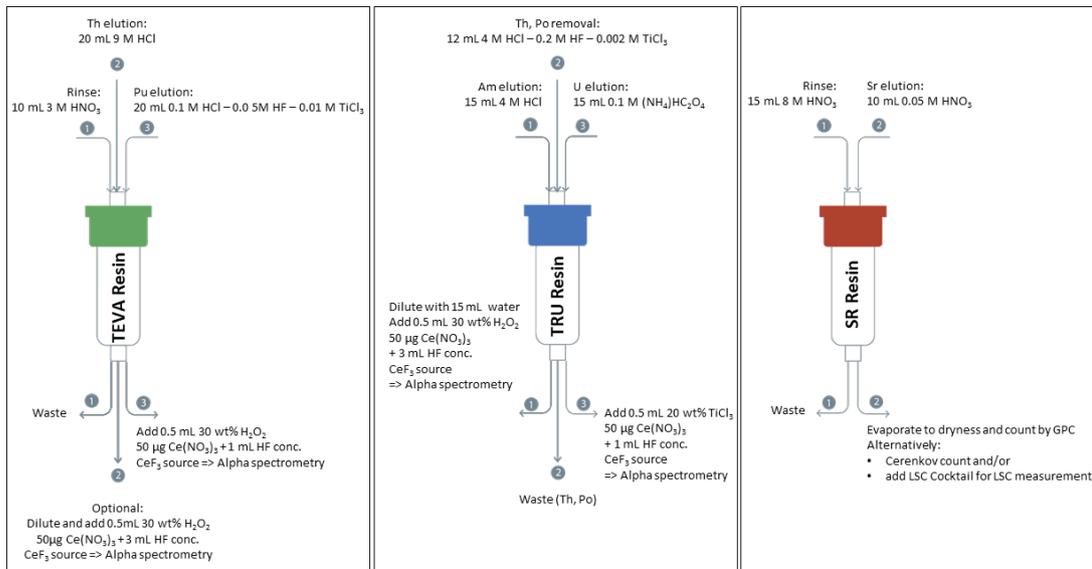
Beaker rinse: 3 mL 3 M HNO₃
10 mL 3M HNO₃ onto stacked cartridges

Separate cartridges

- Kombination mehrerer Kartuschen zur Analyse mehrerer Analyte aus einer Probe
- Wahl der Kartuschen abhängig von Matrix (Fe,...) und Analyten (Am, Np/Pu)



•Xiongxin Dai, Sheila Kramer-Tremblay, Anal. Chem. 2014, 86, 11, 5441–5447, Publication Date: May 6, 2014, <https://doi.org/10.1021/ac500572g>



Taken from: Rösch, Frank. Volume 1+2 [Set Rösch: Nuclear- And Radiochemistry, Vol 1+2, De Gruyter, 2023. Referring to Maxwell et al. 2017

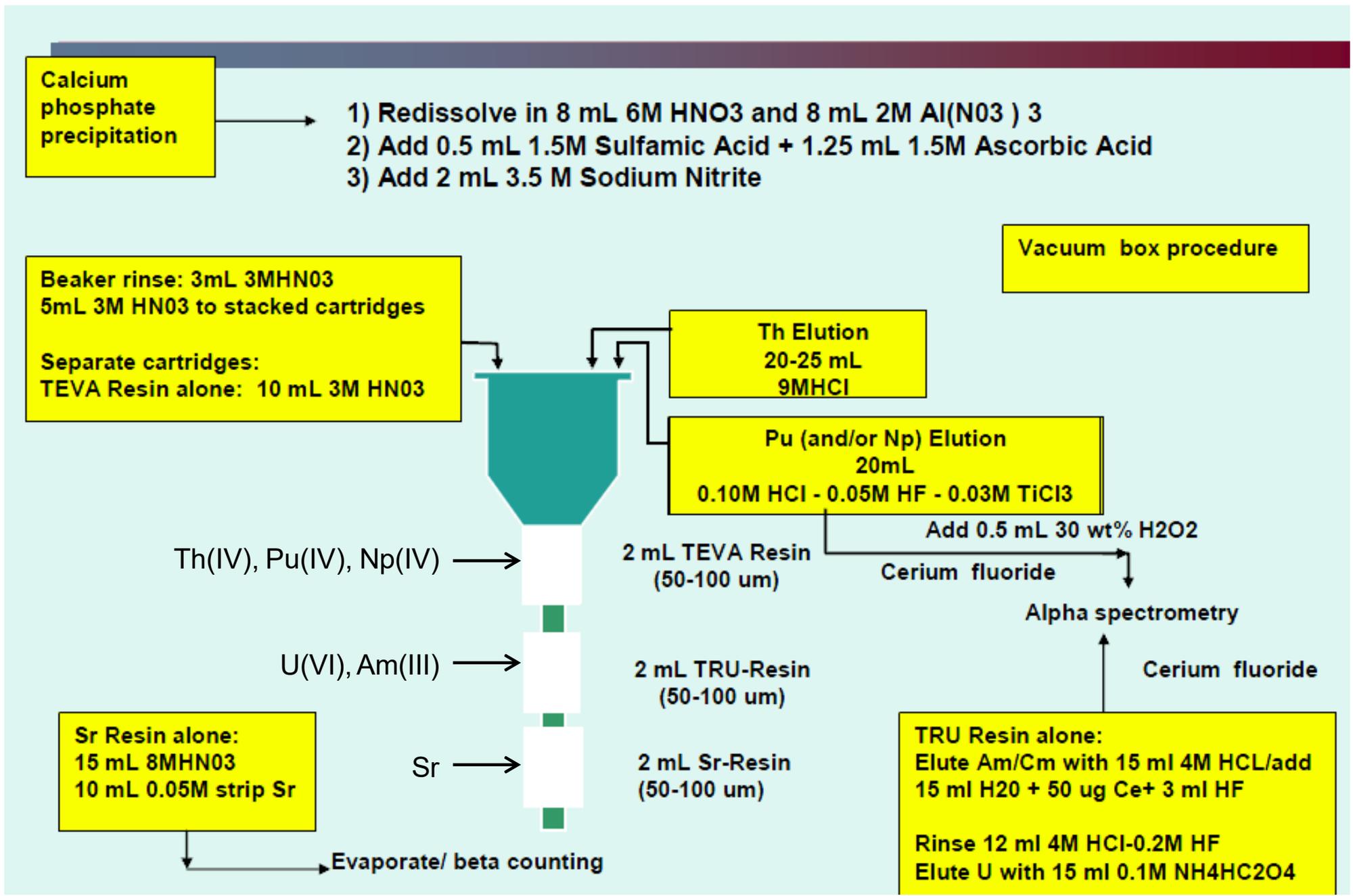


Bestimmung von Pu, Am und U in Wasser- und Urinproben



Pu, Am und U in Wasser- und Urinproben

- Aufeinander gesteckte TEVA und TRU Kartuschen (optional Sr Kartusche falls Sr-90 mitbestimmt werden soll)
- Trennung in < 6h (Vakuumbbox/Kartuschen)
 - Flussraten: 1 mL.min⁻¹ (Laden und Eluieren), 3 mL.min⁻¹ (Spülen)
- Resultat kann in < 8h erhalten werden
 - inkl. Messung, « Ereignisfall-Niveau » ≈ einige Bq.L⁻¹
- 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 HNO₃ / 1M Al(NO₃)₃
- Redox (Pu(IV)): Fe(II) / NaNO₂
- Laden über die Kartuschen
- Spülen mit 3M HNO₃

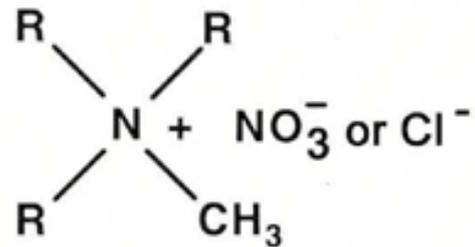


Scheme: Rapid method for actinides and Sr in aq. and urine samples, Sherrod et al. 2007



TEVA Resin

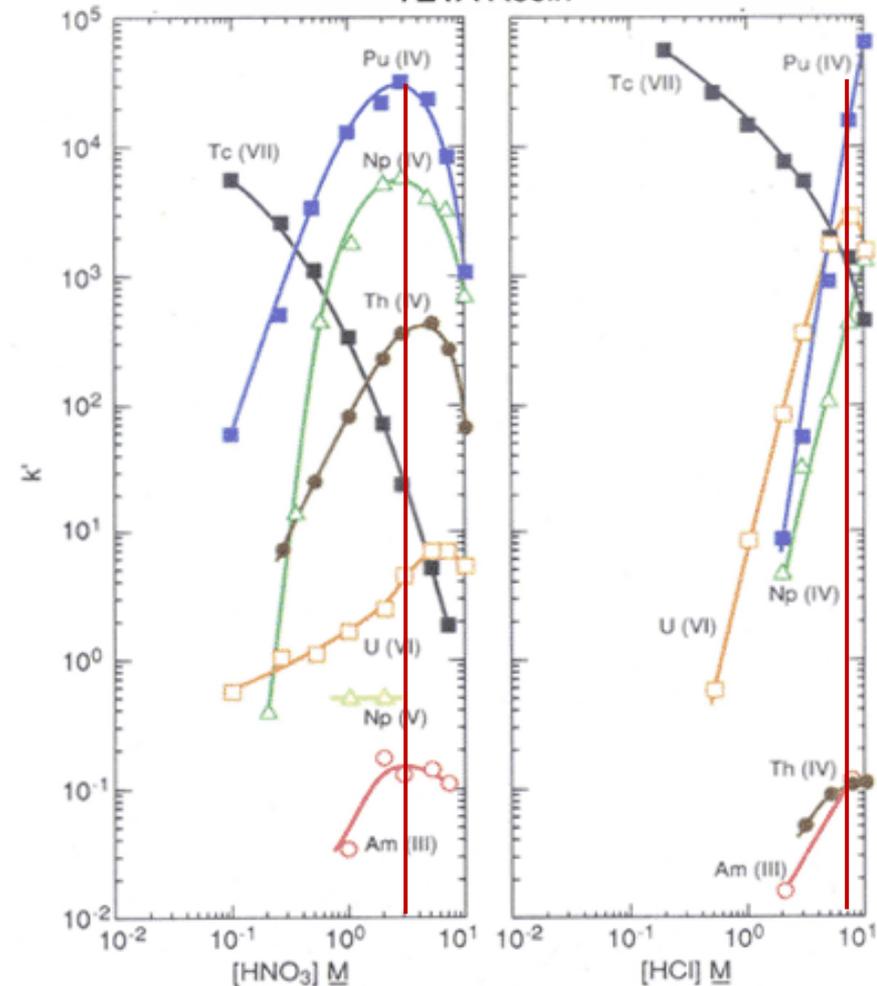
Trialkyl, methylammonium
nitrate (or chloride)



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

- **Extraktant:** Aliquat 336®
- 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 TiCl₃ oder Rongalit

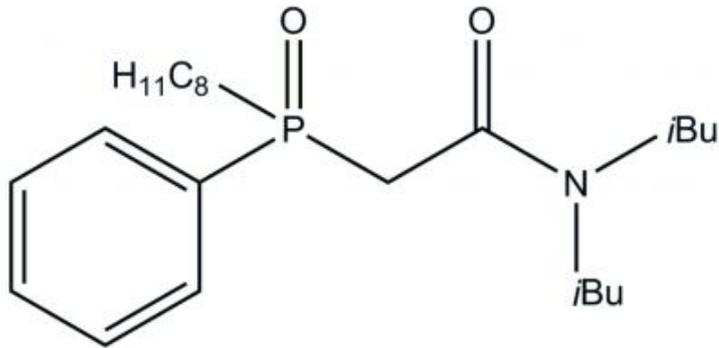
Acid dependency of k' for various ions at 23°C.
TEVA Resin



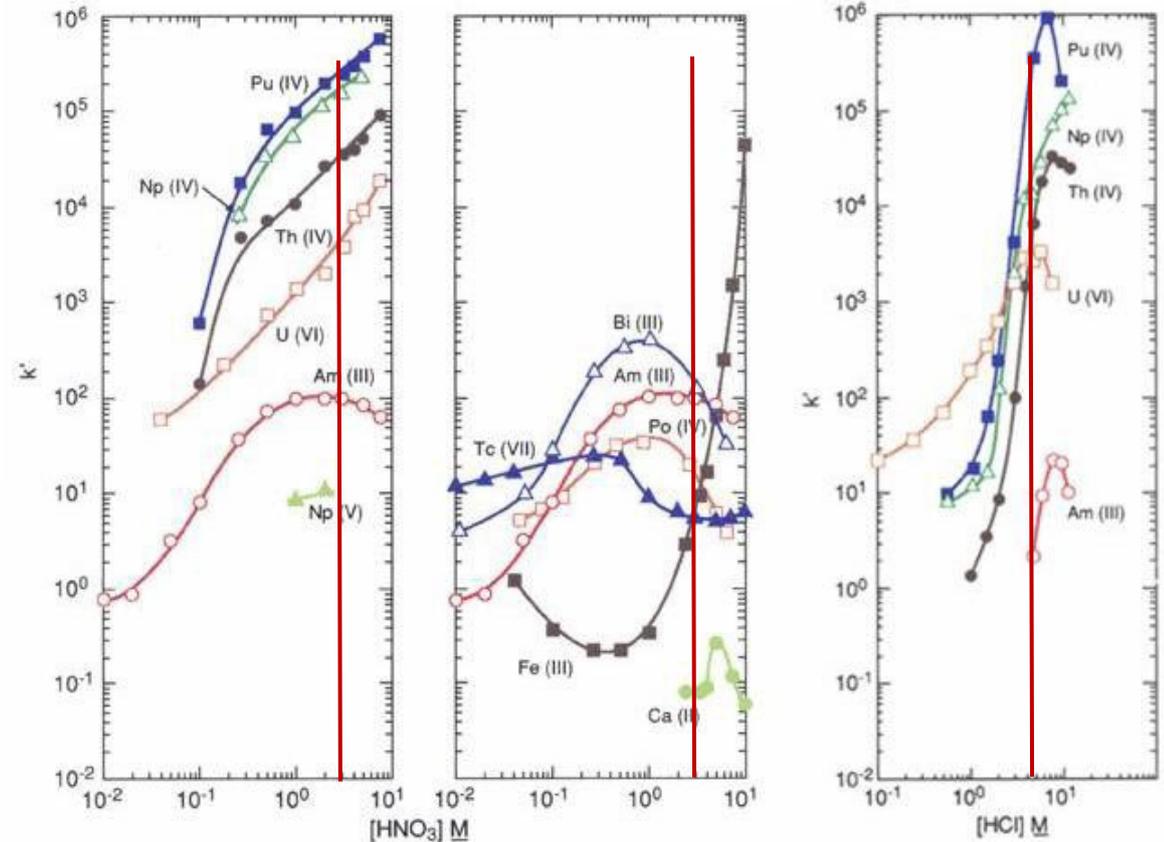
Horwitz, et al. (HP195)



TRU Resin



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

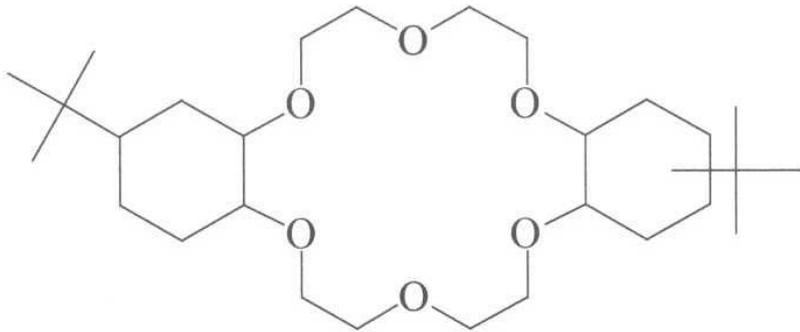


Horwitz, et al. (HP193)

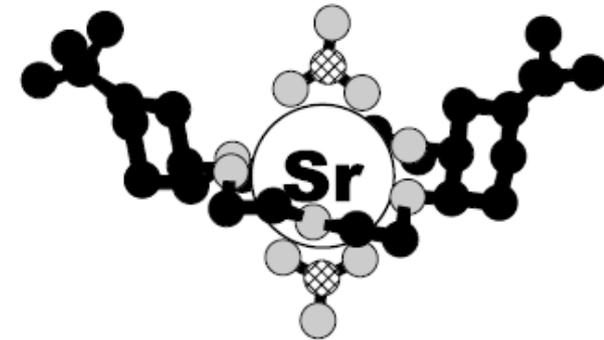
- **Extraktant:** CMPO / TBP
- **TRansUranium** elements
- Retention von Am(III) und U(VI)
- Am Elution mit 4M HCl
- Spülen mit 4M HCl / 0.2M HF zur Th Entfernung
- U Elution mit 0,1M Ammonium Oxalat



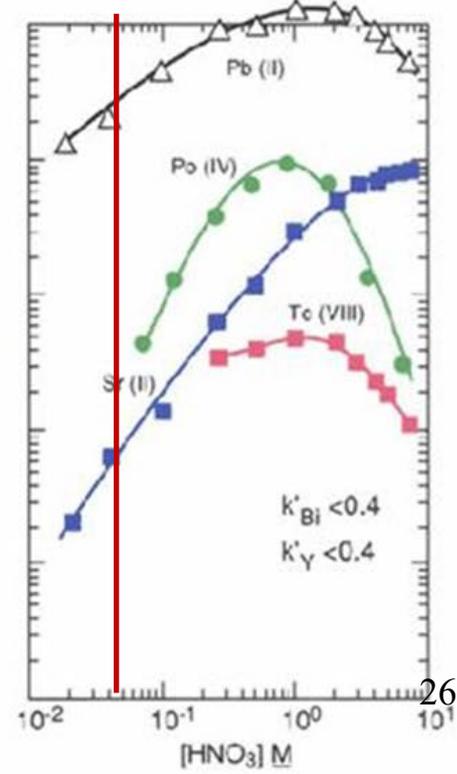
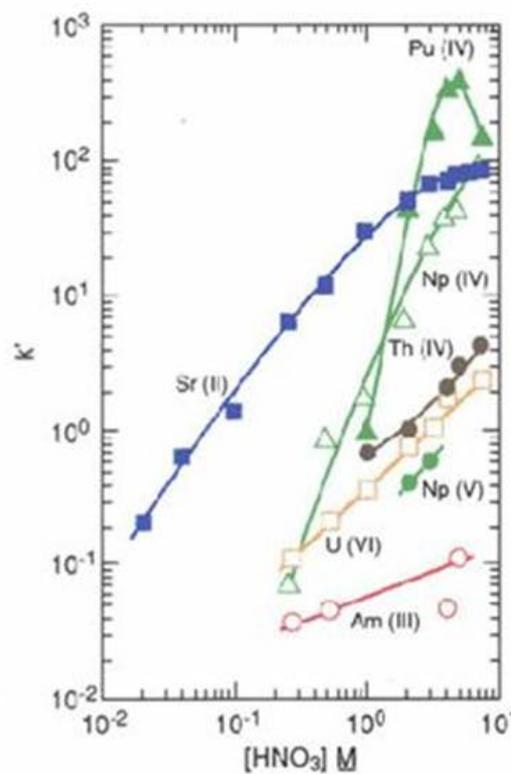
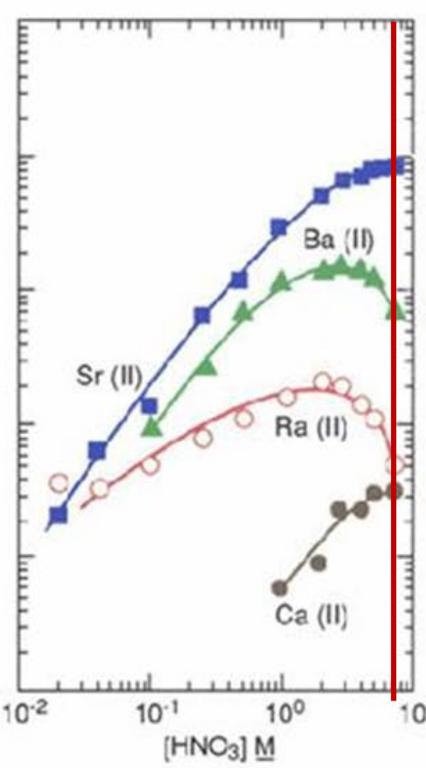
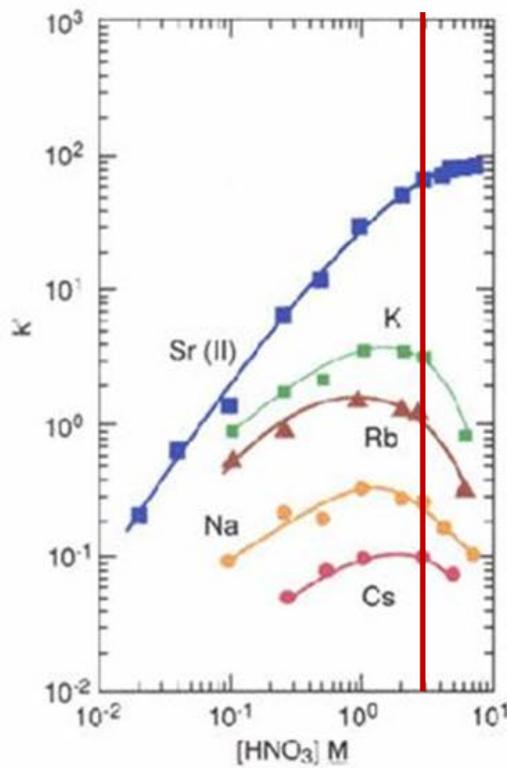
SR Resin



Diluent: 1-octanol



Dietz et al. 2004



NRIP-2008 Water Analysis Results

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

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

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



Am, Pu (Np) in großen Bodenproben

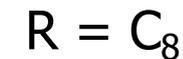
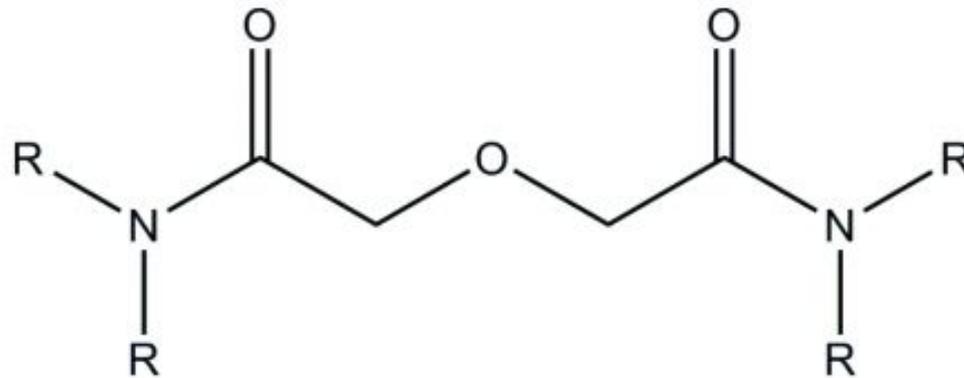


Kontext

- Geforderte Nachweisgrenzen sehr niedrig
- Analyse von 30 – 100g Bodenproben
- Zeitaufwendig
- Matrix
 - Ausbeute
 - Qualität der Spektren
 - Oftmals spezielle Matrixabtrennung nötig
 - Z.B. Oxalat-Fällung
- Arbeiten zur Entwicklung einfacher Verfahren
 - Aufkonzentrierung und Matrixabtrennung über DGA
 - Einfache und schnelle Mitfällungen



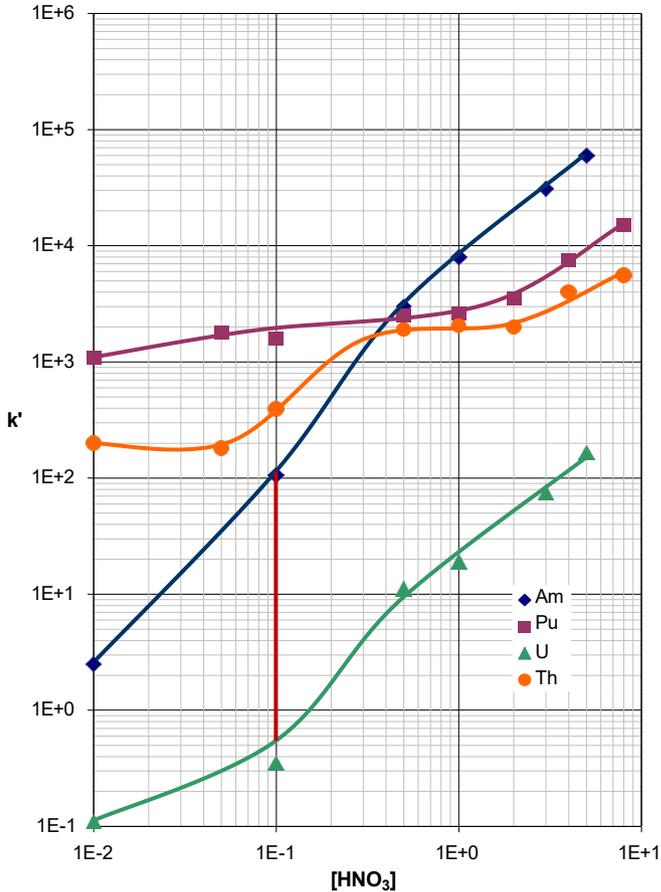
DGA Resin



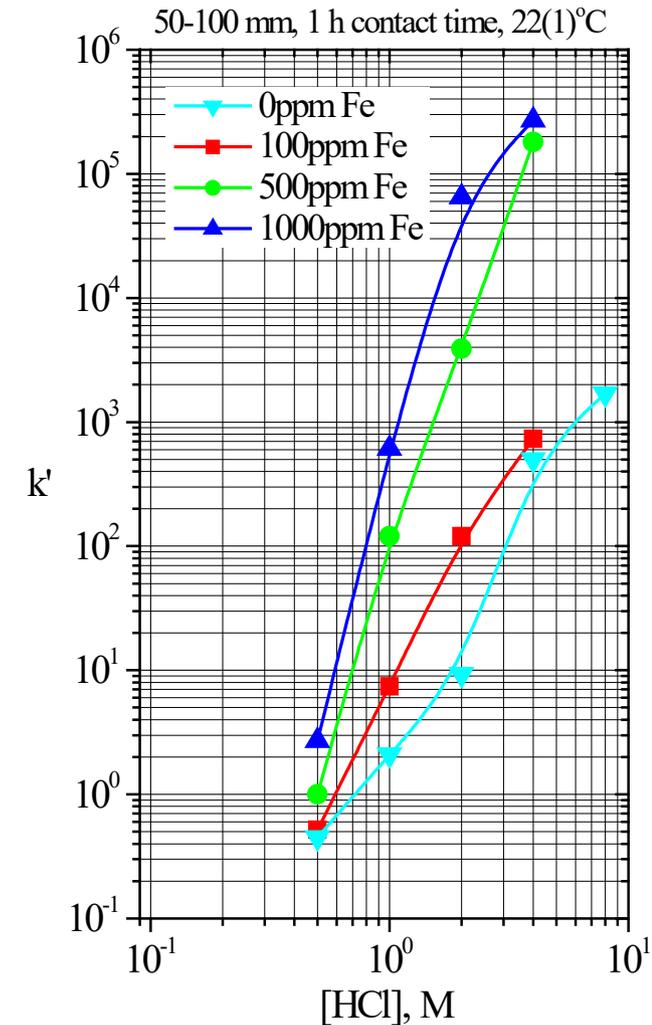
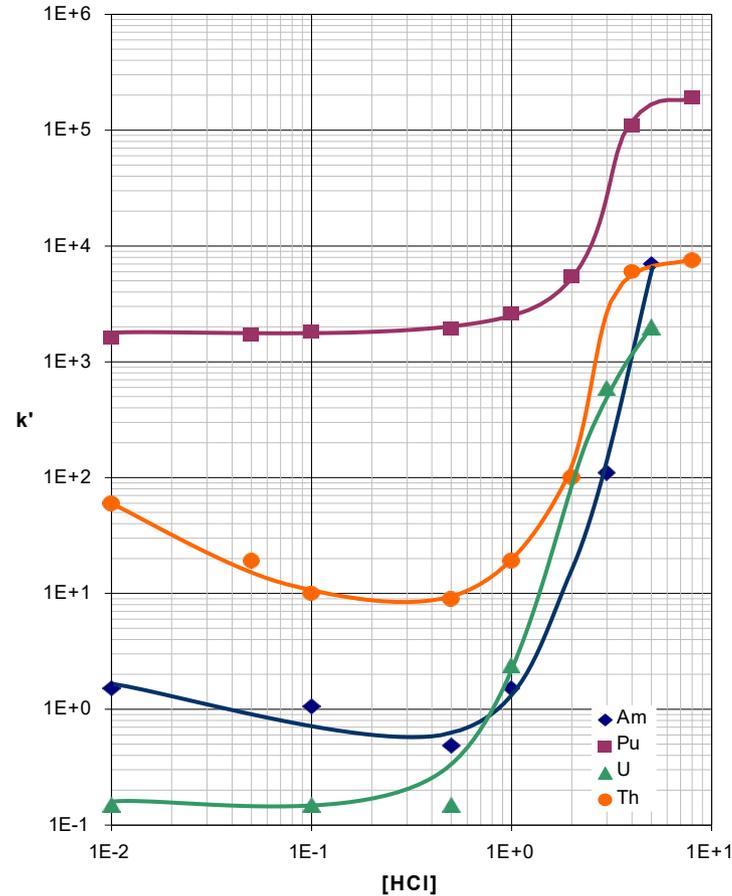
- DGA, Normal (*N,N,N',N'*-tetra-*n*-octyldiglycolamid), TODGA = DN
 - Hauptsächlich Radioanalytik
- DGA, Branched (*N,N,N',N'*-tetrakis-2-ethylhexyldiglycolamide), TEHDGA = DB
 - Hauptsächlich Radiopharmazie

DGA Resin

DGA, Normal



DGA, Normal

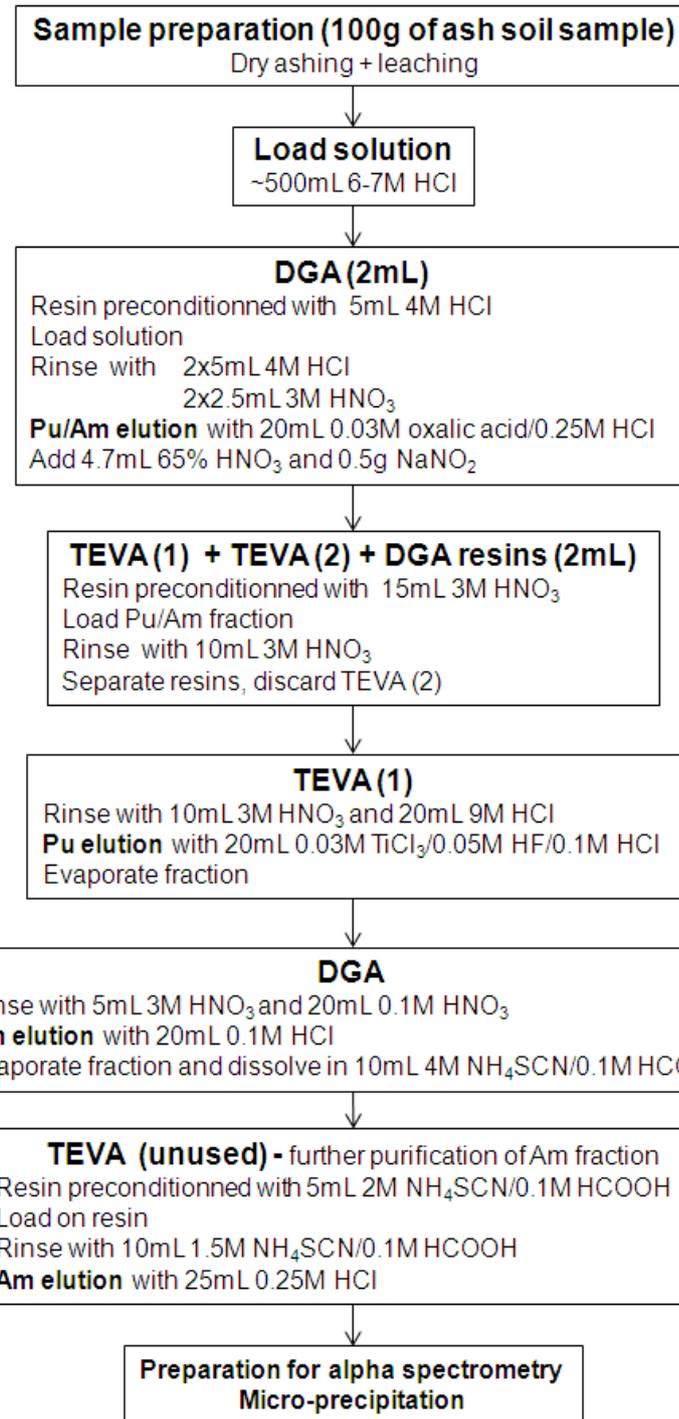
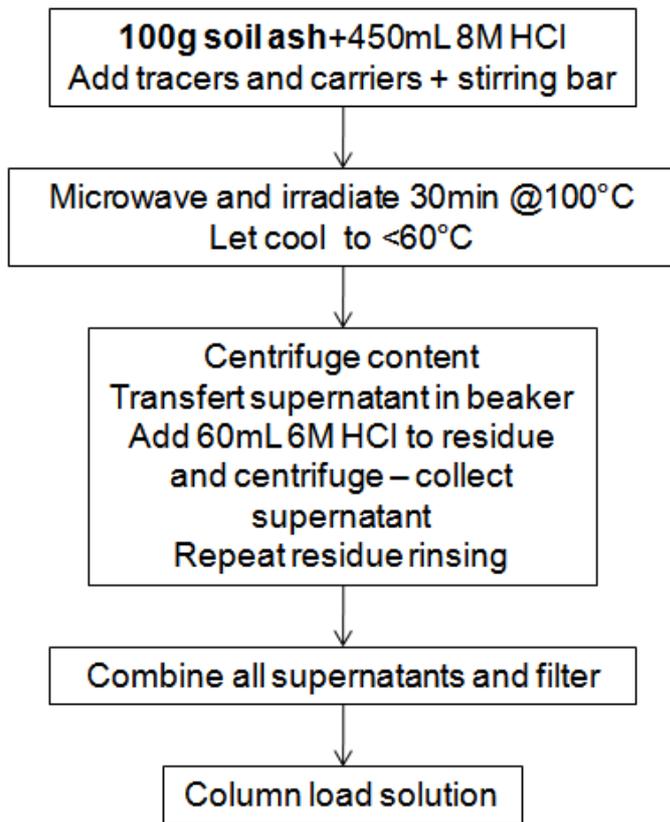


- Sehr hohe k' für Am
- Am / U Trennung mit 0,1M HNO_3 , U eluiert / Am (und Pu/Th) zurückgehalten
- Am Elution mit verdünnter HCl
- DGA sehr robust gegen Matrix-Interferenzen (Fe(III) , Ti, Ca)
 - Im salzsauren erhöht Fe(III) die Am Retention



Modifizierte Horwitz Methode: Tait et al. (2010)

- 100g Bodenasche (kann ebenfalls für veraschtes Heu, Mais, Sedimente und Klärschlamm eingesetzt werden)
- Probenveraschung für 18h bei 700°C
- Mikrowellen-unterstütztes Auslaugen (10 bar)
- Filtration durch 3 Glasfaser-Filter und einen Membran-Filter zur Entfernung feiner Partikel
- Aufkonzentrierung / Matrixentfernung über DGA
- 2 TEVA Säulen vor der 2ten DGA Säule
 - Th Entfernung
- Gegen validierte Labormethode getestet
 - Sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse
- Chemische Ausbeuten:
 - Pu: 87% ± 11%; Am: 72% ± 14%



Total analysis in 2-3 days

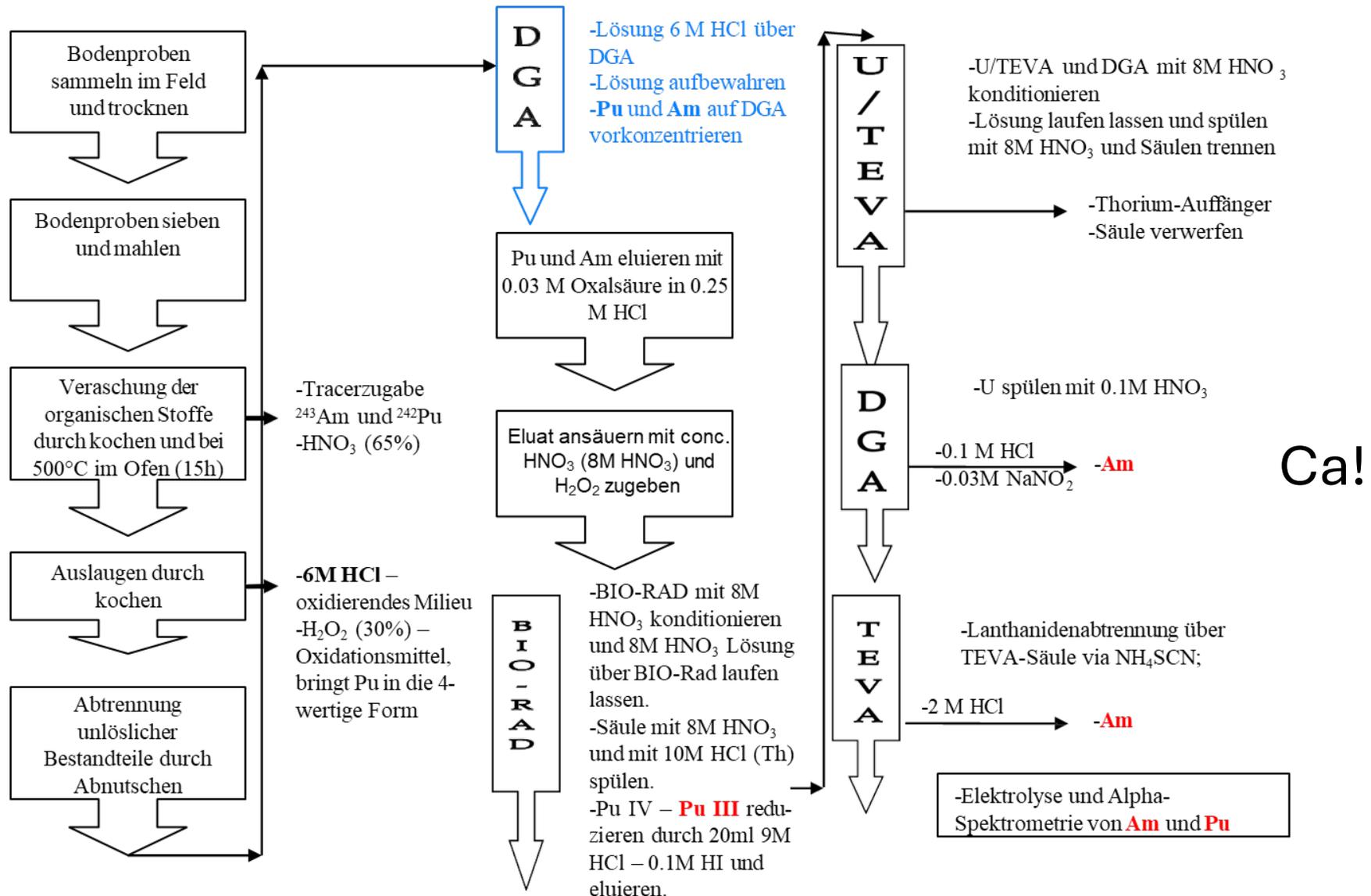
RN	PTB ref value (Bq/kg dm)	Mean of lab means (Bq/kg dm)
²³⁸ Pu	19.6 (s=1.3)	20 (s=1.4)
^{239/240} Pu	1.1 (s=0.1)	1.2 (s=0.3)
²⁴¹ Am	154 (s=5)	133 (s=12)



Jaeggi et al. (2012)

- 30g Bodenasche (und Sedimente)
- Probenveraschung für 15h bei 500°C
- Auslaugen mit 6M HCl (+H₂O₂)
- Filtration
- Aufkonzentrierung / Matrixentfernung über DGA
 - Ersetzt Oxalat-Fällung
- Pu über Anionenaustausch
- UTEVA Säule vor der 2ten DGA Säule
 - Th Entfernung
- Gegen validierte Labormethode getestet

M. Jäggi, 2012 Pu und Am vorkonzentrieren auf der DGA





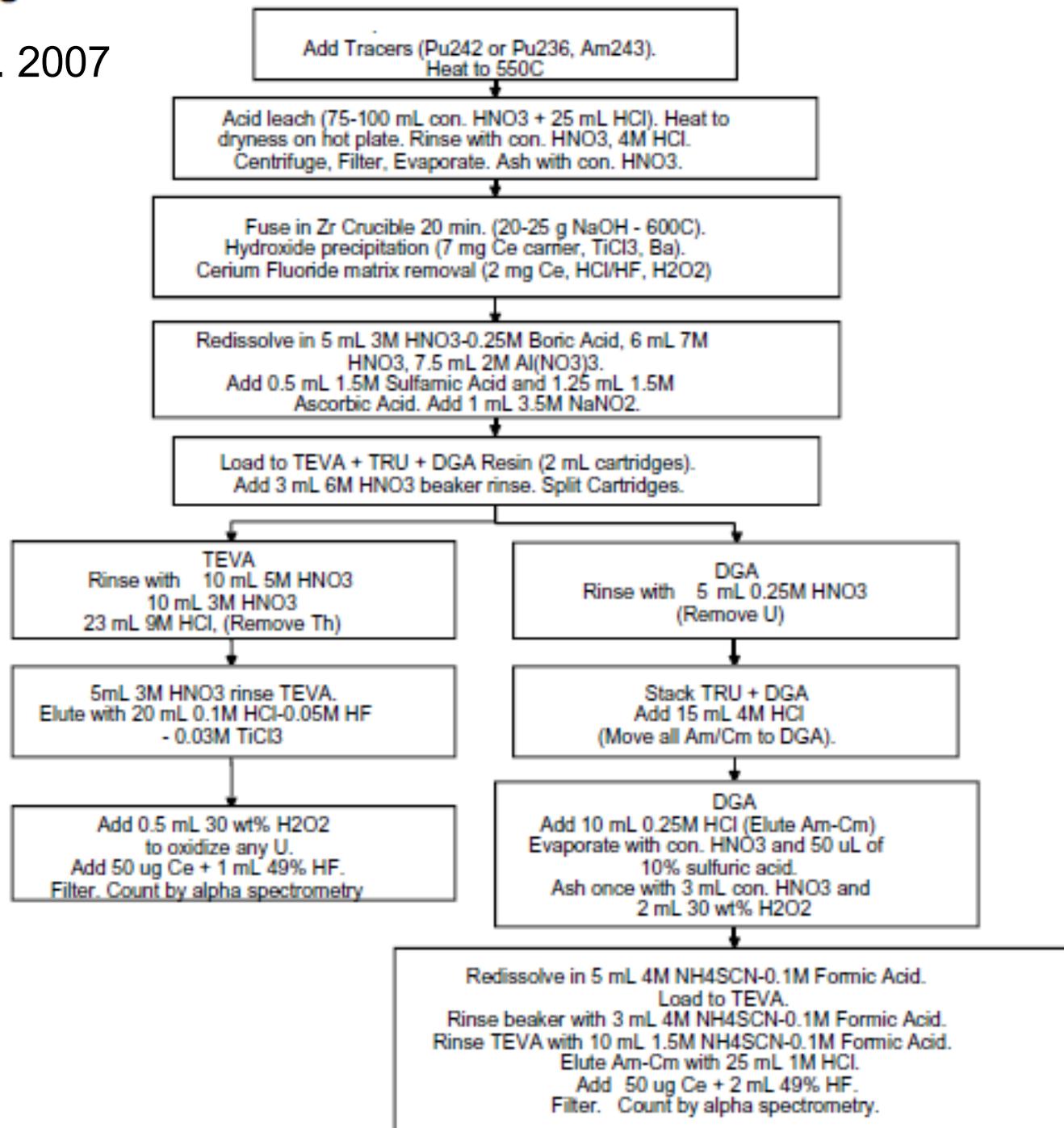
Andere Matrixeliminierungsschritte

➤ Sherrod Maxwell (SRS laboratories)

- CeF_3 Mitfällung
 - Unter oxidierenden Bedingungen zur U Entfernung
- TEVA/TRU/DGA
- Komplettaufschluss (Pu/Am/Np)
 - (Na_2O_2 / NaOH Schmelze) bis 10 g Boden
 - Schnellmethode (Ergebnisse in 24h möglich)
 - Hohe Ausbeuten (> 80%)
- Ausgelaugte Bodenproben bis 200 g (Pu/Am)
 - Auslaugen mit HNO_3/HCl
 - Ausbeuten 80 – 90%
 - NWGs: 1 mBq/kg (16h Messzeit)

100-200g Soil Method

Sherrod et al. 2007

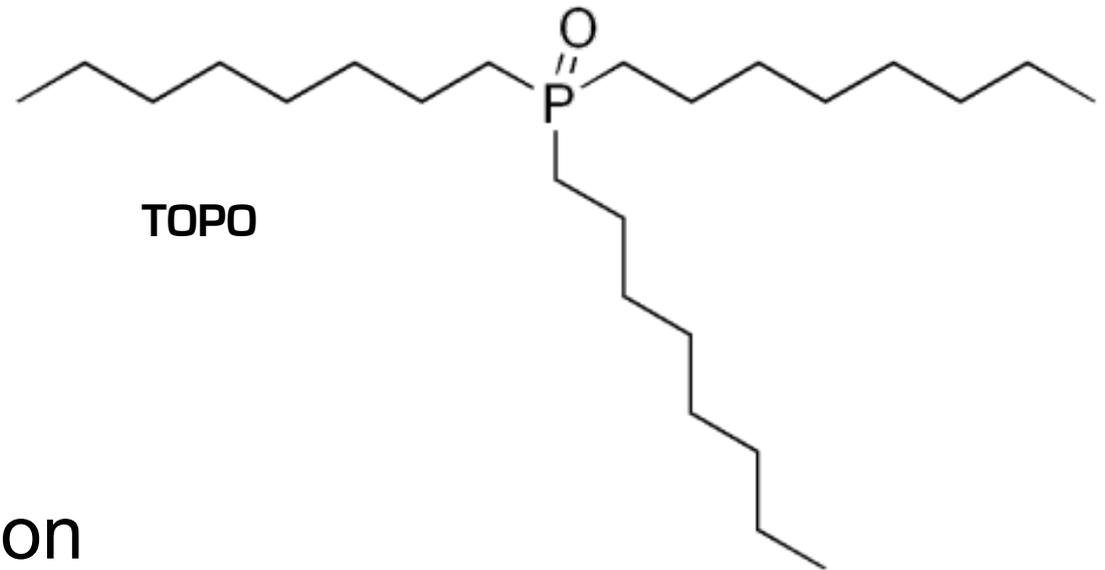




Neue Harze



TK200 Resin



Extractant: TOPO

Sehr gute Aktiniden Retention

- U, Th Retention höher als UTEVA
- In HNO_3 werden einige trivalente Extrahiert

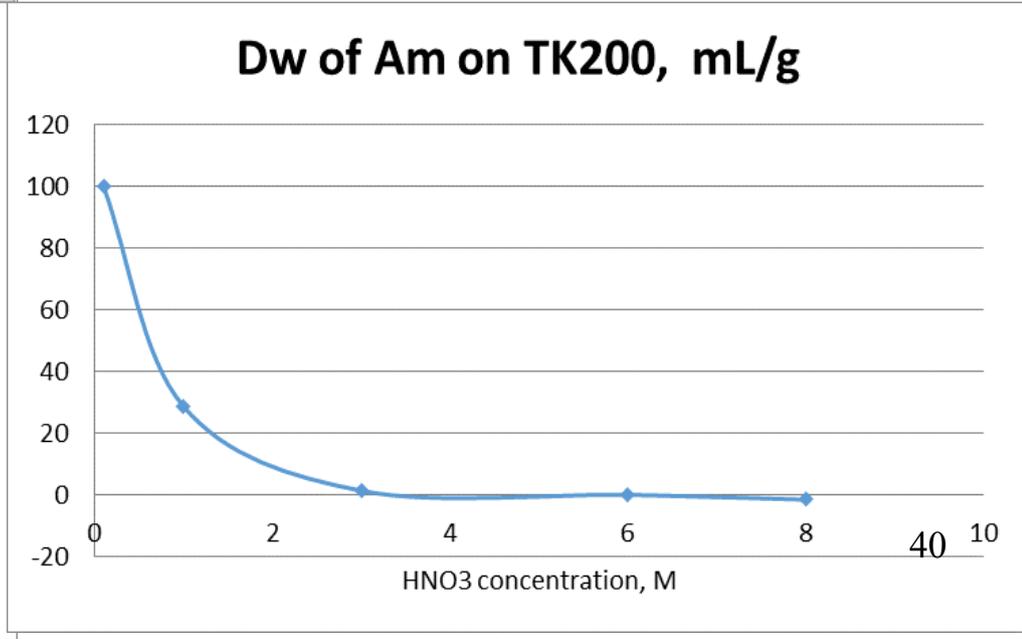
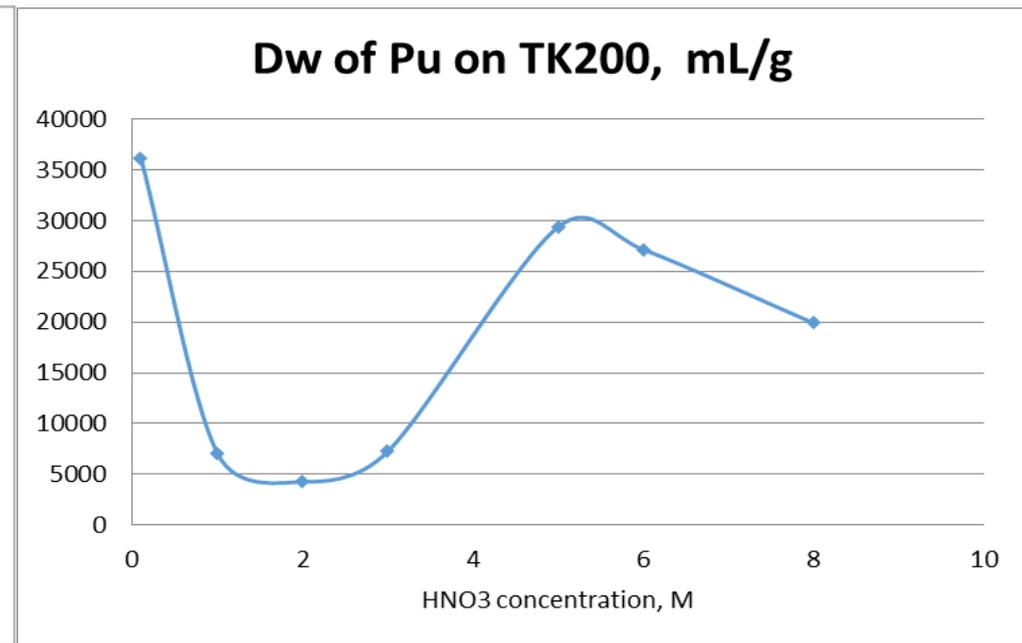
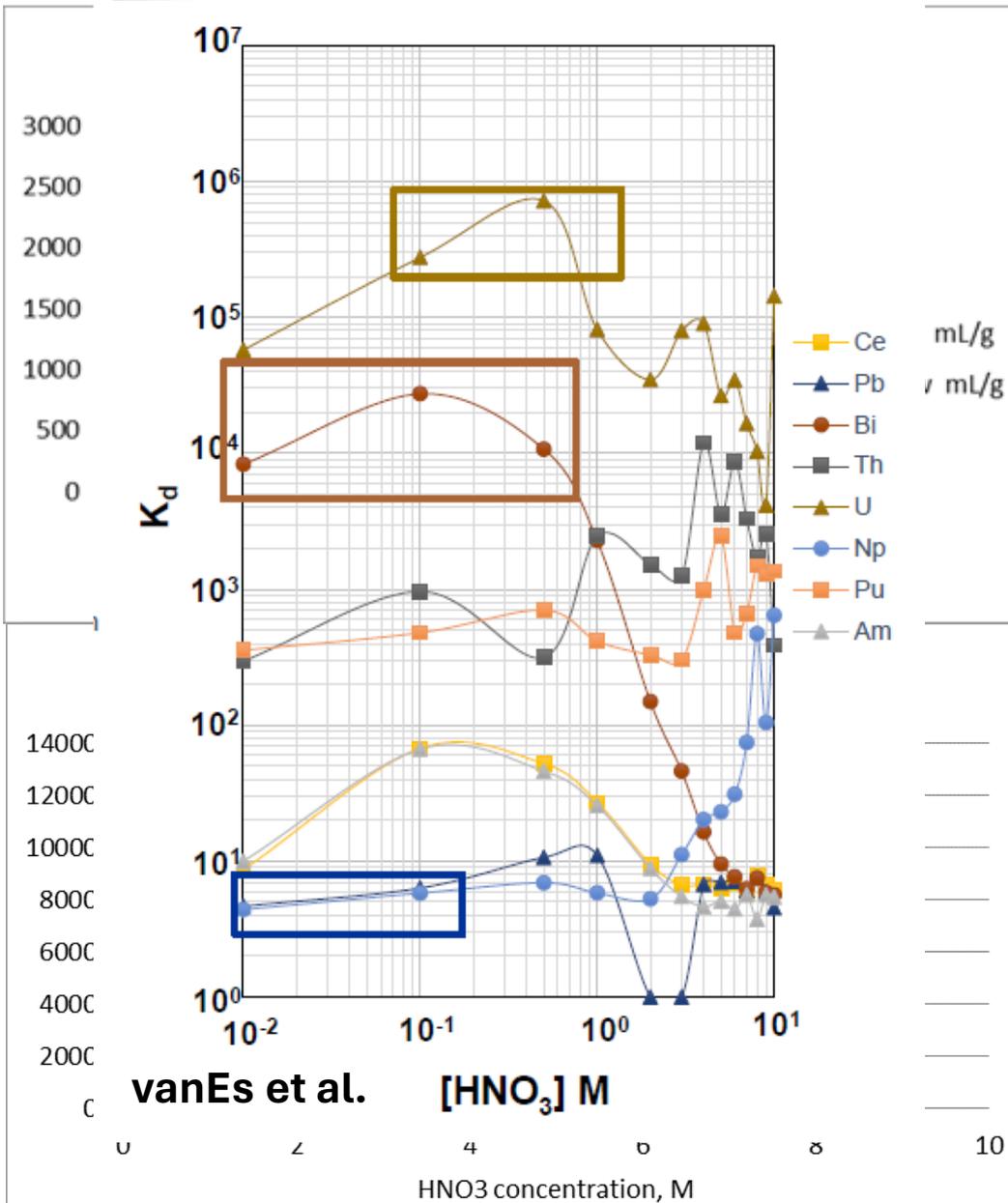
Extrahiert einige Aktinide aus pH 1 - 2 (HNO_3)

- Aufkonzentrierung und Abtrennung auf der selben Säule
- 'In the field'?



Actinides on TK200 – HNO₃

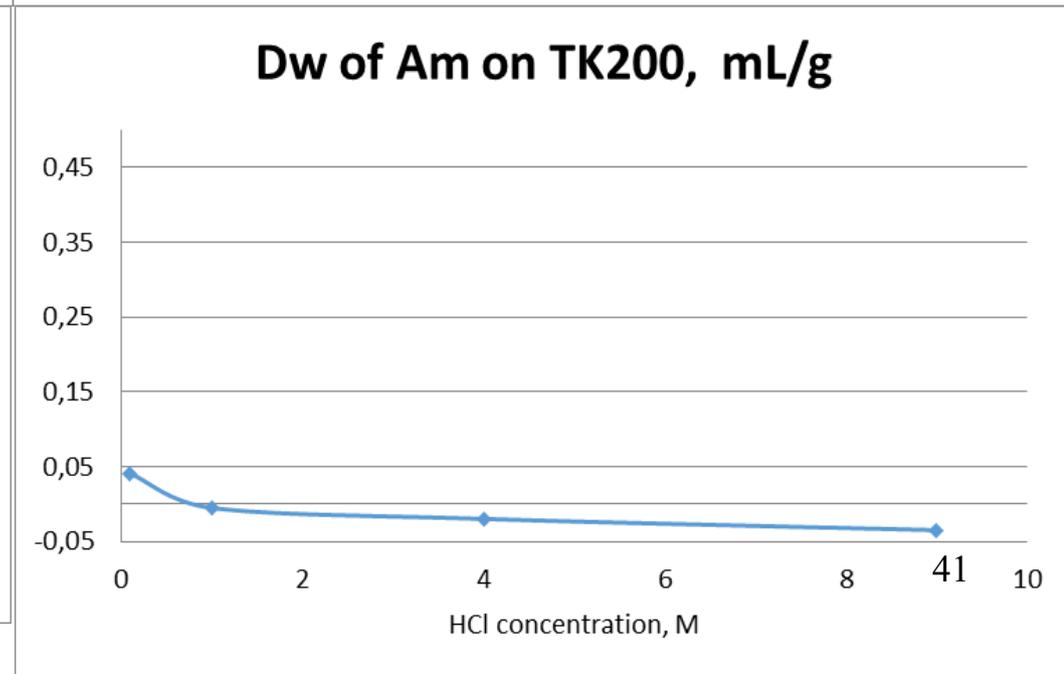
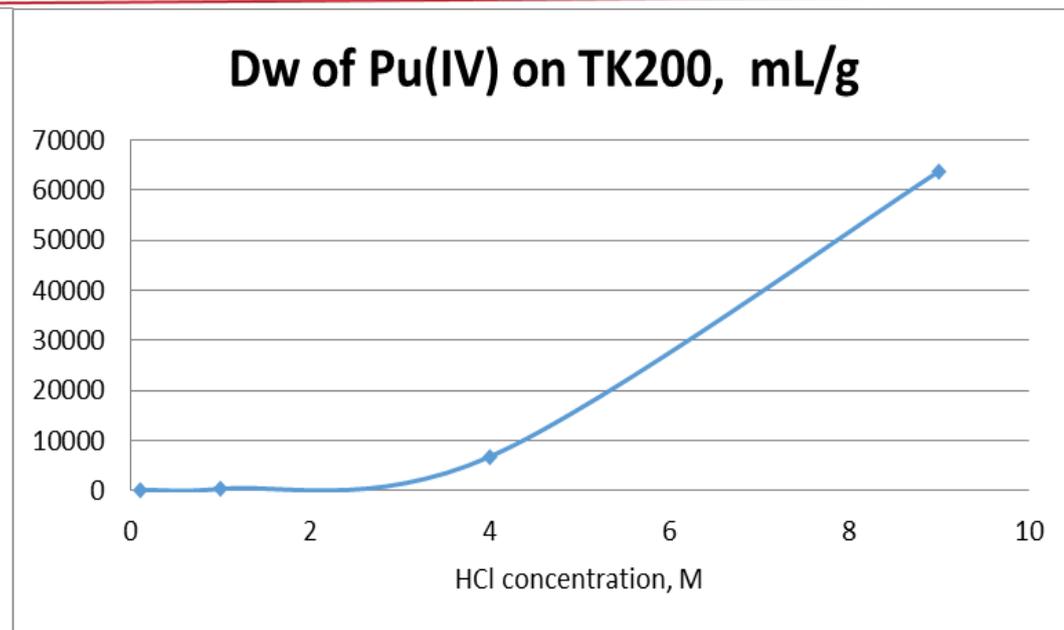
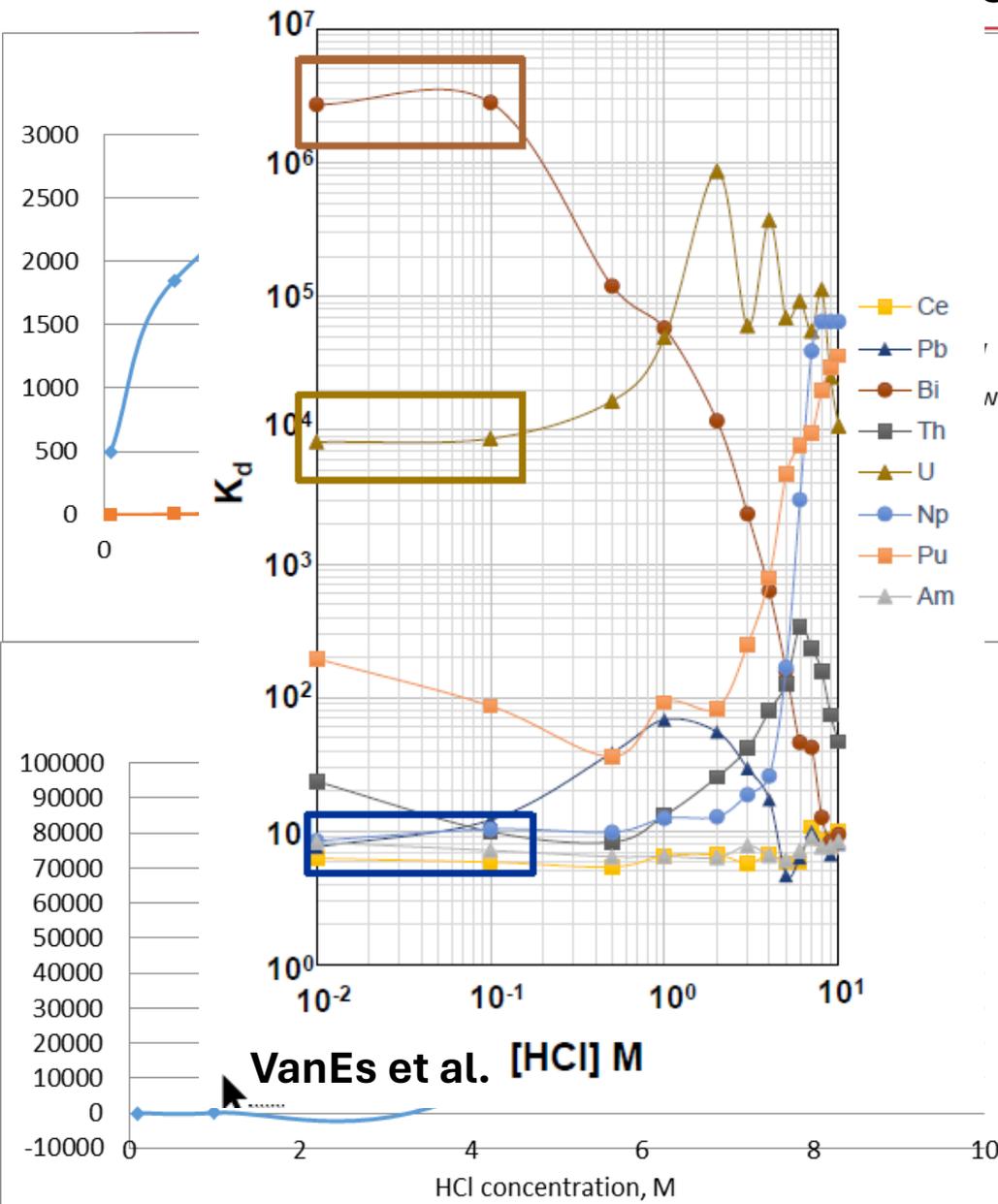
(all data N. Vajda and VanEs)





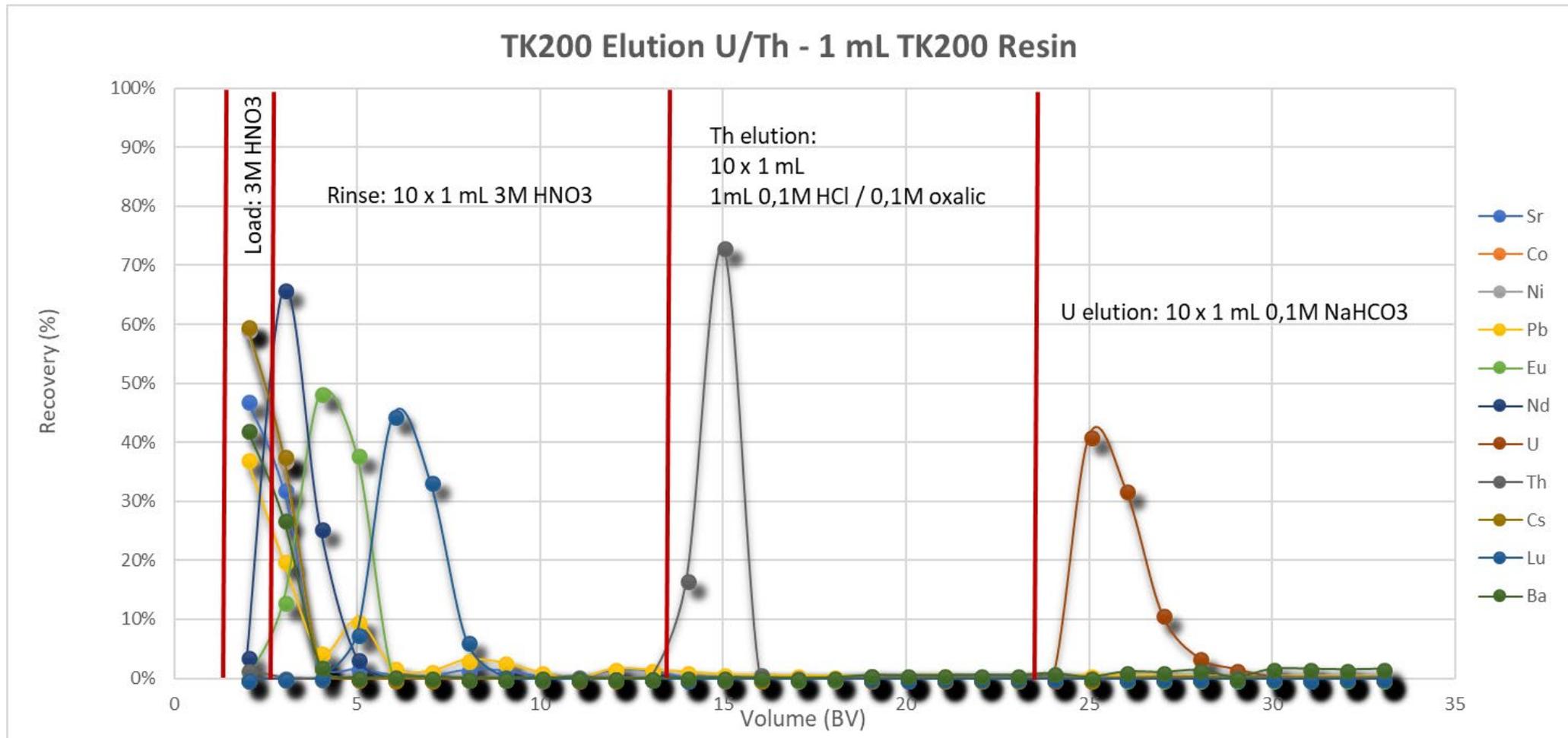
Actinides on TK200 – HCl

(all data N Vajda and vanEs)





U/Th Trennung auf TK200



Probenaufgabe: 3M HNO₃ oder ≥ 1 L pH2 (HNO₃)

Gute U/Th Trennung

U Elution via Oxalat statt Karbonat



TK200 Resin - U/Pu separation

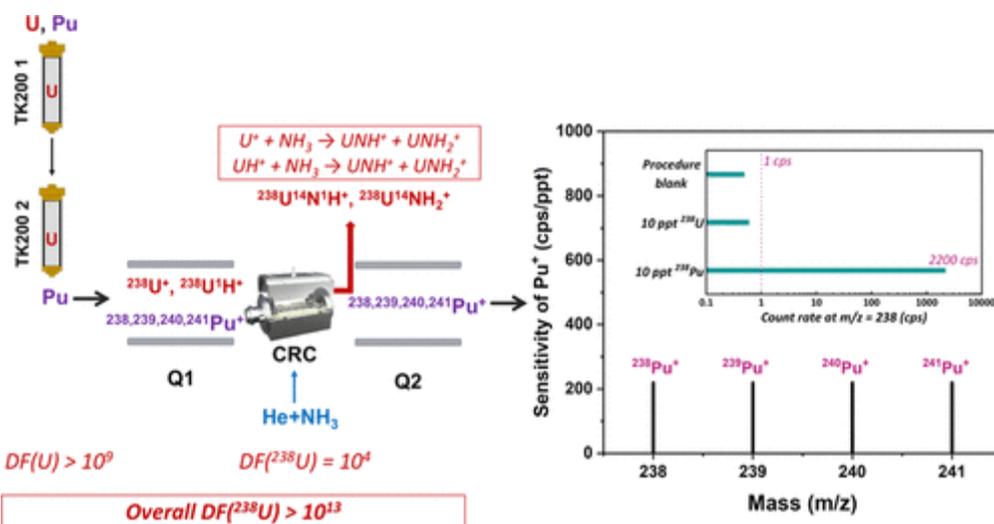
Recent publication by Huang et al.

Better U removal: $D_f(U) > 10^9$

Additional U removal via $He+NH_3$

Overall $D_f(U) > 10^{13}$

Pu isotopes incl. Pu-238 via ICP-MS/MS



Zhao Huang, Xiaolin Hou, Xue Zhao, Rapid and Simultaneous Determination of ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , and ^{241}Pu in Samples with High-Level Uranium Using ICP-MS/MS and Extraction Chromatography, *Anal. Chem.* 2023, 95, 34, 12931–12939, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02526>

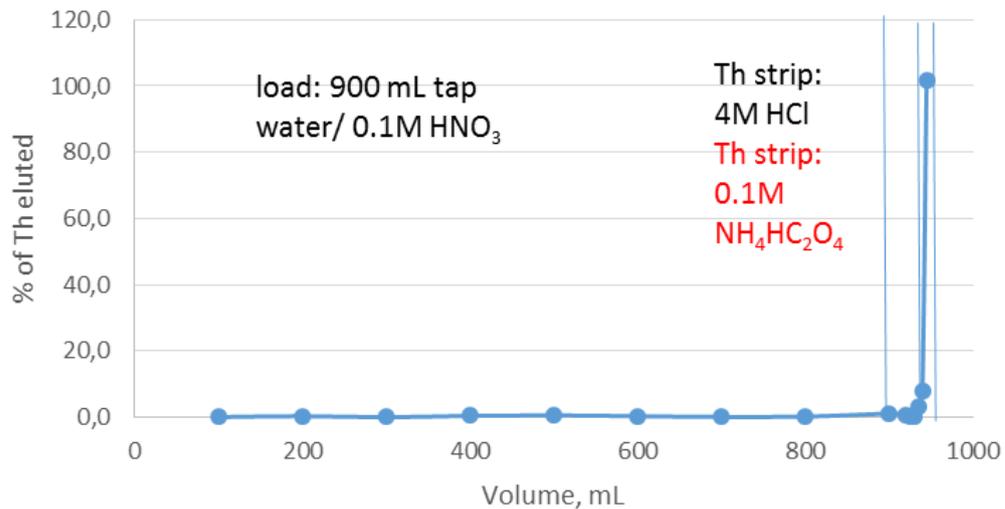
Figure S1. Analytical procedure for determination of plutonium isotopes (^{238}Pu , ^{239}Pu ,

^{240}Pu , ^{241}Pu)

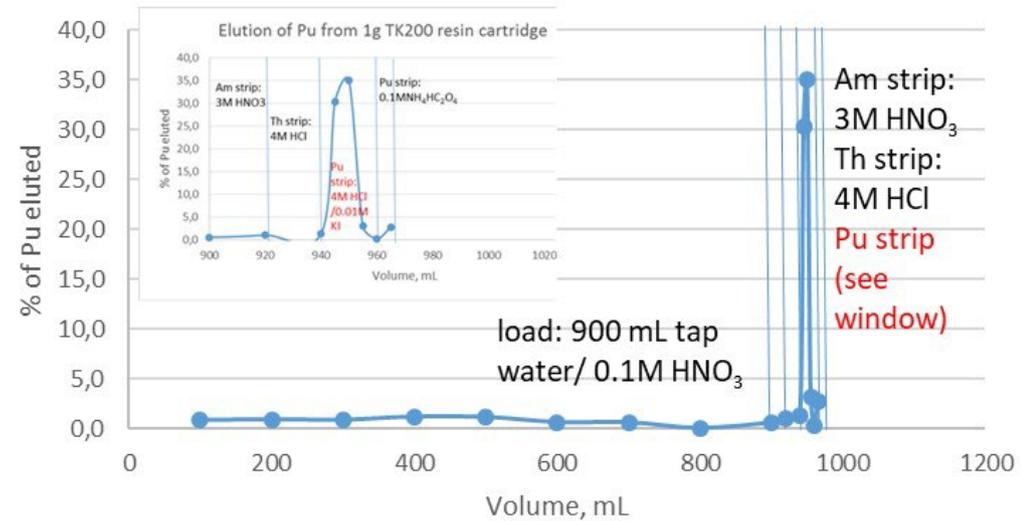


Aktinide auf TK200 – laufende Arbeiten

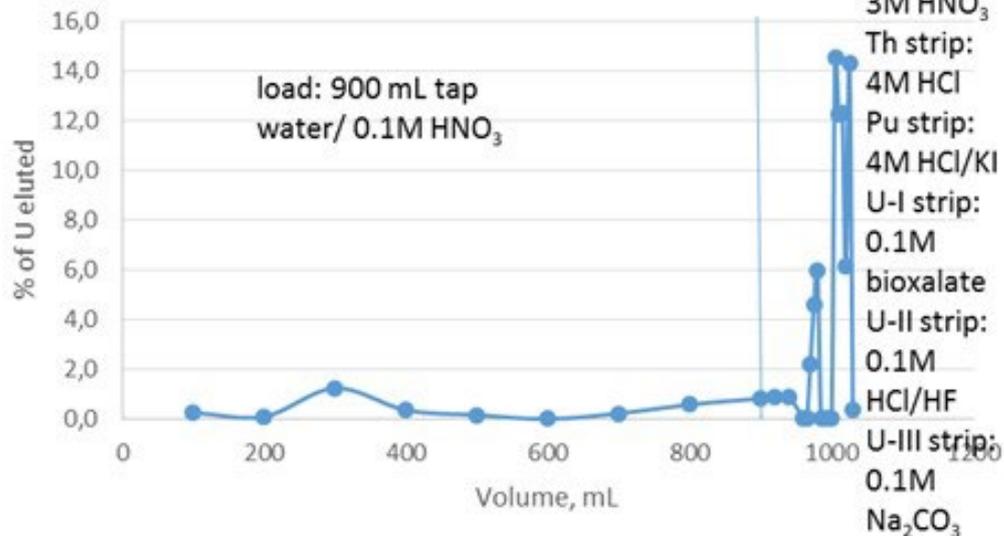
Elution of Th from 1g TK200 resin cartridge



Elution of Pu from 1g TK200 resin cartridge



Elution of U from 1g TK200 resin cartridge



- Daten von N. Vajda (RadAnal)
- Laufende Methoden Entwicklung
- Direktes Laden von U, Th und Pu aus angesäuertem Wasser (hier 900 mL auf 1g TK200 mit ~10 mL/min)
- Sequentielle Trennung auf TK200
- Automatisierung & 'in the field' ?



TK200 – direktes Pu Laden/Trennung

Angesäuerte Wasserprobe (1 L)

Eine TK200 Kartusche (2 mL)

- Aufkonzentrierung und Trennung

Automatisierte Trennung

Flussrate 15 mL/min

$D_f(U)$: $10^4 - 10^5$

DL:

- 0.32 $\mu\text{Bq/L}$ Pu-239
- 2.00 $\mu\text{Bq/L}$ Pu-240



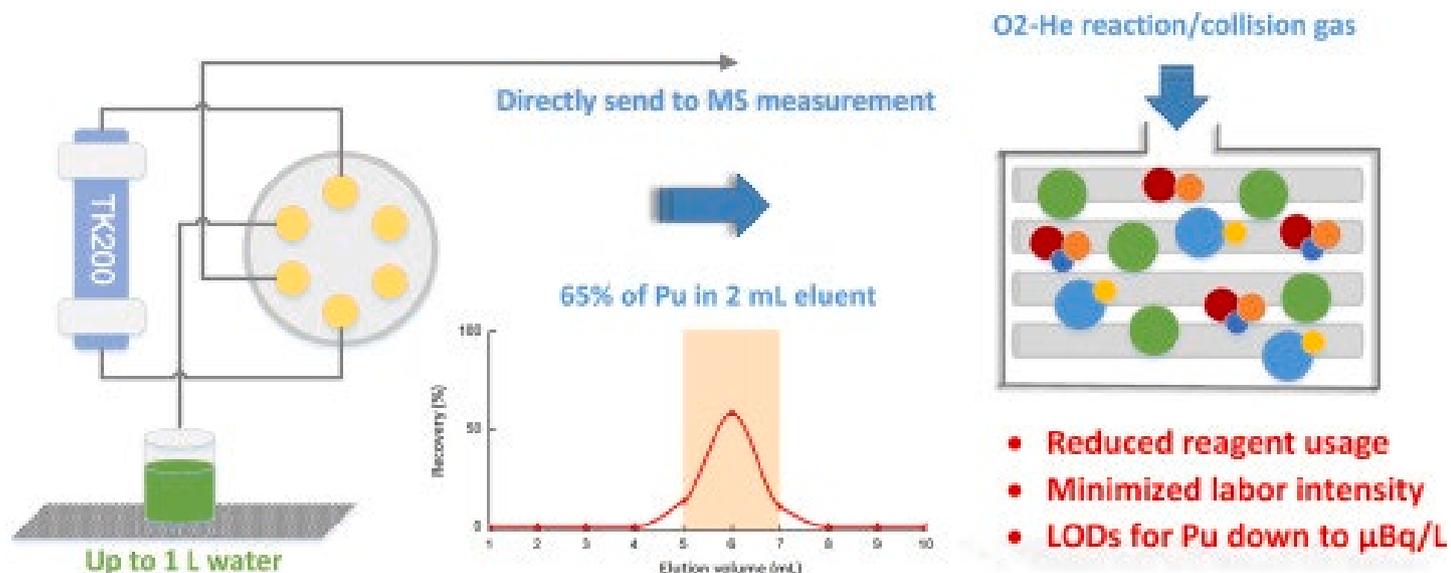
Talanta

Volume 262, 1 September 2023, 124710



A novel strategy for Pu determination in water samples by automated separation in combination with direct ICP-MS/MS measurement

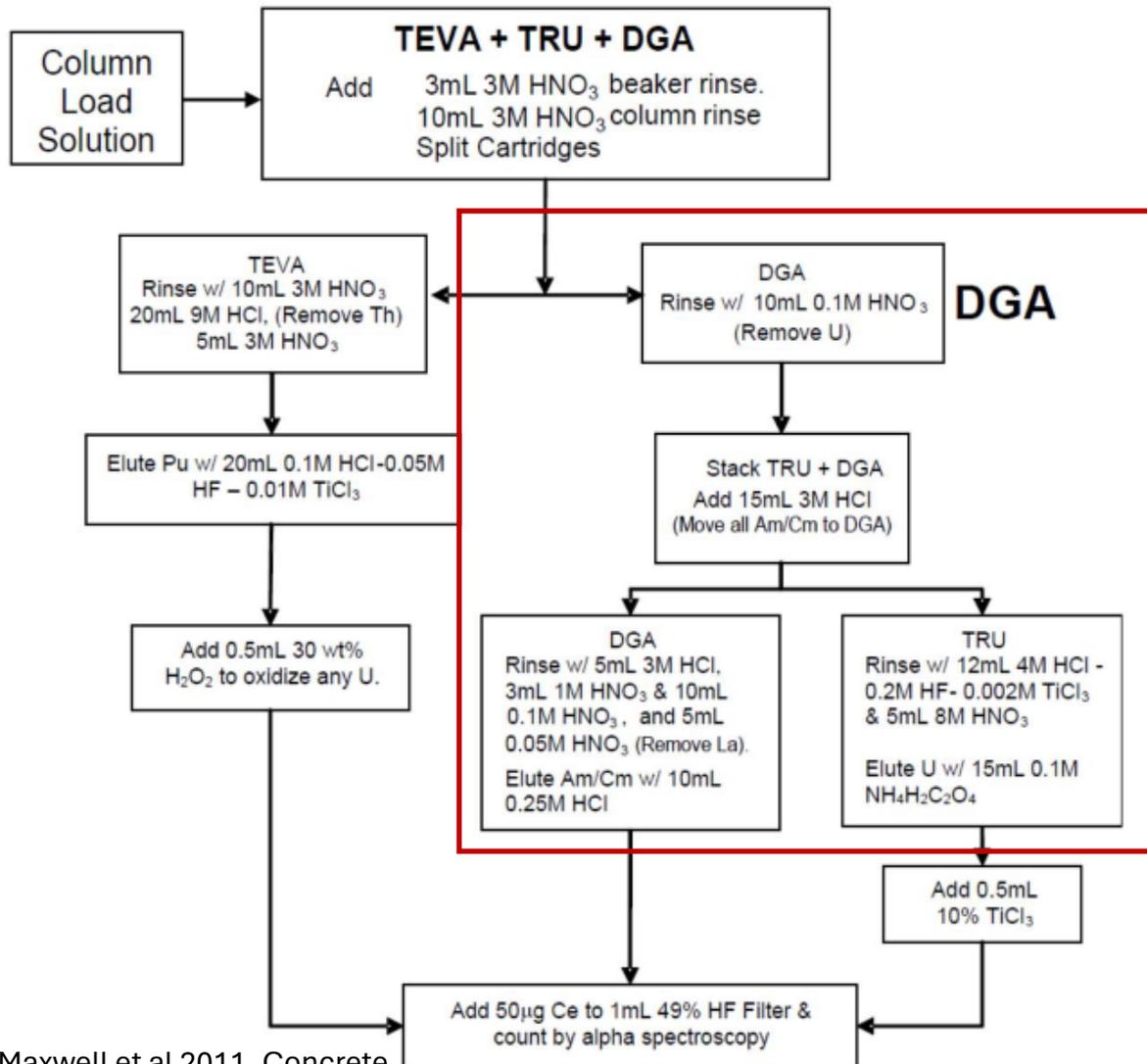
Yuyi Ni^a , Wenting Bu^a, Ke Xiong^a, Sheng Hu^a, Chuting Yang^a, Liguao Cao^b





TK221 Resin

i-

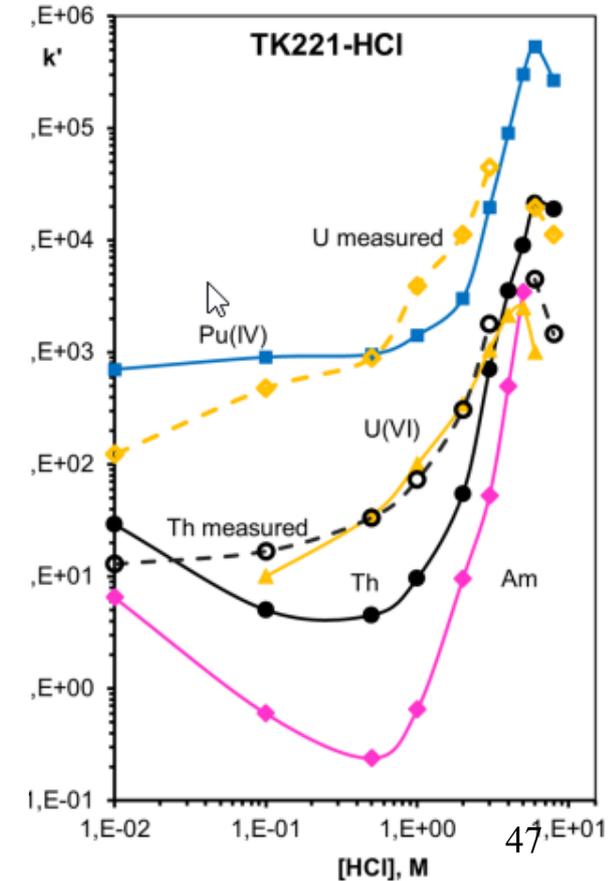
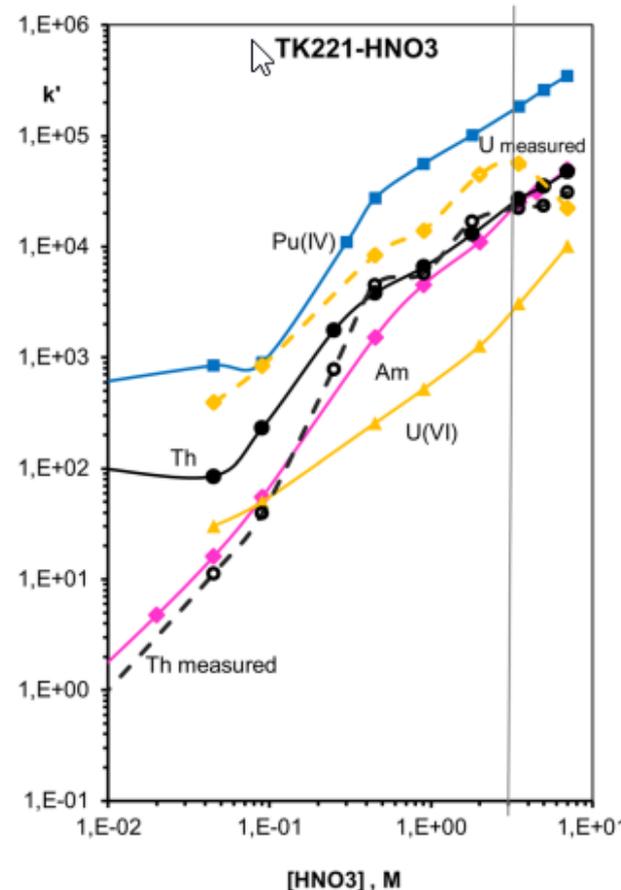




TK221 Resin

Basiert auf DGA, N und Phosphinoxide + langkettiger Alkohol + aromatischer inerter Supprt

- Hauptanwendungen
Radiopharma:
 - Lu, Tb Aufkonzentrierung und Elution in verd. HCl
 - Ac-225 Abtrennung
- Potentiell interessant im Rahmen der Aktinidentrennung
 - Höhere U Retention als DGA
 - Höhere Am Retention als TRU



Data by Papp et al.



TEVA/TK221 Methode

Zusammenarbeit mit Nora Vajda

Methodenentwicklung für

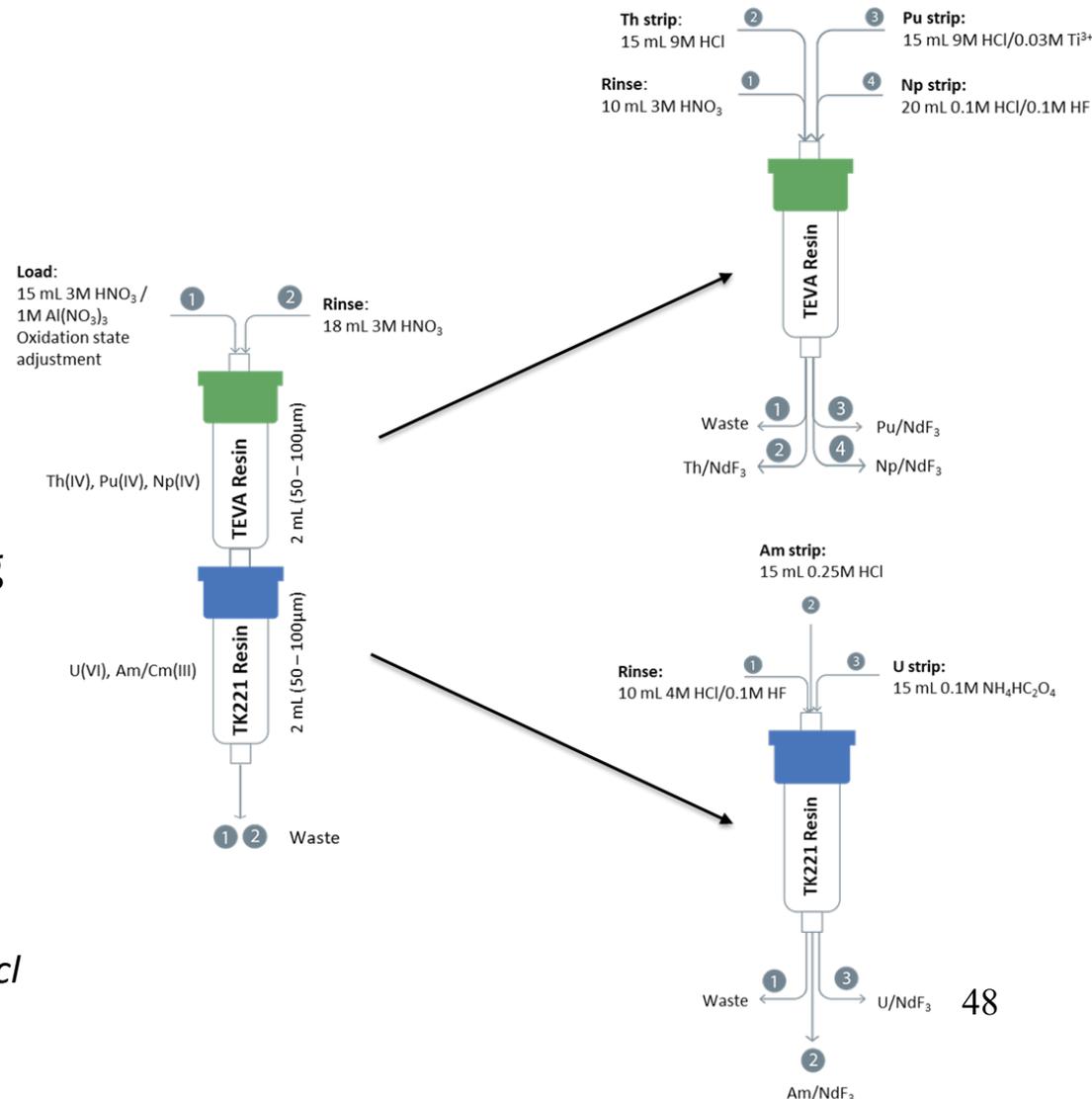
Wasserproben

Ca Phosphat Mitfällung

TEVA/TK221 Methode

- TEVA: Pu(IV)/Np(IV) und Th(IV) Abtrennung
- TK221: U(VI) und Am(III) Abtrennung

Später Boden- und Rückbauproben

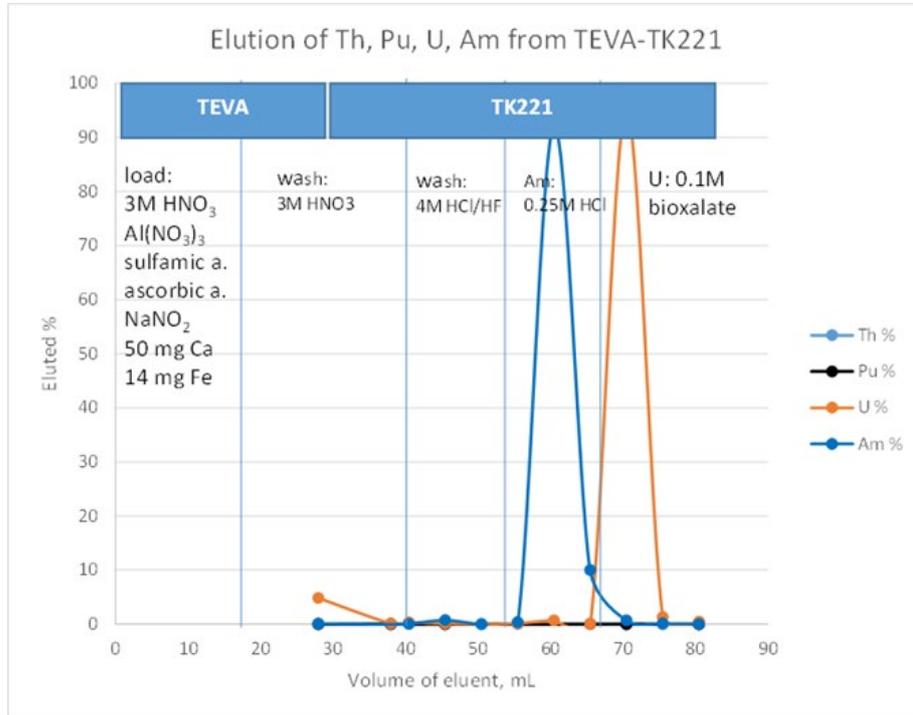


Papp, I., Vajda, N. & Happel, S., An improved rapid method for the determination of actinides in water. *J Radioanal Nucl Chem* **331**, 3835–3846 (2022).

<https://doi.org/10.1007/s10967-022-08389-9>



TK221 Resin



Th and Pu entfernt via TEVA.

Am/ U Trennung auf TK221 Am Elution vor U

Table 3 Recovery of actinide tracers from spiked water samples

	Actinides determination	
	Without Np separation	With Np separation
	Yield	Yield
	%	%
TAP water		
²³⁰ Th	90 ± 8	86 ± 7
²³⁹ Pu	108 ± 7	95 ± 7
²³⁷ Np	—	91 ± 9
²⁴¹ Am	103 ± 7	97 ± 6
²³³ U	103 ± 7	70 ± 7
SEA water		
²³⁰ Th	71 ± 7	61 ± 6
²³⁹ Pu	91 ± 7	87 ± 6
²³⁷ Np	—	93 ± 8
²⁴¹ Am	89 ± 7	92 ± 6
²³³ U	88 ± 7	59 ± 6

- Tests an Trink- und Meerwasser
- Gute Ausbeuten (>88% for U and Am)
- IAEA-TEL-2021-03 WWOPT
- Laufende Tests: Bodenproben

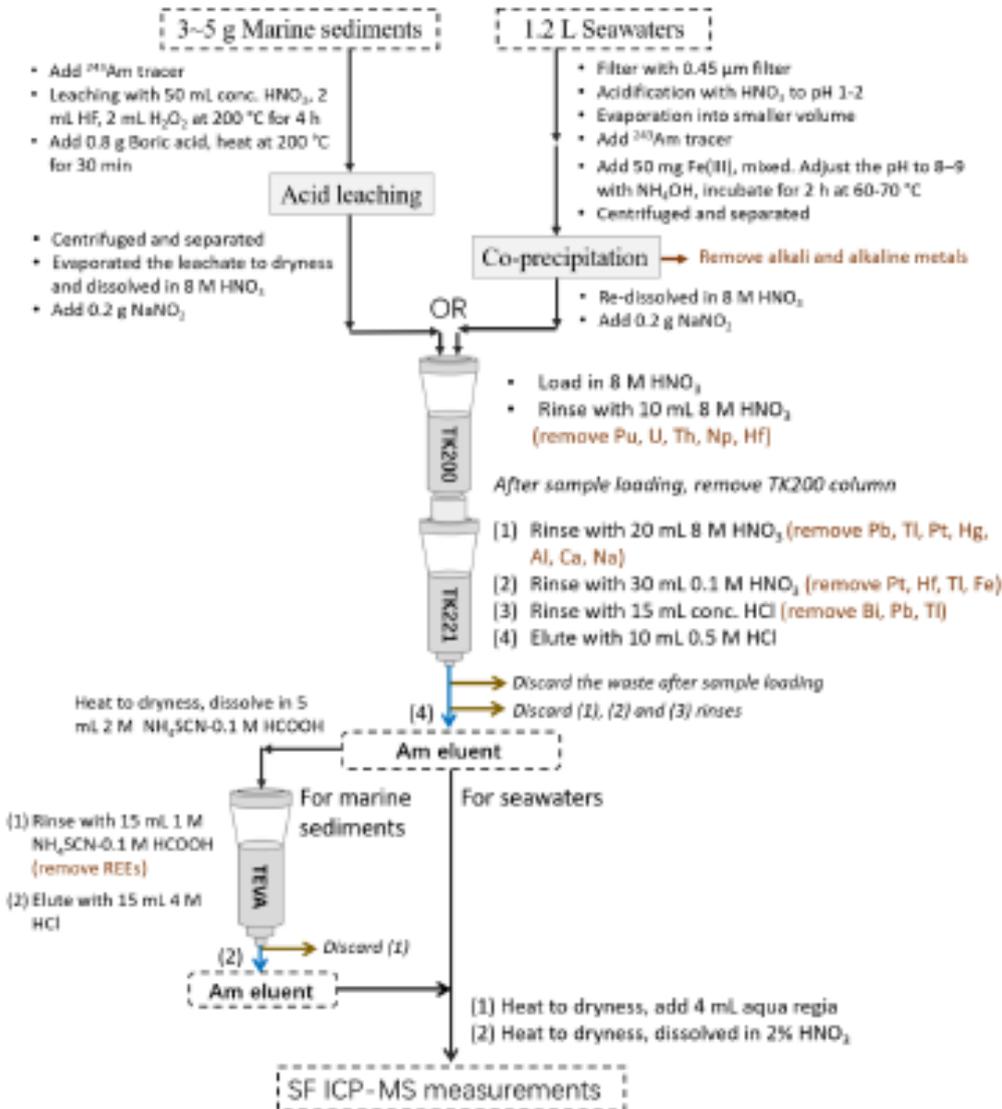
Analyte	Target values		Measured values			Relative bias	MARB ^a	Z-score ^b	Test evaluation
	Mean activity concentration	Standard deviation (sd)	Activity concentration	Standard uncertainty	Relative standard uncertainty				
	Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	%				
²³⁹ Pu	5.93	2.27	5.09	0.24	4.7	14	25	0.37	Accepted
²⁴¹ Am	4.85	0.57	4.73	0.15	3.2	2.5	30	0.21	Accepted
²⁴⁴ Cm	7.02	2	7.19	0.34	4.7	2.4	25	0.09	Accepted

^aMaximum Acceptable Relative Bias

^bZ = |X_{reported} - X_{target}| / s_{dtarget}



Tandem TK200/TK221



- Ling Zhang, Emilia Vassileva, Determination of ultra-trace level ^{241}Am in marine sediment and seawater by combining TK200-TK221 tandem-column extraction chromatography and SF ICP-MS, *Talanta*, 271, 2024, 125724, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.125724>

Conclusion:

For DGA separation, the decontamination factors (DFs) for Pu, U, and Th were calculated to be $(1.8 \pm 0.4) \times 10^3$, $(3.0 \pm 1.0) \times 10^4$, and 24 ± 6 , respectively.

For TK221 separation, the DFs for Pu, U, and Th were $(1.5 \pm 0.2) \times 10^4$, $(2.1 \pm 0.3) \times 5 \times 10^4$, and $(1.2 \pm 0.1) \times 10^3$, respectively.

It can be seen that the TK221 resin displayed remarkably better performance for the removal of Pu and Th than DGA resin, while with an excellent decontamination ability of U, close to DGA.



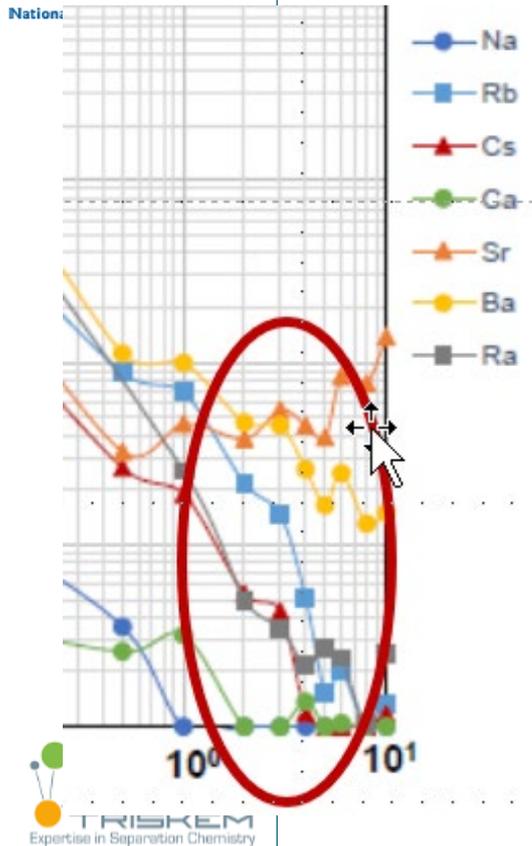
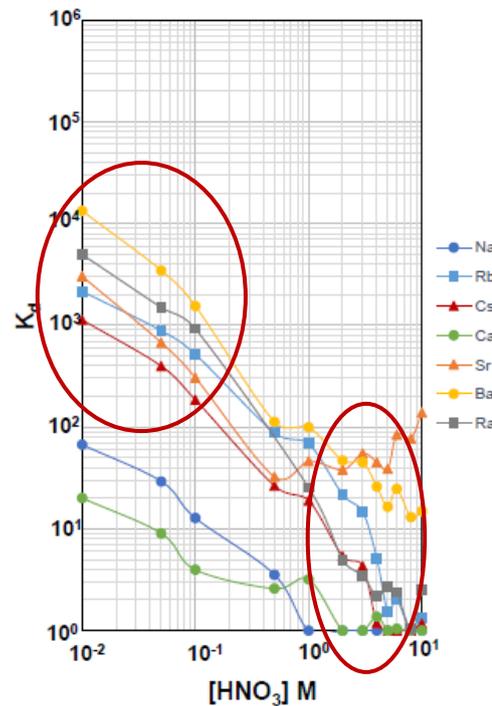
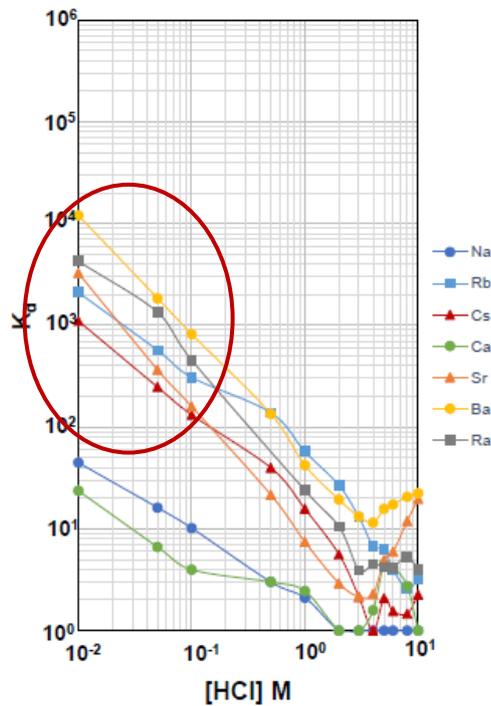
Ra Trennung auf TK101 Resin

- TK101 Resin => ähnlich TK100 aber ionische Flüssigkeit anstelle von HDEHP
 - Beide Harze basieren auf dem SR Resin Kronenether
 - TK100 entwickelt zur Extraktion von Sr und Pb zwischen pH ~2 und 7 (DGT)
 - ⇒ Wagner et al. TK100 discs
 - ⇒ Enthält HDEHP, entsprechend Extraktion einer Reihe von Elementen
 - Ersatz des HDEHP durch ionische Flüssigkeit (=> TK101 Resin) erlaubt die Retention of Pb, Sr, Ba, Ra,... aus pH ~2 – 7 ohne Extraktion anderer Elemente wie U, Th,...



TK101 - Radium

TK101 Group 1 and 2

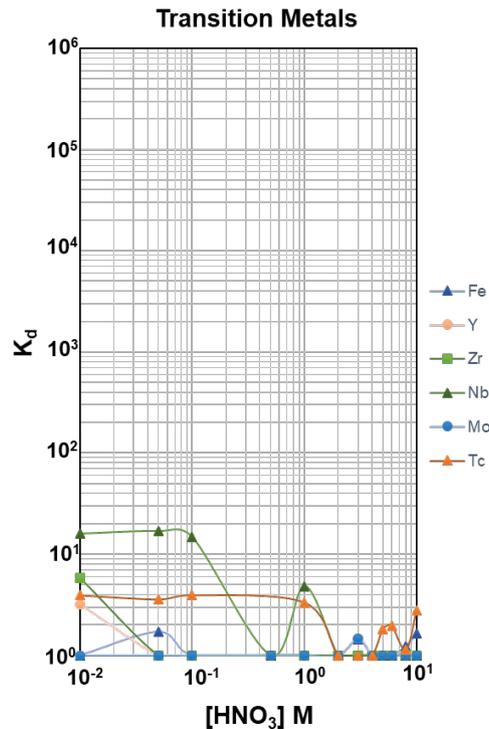
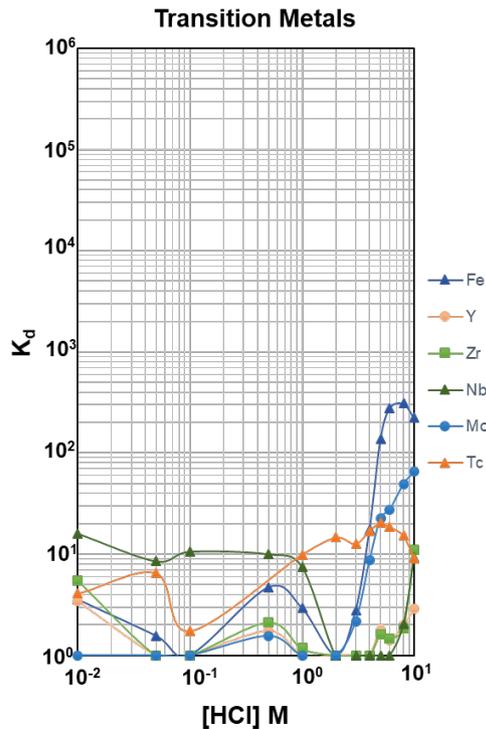


Data provided by
Russel et al. (NPL)

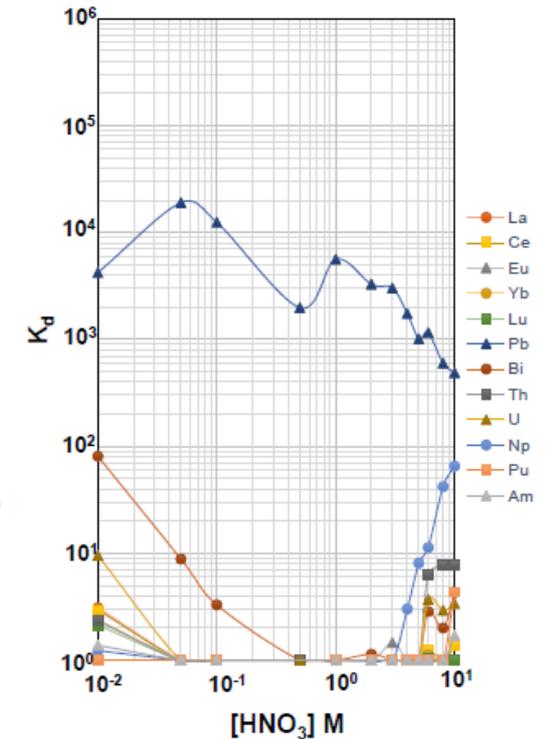
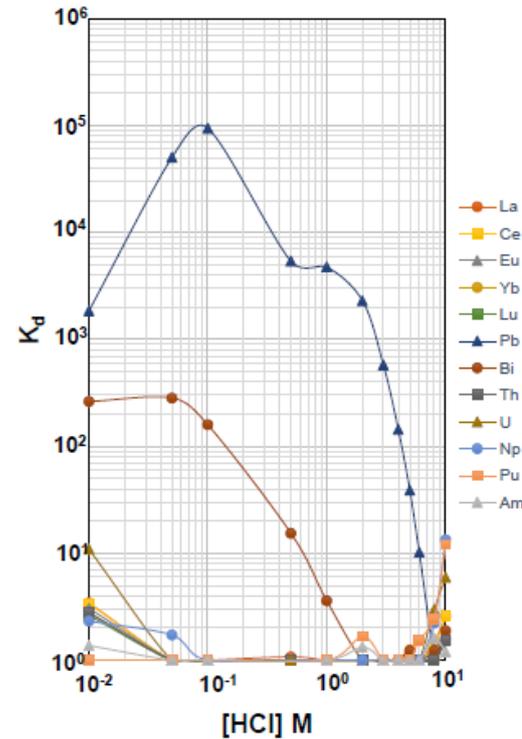
- Ra Retention aus Wasser / verdünnter Säure bis $\sim 0.5\text{M HNO}_3/\text{HCl}$
- Bei höheren Säurekonzentrationen Selektivität nahe SR Resin/TK102 Resin



TK101 Resin



Data provided by
Russel et al. (NPL)



- Sehr niedrige/keine Selektivität für ÜM, Th/U, Ac
- Sehr starke Pb Retention => Elution in 6 – 8M HCl oder Zitrat



TK102 Resin

- Modifizierte Version des SR Resin
 - Selber Kronenether
 - Unterschiedlicher Diluent => fluorierter Alkohol anstelle von Oktanol
 - Höherer Kronenether-Gehalt
 - Bessere Sr, Pb und Ba Retention als SR Resin
 - Deutlich geringeres 'bleeding'
- Poster von Illarion Dohvyi (ERA14), Marine Bas, Soumaya Khalfallah, Nora Vajda, Steffen Happel

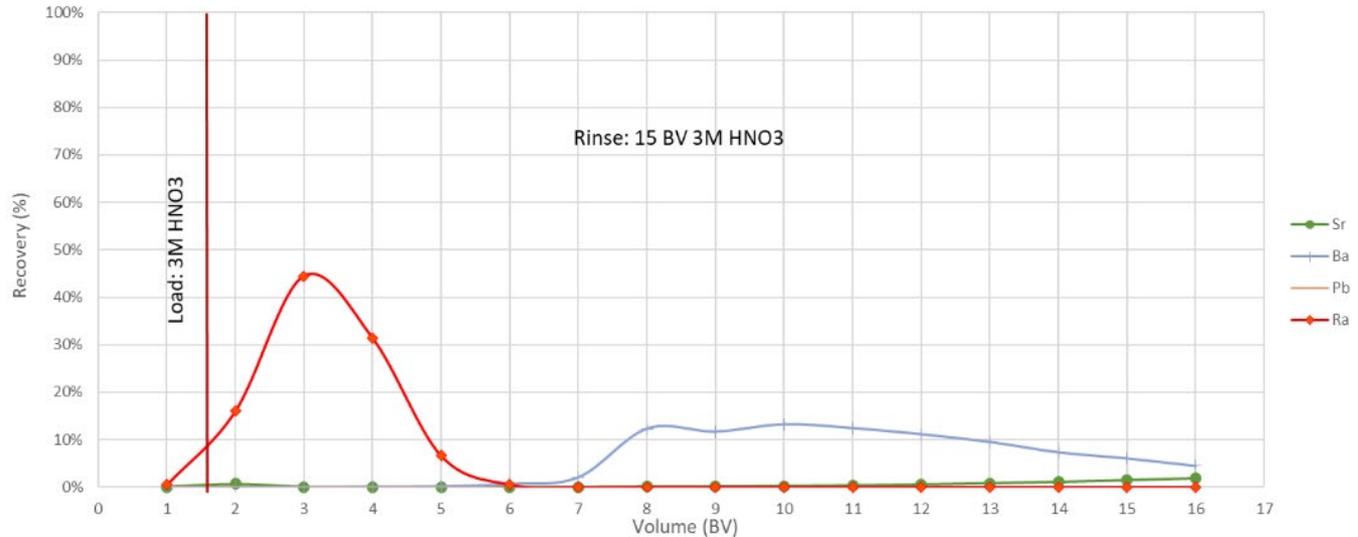
<https://www.triskem->

[international.com/scripts/files/63317f16990d61.93025432/poster-tk102---v1.pdf](https://www.triskem-international.com/scripts/files/63317f16990d61.93025432/poster-tk102---v1.pdf)



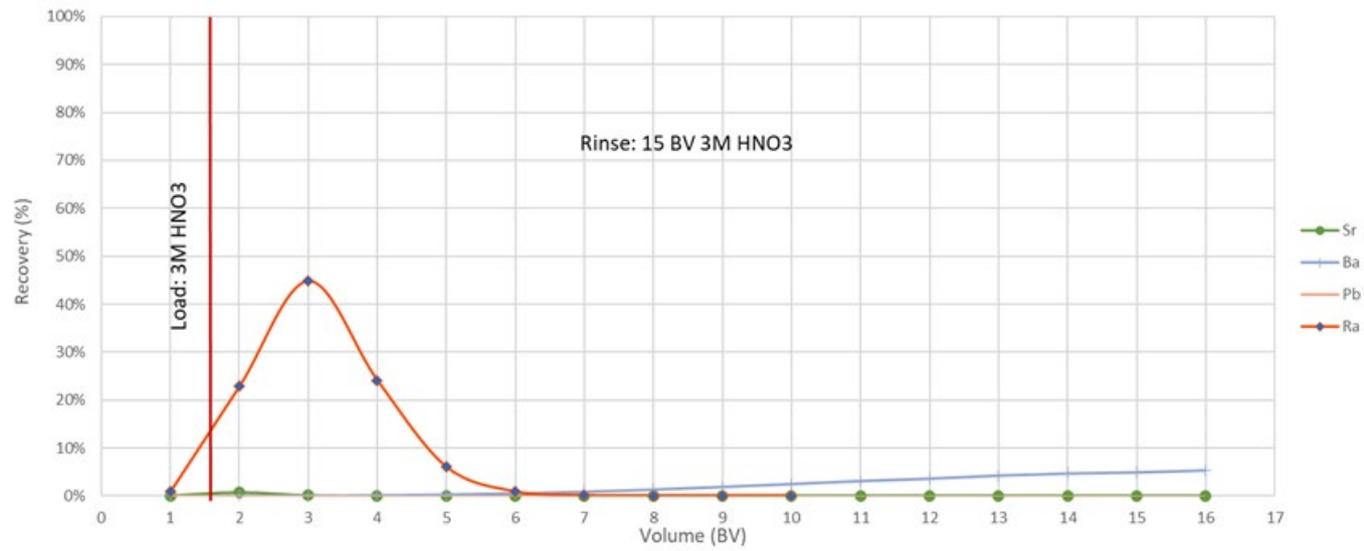
TK102 Resin vs SR Resin – Ra/Ba Trennung

Separation on 1 mL SR Resin (100 - 150 μm) - 0.5BV/min



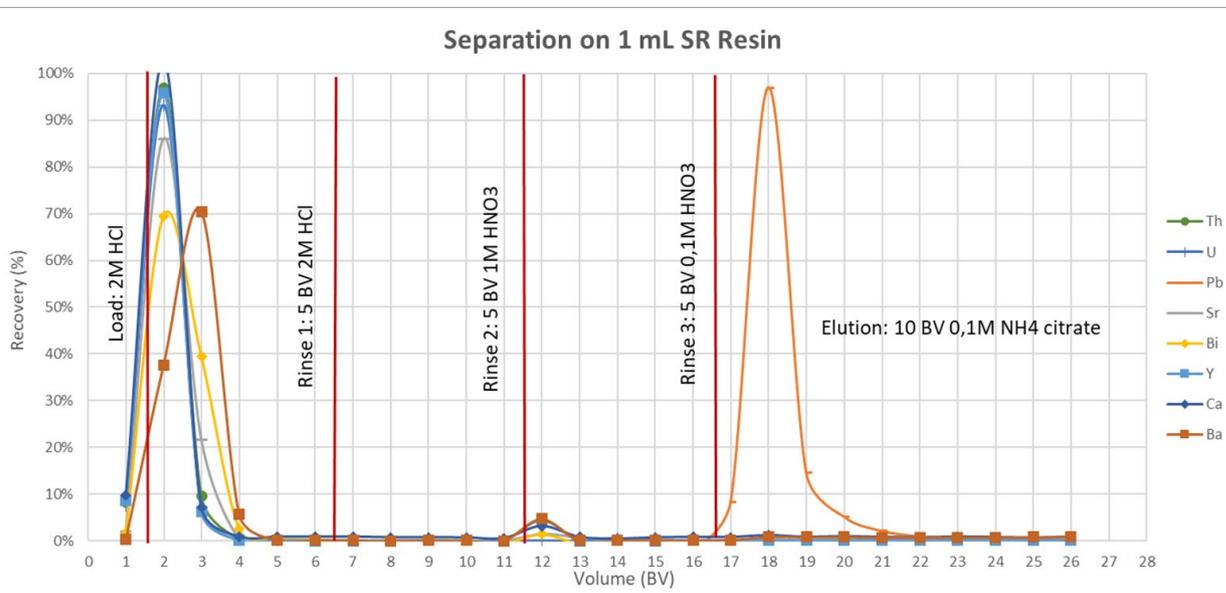
Bessere Ba Retention
auf TK102 im Vergleich
zu SR Resin

Separation on 1 mL TK102 Resin (100 - 200 μm) - \sim 0.5BV/min

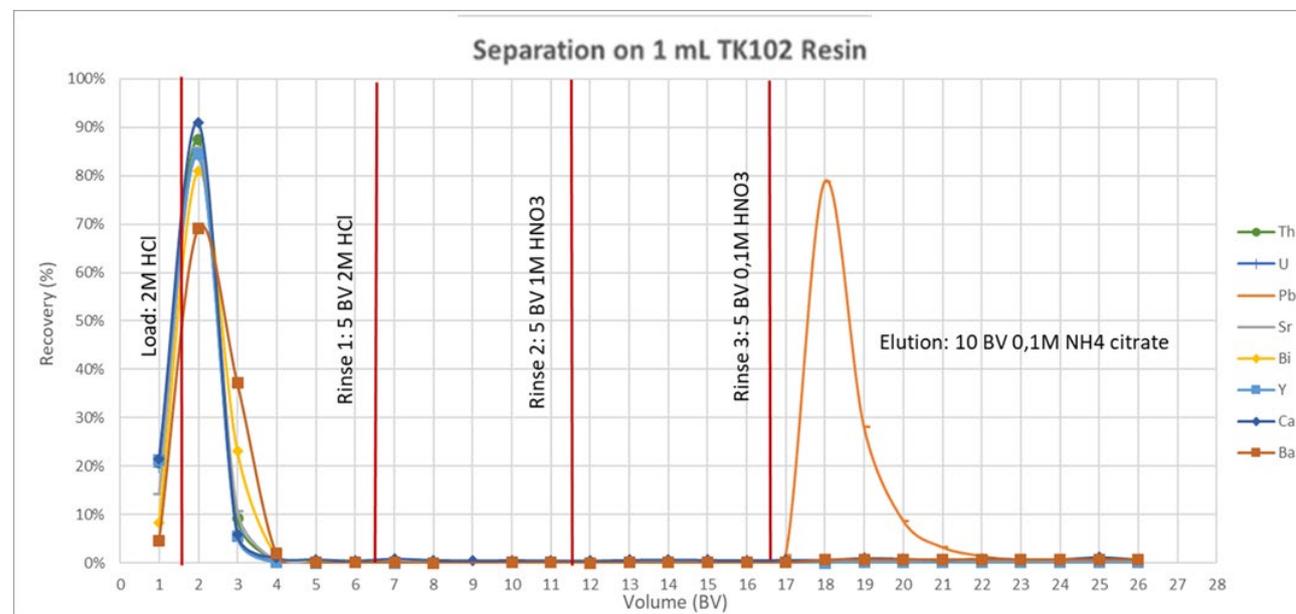




TK102 Resin vs SR Resin – Pb Trennung



Vergleichbare
Elutionsprofile
TK102 leicht höheres
Pb Elutionsvolumen





In Entwicklung: Disks

Laufende Arbeiten: Imprägnierte Membranfilter

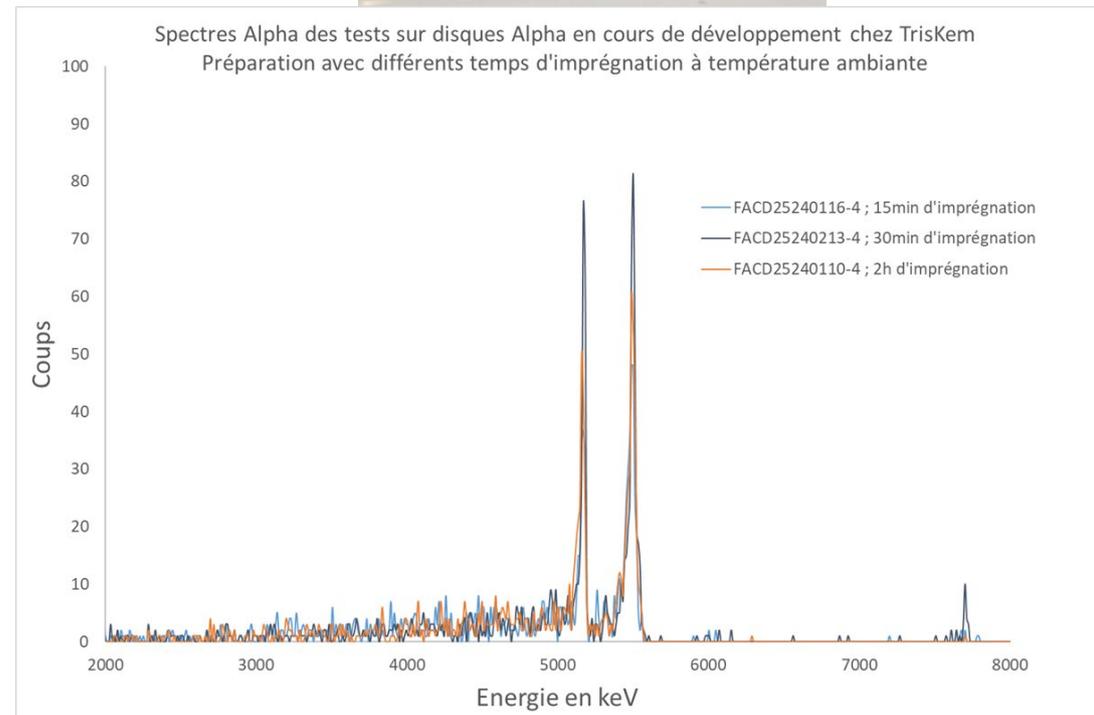
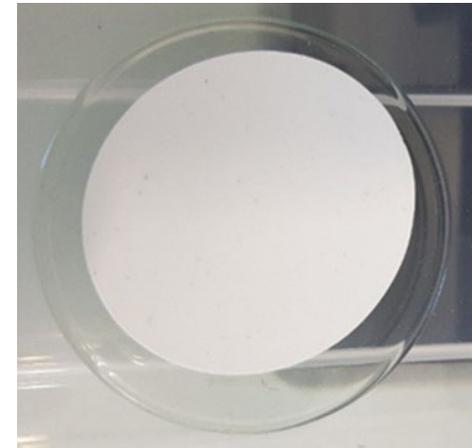
Erste Disks im Beta Test:

- TK100 (DGT von Sr, Pb, Zn, LN in Bodenproben)
- TK201 (Tc-99 in Wasserproben)
- 25mm and 47mm
- Nächste Tests: TK101 für Ra

Laufende Tests: Gesamt-Alpha Disk

- Einstellen auf pH 2
- Filtration mit 10 mL/min
- Hohe Actiniden Ausbeute
- Aufkleben auf Stahlplättchen, trocknen, Alphaspektrometrie

Weitere Disks in Entwicklung



Alpha spectrum, Am-241 & Pu-239, ~50mBq each



Weitere laufende F&E Projekte

- Radium Abtrennung
- Cs Abtrennung über Calixarene Resins
- DTMs
 - Zr, Mo, Nb, Fe, Ni,...
 - SE Resin für Selenium
- « In the field » Aufkonzentrierung
 - Disks
 - Kartuschen
- Passive Sampling/DGT
- Schnelltests
 - Test Strips

- Imprägnierte Plastiksintillator Partikel
 - TK-TcScint, neu TK-SrScint

Coming soon: TK-SrScint

Plastic Scintillation microspheres (PSm) impregnated with a selective extractant. Developed by Tarancón & Bagán at Universitat de Barcelona.

- Based on SR Resin crownether and fluorinated alcohol used in TK102 Resin
- Selectivity similar to SR and TK102 Resin

Available as ready-to-use 2mL cartridges:

- Compatible with vacuum boxes
- Facile automatization

Direct measurement of cartridges:

- No elution/addition of LSC Cocktails
- Detection efficiency
 - $t=0 > 85\%$
 - $t=28 \text{ days} > 185\%$
- Tested on milk* and river water** samples
- Sr yield $\geq 85\%$, deviation: $< \pm 10\%$

Advantages:

- Less hands-on time
- Faster turn around time
- Less radioactively contaminated waste
- No mixed wastes

Application: Sr-90 determination in environmental and decommissioning samples

Literature:

- Baudat, E., Gaubier, C., Bagán, H. et al. Optimization of a new radiochemical method based on extraction chromatographic resins and plastic scintillation for measurement of ^{90}Sr in nuclear waste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* <https://doi.org/10.1007/s10967-024-09398-8>, 2024
- T. Giménez, J. Rötger, E. Apellániz, H. Bagán, J. Tercé, A. Rigol, A. Tarancón. A new method based on selective fluorescent polymers (PResin) for the analysis of ^{90}Sr in presence of ^{137}Cs in environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 199, 110879. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110879>, 2023
- Marina Sáez-Muñoz, M.; Bagán, H.; Tarancón, A.; García, J.F.; Ortiz, J.; Carlos, S.; Martorell, S. Rapid methods for radiostrontium determination in aerosol filters and vegetation in emergency situations using PS resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 302(1):937-943, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-0773-0>, 2018
- Marina Sáez-Muñoz, M.; Bagán, H.; Tarancón, A.; García, J.F.; Ortiz, J.; Martorell, S. Rapid method for radiostrontium determination in milk in emergency situations using PS resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 315, 543-555, 2019
- H. Bagán, A. Tarancón, G. Raurich, J.F. García. Radiostrontium separation and measurement in a single step using plastic scintillators plus selective extractants. Application to aqueous sample analysis. *Analitica Chimica Acta*, 686, 1-2, 50-56, 2011.

- Nuklearmedizin...

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

shappel@triskem.fr



SUBSCRIBE TO OUR NEWSLETTER

To keep updated with our latest developments, news and agenda for a year, subscribe to the Triskem Infos [here](#)





U und Th in Bodenproben

- Kleine Probenmengen (typischerweise 0,5 - 2g)
- Vorzugsweise Komplett-Aufschluss
 - Schmelze (NaOH, Li-Metaborat,...)
 - Schnell
 - Automatisierbar
 - HF
 - Abrauchen zur HF Entfernung
 - Arbeitsschutz...
- Interne Standards: U-232 und Th-229
 - Aufreinigung des U-232 -> Th-228 Entfernung
- Sofern nur U und Th bestimmt werden soll ist eine Matrix-Entfernung über Fällung nicht notwendig
- Beispiel modifizierte Eichrom Methode ACS07-15

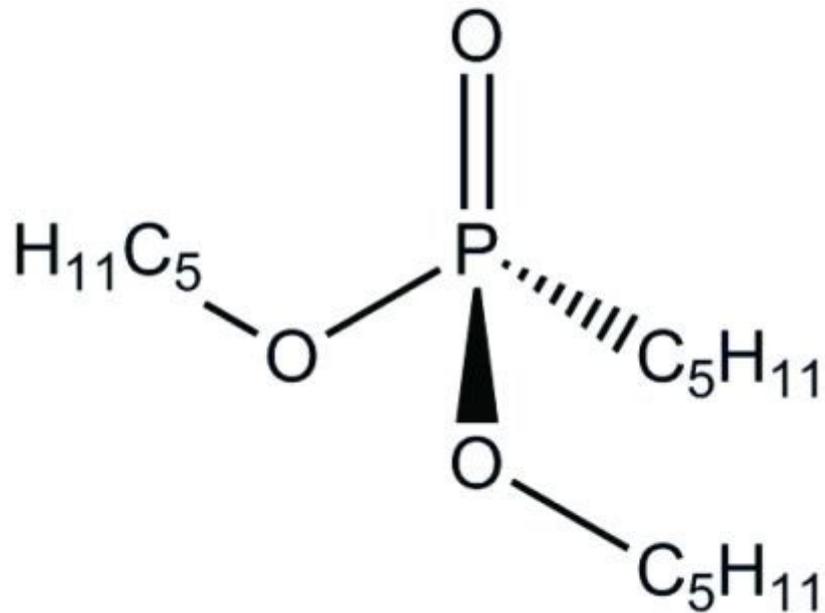


U/Th Bestimmung – modifizierte ACS07 Methode

- 0,5 – 1g Probenmasse
- Trocknen (12h bei 110°C) und Veraschen (510°C über Nacht)
- Auslaugen mit Königswasser
- Aufschluss mit HNO₃ / HF
- Mehrfaches Abrauchen mit HNO₃ zur Entfernung von HF
- Aufnehmen des Rückstandes in 10 – 15 mL 3M HNO₃ / 1M Al(NO₃)₃
- Filtration/Zentrifugation
- Zugabe 3 mL Fe(II)-Sulfamat + Vitamin C (approx. 200 mg)
 - Spatelspitze Thiocyanat als ‚Redox-Indikator‘
 - Reduktion von Pu zu Pu(III)
- Trennung auf UTEVA



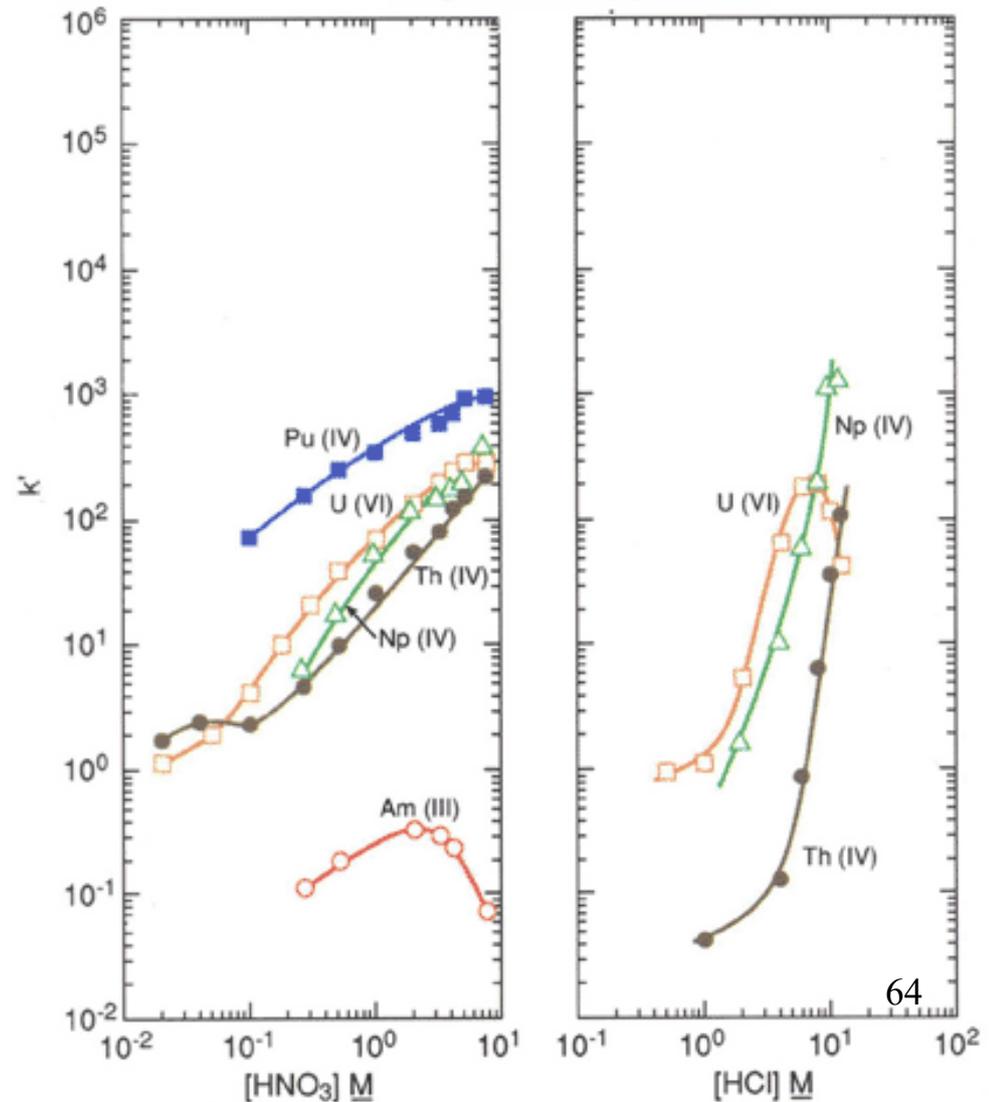
UTEVA Resin



- **Extraktant:** DPPP (or DAAP)
- Für **U**ranium and **TE**t**ra****V**alent elements

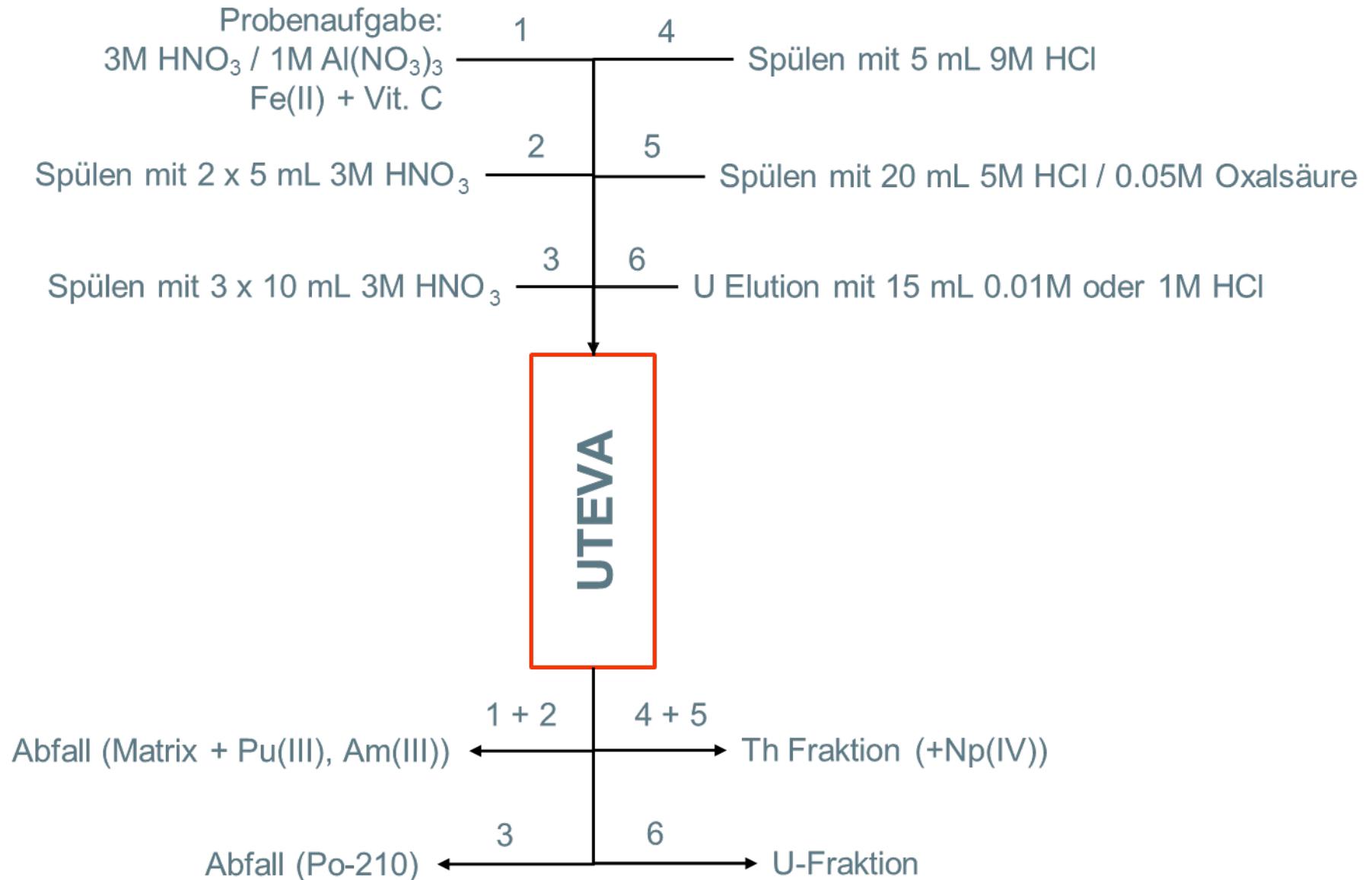
Acid dependency of k' for various ions at 23-25°C.

UTEVA Resin



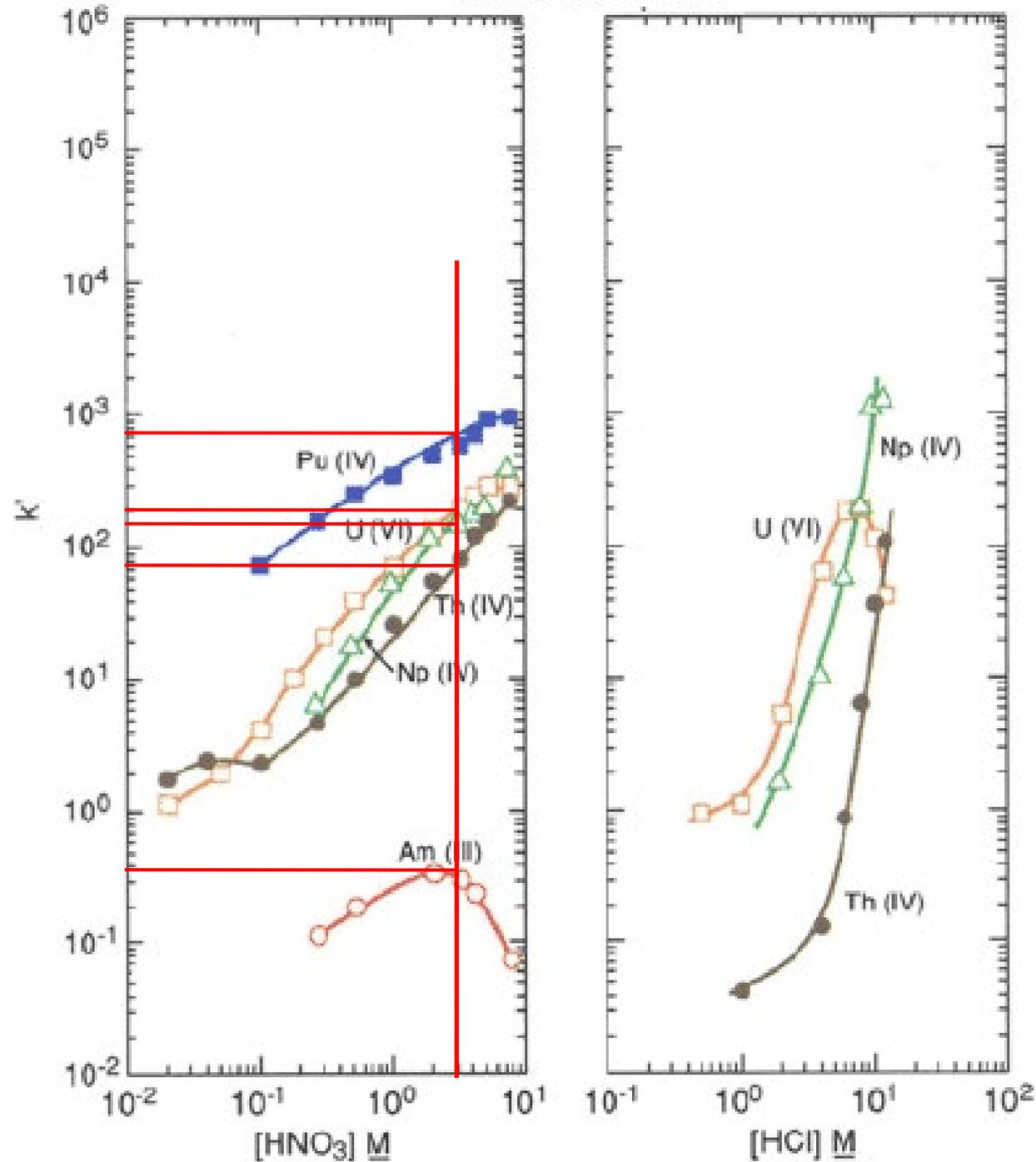


Trennmethode



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

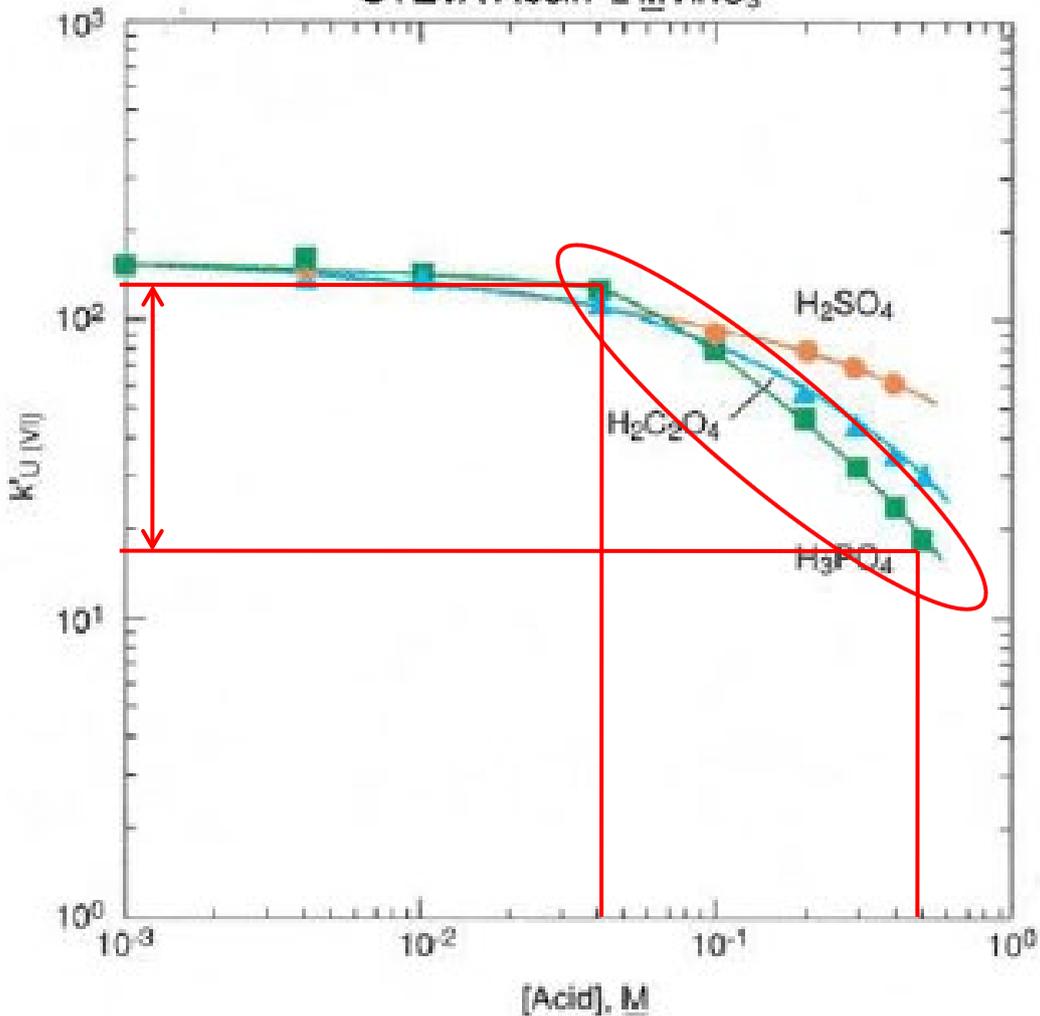
UTEVA Resin



- Laden aus 3M HNO_3
 - U, Th und Np(IV) extrahiert
 - Pu(IV) ebenfalls
 - Pu(III) und Am/Cm laufen durch z.B. auf TRU



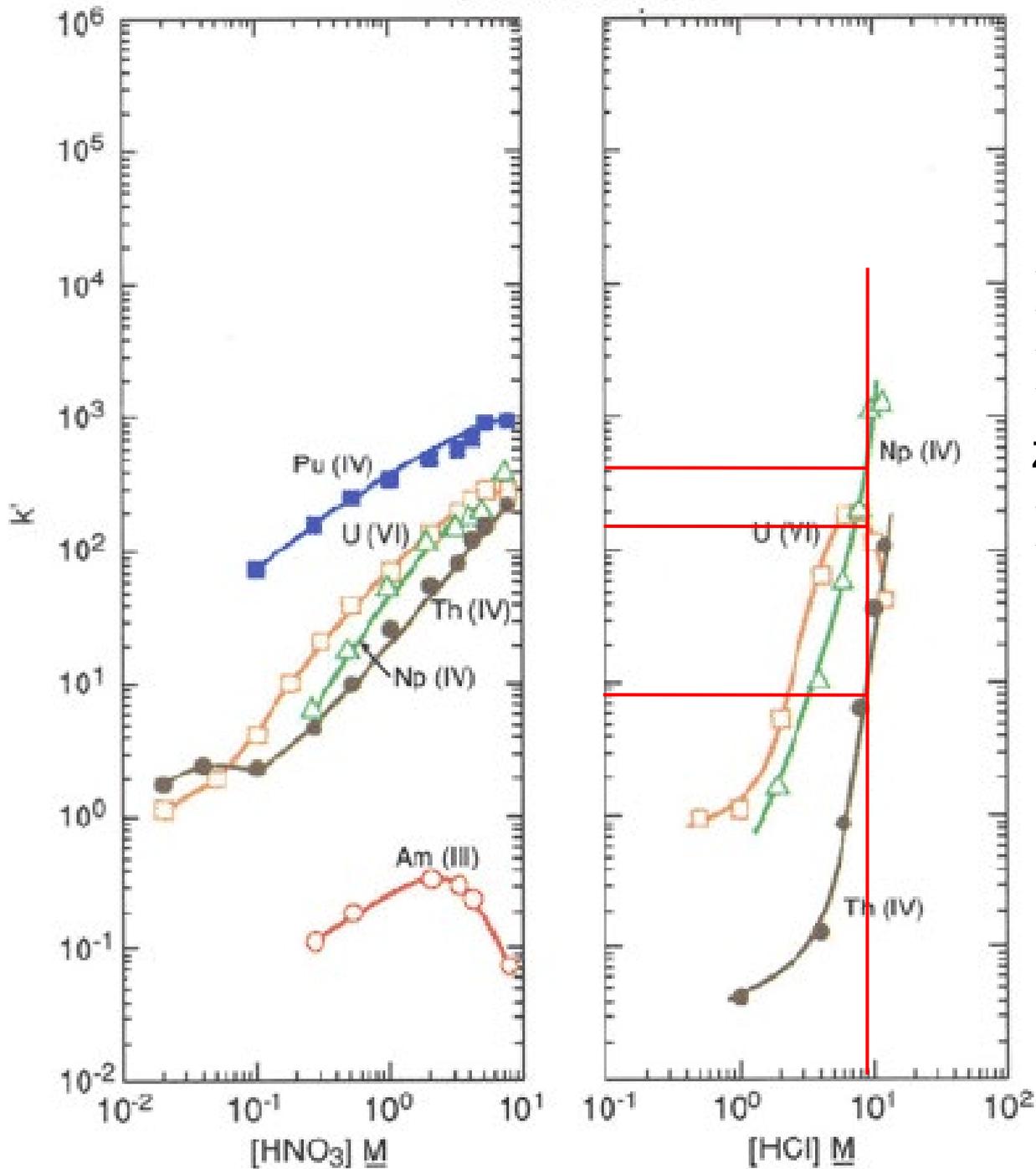
Effect of Matrix Constituents on Uranium Retention
UTEVA Resin 2 M HNO₃



- Phosphat stört U (und Th) Aufnahme
- Zugabe von Al(III): Al bindet freies Phosphat => Abnahme der Konzentration freien Phosphates
- Bessere U (und Th) Retention

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

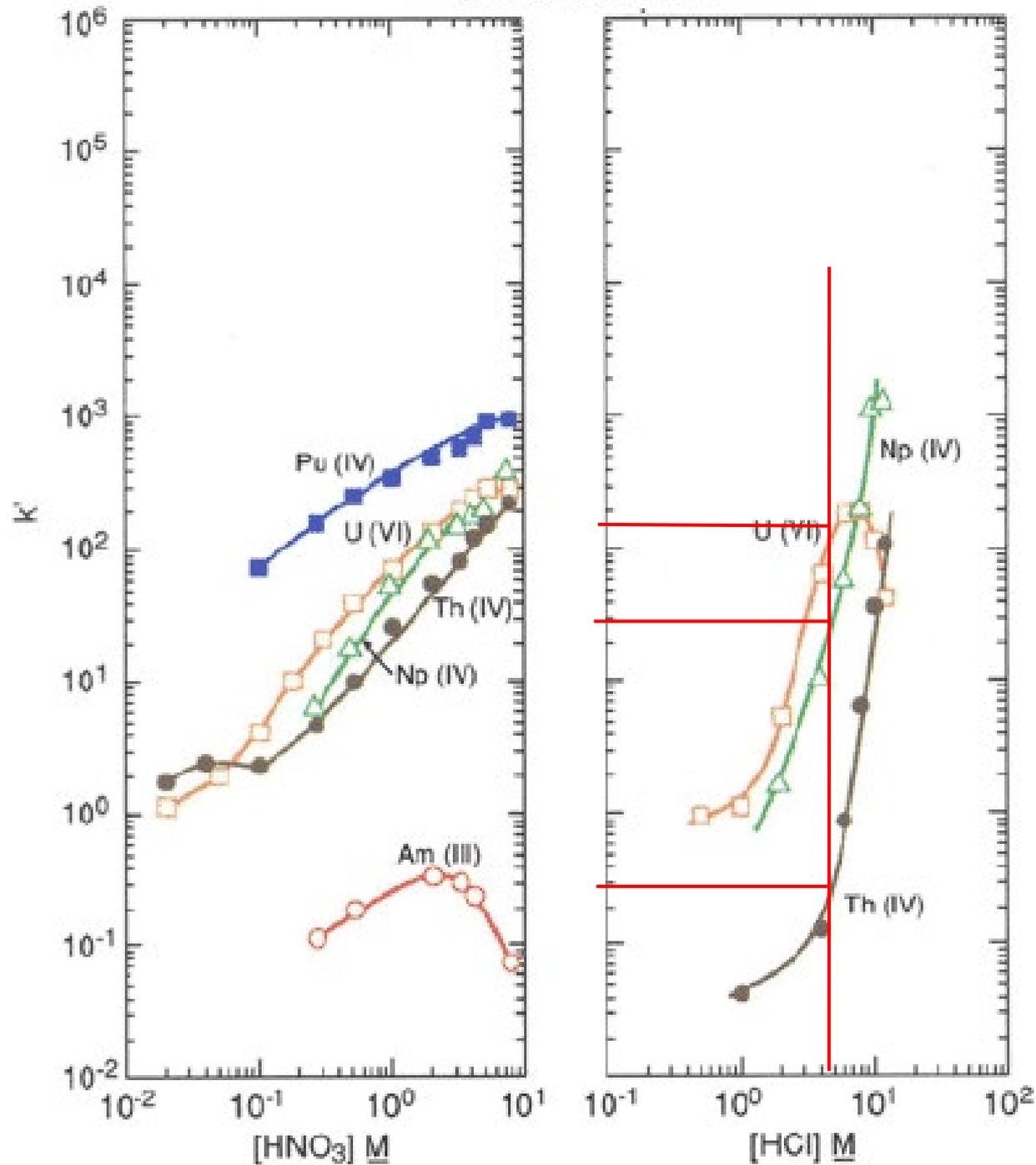
UTEVA Resin



- Konversion auf HCl mit 9M HCl
- U und Np(IV) (und Pu(IV) zurück gehalten)
- Th teilweise eluiert

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

UTEVA Resin

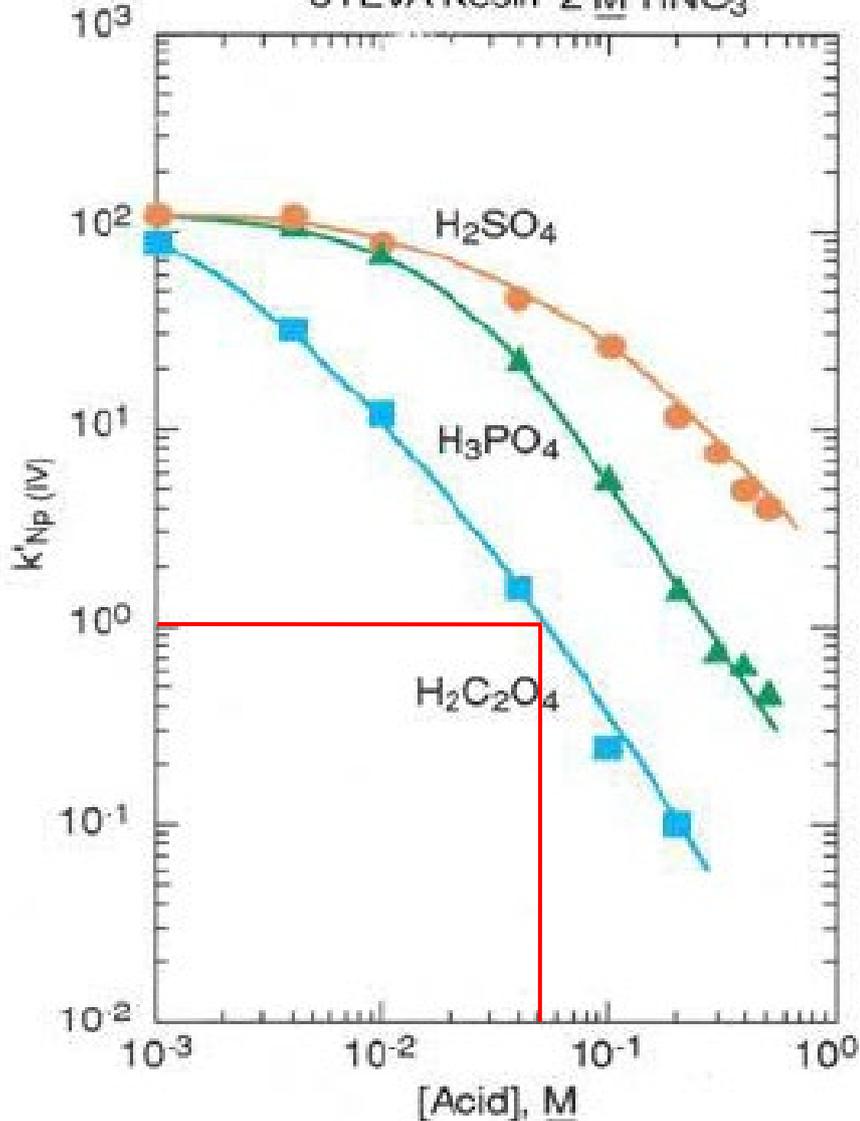


- Th Elution mit 5M HCl möglich
- U zurück gehalten
- Np(IV) (und Pu(IV)) schwach zurückgehalten



UTEVA Resin

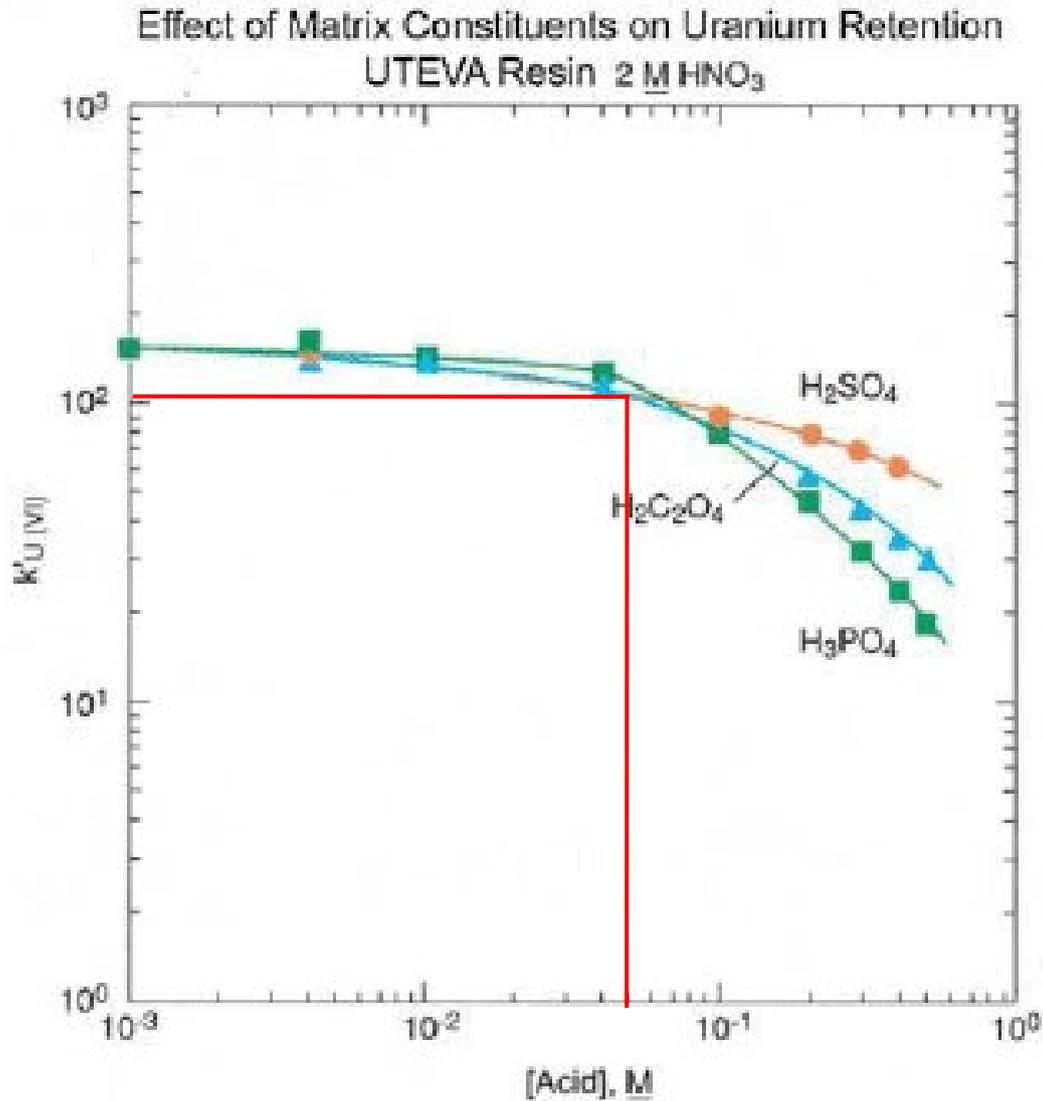
Effect of Matrix Constituents on Neptunium Retention
UTEVA Resin 2 M HNO₃



- Np(IV) (und Pu(IV)) Retention bereits bei niederen Oxalat-Konzentrationen gestört (z.B. 0.05 M Oxalat)
- Oxalat erleichtert die Elution tetra-valenter Aktinide von UTEVA



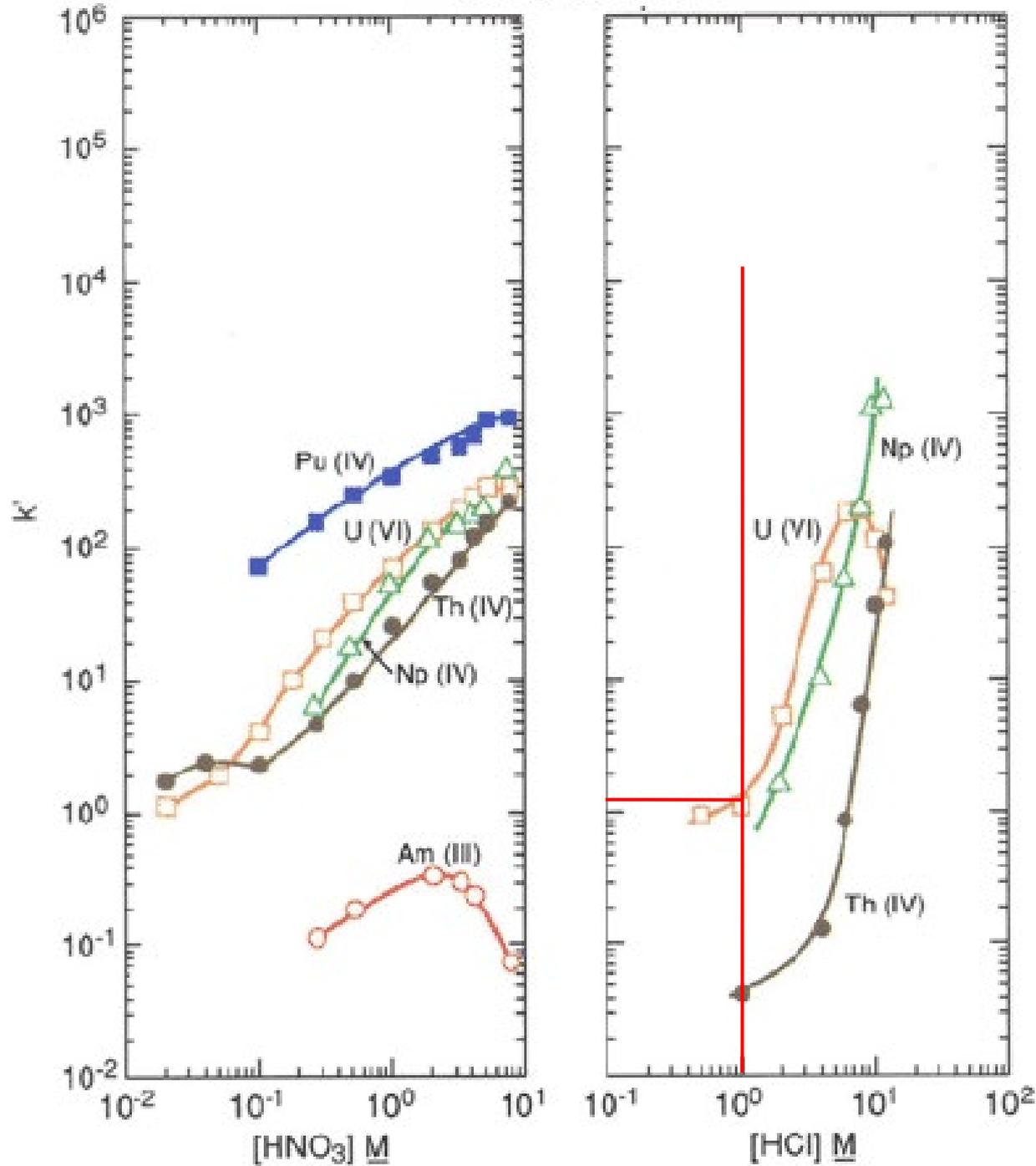
UTEVA Resin



➤ Kaum Interferenz der U Retention

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

UTEVA Resin



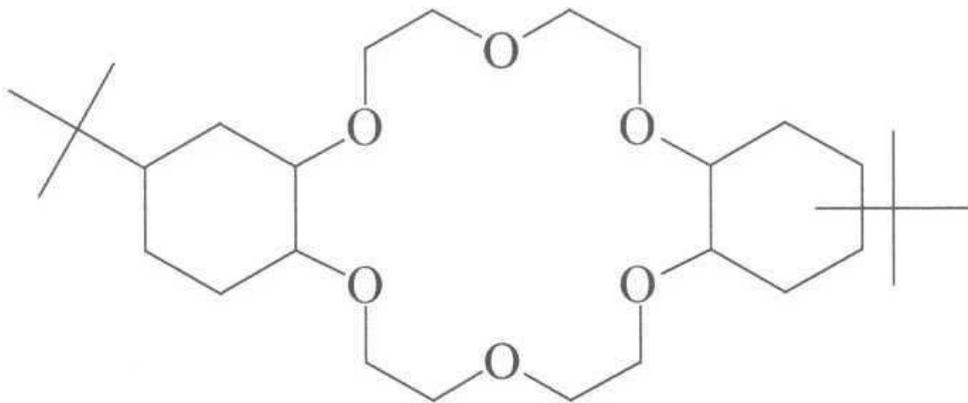
➤ U Elution von UTEVA mit ≤ 1 M HCl



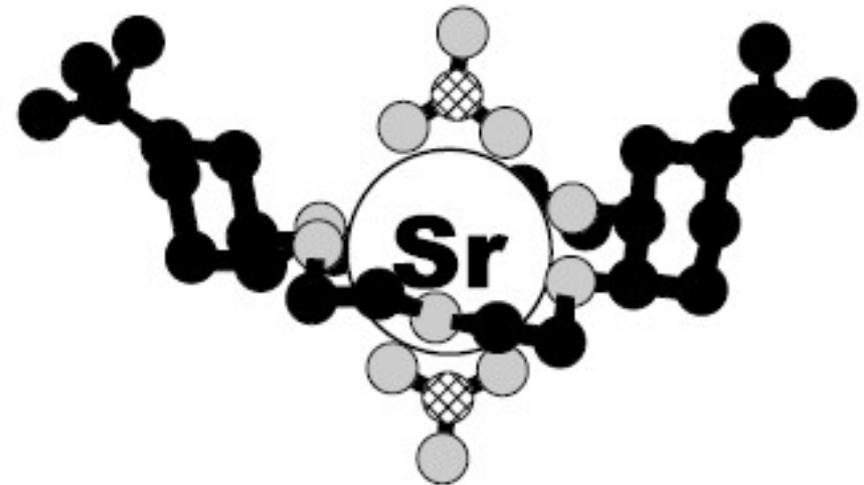
(Pb-210 /) Po-210 in Umweltproben



SR Resin



Diluent: 1-octanol



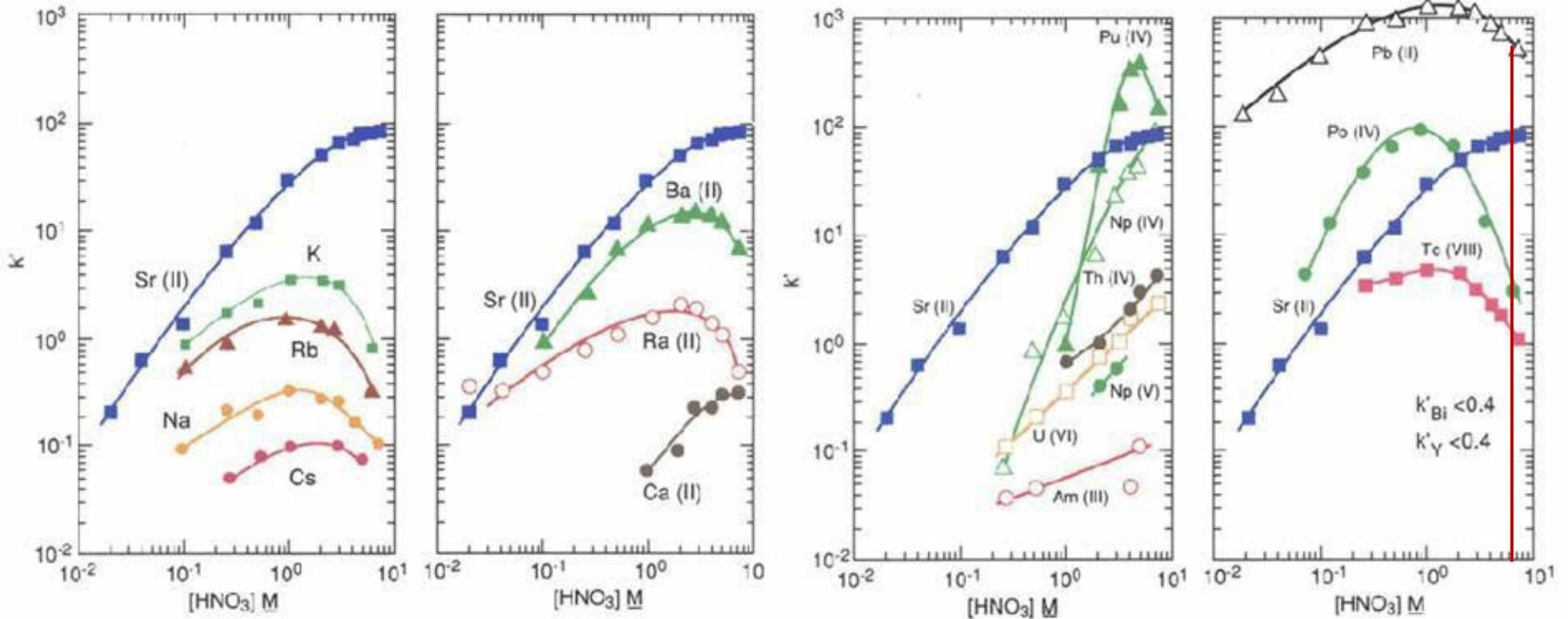
Dietz et al. 2004

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



SR Resin

Horwitz (HP199-192-292)



➤ Po Elution möglich mit höher konzentrierter HNO_3 , Pb wird zurückgehalten



SR Resin

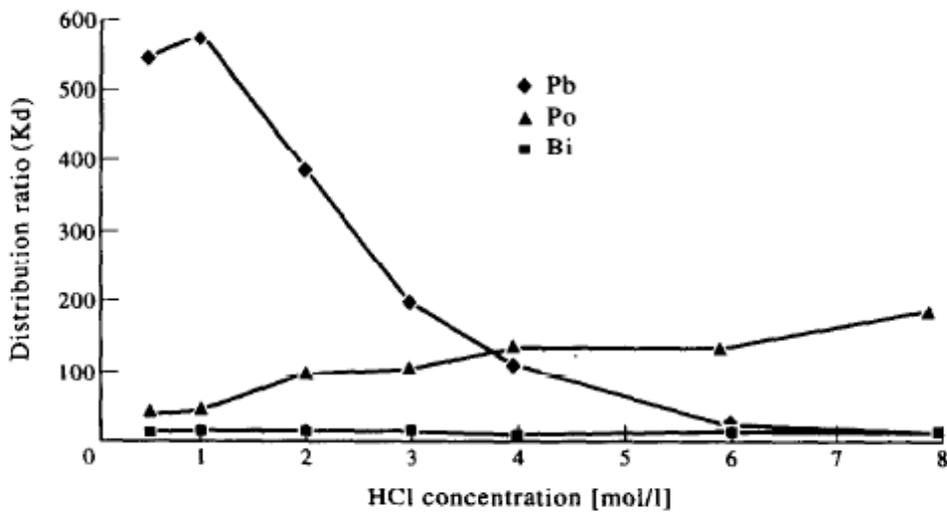


Fig. 1. Distribution ratios K_d of lead, bismuth and polonium in HCl solutions.

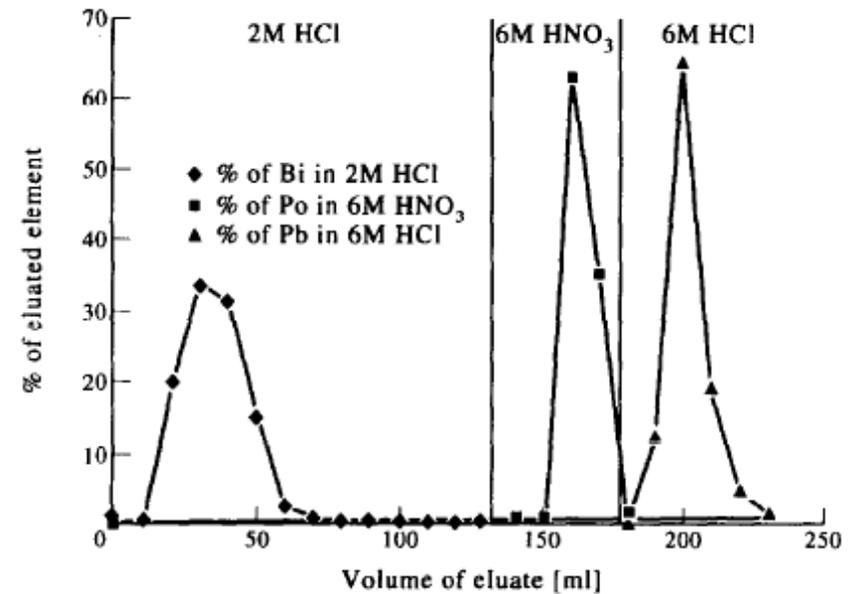


Fig. 2. Elution chromatogram of lead, bismuth and polonium on Sr. Spec.

Vajda et al.; 1997

- Pb und Po werden in 2M HCl sehr gut zurückgehalten
- Po kann mit 6M HNO₃ eluiert werden
- Pb Elution höher konzentrierter HCl



Po in Wasser

Sherrod Maxwell Publication

Po Abtrennung auf DGA

Micro-Mitfällung an Bi Phosphat

Fig. 10 Po isotopes—bismuth phosphate (125 µg Bi)—1 L groundwater sample

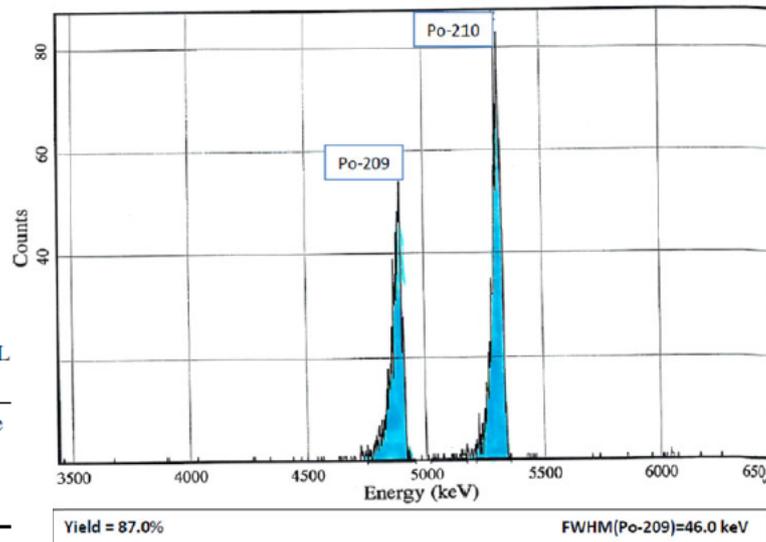


Table 1 ²¹⁰Po in groundwater results (315.6 mBq/L spike)—200 mL aliquots

Sample ID	²⁰⁹ Po yield (%)	²¹⁰ Po reference value (pCi/L)	²¹⁰ Po reference value (mBq/L)	Measured value (mBq/L)	Difference (%)
1	92.3	8.53	315.6	316.0	0.1
2	80.3	8.53	315.6	299.0	-5.3
3	90.6	8.53	315.6	294.2	-6.8
4	84.5	8.53	315.6	296.0	-6.2
5	92.4	8.53	315.6	311.5	-1.3
6	84.6	8.53	315.6	332.3	5.3
Average	87.4			308.1	-2.4
% RSD	5.8			4.8	

8 h count time

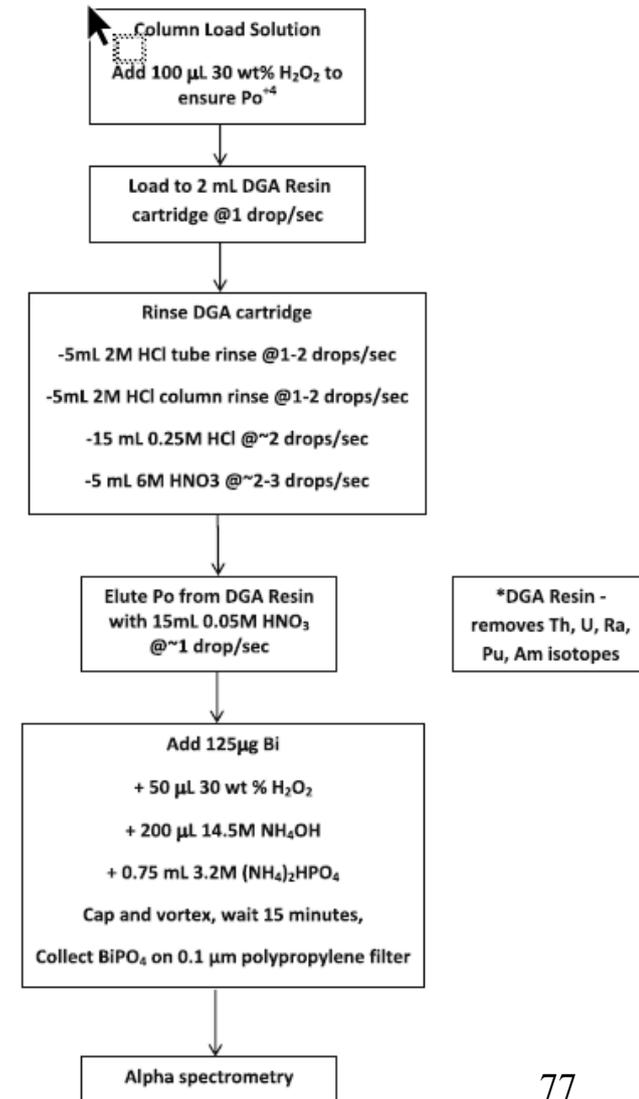


Fig. 5 Rapid column separation method for ²¹⁰Po in water



Ra-226 in Umweltproben



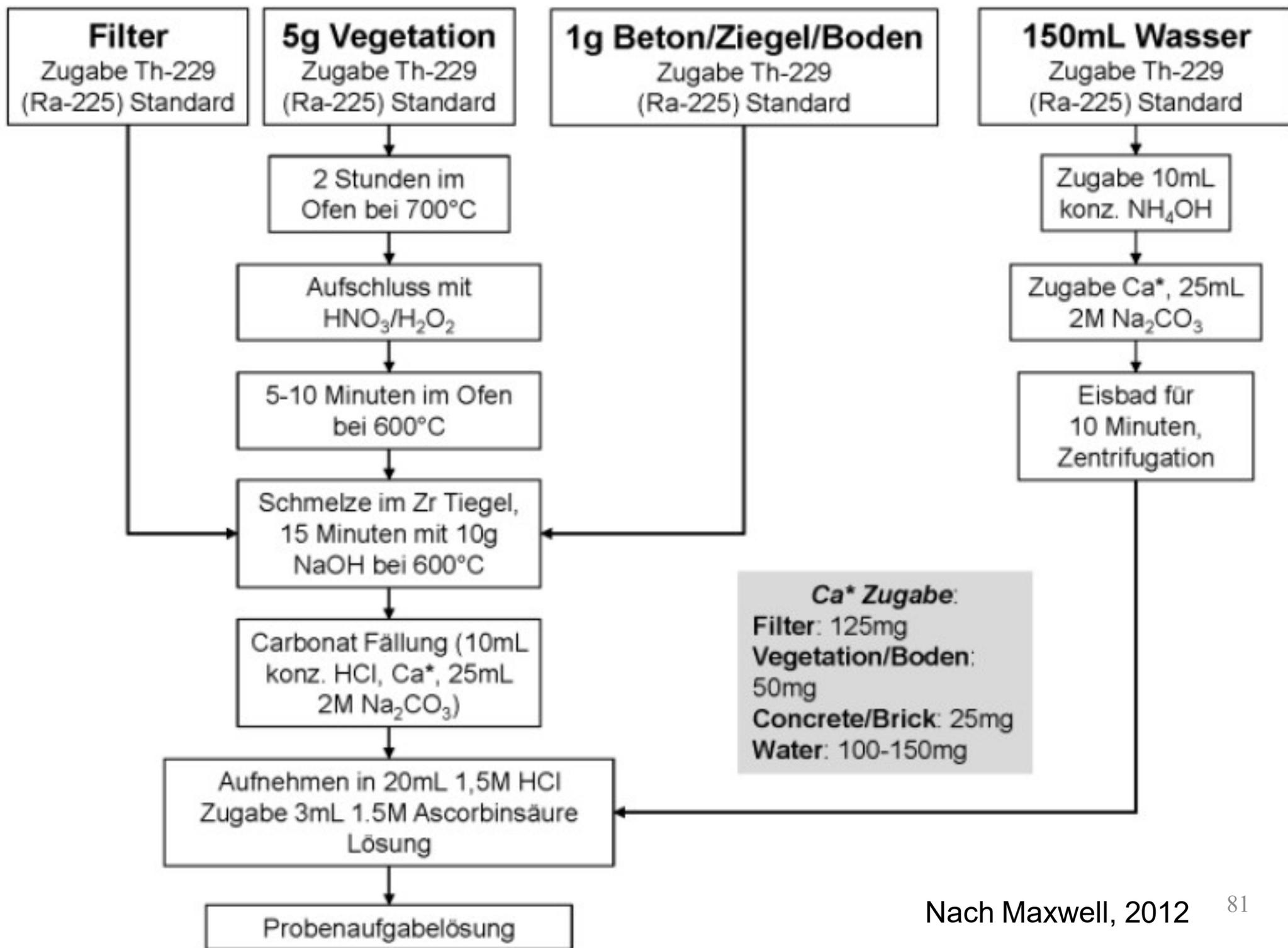
Schnellmethode für Umweltproben – Ra-226

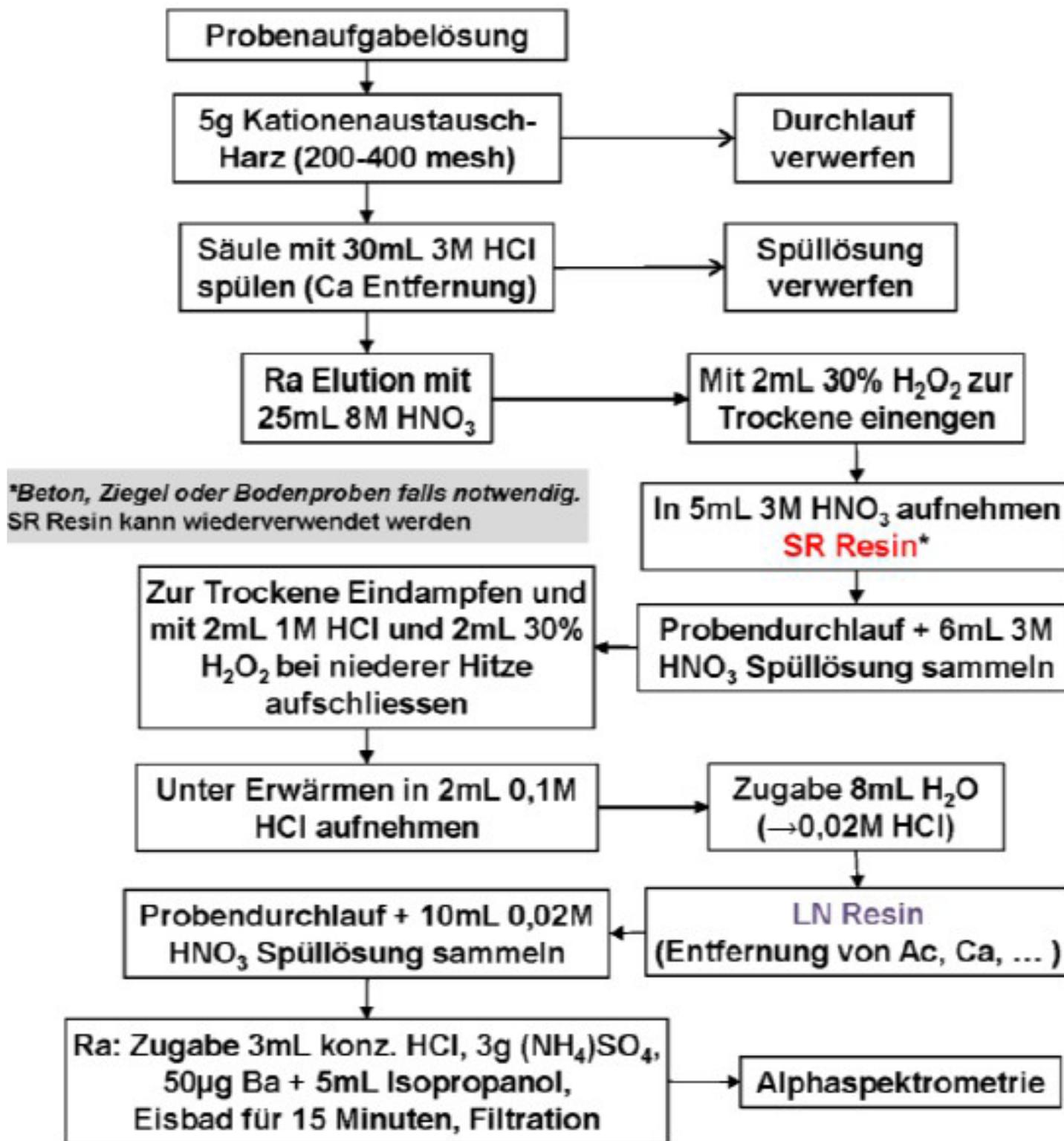
- Für feste Proben Verwendung von MnO_2 Resin zur Aufkonzentrierung / Ca Abtrennung nicht möglich
 - Nach Aufschluss oftmals hohe Matrixlast, kann bei pH 7 ausfallen
- Feste Proben enthalten oft größere Mengen Ba
 - Problematisch bei der Herstellung von Messproben für die α -Spektrometrie via BaSO_4 Mikro-Mitfällung
 - 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: α -Spektrometrie



Schnellmethode für Umweltproben – Ra-226

- Schnellmethode Sherrod Maxwell (SRS)
 - Filter, 5g Pflanzen, 1g Boden, Ziegel oder Beton, Wasserproben (150 mL)
 - Veraschung (2h bei 700°C, Nass-Aufschluss, 5 – 10 min bei 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 α -Spektrometrie



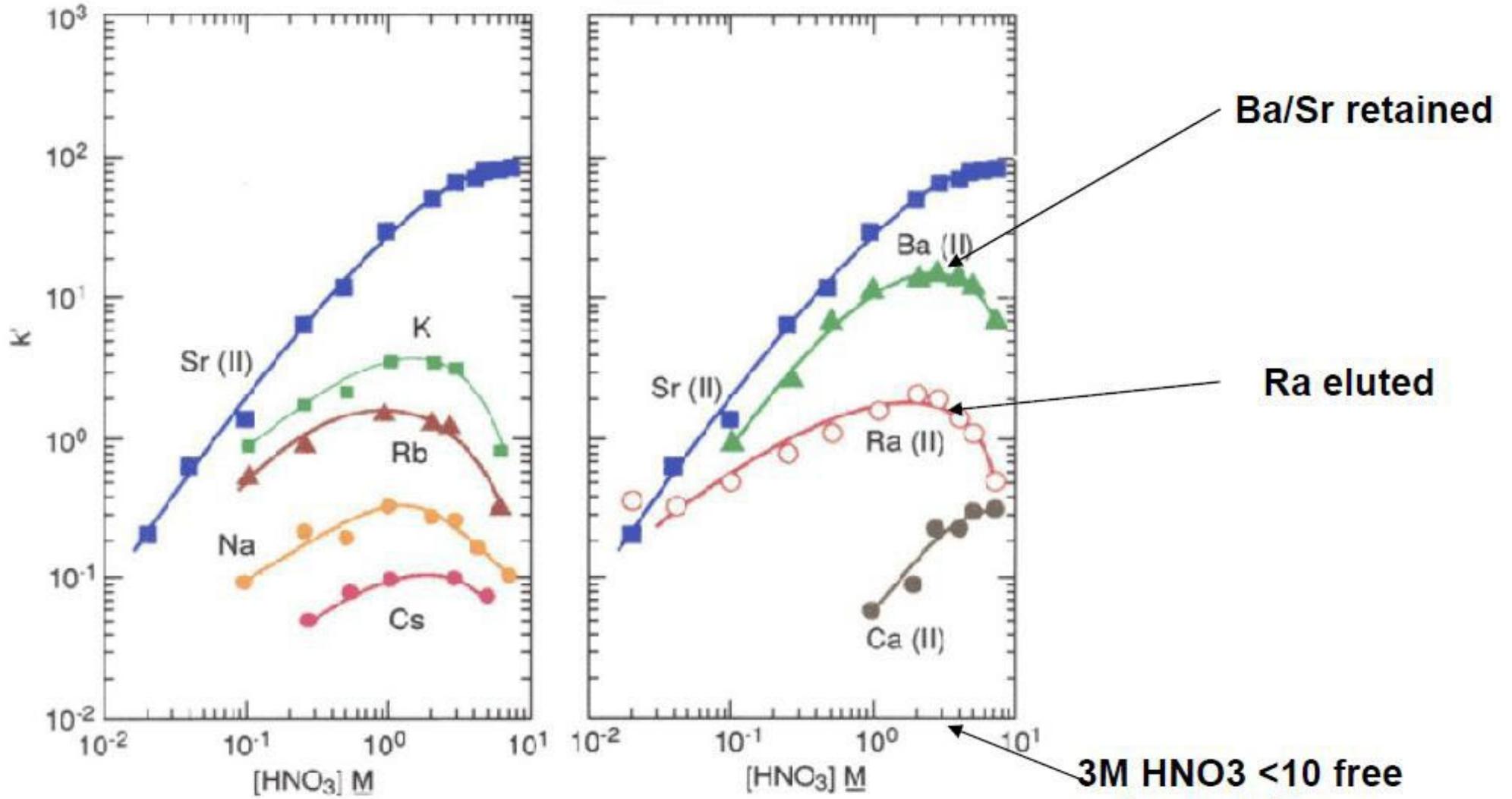


Nach Maxwell, 2012

Figures 2 and 3

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

Sr Resin



Horwitz, et al., (HP292)

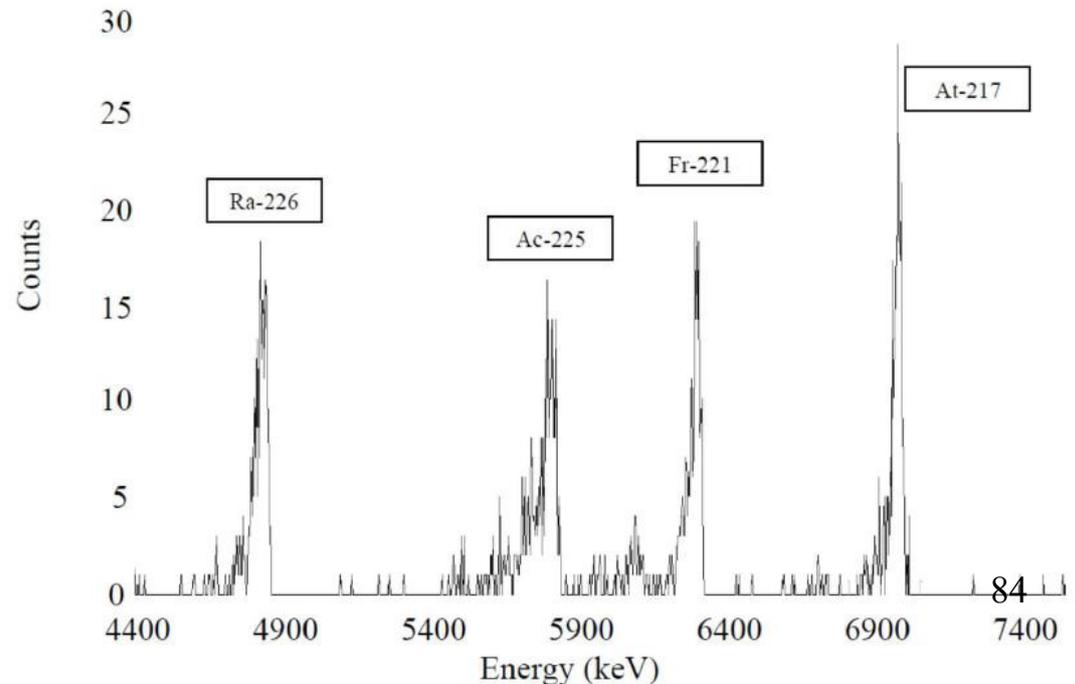
Maxwell, 2012

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

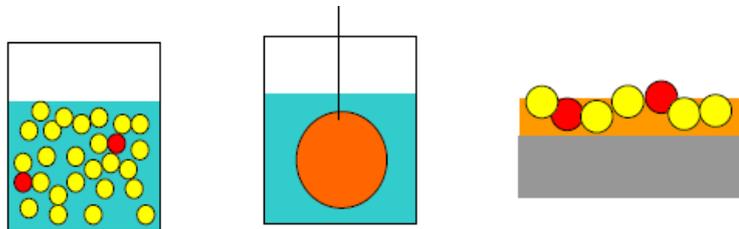


Maxwell, 2012

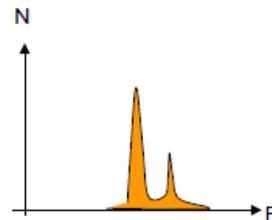


Ra-226 via Ra NucFilm Plättchen

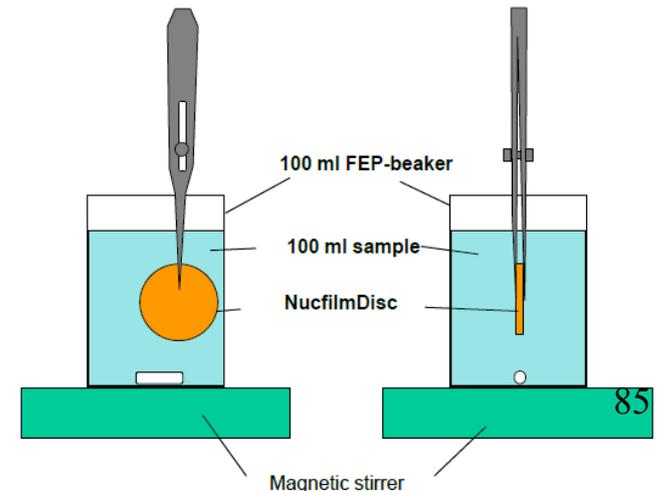
- Feine MnO_2 Schicht auf Nylon Plättchen
 - Sehr glatte und ebene Oberfläche
- Direkte Ra Extraktion aus der Wasserprobe
 - 100 mL
 - Min. 4 – 6h, pH 4 – 8
 - EDTA zur Minderung von Matrixeffekten
- Ausbeute via Ba-133
- Probe nach dem Spülen bereit für α -Spektrometrie
- Ausbeuten typischerweise 75 – 90% (matrixabhängig)
 - Ca, Ba



Selective adsorption on thin film



Surbeck 2010



Ra-226 Bestimmung via MnO₂ 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 NaHCO₃ (Puffer)
- Messung der ursprünglichen Ba-133 Aktivität in der Lösung (ψ -Spektrometrie)



- Platzieren des MnO₂ Plättchens im Probenbehälter
- 10 h Rühren



- Entnahme des MnO₂ Plättchens, Spülen und Trocknen
- Messung der Ba-133 Aktivität in der Lösung nach Extraktion (ψ -Spektrometrie)



- Alphaspektrometrie

➤ NWG: 5 - 10 mBq.L⁻¹ für 50 – 100 mL Proben und 24 – 48h Messzeit

Mineral water
PEDRAS
vintage 1996

