



Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie
Universität Hannover

**Simultane Abtrennung von
 ^{210}Pb , ^{210}Bi und ^{210}Po
aus
wässrigen Proben mittels
*Pb Resin***

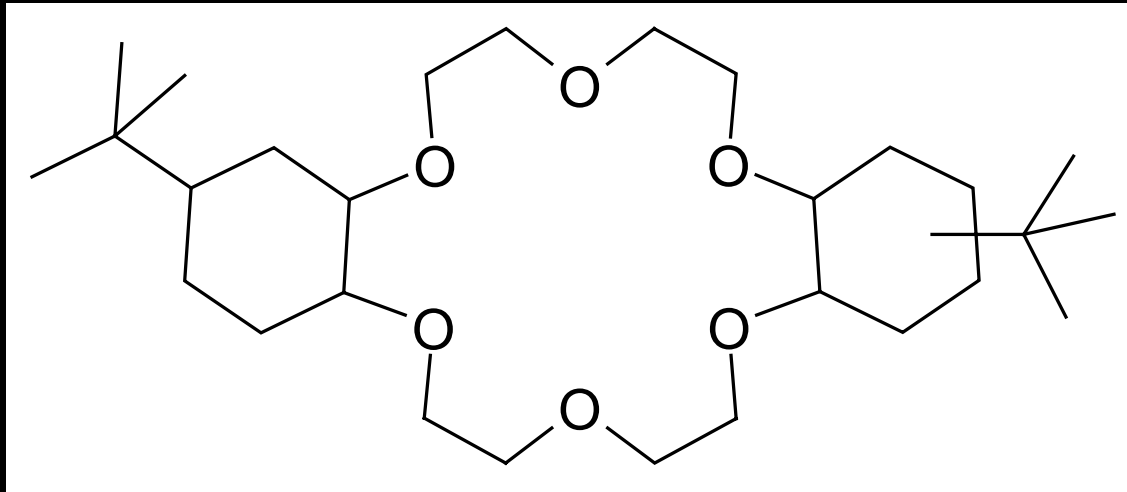
Lena Johansson, Uni Hannover

johansson@zsr.uni-hannover.de

- Problemstellung
- Das *Pb Resin*
- Probenvorbereitung
- Die aktuelle Eichrom Methode für ^{210}Pb in Wasser
- Die von Vajda *et al.* entwickelte Methode
- Simultane Abtrennung von ^{210}Pb , ^{210}Bi und ^{210}Po in salzsaurer Lösung mittels *Pb Resin*
- Nachweisgrenzen
- Zusammenfassung

Warum ist es wichtig, separate Pb- und Po-Fraktionen zu erhalten?

- Um störende Matrixelemente bzw. Radionuklide zu entfernen
- ^{210}Pb wird über das Einwachsen von ^{210}Bi bestimmt
- Inaktive Matrixelemente können zu Phasentrennung im LSC-Cocktail führen
- Sehr geringe Schichtdicken sind bei der Alphaspektrometrie erforderlich

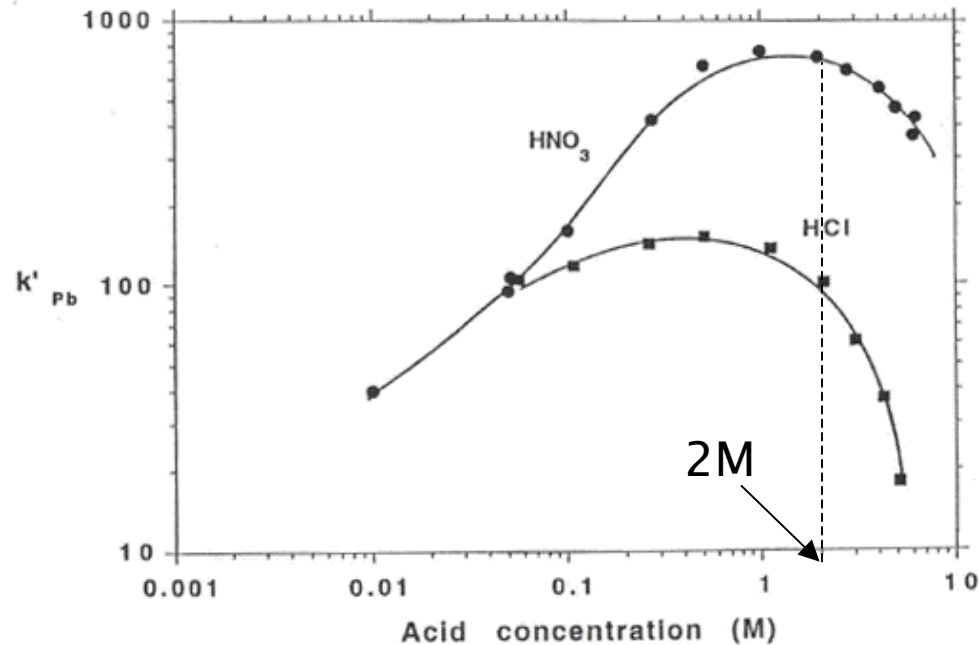


bis-4,4'(5')[(tert-butyl)cyclohexano]-18-Krone-6 (DtBuCH18C6)

Lösungsmittel: Isodecanol

Pb^{2+} , Bi^{3+} und Po^{4+} , das Gegenion (NO_3^- , Cl^- oder Br^-) und der Kronenether (DtBuCH18C6) bilden stabile Komplexe, die von der Säurekonzentration abhängig sind

Nitric Acid and Hydrochloric Acid Dependencies of k' for Lead on Pb Resin



Horwitz, et al. (HP194)

Aus: Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Rhoads, S.; Felinto, C.; Gale, N. H.; Houghton, J.: A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples. In: *Anal. Chim. Acta* 292 (1994), Nr. 3, S. 263–273

Probenvorbereitung

- Filtrieren durch 0,45 μm Membranfilter
- Mit konz. HNO_3 zu pH 2 ansäuern
- Pb-Träger und ^{208}Po -Tracer für die chem. Ausbeute zugeben
- Eisenhydroxid-Mitfällung
 - Eisen(III)-Träger
 - Konz. NH_3
- Fällung wieder auflösen

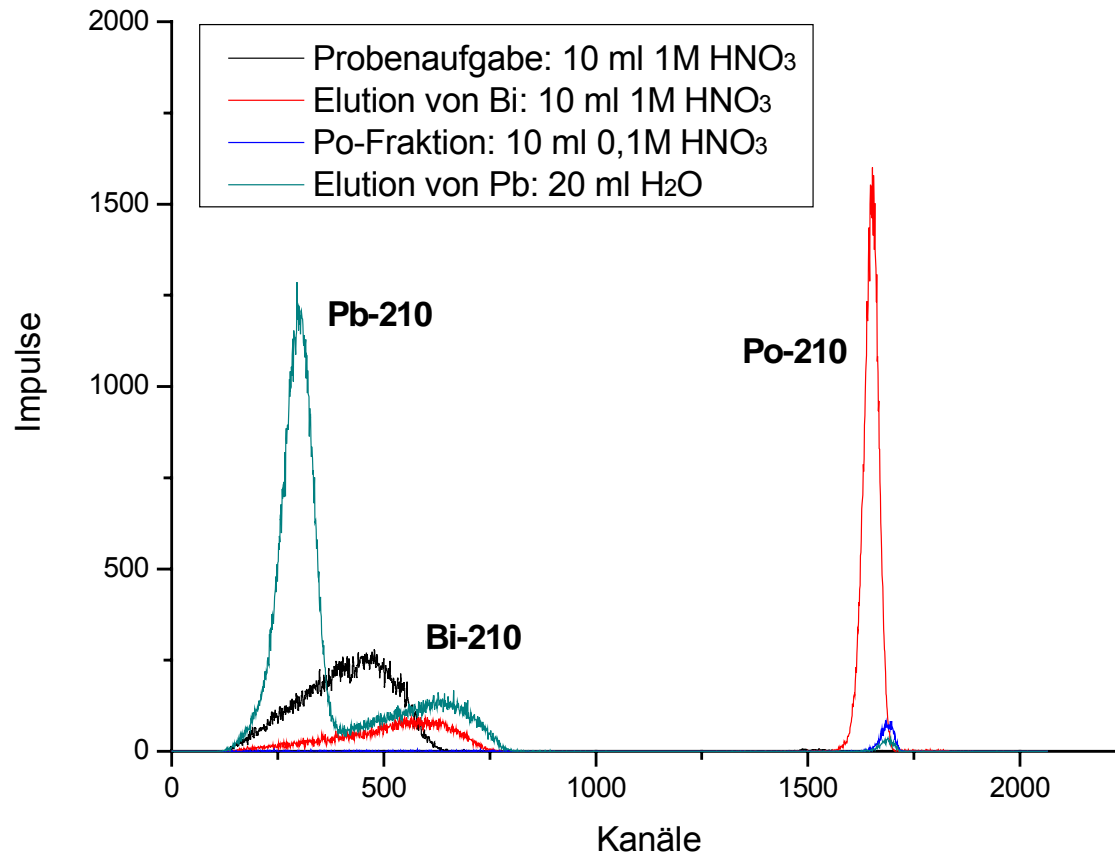


Für wässrige Proben mittels *Pb Resin*

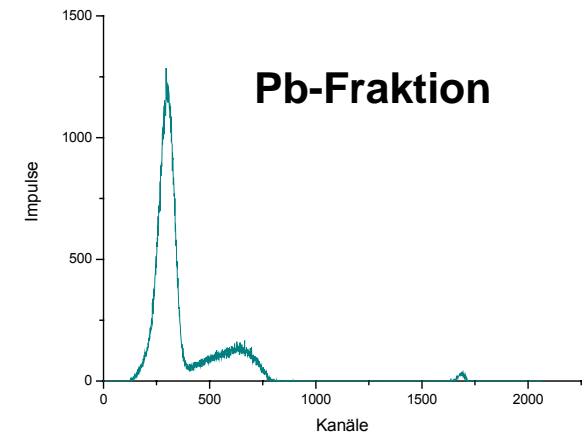
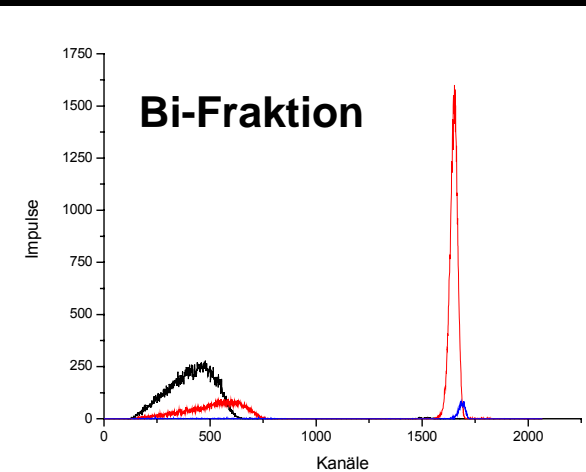
- Probenaufnahme in 1 M HNO₃
- 10 ml 1 M HNO₃ (²¹⁰Bi-Fraktion)
- 10 ml 0,1 M HNO₃ (²¹⁰Po-Fraktion)
- 20 ml H₂O (²¹⁰Pb-Fraktion)

Aktuelle Eichrom-Methode II

Fraktionen der chemischen Trennung nach der Eichrom-Methode (mittels LSC)



Messzeit: 60 min, A = 36,6 Bq am 02.08.2004

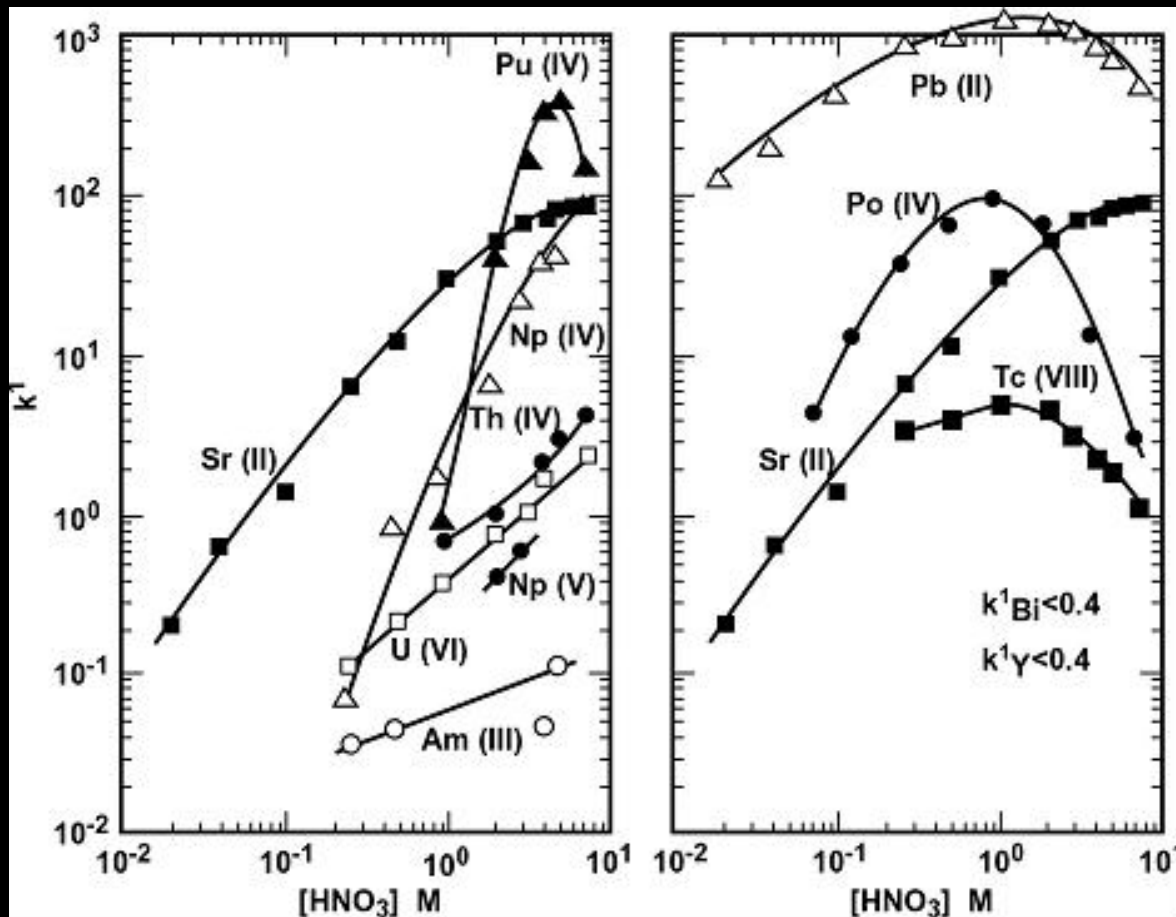


Pro: ^{210}Pb -Fraktion direkt für LSC-Messung einsetzbar

Contra: Keine separate Trennung von ^{210}Bi und ^{210}Po mittels *Pb Resin*

Die Vajda-Methode I

Verteilungskoeffizienten für u.a. Pb- und Po-Ionen
auf *Sr Resin* in HNO_3



Aus: Horwitz, E. P.; Chiarizia, R.; Dietz, M. L.: A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. In: *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992), Nr. 2, S. 313–336

Für wässrige Proben mittels *Sr Resin*

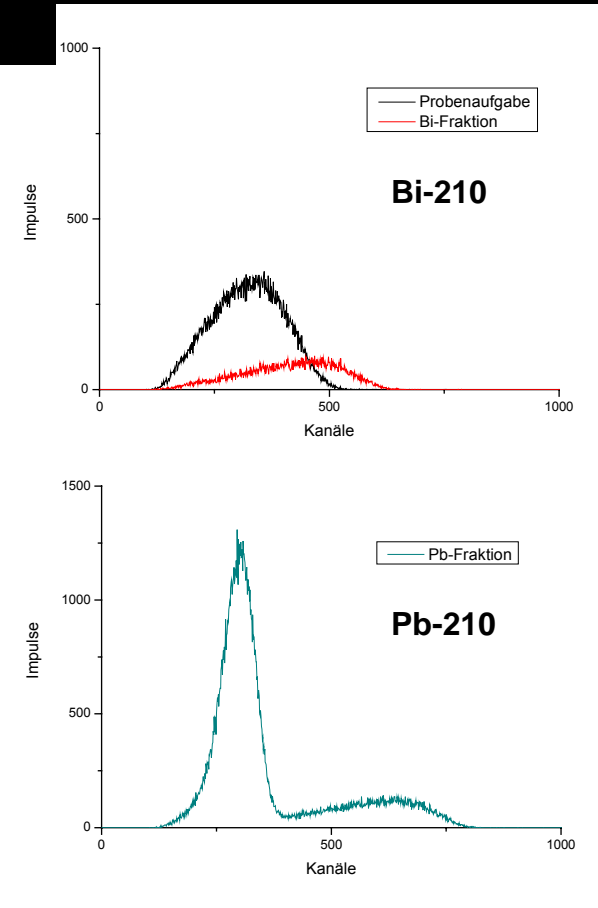
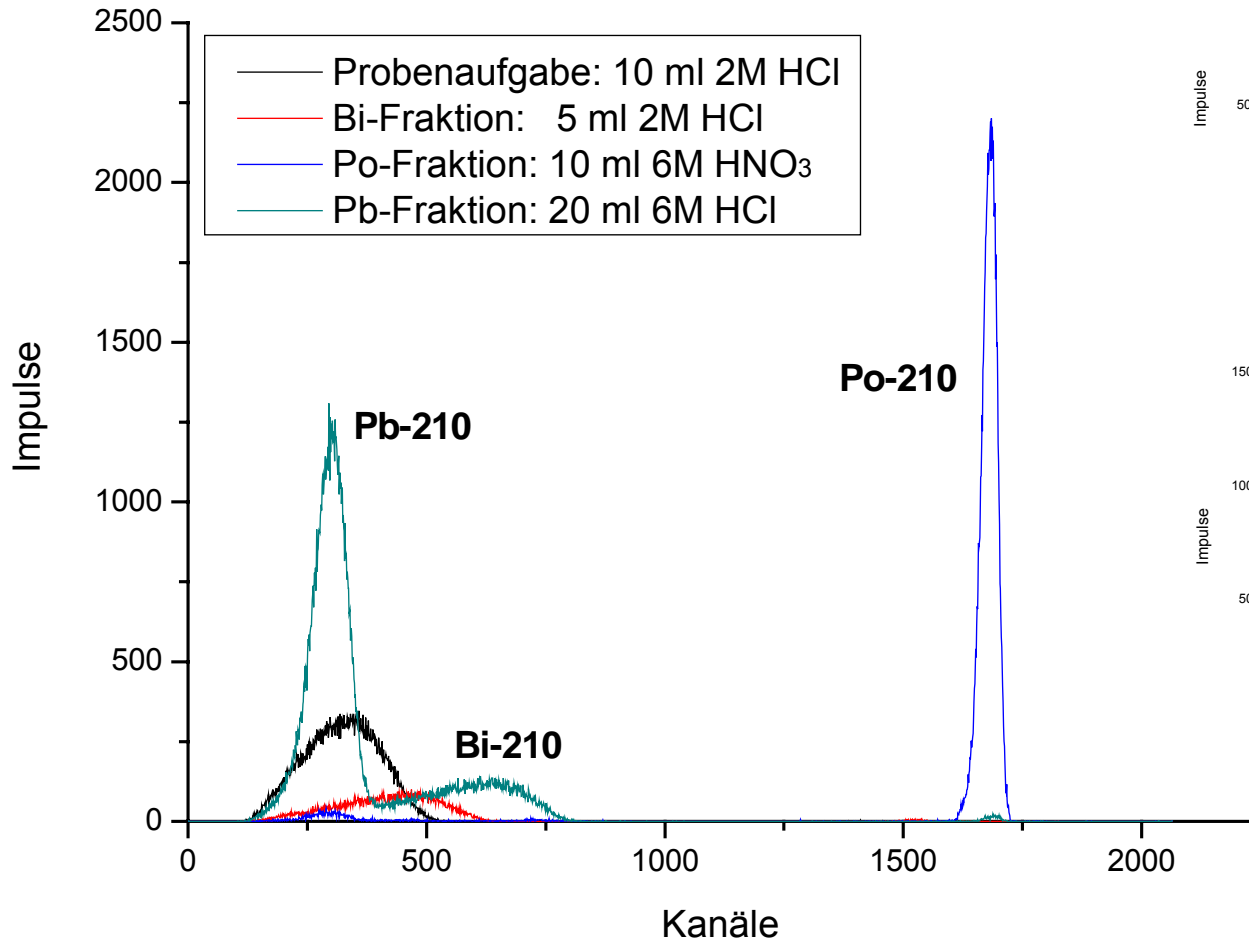
- Probenaufgabe in 2 M HCl
- ^{210}Po -Elution mit 6 M HNO_3
- ^{210}Pb wird mit 6 M HCl eluiert

Die Vajda-Methode mittels *Pb Resin*

- Probenaufgabe in 2 M HCl
- 5 ml 2 M HCl (^{210}Bi -Fraktion)
- 10 ml 6 M HNO_3 (^{210}Po -Fraktion)
- 20 ml 6 M HCl (^{210}Pb -Fraktion)

Die Vajda-Methode III

Fraktionen der chemischen Trennung nach der mod. Vajda-Methode (mittels LSC)



Messzeit: 60 min, A = 36,6 Bq am 02.08.2004

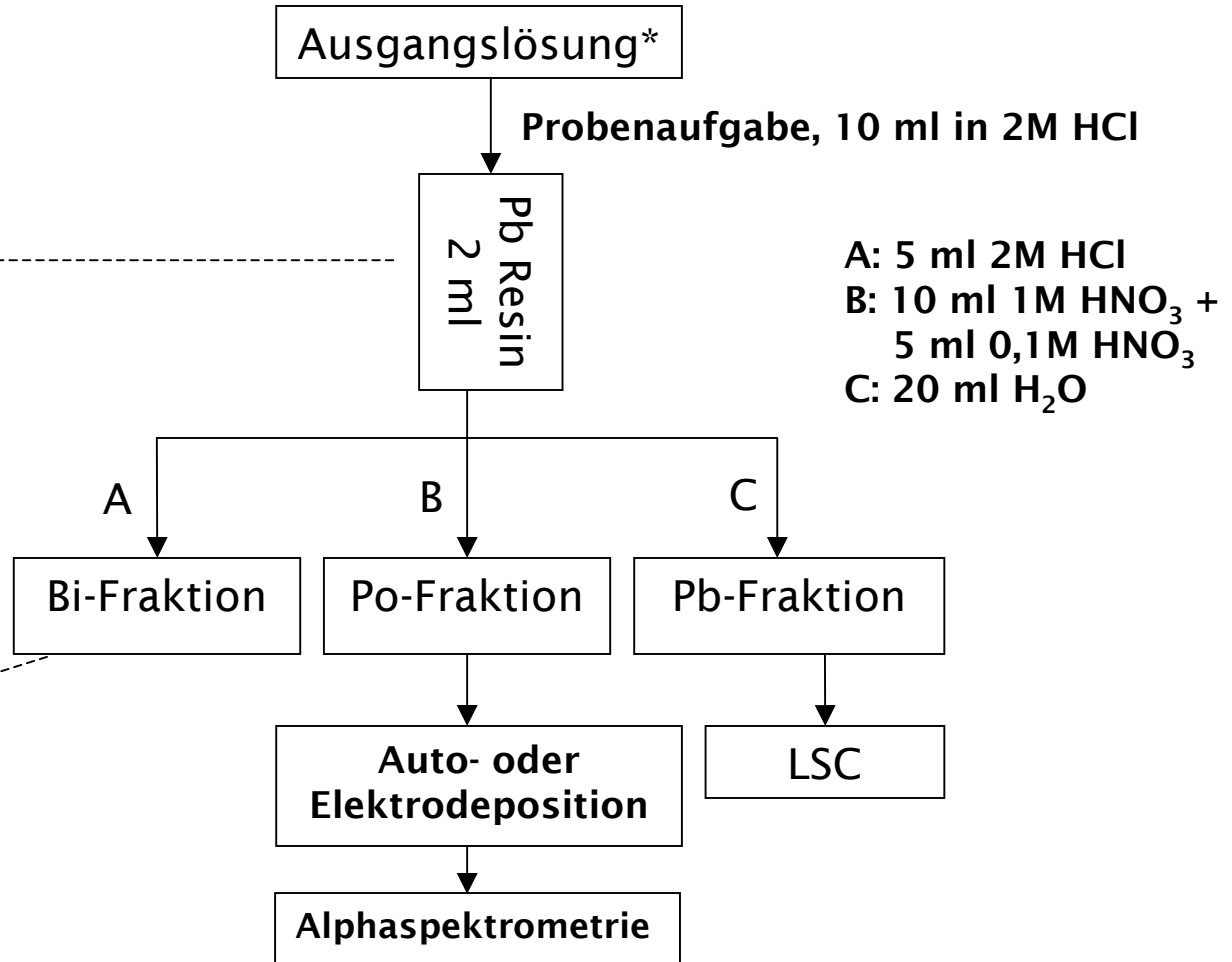
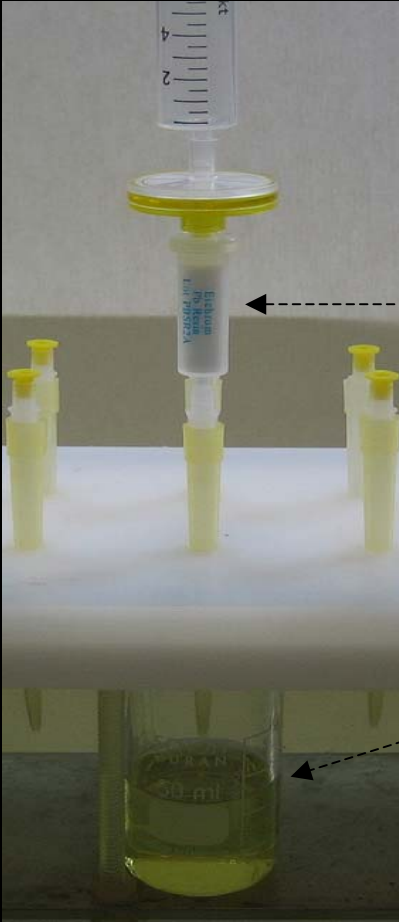
Pro: Separate Bi-, Po- und Pb-Fraktionen

Contra:

- Fraktionen mit hohen Säurekonzentrationen
- Daher keine direkte Vermischung mit LSC-Cocktails möglich

Simultane Abtrennung I

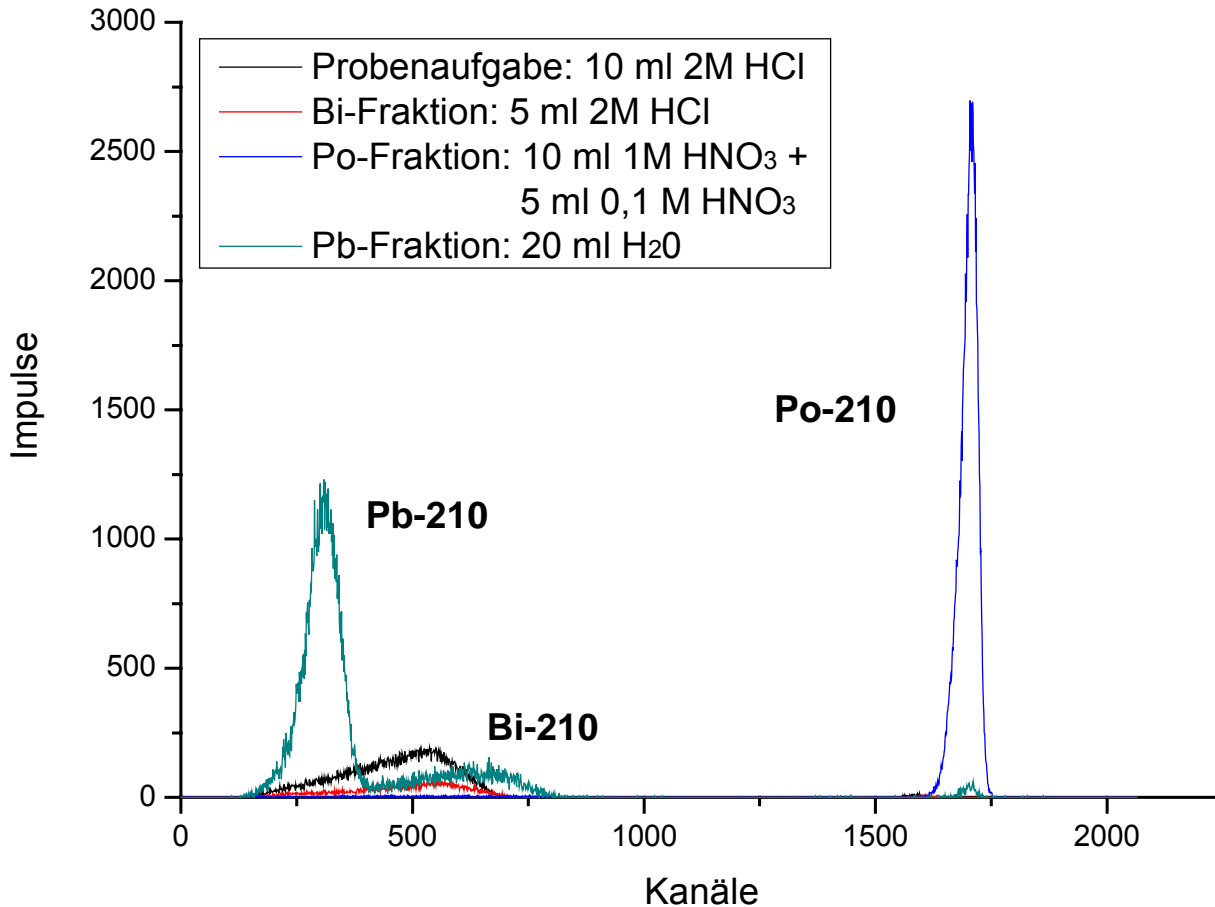
Für wässrige Proben mittels *Pb Resin*



*Probenvorbereitung wie in der Methode von Eichrom (inkl. Tracerzugabe)

Simultane Abtrennung II

Fraktionen der chemischen Trennung (mittels LSC)



Messzeit: 60 min, A = 36,6 Bq am 02.08.2004

Vorteile:

- Separate Pb- und Po-Fraktionen
- Niedrige Säurekonzentrationen
- Erlaubt direktes Vermischen mit LSC-Cocktails
- Eine saubere Po-Fraktion erlaubt die direkte Messpräparat-Herstellung mittels Autodeposition für die Alphaspektrometrie

- Chemische Trennung mittels *Pb Resin*
- 5 ml von der Pb-Fraktion aliquotieren
- 15 ml Ultima Gold AB-Cocktail zugeben
- Fertig für Messung mit der LSC

Zeitaufwand:

Eisen-Fällung & chemische Trennung

6 Proben am Tag

30 Tage für das Einwachsen von ^{210}Bi

^{210}Po -Fraktion

Autodeposition

0,5 M HCl-Lösung
100 mg Ascorbinsäure
5 h bei 85 °C auf Ni
Ausbeute: 60-70 %

Alphaspektrometrie

Präparat-Durchmesser: 21,3 mm
Detektor: PIPS, 450 mm²
Abstand: 10 mm
Nachweiswahrscheinlichk: 14,7 %

^{210}Pb

$$\eta_{\text{chem}} = \frac{c(^{208}\text{Pb})_{\text{nach}}}{c(^{208}\text{Pb})_{\text{vor}}}$$

Wird für jede Probe vor und nach chemischer Trennung mittels ICP-MS bestimmt

$$\eta \approx 50 \%$$

^{210}Po

$$\eta_{\text{chem}} = \frac{A_{(\text{Po}-208, \text{nach})}}{A_{(\text{Po}-208, \text{vor})}}$$

Wird für jede Probe mittels der Aktivität des ^{208}Po -Tracers bestimmt

$$\eta \approx 90 \%$$

Nachweisgrenze nach Messanleitung

$$g = \frac{1}{\varepsilon_{\text{det}} \cdot \eta_{\text{chem}} \cdot V} \cdot \left\{ (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right\}$$

Mit	g	=	Nachweisgrenze (Bq/L)
	ε_{det}	=	Nachweiswahrscheinlichkeit
	η_{chem}	=	Chemische Ausbeute
	V	=	Probenvolumen (L)
	R_0	=	Nettozählrate (s^{-1})
	$k_{1-\alpha}$	=	Wert = 3,000 ($\alpha = 99 \%$)
	$k_{1-\beta}$	=	Wert = 1,645 ($\beta = 90 \%$)
	t_0	=	Messzeit der Blindprobe (s)
	t_m	=	Messzeit der Probe (s)

NWG für ^{210}Pb mit LSC

Mit $V = 1 \text{ L}$
 $R_0 = 9,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
 $t_0 = 24 \text{ h}$
 $t_m = 8 \text{ h}$

liegt die Nachweisgrenze
für ^{210}Pb bei

24 mBq L^{-1}

NWG für ^{210}Po mit α -Spek.

Mit $V = 1 \text{ L}$
 $R_0 = 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
 $t_0 = 4 \text{ Wochen}$
 $t_m = 15 \text{ h}$

liegt die Nachweisgrenze
für ^{210}Po bei

$0,2 \text{ mBq L}^{-1}$

Maßnahmen zur Verbesserung der NWG

- Herabsetzen des Nulleffektes
- Verlängerung der Messzeit
- Größere Probenvolumina

- Simultane, separate Pb-und Po-Fraktionen werden durch die vorgestellte Methode erhalten
- Kein zeitaufwändiges Eindampfen und Wiederauflösen der Fraktionen nötig
- Pb-210-NWG: 24 mBq L⁻¹
- Po-210-NWG: 0,2 mBq L⁻¹

Ende



Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie
Universität Hannover