

## RiO5 METHOD (10)

IRSN/LMRE/ MESURE/BETA/MO4010.11.1 Indice : 9

Sabine Charmasson

Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire IRS[N], France

[sabine.charmasson@irsn.fr](mailto:sabine.charmasson@irsn.fr)

This is a laboratory operating protocol developed by the Environmental Radioactivity Metrology Laboratory (Laboratoire de Métrologie de la Radioactivité dans l'Environnement-LMRE) at IRSN/PSE-ENV/SAME- Orsay France

(Head laboratory [christophe.ardois@irsn.fr](mailto:christophe.ardois@irsn.fr)).

Contributors:

Béatrice Boulet ([beatrice.boulet@irsn.fr](mailto:beatrice.boulet@irsn.fr))

Carole Vivien ([carole.vivien@irsn.fr](mailto:carole.vivien@irsn.fr))

# **$^{90}\text{Sr}$ — Chemical treatment of a sample for measurement of $^{90}\text{Sr}$ by proportional counter —*sediment and biota samples*—**

### **Disclaimer**

It is the responsibility of each analyst to follow established practices when handling and examining the samples referenced in this Rio5 Cookbook. Although the methods may have been tested by each laboratory identified as the source, each user must perform a validation procedure to ensure the validity of their results. Woods Hole Oceanographic Institution, its officers, directors and employees are not responsible for any of the data or the results that may be achieved from using the information in the Rio5 Cookbook and disclaim all liability for the same.

## Table of Contents

<b>1</b>	<b>SCOPE</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EQUIPMENT AND CHEMICAL REAGENTS</b>	<b>1</b>
2.1	EQUIPMENT	1
2.2	TRACERS	1
2.3	CHEMICAL REAGENTS	2
2.4	SOLUTIONS	2
<b>3</b>	<b>PROCEDURE</b>	<b>3</b>
3.1	ÉTAPES DE RADIOCHIMIE/ <i>RADIOCHEMISTRY STEPS</i>	3
3.2	DETAIL DES ETAPES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	4
<b>4</b>	<b>REFERENCES</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>FLOW CHART</b>	<b>11</b>

## 1 SCOPE

This method specifies the minimum requirements and laboratory methods for the analysis of  $^{90}\text{Sr}$  in sediment or biota samples. It gives a description of the radiochemical steps for quantification of strontium 90 by gas proportional counter.

$^{90}\text{Sr}$  is measured in the samples of the environment by  $\beta$  counting of its descendant  $^{90}\text{Y}$ , with a proportional counter. The procedure requires prior radiochemistry to extract  $^{90}\text{Sr}$  from the sample and separate it from  $^{90}\text{Y}$  initially present. The measurement is carried out after about 14 days, after which yttrium 90 is at secular equilibrium with strontium 90.

## 2 EQUIPMENT AND CHEMICAL REAGENTS

### 2.1 Equipment

<p>Le matériel nécessaire est le suivant :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• balance,</li> <li>• bécher,</li> <li>• éprouvette,</li> <li>• verres de montre,</li> <li>• pipettes pasteur,</li> <li>• ensemble de filtration,</li> <li>• bain de sable,</li> <li>• plaque chauffante avec agitation,</li> <li>• filtre en fibres de verre,</li> <li>• filtre cellulose,</li> <li>• dessiccateur, étuve, four,</li> <li>• centrifugeuse et accessoires,</li> <li>• pH mètre,</li> <li>• papier collant,</li> <li>• emporte pièces,</li> <li>• compteur proportionnel (Berthold, LB790)</li> </ul>	<p>The necessary equipment is as follows:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• balance,</li> <li>• beaker,</li> <li>• test tube,</li> <li>• watch glasses,</li> <li>• pasteur pipettes,</li> <li>• filtration set,</li> <li>• sand bath,</li> <li>• hotplate magnetic stirrer ,</li> <li>• fiberglass filter,</li> <li>• cellulose filter,</li> <li>• desiccator, oven, furnace,</li> <li>• centrifuge and accessories,</li> <li>• pH meter,</li> <li>• adhesive paper,</li> <li>• take away pieces,</li> <li>• proportional counter (Berthold, LB790)</li> </ul>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### 2.2 Tracers

$^{85}\text{Sr}$ , dilution of SR85ELSB45 from Areva NP – LEA (~ 20000 Bq.g<sup>-1</sup>)

$^{90}\text{Sr}$  (at equilibrium with  $^{90}\text{Y}$ ), dilution of SR90ELSB30 from Areva CERCA – LEA (~ 50 Bq.g<sup>-1</sup>)

<b>Radionucléide/ radionuclide</b>	<b>Utilisation/Use</b>
<sup>85</sup> Sr	Calcul du rendement chimique <i>Determination of the chemical yield</i>
<sup>90</sup> Sr	Etalonnage des compteurs/ <i>Counter calibration</i>

## Reference material

IAEA-156 (clover), IAEA Soil-6, IAEA-321 (milk powder), IAEA-375 (soil), IAEA-152 (milk powder)

## 2.3 Chemical reagents

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- HCl,
- citric acid
- oxalic acid
- concentrated NH<sub>4</sub>OH
- Fe(Cl)<sub>3</sub>
- HNO<sub>3</sub>

## 2.4 Solutions

- ultra-pure H<sub>2</sub>O
- Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution (10 g.l<sup>-1</sup>)
- 25% NH<sub>4</sub>Cl
- CaCl<sub>2</sub> solution (100 mg / ml)
- a saturated solution of H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 0.05M HNO<sub>3</sub>, 6M HNO<sub>3</sub>, 8 M HNO<sub>3</sub>, concentrated HNO<sub>3</sub> (65 - 70 %)
- 9 M HCl, 4M HCl, concentrated HCl (35 – 37 %)
- Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,5 M, HNO<sub>3</sub> 6 M.

La pureté des réactifs est vérifiée par l'analyse de l'échantillon blanc.

*The purity of the reagents is verified by the analysis of the white sample.*

### 3 PROCEDURE

#### Warning

The original documents quote various internal documents relating in particular to the calibration, the maintenance of the equipment used as well as aspects of internal quality assurance in the laboratory. These documents are not published here and it is appropriate for each laboratory that uses these procedures to verify that it works in the state of the art.

#### 3.1 Étapes de radiochimie/ *Radiochemistry steps*

Les différentes étapes, schématisées figure F1, sont :

*The different steps, schematized on figure F1, are :*

- A : pesée de l'échantillon et ajout du traceur radioactif (strontium 85) pour évaluer le rendement chimique,  
*Weighing the sample and adding the tracer radioactive (strontium 85) to evaluate the chemical yield,*
- B : mise en solution des oxydes minéraux,  
*dissolution of the mineral oxides*
- C, D, E : plusieurs co-précipitations selon la charge en calcium et en fer,  
*several co-precipitations depending on the calcium and iron load,*
- F : passage sur colonne pour purifier la fraction contenant le strontium 90.  
*load through column to purify the fraction containing strontium 90.*

La solution alors obtenue est analysée pour évaluer le rendement chimique par la mesure du strontium 85 en spectrométrie gamma. Après quinze jours (au minimum) le strontium 90 est en équilibre radioactif avec son fils l'yttrium 90.

*The solution then obtained is analyzed to evaluate the chemical yield by measuring strontium 85 using gamma spectrometry or, stable strontium by elementary measurement. After a fortnight (at least) strontium 90 is in radioactive equilibrium with its son yttrium 90.*

- G : l'hydroxyde d'yttrium est extrait de la solution par précipitation. Ce précipité est remis en solution puis l'oxalate d'yttrium est précipité et déposé sur un filtre.

*The yttrium hydroxide is extracted from the solution by precipitation. This precipitate is dissolved again and the yttrium oxalate is precipitated and deposited on a filter.*

- H : comptage du filtre par compteur proportionnel à gaz.

*Counting of the filter by gas proportional counter.*

Le mode opératoire est détaillé ci-dessous (§3.2) La verrerie est précisée à titre indicatif et pour 20 g de cendres.

*The procedure is detailed below (3.2). The glassware is specified for information only and for 20 g of ash.*

### 3.2 Détail des étapes de préparation des échantillons *Detail of preparation steps of the samples*

#### A. Préparation de l'échantillon (cendres) *Preparation of the samples (ashes)*

**A.1** Peser environ 20 g d'échantillon préalablement calciné (480°C) – et si besoin séché à poids constant - dans un bécher de 250 ou 400 ml. Noter le poids

*Weigh approximately 20 g of previously calcinated sample (480 ° C) - and if necessary dried to constant weight - into a 250 or 400 ml beaker. Note the weight*

**A.2** Mouiller les cendres avec de l'eau ultra-pure.

*Wet the ashes with ultra-pure water (getting a cake).*

#### Traçage des échantillons avec le traceur radioactif $^{85}\text{Sr}$

##### *Sample spiking with $^{85}\text{Sr}$ radioactive tracer*

**A.3** Ajouter par pesée la quantité désirée de la solution de traceur  $^{85}\text{Sr}$  sur les cendres mouillées

*Add by weigh the desired amount of  $^{85}\text{Sr}$  tracer solution to the wet ashes*

#### B. Mise en solution/ *dissolution*

**Cette étape consiste à mettre en solution les minéraux présents sous forme d'oxydes dans la matrice.**

*This step consists in dissolving the minerals present in the form of oxides in the matrix*

**B.1** Ajouter environ 30 mL de  $\text{HNO}_3$  concentré.

*Add about 30 mL of concentrated  $\text{HNO}_3$ .*

**B.2** Chauffer à température douce (80 °C) toute la journée en ajoutant 5 à 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  régulièrement par fraction de 1 mL. Agiter régulièrement. Ajouter  $\text{HCl}$  9 M ou  $\text{HCl}$  concentré si nécessaire.

*Heat at a gentle temperature (80 °C) all day long by adding 5 to 10 ml of  $\text{H}_2\text{O}_2$  regularly in fractions of 1 mL. Shake regularly. Add 9M  $\text{HCl}$  or concentrated  $\text{HCl}$  if necessary.*

**B.3** Evaporer à sec. Recommencer une fois depuis l'étape B.1.

*Evaporate to dryness. Repeat once from step B.1.*

**B.4** Reprendre le résidu sec par 20 à 50 ml  $\text{HCl}$  4 M. Porter à ébullition pendant au moins 10 minutes.

*Dissolve the dry residue with 20 to 50 ml 4M  $\text{HCl}$ . Bring to a boil for at least 10 minutes.*

**B.5** Retirer de la plaque chauffante. Ajouter 20 à 50 ml de H<sub>2</sub>O ultra-pure et laisser refroidir.

*Remove from the hotplate. Add 20 to 50 mL of ultra-pure H<sub>2</sub>O and allow to cool.*

**B.6** Filtrer sur filtre en fibre de verre

*Filter on fiberglass filter*

**B.7** Rincer le précipité 3 fois avec 20 à 30 ml de H<sub>2</sub>O ultra-pure.

*Rinse the precipitate 3 times with 20 to 30 mL of hot ultra-pure H<sub>2</sub>O.*

**B.8** Transvaser le filtrat dans un bécher de 1 ou 2 l

*Transfer the filtrate to a 1 or 2 L beaker.*

**B.9** Ajouter la solution de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pour obtenir environ 10 mg de Sr stable.

*Add Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution to obtain approximately 10 mg stable Sr.*

### **C. Précipitation des oxalates de calcium** ***Precipitation of calcium oxalates***

**C.1** Ajouter 10 mL de NH<sub>4</sub>Cl 25 %, une pointe de spatule d'acide citrique et une quantité d'acide oxalique équivalente à la prise d'échantillon préalablement dissous à chaud.

*Add 10 mL of 25% NH<sub>4</sub>Cl, a tip of spatula of citric acid and an amount of oxalic acid equivalent to the previously dissolved hot sample.*

**C.2** Ajuster le pH de l'échantillon à 4,5 avec NH<sub>4</sub>OH concentré à l'aide du pH-mètre. Vers pH = 3, il y a apparition d'un précipité blanc.

*Adjust the pH of the sample to 4.5 with concentrated NH<sub>4</sub>OH using the pH meter. Towards pH = 3, there is appearance of a white precipitate.*

**C.3** Agiter la solution pendant 1 heure en chauffant à 70-80 °C.

*Stir the solution for 1 hour while heating at 70-80 °C.*

**C.4** Laisser décanter.

*Leave to settle outside the plate having removed the magnetic stirring rod.*

**C.5** Centrifuger

*Centrifuge*

**C.6** Récupérer le précipité, et le sécher à l'étuve (environ 12 h à 80-100 °C).

*Recover the precipitate, and dry in an oven (about 12 hours at 80-100 °C).*

**C.7** Calciner l'échantillon pendant 10 h à 550°C

*Calcinate the sample for 10h at 550°C*

**C.8** A la sortie du four, laisser refroidir les échantillons dans un dessiccateur. Les peser

*On leaving the furnace, let the samples cool in a desiccator. Weigh them*

**D. Précipitation de l'hydroxyde ferrique (cas des échantillons riches en métaux)**  
***Precipitation of ferric hydroxide (case of metal-rich samples)***

**Pour les échantillons connus comme riches en phosphates (lait, eau, poisson, fromage), aller directement à l'étape F.**

***For samples known to be rich in phosphates (milk, water, fish, cheese), go directly to step F.***

**D.1** Reprendre l'échantillon (qui est sous forme de carbonate) avec HNO<sub>3</sub> 8 M ou concentré.

*Resume the sample (which is in carbonate form) with 8M HNO<sub>3</sub> or concentrated.*

**D.2** Transvaser dans un bécher de 600 mL forme haute.

*Transfer to a tall form 600 mL beaker.*

**D.3** Ajouter quelques gouttes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*Add a few drops of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

**D.4** Chauffer pour éliminer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à la fin de l'effervescence.

*Heat to remove H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> until the end of the effervescence.*

**D5** Etendre le volume de la solution à 350 mL avec H<sub>2</sub>O ultra-pure.

*Extend the volume of the solution to 350 mL with ultra-pure H<sub>2</sub>O.*

**D.6** Ajuster le pH à 8,5 avec NH<sub>4</sub>OH concentré à l'aide du pH mètre. .

*Adjust the pH to 8.5 with concentrated NH<sub>4</sub>OH using the pH meter.*

**D.8** Agiter la solution pendant 30 minutes.

*Stir the solution for 30 minutes.*

**D.9** Centrifuger.

*Centrifuge.*

**D.10** Réserver le surnageant dans un bécher de 1 L.

*Set aside the supernatant in a 1 L beaker.*

**-D.11** Jeter le précipité

*Discard the precipitate*



## **E. Précipitation des oxalates de calcium** ***Precipitation of calcium oxalates***

**E.1** Ajouter dans le surnageant 10 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  25 %, une pointe de spatule d'acide citrique et 10 g d'acide oxalique préalablement dissous à chaud.

*In the supernatant add 10 mL of 25%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a tip of spatula of citric acid and 10 g of oxalic acid previously dissolved while heating.*

**E.2** Ajuster le pH à 4,5 avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentré à l'aide du pH-mètre. Vers pH = 3, il y a apparition d'un précipité blanc.

*Adjust the pH to 4.5 with concentrated  $\text{NH}_4\text{OH}$  using the pH meter. Towards pH = 3, a white precipitate appears.*

**E.3** Agiter la solution pendant 1 heure en chauffant à 70-80 °C.

*Stir the solution for 1 hour while heating at 70-80 °C.*

**E.4** Centrifuger

*Centrifuge .*

**E.5** Récupérer le précipité et le sécher à l'étuve (environ 12 h à 80-100 °C)

*Collect the precipitate and dry it in an oven (about 12 hours at 80-100 °C)*

**E.6** Calciner l'échantillon pendant 10 h à 550°C

*Calcinate the sample for 10 h at 550 °C*

**E.7** A la sortie du four, laisser refroidir les échantillons dans un dessiccateur

*On leaving the oven, let the samples cool in a desiccator.*

## **F. Passage sur colonne Sr-resin** ***Passing through a Sr-resin column***

**F.1** Reprendre le précipité avec au maximum 30 mL  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,5 M,  $\text{HNO}_3$  6 M.

*Dissolve the precipitate with not more than 30 mL 0.5 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 6 M  $\text{HNO}_3$ .*

**F.2** Assembler la colonne (robinet, filtre, corps, entonnoir).

*Assemble the column (tap, filter, body, funnel).*

**F.3** Ajouter environ 2,8g de résine Sr-resin.

*Add about 2.8 g Sr-resin resin.*

**F.4** Conditionner la colonne avec 20 mL  $\text{HNO}_3$  6 M.

*Condition the column with 20 mL 6M  $\text{HNO}_3$ .*

**F.5** Verser l'échantillon en haut de la colonne.

*Load the sample at the top of the column*

**F.6** Rincer la colonne avec 20 mL de HNO<sub>3</sub> 8 M.

Rinse the column with 20 mL of 8M HNO<sub>3</sub>.

**F.7** Eluer le strontium avec 40 mL d'une solution HNO<sub>3</sub> 0,05 M dans un flacon pour la mesure par spectrométrie gamma.

*Elute the strontium with 40 mL of a 0.05 M HNO<sub>3</sub> solution in a vial for measurement by gamma spectrometry*

**Les échantillons doivent être mesurés en spectrométrie gamma pour la mesure de <sup>85</sup>Sr. Attendre au minimum 15 jours que le strontium 90 et l'yttrium 90 soit à l'équilibre radioactif avant de poursuivre la radiochimie à l'étape G.**

*The samples must undergo a gamma spectrometry for the measurement of <sup>85</sup>Sr. Wait at least 15 days for strontium 90 and yttrium 90 to be at radioactive equilibrium before proceeding with radiochemistry in step G.*

### **G. Séparation <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y/**

#### ***Separation <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y***

**G.1** Après l'attente de mise à l'équilibre, ajouter par pesée environ 10 mg d'yttrium dans un tube à centrifuger en verre de 100 mL.

*After the equilibrium standby, add approximately 10 mg of yttrium to a 100 mL glass centrifuge tube by weighing.*

**G.2** Verser la solution contenue dans le flacon de mesure gamma dans le tube à centrifuger.

*Pour the solution from the gamma counting vial into the centrifuge tube.*

**G.3** Ajouter NH<sub>4</sub>OH jusqu'à apparition d'un précipité blanc d'hydroxyde d'yttrium (vérifier au papier pH que le pH est compris entre 8 et 9). **Noter la date et l'heure.**

*Add NH<sub>4</sub>OH until a white precipitate of yttrium hydroxide appears (check with pH paper that the pH is between 8 and 9). **Note the date and time***

**G.4** Centrifuger.

*Centrifuge.*

## H. Précipitation de l'oxalate d'yttrium

### *Precipitation of Yttrium oxalate*

**H.1** Reprendre le précipité avec quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  6 M ou 8 M.

*Resume the precipitate with a few drops of 6 M or 8 M  $\text{HNO}_3$ .*

**H.2** Etendre la solution à un volume compris entre 30 et 50 mL avec  $\text{H}_2\text{O}$  ultra-pure.

*Extend the solution to a volume between 30 and 50 mL with ultra-pure  $\text{H}_2\text{O}$ .*

**H.3** Ajouter 6 mL d'une solution saturée de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  jusqu'à l'apparition d'un co-précipité blanc d'oxalate d'yttrium.

*Add 6 mL of a saturated solution of  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  until the appearance of a white yttrium oxalate co-precipitate.*

**H.4** Chauffer 20 minutes au bain-marie réglé à 80 °C.

*Heat for 20 minutes in a water bath set at 80°C.*

**H.5** Laisser refroidir.

*Allow to cool.*

**H.6** Disposer un filtre préalablement pesé en acétate de cellulose sur la rampe de filtration. Mouiller le filtre avec de l'eau milliQ. Prélever à l'aide d'une pipette plastique le co-précipité et déposer ce dernier délicatement au centre du filtre.

*Place a pre-weighed cellulose acetate filter on the filter-holder of the filtration system. Wet the filter with milliQ water. Using a plastic pipette, take the coprecipitate and carefully place it in the center of the filter.*

**H.7** Rincer le filtre à l'eau milliQ puis à l'éthanol.

*Rinse the filter with milliQ water and ethanol.*

**H.8** Retirer délicatement le filtre, le mettre à l'étuve (105 °C maximum) pendant 30 minutes minimum.

*Carefully remove the filter put it in an oven (105 °C maximum) for 30 minutes minimum.*

**H.9** Peser l'ensemble filtre + précipité.

*Weigh the filter + precipitate.*

**H.12** Mettre à compter immédiatement. **Noter la date et l'heure.**

*Start counting immediately. **Note the date and time.***

#### **4 REFERENCES**

Norme NF ISO 18589-5 (mai 2009) « Mesurage de la radioactivité dans l'environnement – Sol. Partie 5 : Mesurage du strontium 90 »

Standard NF ISO 18589-5 (may 2009) Measurements of radioactivity in the environment - Soil - Part 5 : measurement of strontium 90 -

IAEA N° 295, Measurement of radionuclides in food and the environment. A guidebook. Technical reports series, 1989.

## 5 FLOW CHART

Figure F1. Représentation schématique des étapes de préparation de l'oxalate d'yttrium

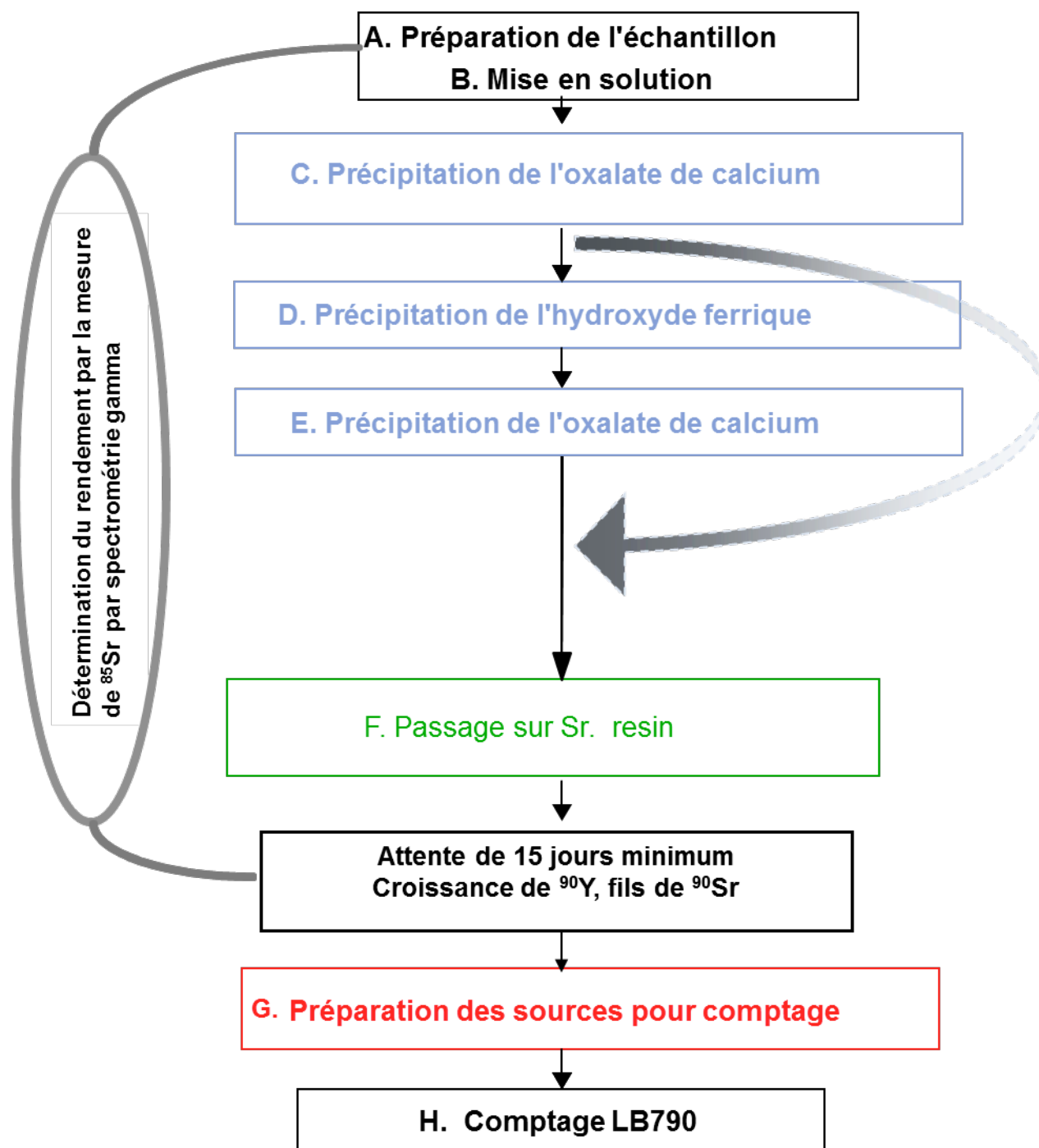


Figure F1. Schematic representation of the steps for the preparation of yttrium oxalate

