

Méthodes rapides pour la détermination des Actinides et du Strontium dans les échantillons de l'environnement

Sommaire

- Actinides et Sr dans les échantillons liquides
- Actinides et Sr dans les échantillons solides (sols, alimentation, béton)
- Actinides et Sr dans les “grands” échantillons de sols et d’eau de mer

Méthodes Rapides

- Situations d'urgence
 - Résultats rapides sur de nombreux échantillons divers
 - Evaluation de la situation, décision sur les mesures à prendre
 - Généralement prise d'essai et temps de comptage réduit
- Analyses de routine
 - Gestion de nombreux échantillons
 - Temps de comptage dépendant du volume/masse de la prise d'essai et des limites de détection attendues/souhaitées
- SRNL (Sherrod Maxwell) très actif dans le développement de nouvelles méthodes

Détermination de Sr, Pu, Am et U dans l'eau et les urines

S.L. Maxwell: Rapid Analysis of Emergency Urine and Water Samples, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry , 275(3), 2008, 497 - 502

Eichrom method ACW17 VBS: Am, Np, Pu, Th, Cm, U and Sr in Water (with Vacuum Box System), Version 1.0, Eichrom Technologies LLC, October 2006

- Cartouches TEVA, TRU et SR montées en série
- Temps de séparation < 6h (en utilisant boîte à vide / cartouches)
 - Débit: 1 mL.min⁻¹ (charge et élution), 3 mL.min⁻¹ (rinçage)
- Résultats obtenus < 8h
 - En tenant compte de la mesure en „cas d'urgence“ ≈ plusieurs Bq.L⁻¹
- 1 L d'eau (pH 2) ou urine minéralisée
- Addition de standards internes et d'un entraîneur de Sr (ou ⁸⁵Sr)
- Précipitation Ca-Phosphate
- Dissolution dans 3M HNO₃ / 1M Al(NO₃)₃
- Cycle rédox (Pu(IV)): Fe(II) / NaNO₂
- Charge sur les 3 cartouches
- Rinçage avec 3M HNO₃

Calcium phosphate precipitation

- 1) Redissolve in 8 mL 6M HNO₃ and 8 mL 2M Al(NO₃)₃
- 2) Add 0.5 mL 1.5M Sulfamic Acid + 1.25 mL 1.5M Ascorbic Acid
- 3) Add 2 mL 3.5 M Sodium Nitrite

Beaker rinse: 3mL 3M HNO₃
5mL 3M HNO₃ to stacked cartridges

Separate cartridges:
TEVA Resin alone: 10 mL 3M HNO₃

Vacuum box procedure

Th Elution
20-25 mL
9MHCl

Pu (and/or Np) Elution
20mL
0.10M HCl - 0.05M HF - 0.03M TiCl₃

Add 0.5 mL 30 wt% H₂O₂

Cerium fluoride

Alpha spectrometry

Cerium fluoride

Th(IV), Pu(IV), Np(IV)

2 mL TEVA Resin
(50-100 µm)

2 mL TRU-Resin
(50-100 µm)

U(VI), Am(III)

2 mL Sr-Resin
(50-100 µm)

Sr

Sr Resin alone:
15 mL 8M HNO₃
10 mL 0.05M strip Sr

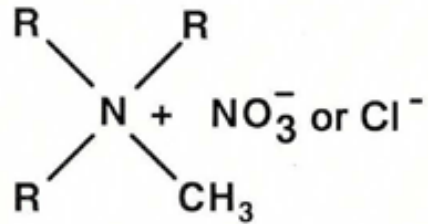
Evaporate/ beta counting

TRU Resin alone:
Elute Am/Cm with 15 ml 4M HCl/add
15 ml H₂O + 50 µg Ce⁺ 3 ml HF

Rinse 12 ml 4M HCl-0.2M HF
Elute U with 15 ml 0.1M NH₄HC₂O₄

Résine TEVA

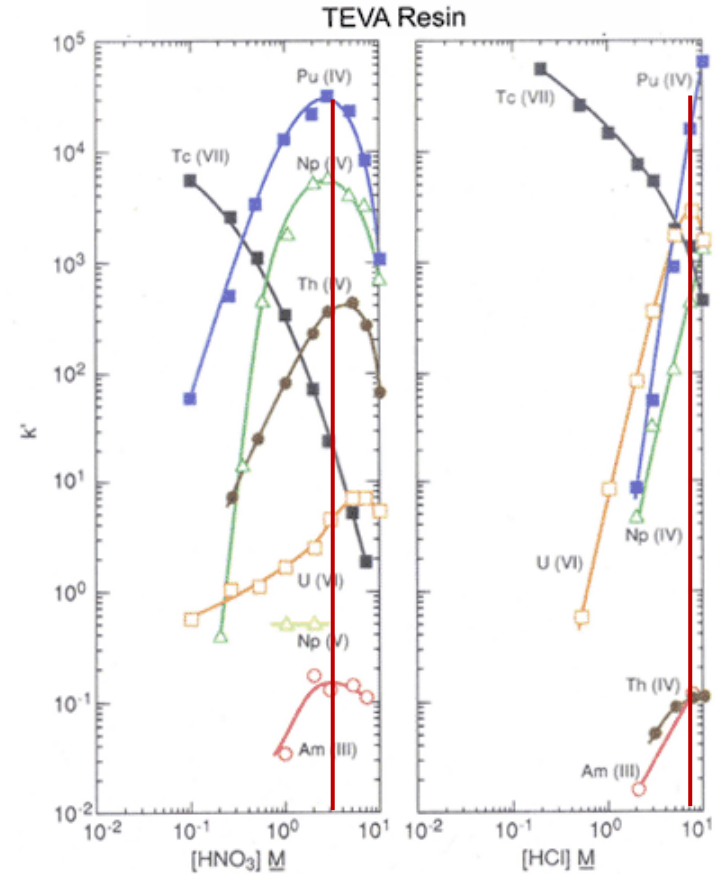
Trialkyl, methylammonium
nitrate (or chloride)



R = C₈H₁₇ and C₁₀H₂₁

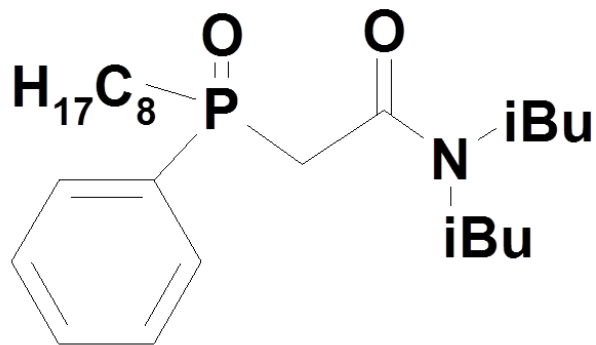
- Extractant: Aliquat 336®
- TEVA: **TE**t**ra**V**al**ent **Act**inides
- Rétention de Pu(IV), Th(IV), Np(IV)
- Sr, Am(III) et U(VI) non fixés
- Th élué avec 9M HCl
- Np/Pu co-élusés avec 0.1M HCl / 0.05M HF / 0.03M TiCl₃ ou rongalite

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



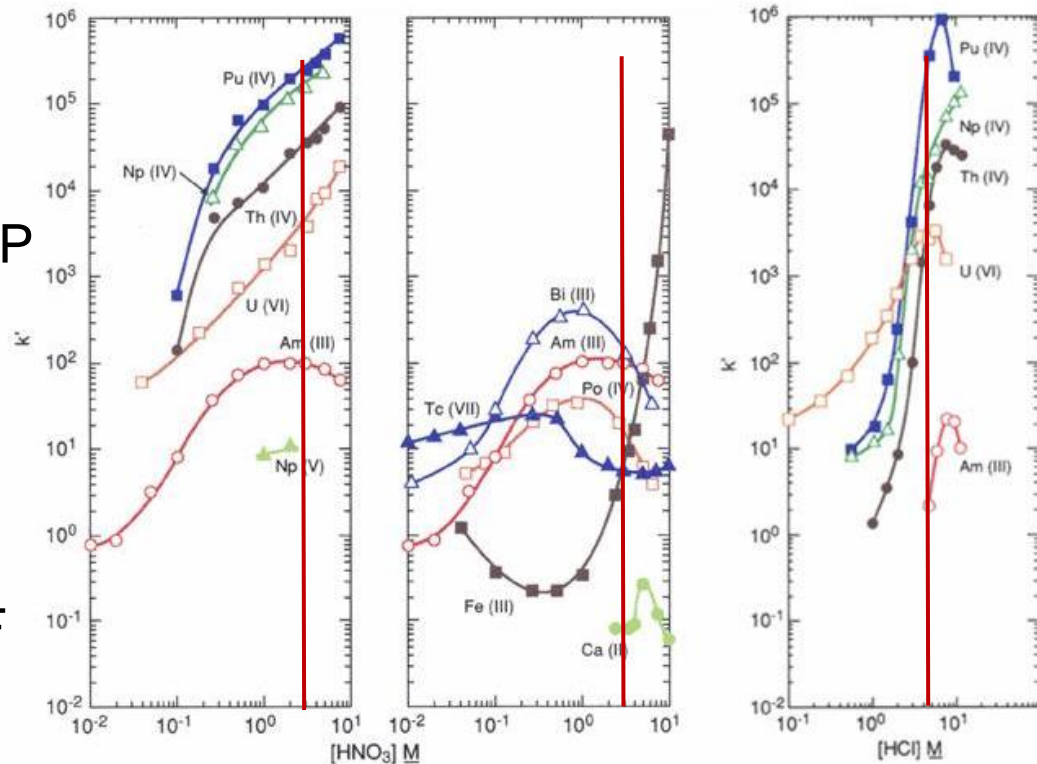
Horwitz, et al. (HP195)

Résine TRU



- **Extractant/Solvant:** CMPO/TBP
- **Eléments TRansUranium**
- **Rétention de Am(III) et U(VI)**
- **Elution Am avc 4M HCl**
- **Rinçage avec 4M HCl / 0.2M HF**
pour élution de Th
- **Elution de U elution avec 0.1M**
oxalate d'ammonium

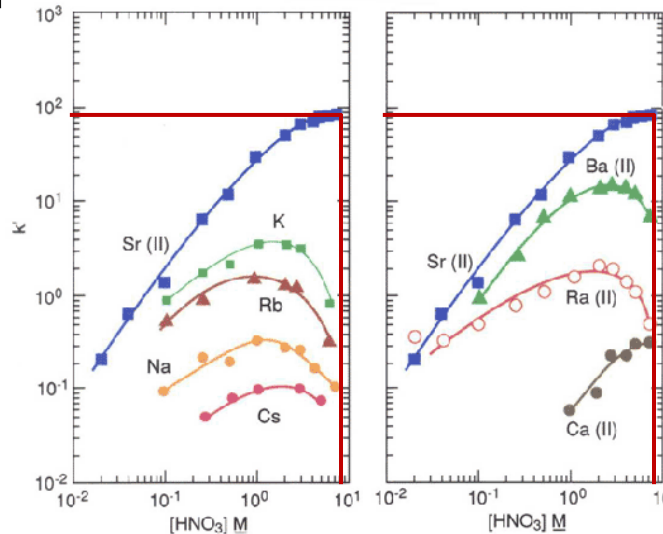
Acid dependency of k' for various ions at 23-25°C.
TRU Resin



Horwitz, et al. (HP193)

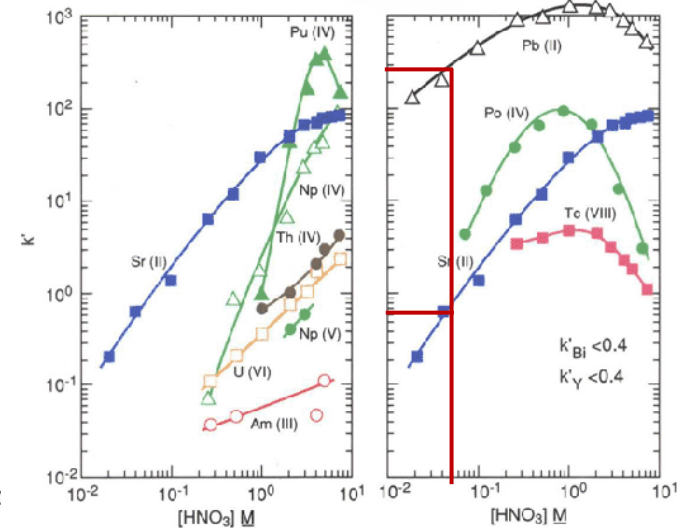
Résine Sr

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

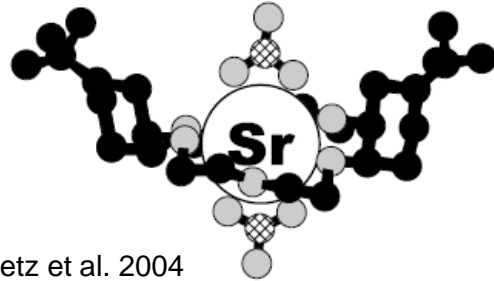


Horwitz, et al., (HP292)

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



Horwitz (HP199)



Dietz et al. 2004

- Extractant / Diluent: 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6 / octan-1-ol
- Rétention de Sr (et Pb)
- Rinçage avec 10 mL 8M HNO₃ , 5 mL 3M HNO₃ / 0.05M acide oxalique (en présence d'actinides tétravalents) et 5 mL 8M HNO₃
- Elution de Sr avec 10 mL 0.05M HNO₃ (Pb reste fixé)
- Comptage en CPG (ou scintillation liquide)

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

- 15% < Biais < 15%
- Durée de la séparation: 3 – 4h
- Rendement chimique > 80 - 90%

S. Maxwell at 2007

Actinides et Sr dans les échantillons solides (sols/aliments/béton)

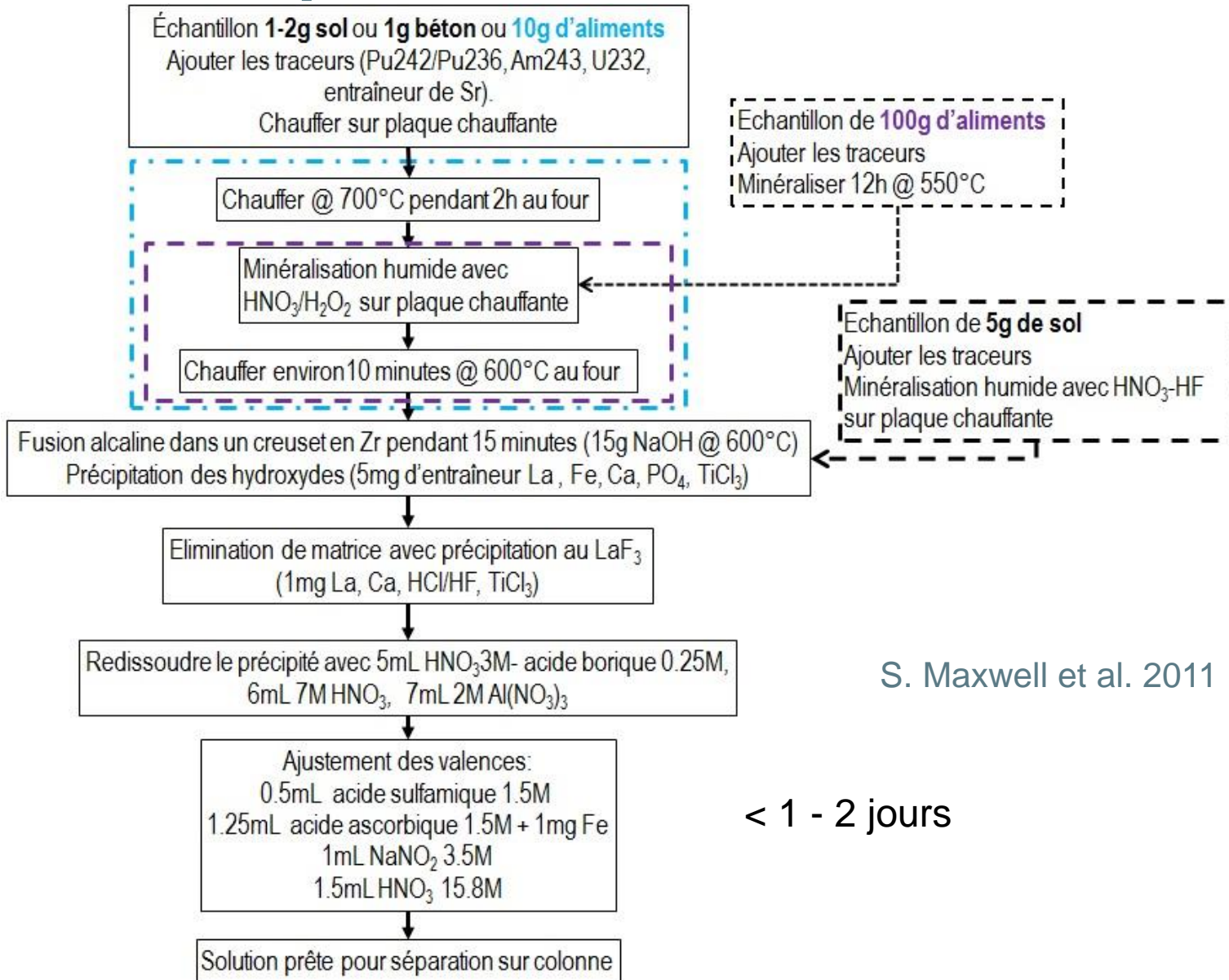
SL Maxwell, BK Culligan, A Kelsey-Wall, PJ Shaw: Rapid radiochemical method for determination of actinides in emergency concrete and brick samples. *Anal Chim Acta.*, 701(1):2011;112-118.

SL Maxwell, BK Culligan, A Kelsey-Wall, PJ Shaw: Rapid determination of actinides in emergency food samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 292(1), 2011, 339-347

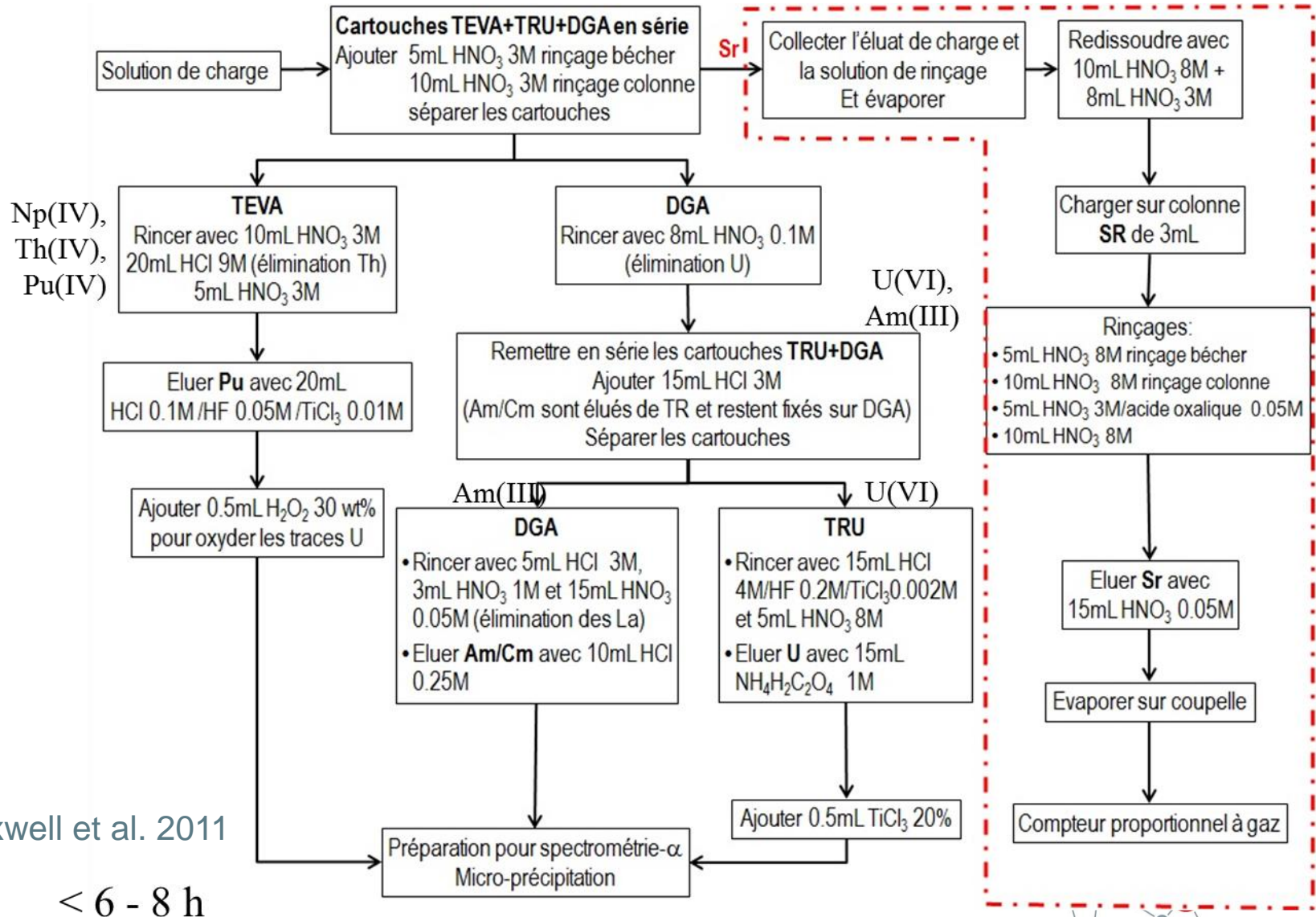
- Développées pour masses faibles
- Adaptables aux échantillons avec masses plus importantes
- Sr peut être inclus dans l'analyse (Addition de standards internes et entraîneur de Sr ou ^{85}Sr)
- Minéralisation en four à 700°C
- Fusion avec NaOH
- Elimination de la matrice par deux co-précipitations
 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ / Ca-Phosphate
 - LaF_3 sous conditions réductrices ($\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{U}(\text{IV})$)
- Dissolution dans 3M HNO_3 / 1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / 0.25M acide borique
- Cycle Rédox (Pu(IV)): $\text{Fe}(\text{II})$ / NaNO_2

- Séparation sous vide
- Cartouches TEVA, TRU et DGA montées en série => rétention des actinides
- Rinçage avec 3M HNO₃
- Séparation des cartouches (TEVA et TRU/DGA)
 - Purification Th, Pu (Np) via TEVA
 - Purification Am/U via TRU/DGA
- Micro-précipitation
- Eluats issus de la charge et 1^{er} rinçage (pied de colonne des cartouches en série) mélangés et évaporés à sec
- Purification Sr sur colonne de 3 mL ou cartouches (2mL +1mL) de Résine Sr

Préparation des échantillons



Séparation (SR Optionnel)

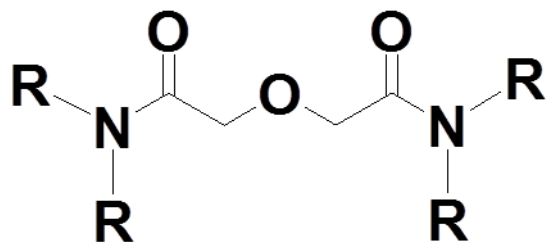


S. Maxwell et al. 2011

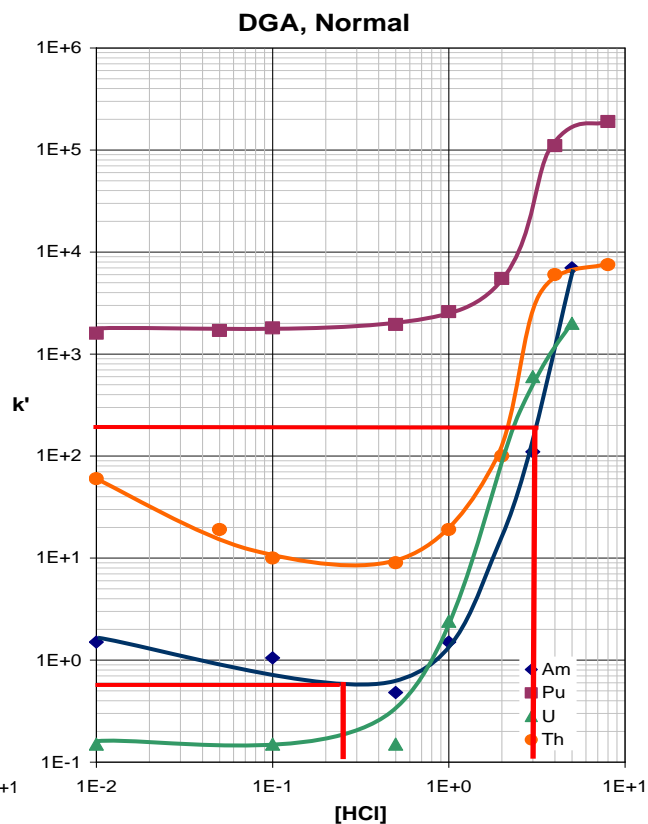
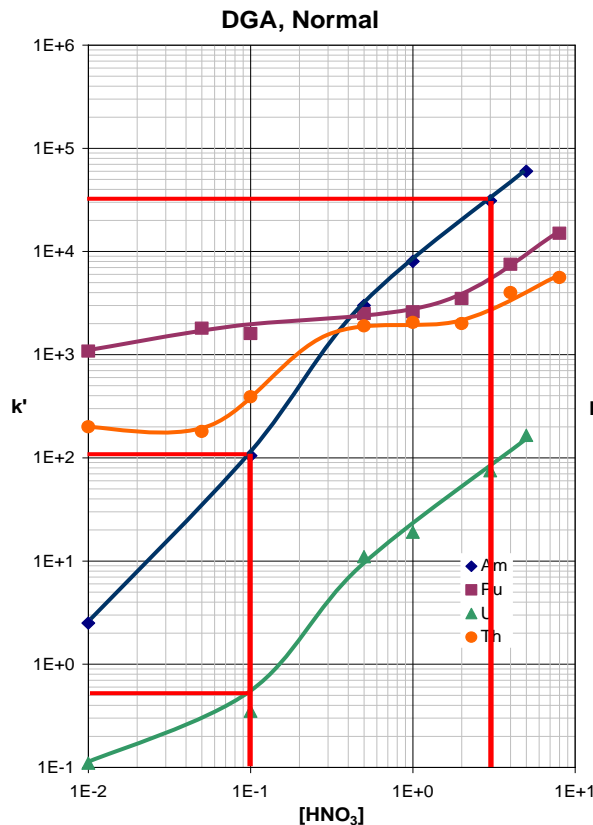
< 6 - 8 h

Résine DGA,N

Extractant



R = C₈



- DGA, Normal (*N,N,N',N'*-tetra-*n*-octyldiglycolamide), TODGA = DN
- Forte rétention des Actinides > 3M HNO₃
- Séparation Am / U avec 0.1M HNO₃
- Am fixés > 3M HCl
- Elimination de Fe et La avec respectivement 1M HNO₃ et 0.05M HNO₃
- Am elution with 0.25M HCl

Résultats (MAPEP - 18 échantillons)

- Bonne correspondance (bias $15\% \leq B \leq -15\%$)
- Rendements chimiques élevés pour actinides, rendements Sr $\geq 60\%$

Echantillon	R _C Am (%)	R _C Pu (%)	R _C U (%)	R _C Sr (%)
MAPEP-18 sol	96.2±6.33	102.2±10.5	84.0±5.64	60.0±2.8
MAPEP-20 sol	na	na	na	66.0 +/- 6.0
10g nourriture pour bébé	84.6±7.5	93.5±8.1	77.9±13.1	na
10g pommes	93.4±9.1	97.5±12.1	88.9±10.9	na
10g potiron	88.5±3.5	97.5±5.9	77.9±13.1	na
MAPEP-18 béton	85.3±6.5	89.6±7.9	76.9±4.4	na
MAPEP-18 brique	93.7±2.9	94.7±9.0	88.1±5.4	na

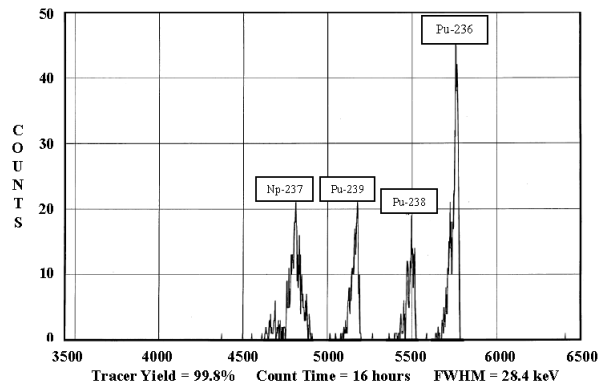
S. Maxwell, 2010/11

- MAPEP: 15 – 30 mBq.g⁻¹
- Résultats obtenus en moins de 1 jour
- Méthode peut être adaptée pour mesure en ICP-MS

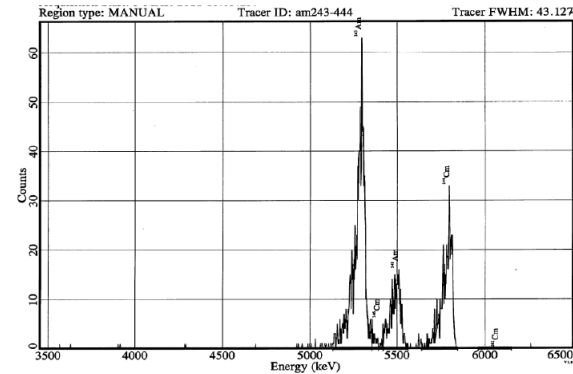


Spectres alpha

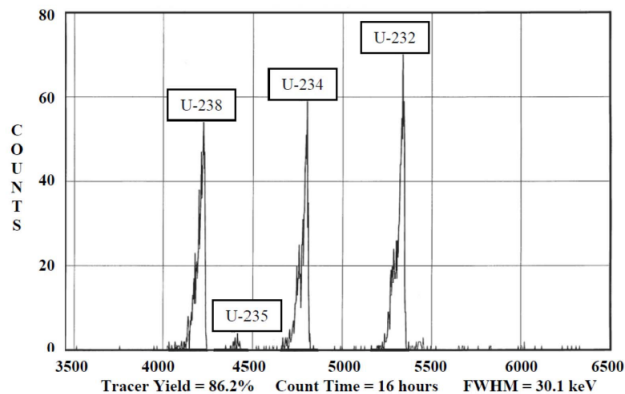
Pu and Np spectra for concrete sample



Am and Cm spectra for concrete sample



U isotope spectra for concrete sample



Spectres alpha, béton, micro-précipitation
S. Maxwell, 2011

Actinides et Sr dans les “grands” échantillons de sols et d’eau de mer

Maxwell S L, Culligan B K, Shaw S J: Rapid determination of radiostrontium in large soil samples, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2012) DOI10.1007/s10967-012-1863-2

. Maxwell S L, Culligan B K , Hutchison J. B., Utsey R. C., McAlister D. R.: Rapid determination of actinides in seawater samples, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2014)
DOI 10.1007/s10967-014-3079-0

Maxwell S L, Culligan B K: Rapid determination of Radiostrontium in large soil samples, 31/10/12, 58th Annual RRMCM, Fort Collins, CO October 29 to November 2, 2012

Maxwell S L, Culligan B K, Utsey R C: Rapid method for the determination of Radiostrontium in sea water samples, 31/10/12, 58th Annual RRMCM, Fort Collins, CO October 29 to November 2, 2012

Sr dans les “grands” échantillons de sols

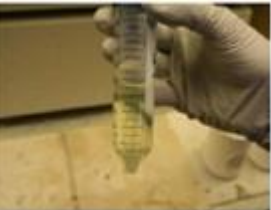
Pré-traitement de l'échantillon

- 50g sol (lixiviation avec 15,8M HNO₃) ou 25g (attaque avec HNO₃/HF)
- Evaporation, re-dissolution dans 1M HCl
- Précipitation (Fe(OH)₃ / Ca-Phosphate)
- Re-dissolution dans 1,5M HCl
- Précipitation (CaF₂)
- Re-dissolution dans HNO₃ / Al(NO₃)₃ / acide borique
- Solution de chargement

Sr dans les “grands” échantillons de sols

Séparation Sr

- Colonne/cartouche 4 mL (ou 3mL pour 25g échantillon)
- Chargement
- Rinçage:
 - 15 mL 8M HNO₃
 - 10 mL 3M HNO₃ / 0,05M acide oxalique (mL pour 25g échantillon)
 - 15 mL 8M HNO₃
- Elution:
 - 15 mL 0.05M HNO₃ (10 mL pour 25g échantillon)



Echantillon de sol $\geq 50\text{g}$ séché et calciné
Ajouter les traceurs et entraîneurs

Lixiviation acide avec HNO_3 15.8M
Centrifuger, décanter, évaporer le lixiviat

Redissoudre avec 15-20mL HCl 1M
Diluer à 180mL avec H_2O

Précipitation $\text{Fe}(\text{OH})_3$
1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,25M + 2mL $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 3,2M + 25mL NH_4OH
Mélanger et centrifuger,
Jeter le surnageant

Dissoudre le précipité avec
40mL HCl 1.5M et diluer à $\sim 170\text{mL}$ avec HCl 0.01M

Précipitation CaF_2
25 mL HF 28M (ou NaF)
Mélanger et centrifuger,
Jeter le surnageant

Dissoudre le précipité avec
7mL HNO_3 15.8M + 7 mL HNO_3 3M- H_3BO_3 0.25M + 7mL $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 2M

Solution de charge
21-26mL HNO_3 5-6M

Résine SR (2x2mL)
Résine préconditionnée avec 10mL HNO_3 8M
Charger solution
Rincer avec 15mL HNO_3 8M
10mL HNO_3 3M-acide oxalique 0.05M
15mL HNO_3 8M
Eluer Sr avec 18mL HNO_3 0.05M

Evaporer sur une coupelle tarée
pour la détermination du
rendement par gravimétrie

Compter $^{89,90}\text{Sr}$ avec un
compteur proportionnel à gaz

Recompter après la re-croissance de ^{90}Y (10 jours)
pour la détermination de $^{89,90}\text{Sr}$

Maxwell et al. 2012

Résultats sur échantillons de sols surchargés

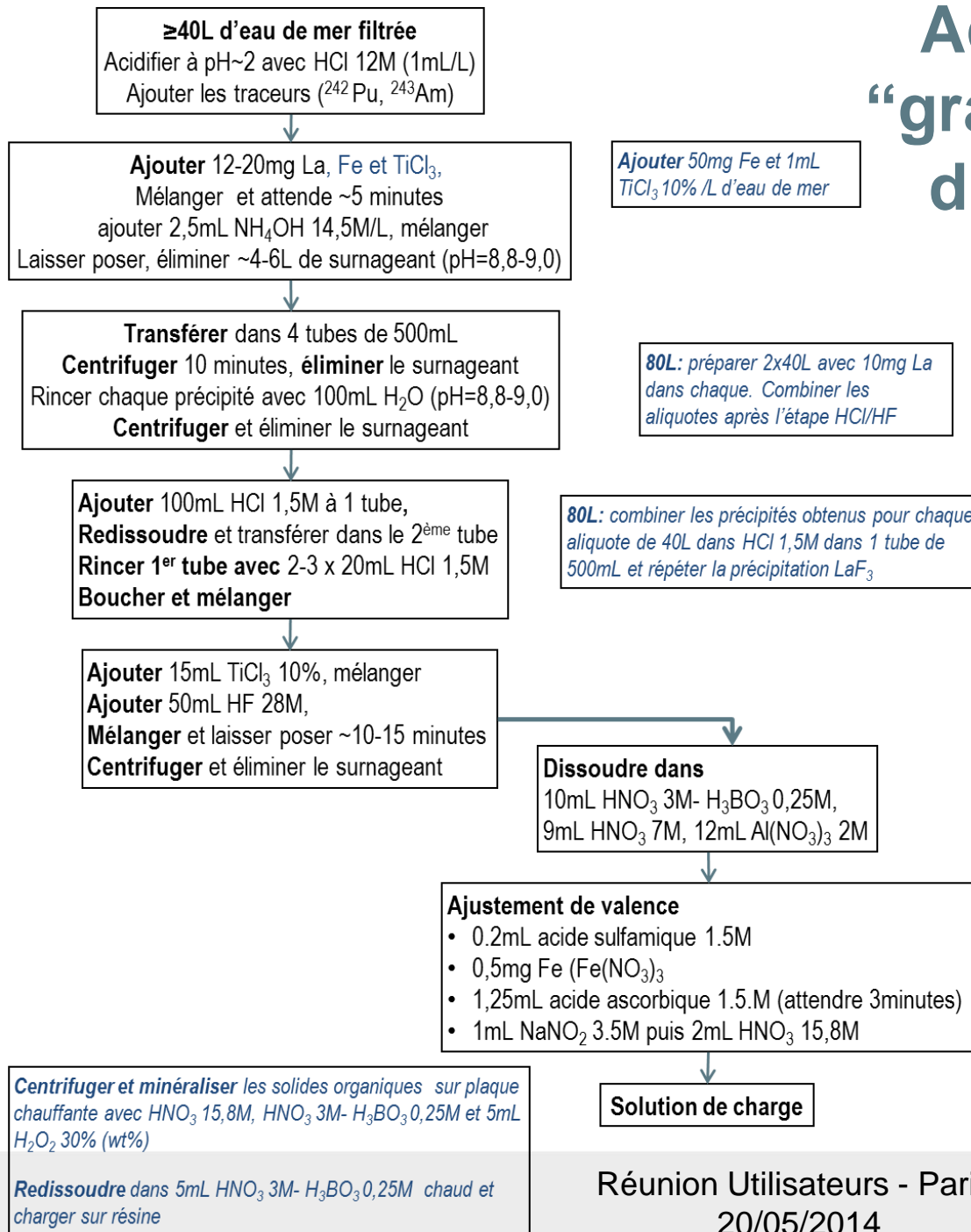
- Echantillons lixiviés (50g d'échantillon):
 - Niveau d'activité: 5.92 mBq.g⁻¹
 - R_C: 94.0% (+/- 2.6%, N=7), biais: 0.43%,
 - LD: 0.41 mBq.g⁻¹ , temps de comptage: 90 min
 - Niveau d'activité: 11.84 mBq.g⁻¹
 - R_C : 89.6% (+/- 2.7%, N=7), biais: -2.51%,
 - LD : 0,17 mBq.g⁻¹ , temps de comptage 8h
 - Niveau d'activité: 59.2 mBq.g⁻¹
 - R_C : 89.3% (+/- 5,3%, N=7), biais: -2,36%

Résultats sur échantillons de sols surchargés

- Echantillons « attaque HF » (25g d'échantillon):
 - Niveau d'activité: 11.84 mBq.g⁻¹
 - R_C : 73,0% (+/- 5,1%, N=7), Biais: 6,14%,
 - LD : 0,17 mBq.g⁻¹ , temps de comptage 8h
- Résultats corrigés pour 1.35 mBq.g⁻¹ ⁹⁰Sr mesuré dans sol non surchargé
- Teneurs en Pb élevées: attente de mesure ou passage sur 1mL Résine DGA pour fixer Bi

Actinides dans les “grands” échantillons d'eau de mer (1/4)

Pré-traitement de l'échantillon 40L et plus pour Pu, Am/Cm

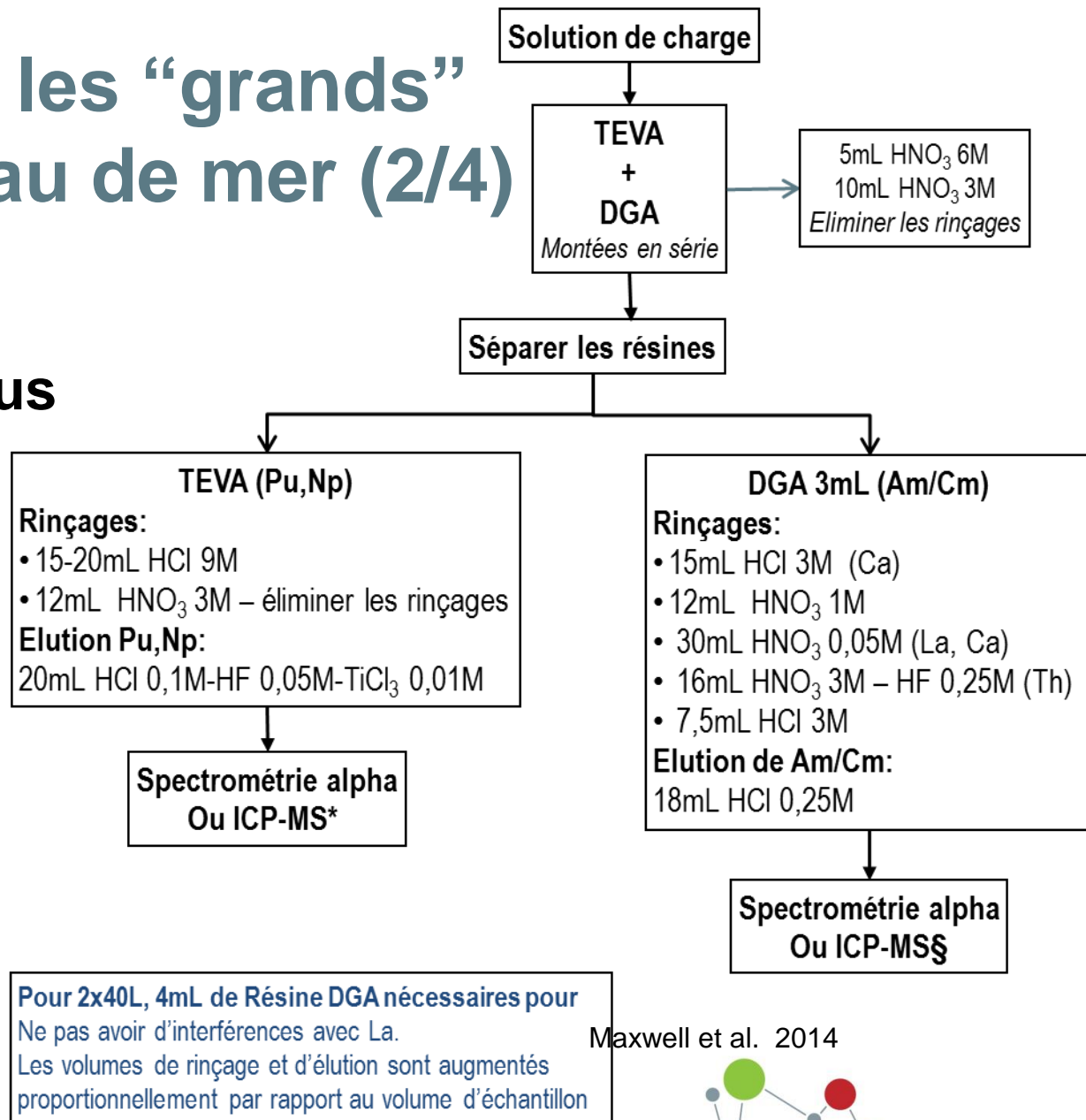


Maxwell et al. 2014



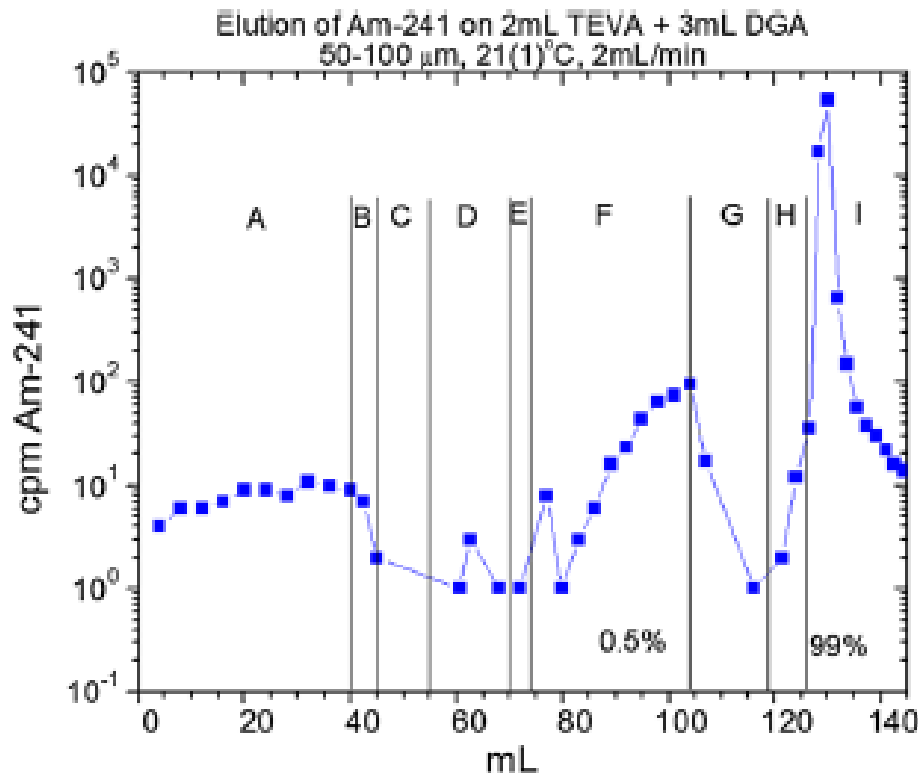
Actinides dans les “grands” échantillons d’eau de mer (2/4)

Séparation de l’échantillon 40L et plus pour Pu, Am/Cm



Résultats - Actinides dans les “grands” échantillons d’eau de mer (3/4)

- Schéma de séparation sur TEVA+DGA



A: 10mg La, $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_3\text{BO}_3$, B: 6M HNO_3 , C: 3M HNO_3 (remove TEVA)
D: 3M HCl , E: 1M HNO_3 , F: 0.05M HNO_3 , G: 3M $\text{HNO}_3/0.25\text{M HF}$, H: 3M HCl , I: 0.25 HCl

Résultats - Actinides dans les “grands” échantillons d’eau de mer (4/4)

- Echantillons de 16-80L (Résines TEVA+DGA):
 - $R_c(^{242}\text{Pu}) = 86,4\% \text{ -/+ } 3,9\%$; $^{239}\text{Pu} > 90\%$,
 - $R_c(^{243}\text{Am}) = 94,0\% \text{ -/+ } 3,4\%$; $^{241}\text{Am} > 91\%$, $^{244}\text{Cm} > 87\%$
- Echantillons de 10-20L (Résine TEVA pour Pu/Np):
 - $R_c(^{236}\text{Pu}) = 91,1\% \text{ -/+ } 5,4\%$; $^{239}\text{Pu} > 91\%$, $^{237}\text{Np} > 95\%$
- Activités minimum détectables:
 - 16h de comptage, 40L d'échantillon, ~25% d'efficacité du détecteur alpha et $R_c = 90\% \Rightarrow \text{AMD} \sim 13\mu\text{Bq/L}$
 - 7 jours de comptage, 80L d'échantillon, ~25% d'efficacité du détecteur alpha et $R_c = 90\% \Rightarrow \text{AMD} \sim 1\mu\text{Bq/L}$

Radiostrontium dans l'eau de mer

- Eau de mer: 7 – 8 mg Sr / L, 400 mg Ca / L
- ICP-MS pour détermination des rendements
- Echantillon > 1L pour des limites de détection basses
- Pré concentration par co-precipitation
- 2 options pour la séparation:
 - $^{89/90}\text{Sr}$ sur une combinaison de Résines SR/DGA
 - ^{90}Sr uniquement, sur Résine DGA
- Mesure par CPG(comptages en scintillation liquide ou Cerenkov également possibles)

Echantillon d'eau de mer $\geq 1L$
Filtrer

Mesure de Sr stable en ICP-MS

Ajouter 1mg Y stable
Ajouter 200mg Fe
Ajouter 15mL $(NH_4)_2HPO_4$ 3,2M
Pour 2L $[PO_4^{3-}]$ augmentée

Ajuster pH ~ 10
Centrifuger dans tubes de 500mL

Dissoudre le précipité
 $Ca_3(PO_4)_2/Fe(OH)_3$ dans 25mL
 HNO_3 8M

Ajouter 8mL $Al(NO_3)_3$ 2M et
évaporer à un volume de 25mL

Ajuster le volume à 35mL
avec HNO_3 1M (rinçage du bécher)

Centrifuger pour éliminer
les traces de solides (sable)

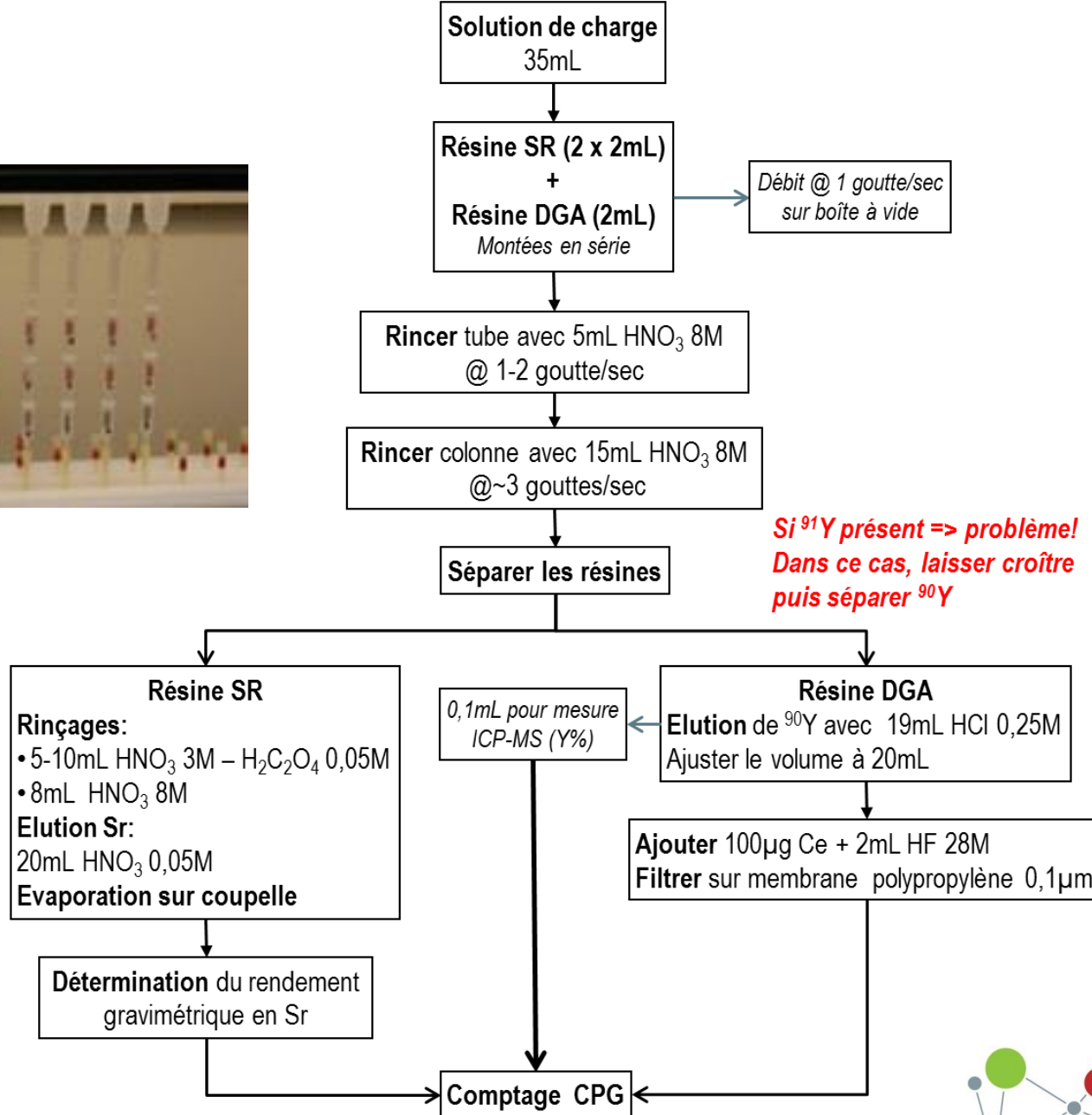
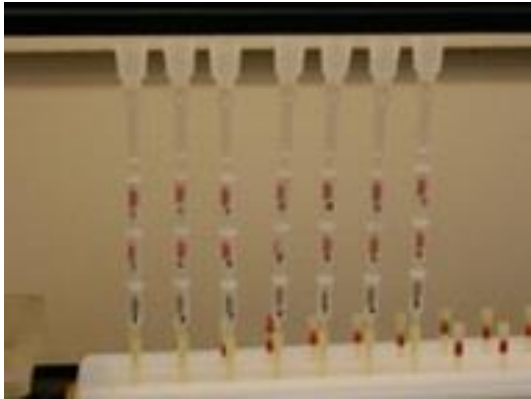
Solution de charge
 ~ 35 mL HNO_3 5-6M



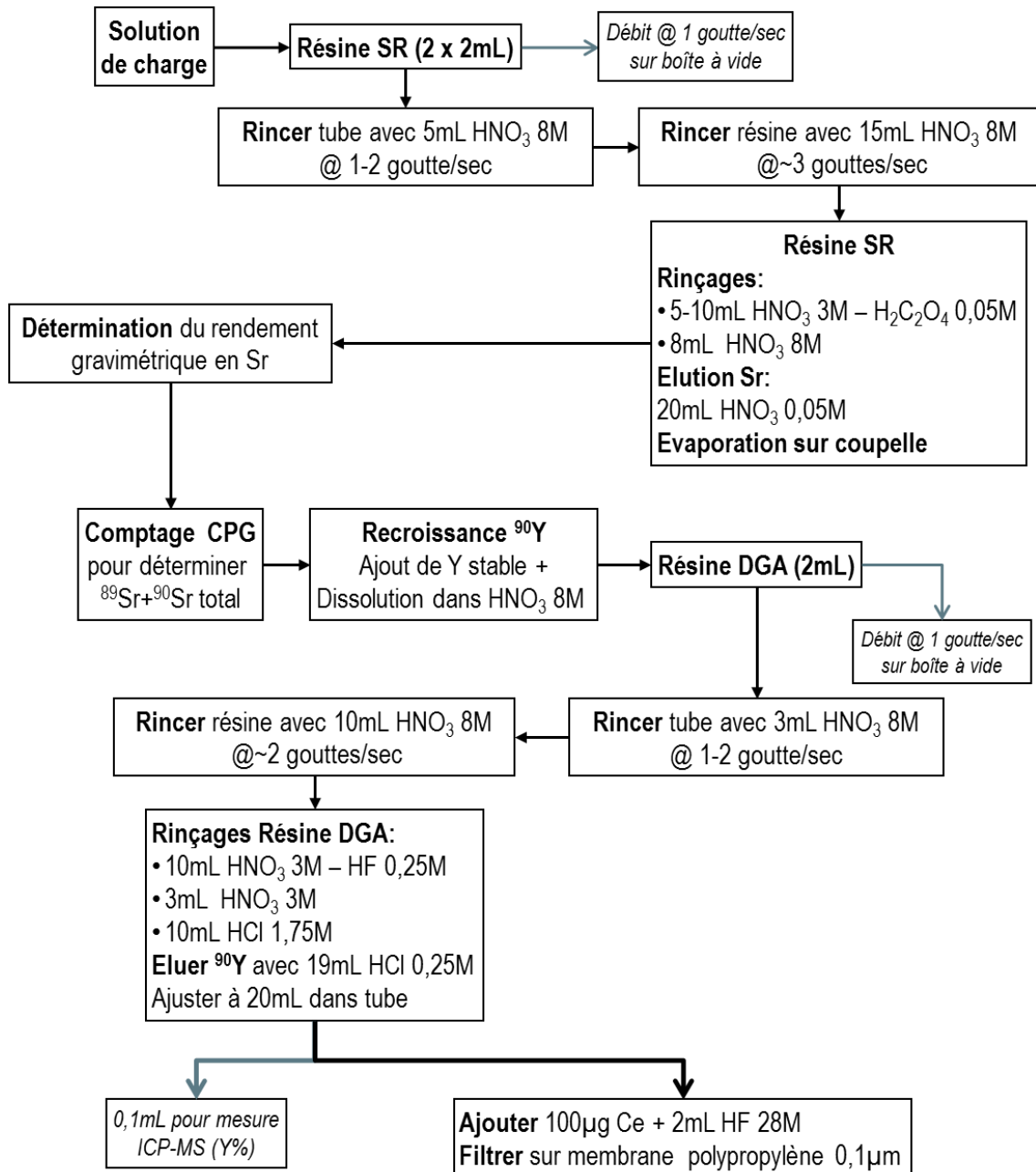
Maxwell et al. 2012

Temps de préparation $< 4h$





Maxwell et al. 2012



Option Recroissance ^{90}Y

➤ Option privilégiée par SRNL lorsque $^{89}\text{Sr} \gg ^{90}\text{Sr}$

➤ Présence de ^{91}Y ne pose pas de problème

Personal communication
Sherrod Maxwell, 2013



Résultats mesure de $^{89/90}\text{Sr}$

- 1L d'eau de mer dopé ($7,66 \text{ mg Sr.L}^{-1}$), 4 mL Résine SR:
 - 2h de comptage
 - Mesure via ^{90}Sr , $R_c = 88,8\%$ (+/- 5,9%, N = 11), Biais: 1,2%
 - Mesure via ^{90}Y , $R_c = 95,0\%$ (+/- 1,6%, N = 11), Biais: 3,1%
 - Bonne correspondance
- 2L d'eau de mer dopés ($7,70 \text{ mg Sr.L}^{-1}$), 6 mL Résine SR :
 - 2h de comptage
 - Rendement= 81,9% (+/- 5,0%, N = 4), Biais: 4,2%
- Mesure par CPG

Résultats mesure de $^{89/90}\text{Sr}$ (suite)

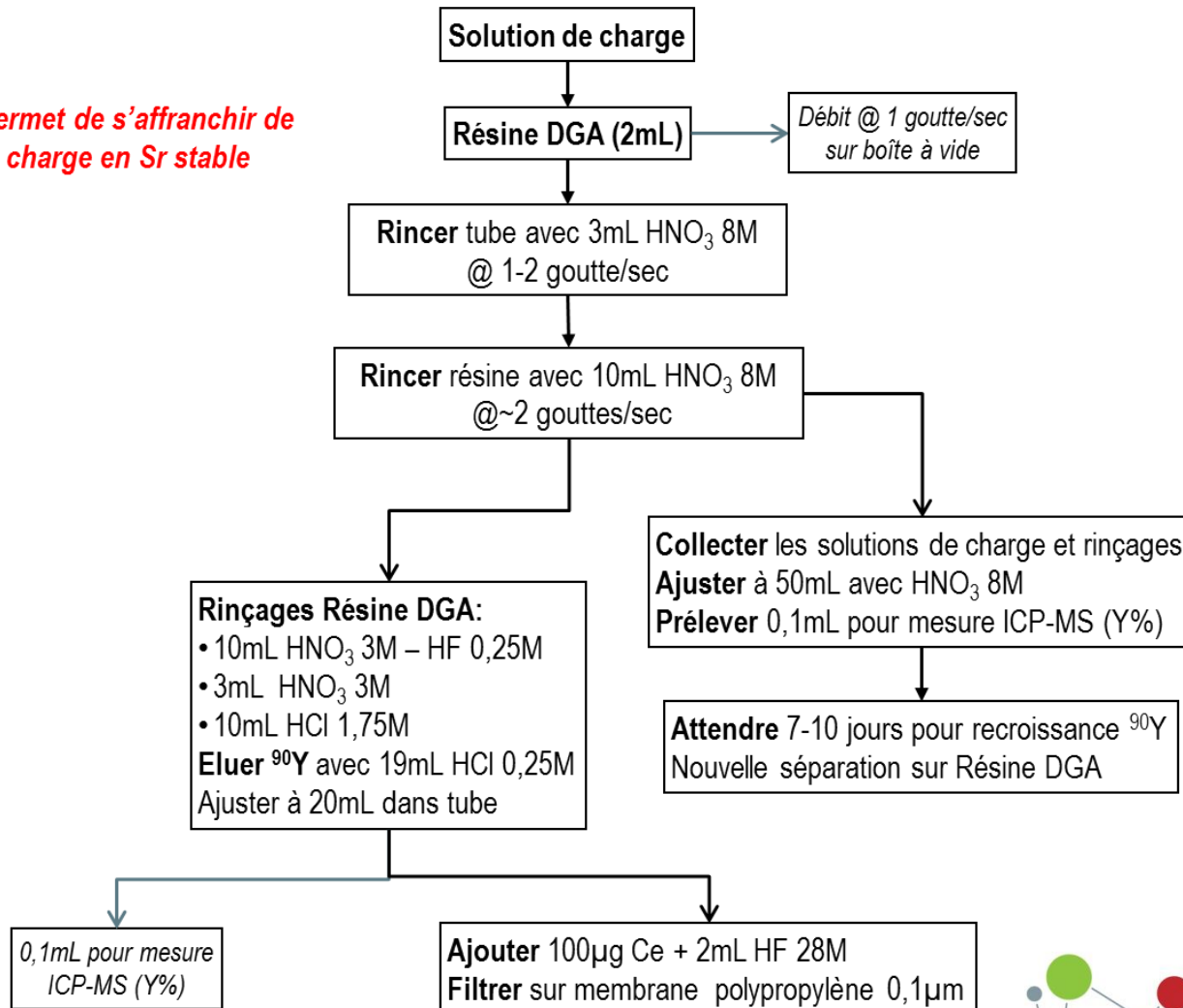
- MDAs:
 - 1L eau de mer (2 cartouches x 2 mL)
 - 9.1 mBq.L⁻¹ (2h de comptage),
 - 4,4 mBq.L⁻¹ (8h de comptage),
 - 3.0 mB.L⁻¹ (1000 minutes de comptage)
 - 2L eau de mer (3 cartouches x 2 mL)
 - 9.1 mBq.L⁻¹ (2h de comptage),
 - 4,4 mBq.L⁻¹ (8h de comptage),
 - 3.0 mB.L⁻¹ (1000 minutes de comptage)
 - 6L eau de mer (3 x 2L aliquotes combinés après purification)
 - 1.5 mBq.L⁻¹ (8h de comptage),
 - 1.0 mB.L⁻¹ (1000 minutes de comptage)

Option $^{89/90}\text{Sr}$

- Méthodes similaires suggérées pour les échantillons d'eaux
 - Groska J, Molnar Z, Bokori E, Vajda N: Simultaneous determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr : comparison of methods and calculation techniques, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, March 2012, Volume 291 (3), 707-715
 - T. O'Brien et al.: The rapid determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Environmental Samples. Presented at the MARC IX conferences, Kailua-Kona, USA, 29/03/12
- Mesure par comptage Cerenkov possible
 - ^{89}Sr et ^{90}Y via Cerenkov
 - Peu d'interférence de ^{90}Sr sur ^{89}Sr
 - Avantageux dans le cas de rapports d'activité $^{89/90}\text{Sr}$ élevés

Séparation rapide de ^{90}Sr (^{90}Y) sur Résine DGA uniquement

Permet de s'affranchir de la charge en Sr stable



Maxwell et al. 2012

Séparation rapide de ^{90}Sr (^{90}Y) sur Résine DGA uniquement

- Méthode pour 1 à 10L
- MDAs:
 - 2L eau de mer (1 cartouche x 2 mL)
 - 9.1 mBq.L⁻¹ (2h de comptage),
 - 4,4 mBq.L⁻¹ (8h de comptage),
 - 3.0 mB.L⁻¹ (1000 minutes de comptage)
 - 10L eau de mer (5 x 2L aliquotes combinés après purification)
 - 0,88 mBq.L⁻¹ (8h de comptage),
 - 0,61 mB.L⁻¹ (1000 minutes de comptage)
- **MDA < 1mBq ^{90}Sr /L pour 10L d'eau de mer en moins de 6h de préparation**

Résultats - Séparation rapide de ⁹⁰Sr sur Résine DGA uniquement

Echantillon	Volume (L)	entraîneur Y (%)	Activité ⁹⁰ Sr Référence (mBq/L)	Activité ⁹⁰ Sr mesurée (mBq/L)	Biais (%)
1	4	91,6	740	725	-2,0%
2	4	88,7	74	74	0,0%
3	10	94,3	74	74	0,0%
4	10	94,5	74	66	-10,8%
5	10	90,2	74	76	2,7%
	moyenne	91,86			-2,0%
	SD	2,54			
	% RSD	2,76%			
entraîneur Y mesuré par ICP-MS					
2h de comptage					

Maxwell et al. 2012





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 - email : contact@triskem.fr