

Beryllium-Monitoring

UGM05 - 14/09/05 - Düsseldorf

Einleitung

- Beryllium: Anwendungen und Eigenschaften
- Beryllium: Problematik
- Monitoring-Notwendigkeit
- Probleme bei der Be Bestimmung
- Dipex Resin
- Einfluss von großen Mengen an Uran
- Zusammenfassung

Beryllium:

Anwendungen und Eigenschaften

- **Entdeckung: 1798**
 - Keine verbreitete Anwendung bis 1940/50
- **Leichter als Aluminium, steifer als Stahl**
 - Zweit leichtestes Metall
 - 6 Mal steifer als Stahl
- **Gute Hitze-Absorption**
 - Ein Pfund Be absorbiert ebenso viel Hitze wie 6 Pfund Kupfer
- **Be Metalle, Legierungen, Salze und Oxide finden eine Reihe von Anwendungen in der Industrie**
 - Strukturteile in Hochgeschwindigkeits-Flugzeugen (Space Shuttle)
 - Satelliten Spiegel und Weltraum-Teleskope
 - Golfschläger und Rahmen von Fahrrädern
 - Neutron Moderatoren oder Reflektoren in Nuklearen Reaktoren

Beryllium: Problematik

- Physikalische Probleme
 - Preis
 - Sprödigkeit
 - Erhöhte Toxizität
- Gesundheitsgefahren
 - Größtes Problem im Rahmen der industriellen Verwendung
 - Verursacht Chronic Beryllium Disease (CBD)
 - Kann nicht geheilt, sondern nur behandelt werden
 - Führt zur Vernarbung des Lungengewebes
 - Chronisch, lange Latenzzeiten
 - Mittlere Latenzzeit 10-15 Jahre
 - 2-5 % der Bevölkerung Be sensibel
 - Beispiel: Mehr als 100 aktuelle und ehemalige DOE Mitarbeiter leiden an CBD

Monitoring-Notwendigkeit

- Arbeitsschutz
 - Luft- und Oberflächen-Monitoring
- Quantifizierung derzeit:
 - Via ICP-OES oder GFAA nach Mikrowellen-Aufschluss
 - Anfällig für Interferenzen

Probleme bei der Be Bestimmung

Interferenzen im OES Spectrum von Beryllium

Table 1. Potential Spectral Interferences for Be determination by ICP-AES^a

| Analyte | Peak (nm) | Intensity | Analyte | Peak (nm) | Intensity |
|-----------------------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|
| Cr | 312.870 | 15.0 | Nb | 313.079 | 2200.0 |
| U | 312.879 | 6.0 | Ti | 313.080 | 6.0 |
| Zr | 312.918 | 400.0 | Ce | 313.087 | 65.0 |
| Nb | 312.964 | 22.0 | Th | 313.107 | 27.0 |
| U | 312.973 | 15.0 | Be^b | 313.107 | 41000.0 |
| Zr | 312.976 | 550.0 | Tm | 313.126 | 2300.0 |
| Th | 312.997 | 10.0 | U | 313.132 | 8.0 |
| V | 313.027 | 1020.0 | Hf | 313.181 | 20.0 |
| OH | 313.028 | 0.0 | U | 313.199 | 15.0 |
| Ce | 313.033 | 50.0 | Cr | 313.206 | 1000.0 |
| Be^b | 313.042 | 64000.0 | Zr | 313.207 | 7.0 |
| U | 313.056 | 6.0 | Th | 313.226 | 5.0 |
| OH | 313.057 | 0.0 | Mo | 313.259 | 1800.0 |
| U | 313.073 | 0.0 | Ce | 313.259 | 30.0 |

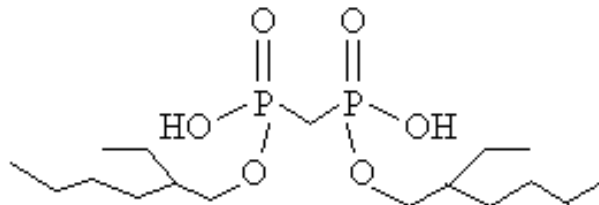
^aAs listed in Varian Plasma96 software version 1.12

^bCommonly used peaks for beryllium determination by ICP-AES

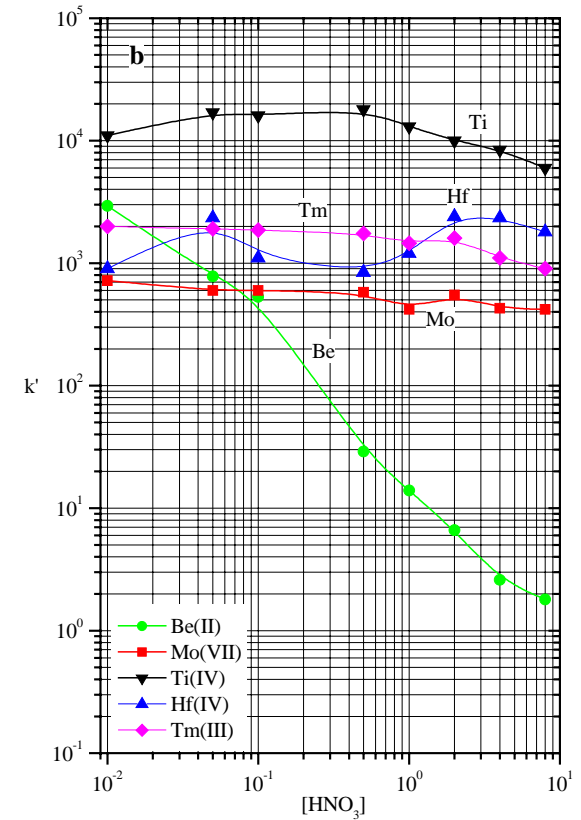
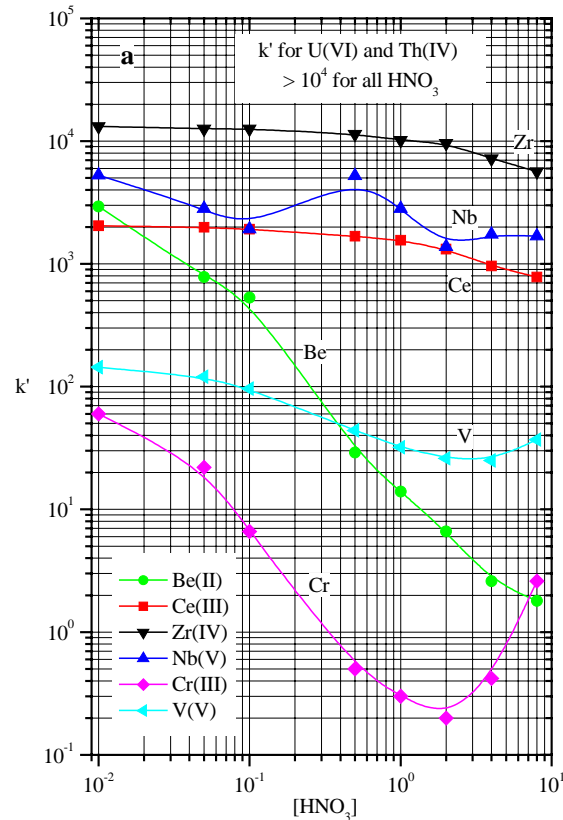
- sehr intensive Be Linien → hohe Sensitivität
- Interferierende Linien von anderen Elementen können zu Falsch-Positiven Ergebnissen führen
- Positive Beryllium Bestimmung führt zur Stilllegung der Produktion bis zur vollständigen Dekontamination

Probleme bei der Be Bestimmung

- Der Einfluss interferierender Linien wird derzeit über inter element correction (IEC) korrigiert
- Das Uran Spektrum weist eine große Anzahl von Linien auf
- Anreicherungsgrad des Urans beeinflusst das Uran-Spektrum (Energie-Shift)
- Eine Methode zur Entfernung interferierender Elemente, insbesondere des Urans erwünscht
- Verschiedene extraktionschromatographische Resins wurden im Hinblick auf Ihre Verwendbarkeit zur Be Aufreinigung evaluiert

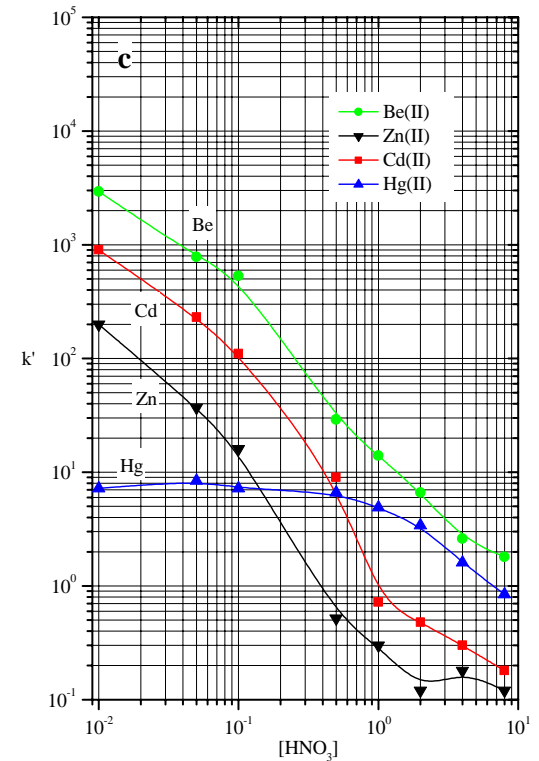
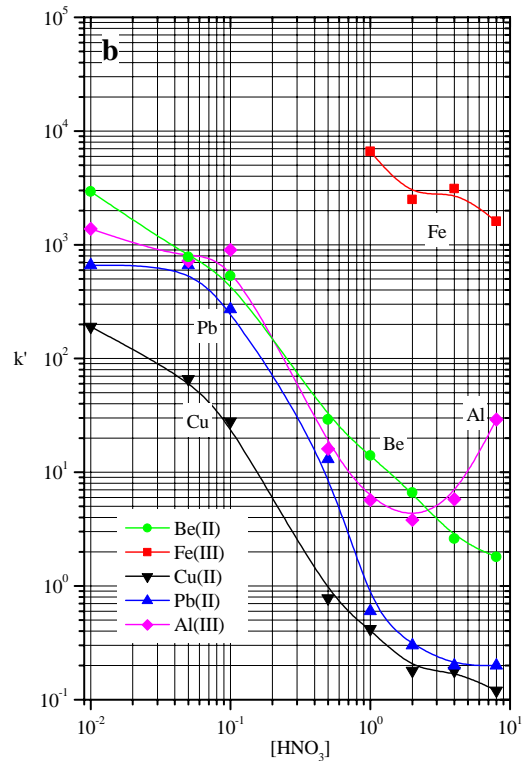
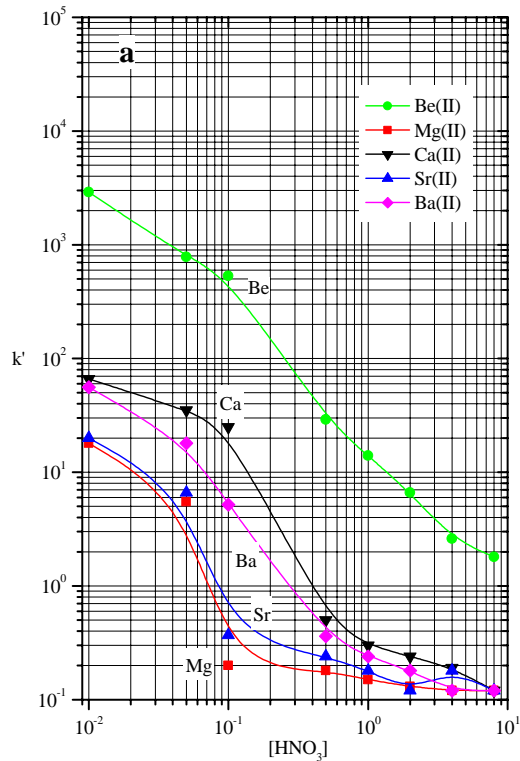


Dipex

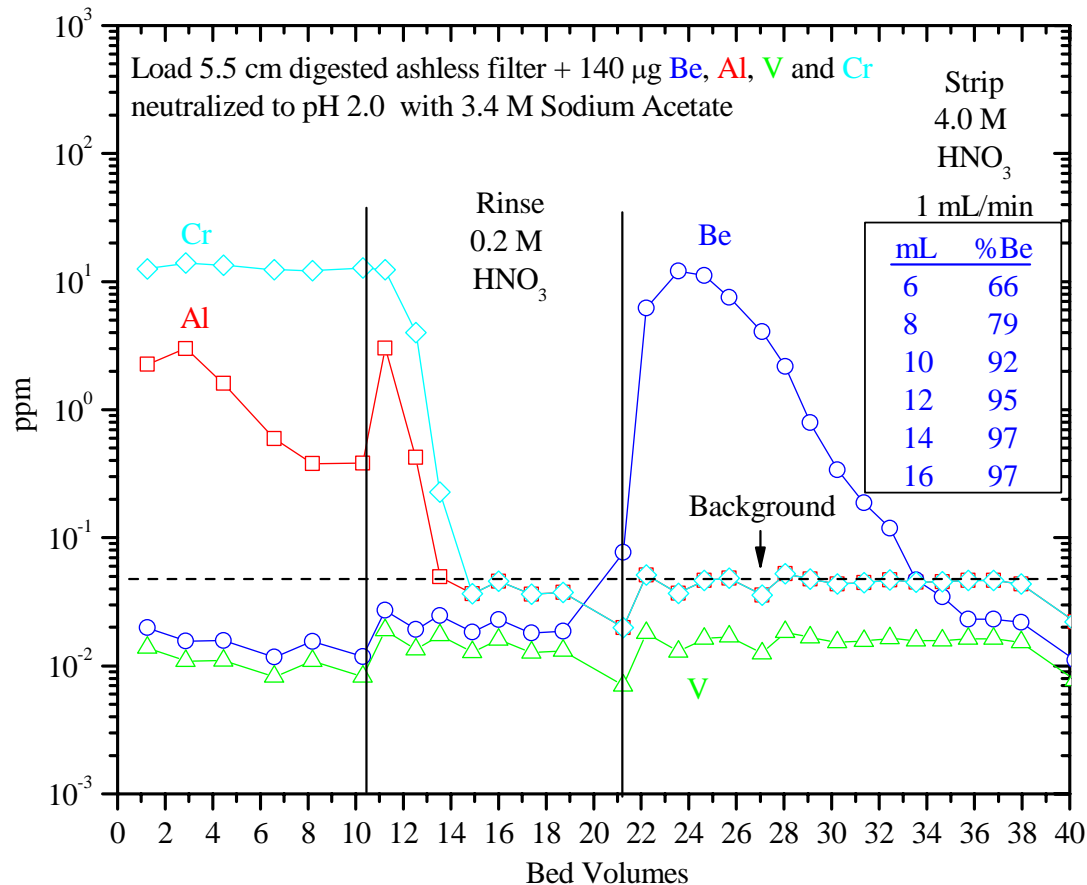


- Be Retention bei niederen, Be Elution bei hohen HNO_3 Konzentrationen
- Die meisten der interferierenden Elemente werden über den gesamten Konzentrationsbereich zurückgehalten
- Cr wird über den gesamten Konzentrationsbereich nur schwach zurückgehalten
- Eine Säule sollte zur Aufreinigung der Be-Fraktion genügen
- Sehr gute Uran Retention

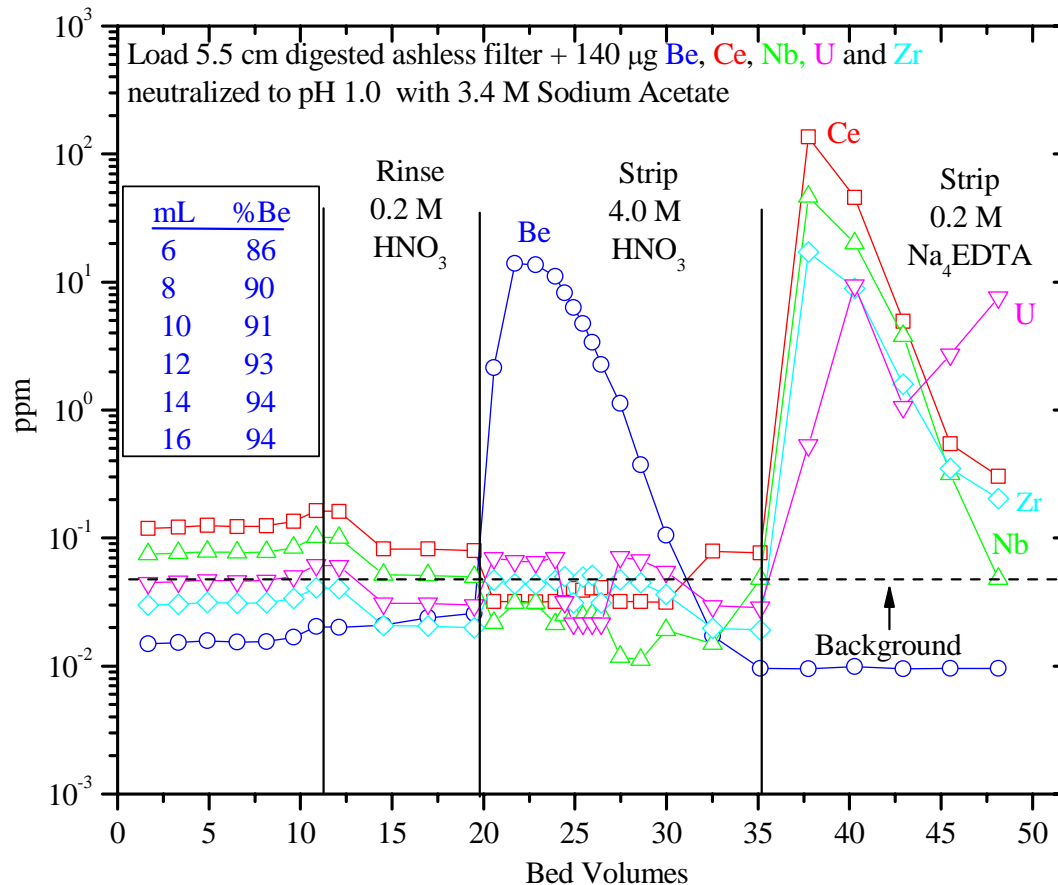
Extraktionsverhalten ausgewählter Elemente – Dipex Resin



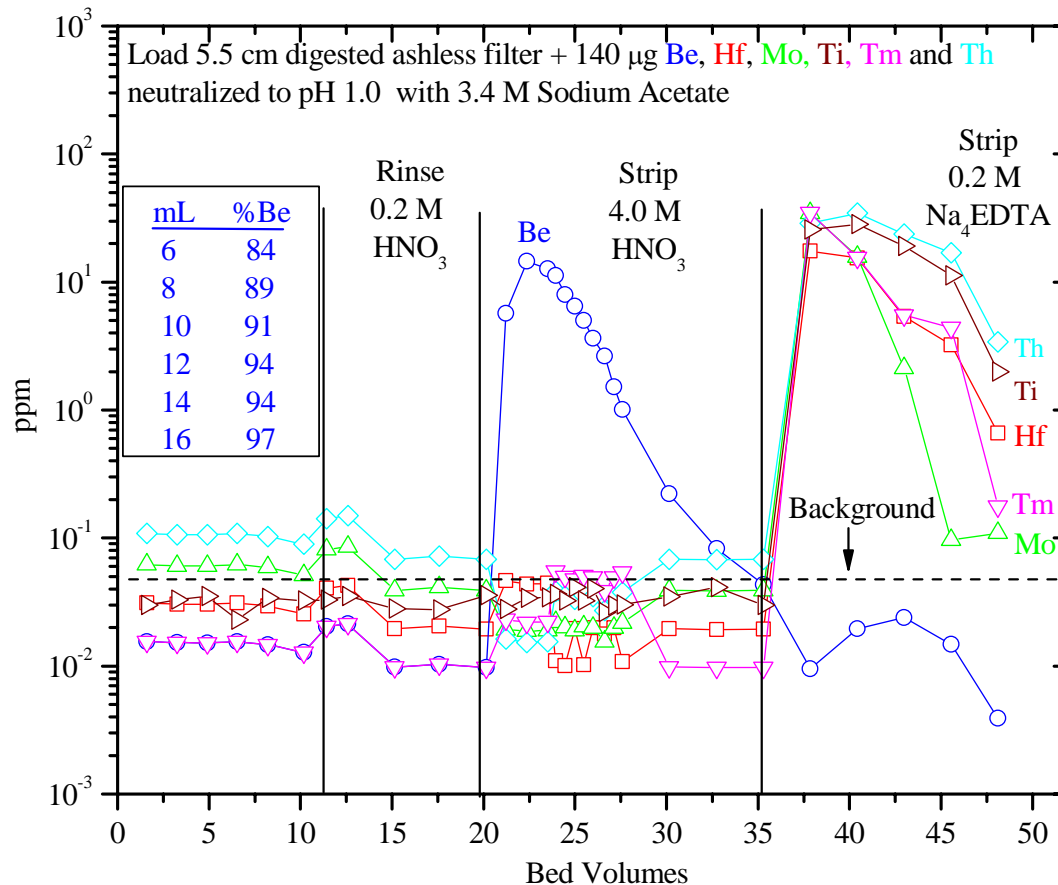
Elutionverhalten von Be und ausgewählten Elementen - Dipex Resin



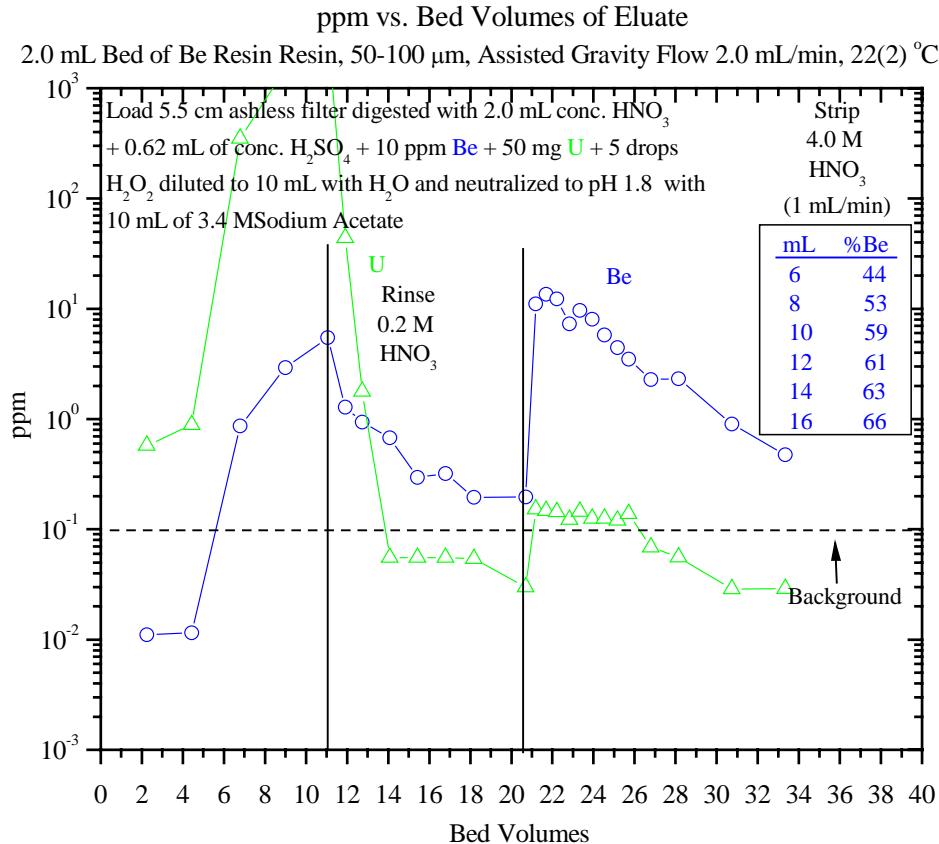
Elutionverhalten von Be und ausgewählten Elementen - Dipex Resin



Elutionverhalten von Be und ausgewählten Elementen - Dipex Resin

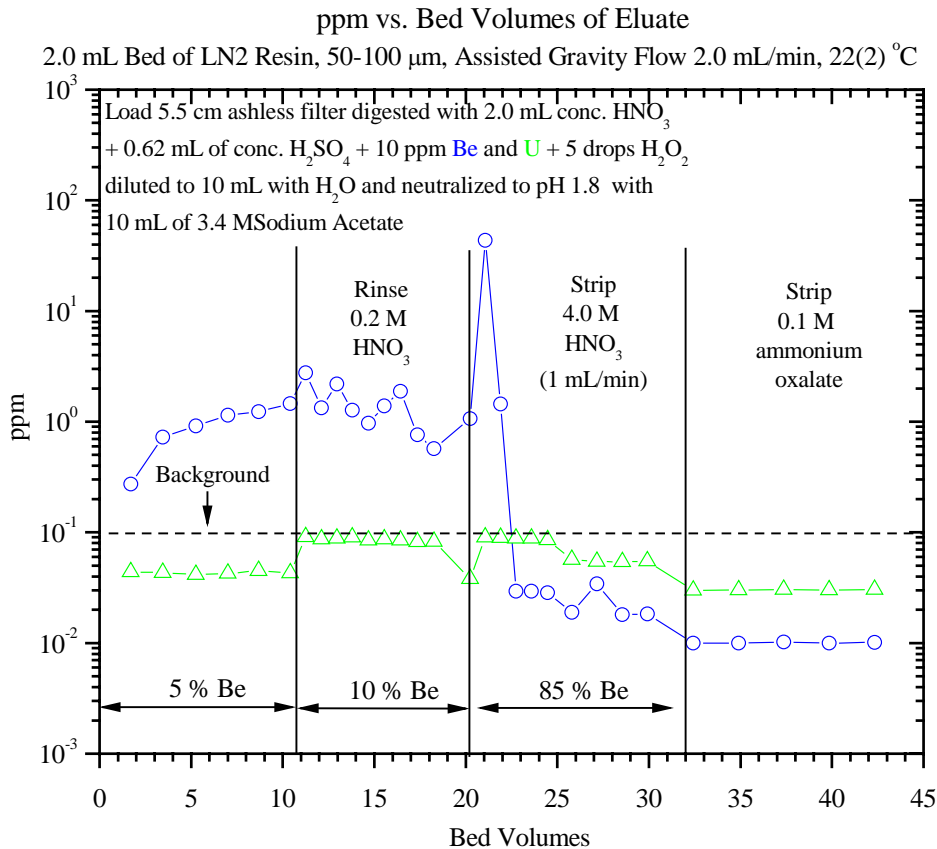


Einfluss von großen Mengen an Uran

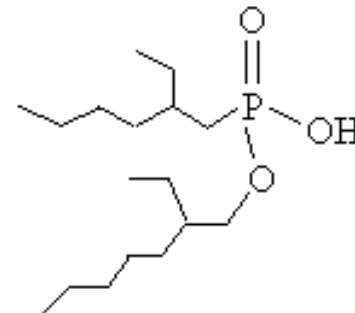


- Dipex Resin zeigt gute U Retention
- Grosse Mengen an U können Resin-Kapazität beanspruchen und somit zu reduzierter Be Wiederfindung führen
- 50 mg U reduzieren die Beryllium Wiederfindung auf ~60%
- 100 mg U reduzieren die Beryllium Wiederfindung auf 29% und führen zu U Durchbruch in die Be Fraktion

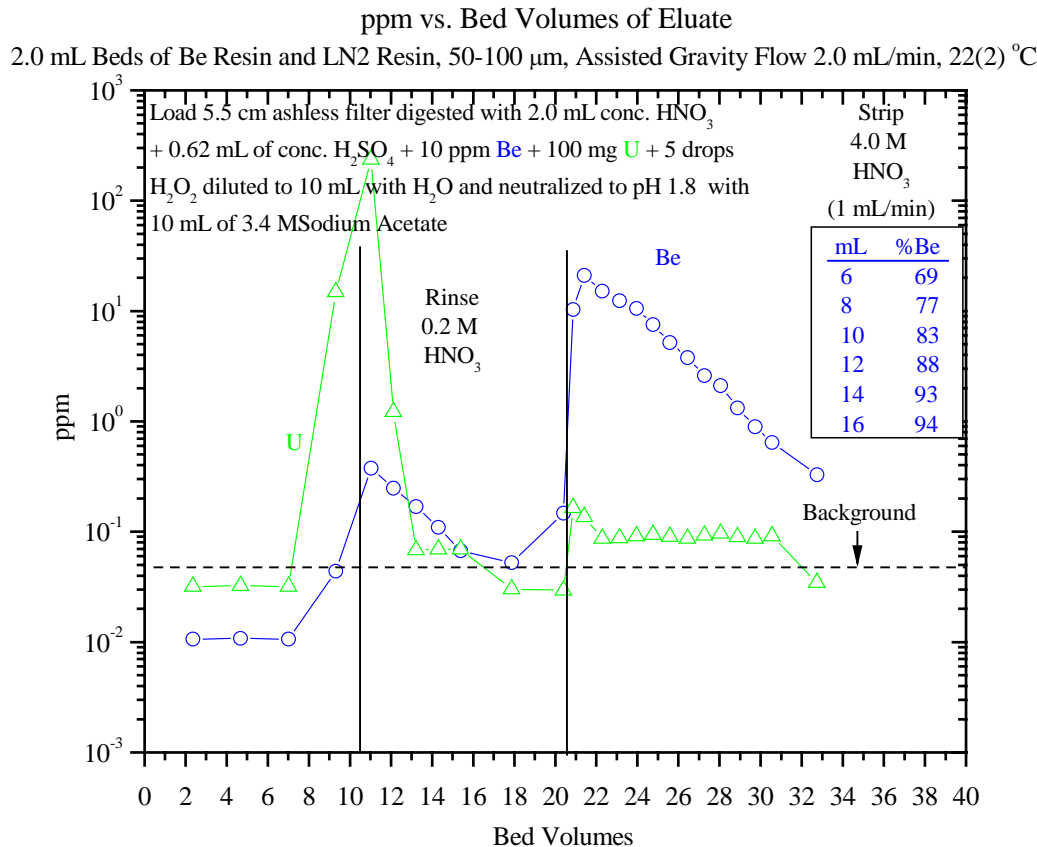
Einfluss von großen Mengen an Uran



- Eine LN2 Resin Vor-Säule ermöglicht eine effiziente Trennung von U und Be
- LN2 Resin enthält eine substituierte Phosphonsäure



Einfluss von großen Mengen an Uran

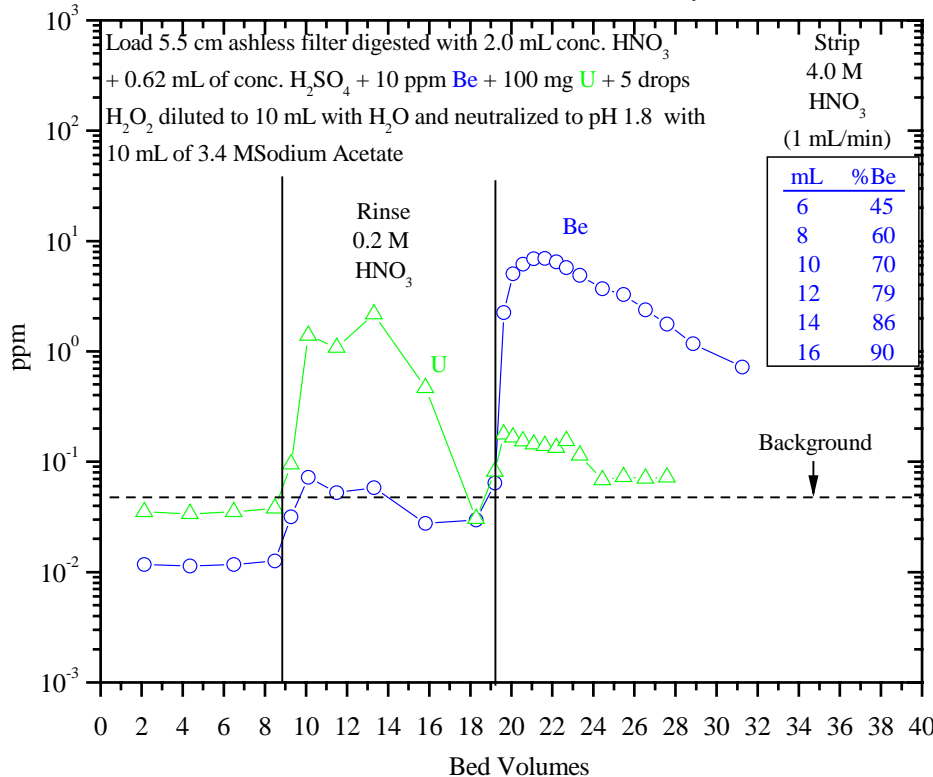


- Die LN2 Vor-Säule erhöht die U Kapazität ohne die Be-Wiederfindung zu beeinflussen
- Auch mehr als 100 mg Uran führen weder zu niedrigerer Be Wiederfindung, noch zu Uran Durchbruch in die Be-Fraktion
- Vor-Säule wird während Probenaufgabe, Spülschritt und Elution nicht entfernt

Einfluss von großen Mengen an Uran

ppm vs. Bed Volumes of Eluate

2.0 mL Beds of Be Resin and LN3 Resin, 50-100 µm, Assisted Gravity Flow 2.0 mL/min, 22(2) °C



- Die LN3 Vor-Säule erhöht die U Kapazität ohne die Be-Wiederfindung zu beeinflussen
- Auch mehr als 100 mg Uran führen weder zu niedrigerer Be Wiederfindung, noch zu Uran Durchbruch in die Be-Fraktion
- Vor-Säule kann nach dem Spülschritt entfernt werden

Einfluss von großen Mengen an Uran

Beryllium Yields and Uranium Impurity vs mg Uranium in Load Solution^a

| mg U | 2 mL Beryllium Resin | | 2 mL Beryllium Resin + 2 mL LN2 | | 2 mL Beryllium Resin + 2 mL LN3 | |
|------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|
| | % Be | µg U in | % Be | µg U in | % Be | µg U in |
| | in 12 mL ^b | Be fraction | in 12 mL ^b | Be fraction | in 12 mL ^b | Be fraction |
| 0.14 | 90 | < 1.5 ^c | 85 | < 1.5 | N/A | N/A |
| 10 | 92 | < 1.5 | N/A | N/A | N/A | N/A |
| 25 | 86 | < 1.5 | 87 | < 1.5 | 97 | < 1.5 |
| 50 | 61 | < 1.5 | 88 | < 1.5 | 97 | < 1.5 |
| 75 | N/A | N/A | 81 | < 1.5 | 93 | < 1.5 |
| 100 | 29 | 580 | 88 | < 1.5 | 79 | < 1.5 |

^aWhatman filter paper spiked with 0.14 mg Be, digested with H₂SO₄/H₂O₂, and neutralized with sodium acetate to pH 1.8

^bBeryllium Resin Strip Solution 4.0 M HNO₃

^cDetection limit for Uranium by ICP-AES under the experimental conditions

- LN2 und LN3 Resin erhöhen die Kapazität für Uran
- Bei Verwendung von LN2 bleibt die Vor-Säule durchgängig vorgeschaltet
- Bei Verwendung von LN3 kann die Vor-Säule nach dem Spülschritt entfernt werden

Zusammenfassung

- Effiziente und verlässliche Methode zur Beaufreinigung
- Entfernung aller im ICP-OES spektral interferierender Elemente mit nur eine Säule
- Die Methode ist kompatibel mit derzeitigen Monitoring und Probenaufschluss-Methoden
- Die Methode ist robust und über einen weiten pH Bereich anwendbar
 - pH Wert kann zur Gewährleistung optimaler Trennbedingungen mit einem Indikator verfolgt werden
- Die Verwendung einer LN2 oder LN3 Resin Vor-Säule erhöht die U Kapazität ohne Einflussnahme auf die Chemie oder die Be-Wiederfindung
- Dipex Resin ist derzeit als Beryllium Resin erhältlich