

RiO5 METHOD (12-13)

IRSN/LMRE/MESURE/H-3/P4010.12V15

IRSN/LMRE/MESURE/H-3/MO4010.12.1V9

Sabine Charmasson

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

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).

Contributor:

Catherine Cossonnet (catherine.cossonnet@irsn.fr)

**Tritium (libre et lié à la matière organique) – Scintillation liquide –
échantillons de l'environnement**

**Tritium (Free and Organically bound tritium) —Liquid Scintillation
— environmental 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

1	SCOPE	1
2	EQUIPMENT AND CHEMICAL REAGENTS	1
2.1	EQUIPMENT	1
2.2	TRACERS/RADIOACTIVE SOURCES	2
2.3	CHEMICAL REAGENTS	2
2.4	SOLUTIONS	2
3	PROCEDURE	2
3.1	COMBUSTION POUR MESURE DU TRITIUM LIE A LA MATIERE ORGANIQUE (TOL)	3
3.1.1	PRINCIPE/ <i>PRINCIPLE</i>	3
3.1.2	PRÉPARATION DU MATERIEL / PREPARATION OF THE MATERIAL	5
3.1.3	COMBUSTION	7
3.2	MESURE/MEASUREMENT	9
4	REFERENCES	10
5	FLOW CHART	11
6	IMAGES	13

1 SCOPE

This method both in French (original language) and English (*italic characters*) specifies the minimum requirements and laboratory methods for the preparation of samples and material to carry out analysis of Tritium in environmental samples with liquid scintillation.

After collection in the field, the samples are either frozen or keep fresh until return to the laboratory taking the necessary precautions to avoid any exchange with the air (samples must be put in sealed bags under vacuum as soon as possible after sampling).

In order to determine tritium concentrations, environmental samples are generally first freeze-dried. The tritium obtained in the condensate is the HTO fraction of the sample (tissue free water tritium). Then the residue is burnt in a special tubular furnace with oxygen in the presence of a catalyst. The water fraction trapped, designated as Organically Bound Tritium (OBT), is adjusted at pH 7, distilled and, measured using a liquid scintillation counter (Pointurier et al., 2004; Cossonnet et al., 2009).

As the combustion phase is critical for OBT measurement, this document details the procedure for this step.

2 EQUIPMENT AND CHEMICAL REAGENTS

2.1 Equipment

<ul style="list-style-type: none"> • balance au 1/10 g et au 1/10 mg • chauffe-ballon, • cryostat, • dessiccateur + silicagel, • fours tubulaires, • laine de quartz ou de verre • lyophilisateur, • mélangeur, • nacelle en quartz, • pistolet à air chaud, • rodet en téflon, • tube de combustion en quartz, • vases Dewar, • ensemble en verre borosilicaté pour condensation de l'eau de combustion et distillation • centrale de distribution de gaz. 	<ul style="list-style-type: none"> • scales at 1/10 g and 1/10 mg • heating mantle, • cryostat • desiccator + silica gel, • tubular furnaces, • quartz or glass wool • freeze-dryer, • mixer/stirrer, • quartz combustion boat, • hot air gun, • teflon rod, • quartz combustion tube, • Dewar vases, • set of borosilicate glass for condensing the water of combustion and distillation • gas distribution center.
--	---

La mesure de ^3H est réalisée à l'aide de compteurs à scintillation liquide (PACKARD, QUANTULUS).

The measurement of ^3H is carried out using liquid scintillation counters (PACKARD, QUANTULUS).

L'ensemble du matériel est indiqué dans la procédure

See text of Procedure for other materials

La majeure partie du matériel utilisé nécessite un entretien particulier caractéristique de son fonctionnement. Le résultat de ces opérations est reporté dans la fiche de vie de l'appareil.

Most of the equipment used requires a particular maintenance characteristic of its operation. The result of these operations is reported in the device's life record.

2.2 Tracers/Radioactive sources

- La source radioactive de ^3H utilisée est accompagnée d'un certificat d'étalonnage
The ^3H radioactive source used is accompanied by a calibration certificate.

La durée de vie des sources est fixée au plus à la moitié de la période du tritium, soit 6 ans, en l'absence d'indication sur leur certificat.

In the absence of any indication on their certificate, the lifetime of the sources is fixed at most half of the tritium period, i.e. 6 years

2.3 Chemical reagents

- Mélange alumine/Platine avec quartz pilé,
Mixture alumina/platinum with crushed quartz
- La date limite d'utilisation des liquides scintillants est la date limite de consommation donnée sur les bouteilles par le fournisseur.
The expiry date for the use of scintillant liquids is the expiry date given on the bottles by the supplier.
- Argon and oxygen
- Carboglace / dry ice
- CaCO_3 dry

2.4 Solutions

- Eau de source profonde e.g. en France l'eau des Abatilles
deep spring water, eg in France : waters of the Abatilles

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.

Le tritium est extrait des échantillons sous forme d'eau tritiée, puis mesuré par scintillation liquide. Les échantillons d'eau (rivières, eau de pluie, eaux de boissons) sont mesurés

directement ou après distillation (généralement les eaux de mer présentent des activités trop faibles pour être mesurées de cette façon. D'autres méthodes doivent alors être utilisées comme la scintillation liquide après enrichissement électrolytique ou la spectrométrie de masse gazeuse en mesurant le ^3He produit par la désintégration radioactive du tritium). Les autres matrices subissent une transformation (lyophilisation, combustion, distillation) qui permet d'extraire l'hydrogène qu'ils contiennent sous la forme H_2O .

Tritium is extracted from the samples as tritiated water and then measured by liquid scintillation. Water samples (freshwater, rain, drinking water) are measured directly or after distillation (generally seawater measurement is not possible by 'direct' liquid scintillation due to very low amount of tritium in the marine compartment. It thus requires the use of other methods such as liquid scintillation after electrolytic enrichment or gas mass spectrometry by measuring the ^3He grown in from tritium decay). The other matrices undergo a transformation (freeze-drying, combustion, distillation) which makes it possible to extract the hydrogen which they contain in the H_2O form.

Le mode opératoire est schématisé sur la figure F1, en fonction de la nature de l'échantillon.

The procedure is shown schematically in FIG. F1, depending on the nature of the sample.

Les quantités d'eau recueillie à chaque étape sont mesurées par pesées. La correspondance masse/volume est effectuée en utilisant une densité de 1 g.mL^{-1} .

The quantities of water collected at each stage are measured by weighing. The mass / volume correspondence is performed using a density of 1 g.mL^{-1}

Pour le tritium organiquement lié, l'analyse de chaque échantillon peut être renouvelée 1 ou 2 fois.

For organically bound tritium, the analysis of each sample may be repeated once or twice.

3.1 Combustion pour mesure du tritium lié à la matière organique (TOL) ***Combustion for tritium measurement of organically bound tritium (OBT)***

Mode opératoire de la combustion par four tubulaire (Pyroxydiseur) des échantillons, pour récupérer sous forme d'eau l'hydrogène lié à la matière organique (MO4010.12.1).

Procedure of the combustion using a tubular furnace (Pyroxydizer) of the samples, in order to recover hydrogen bound to organic matter in the form of water (MO4010.12.1).

3.1.1 Principe/principe

Chaque ligne de combustion est composée de deux unités chauffantes (four F1 et four F2)

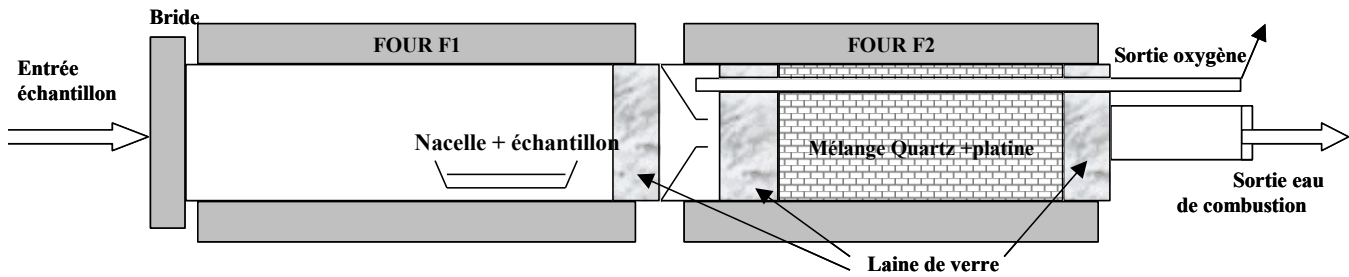
Each combustion line consists of two heating units (furnace F1 and furnace F2)

Dans chaque ligne est disposé un tube en quartz. Dans la partie du tube située au niveau du four F1 se trouve la nacelle contenant l'échantillon et dans celle au niveau du four F2 se trouve le catalyseur (mélange oxydant alumine/Pt et quartz pilé) (figure F2).

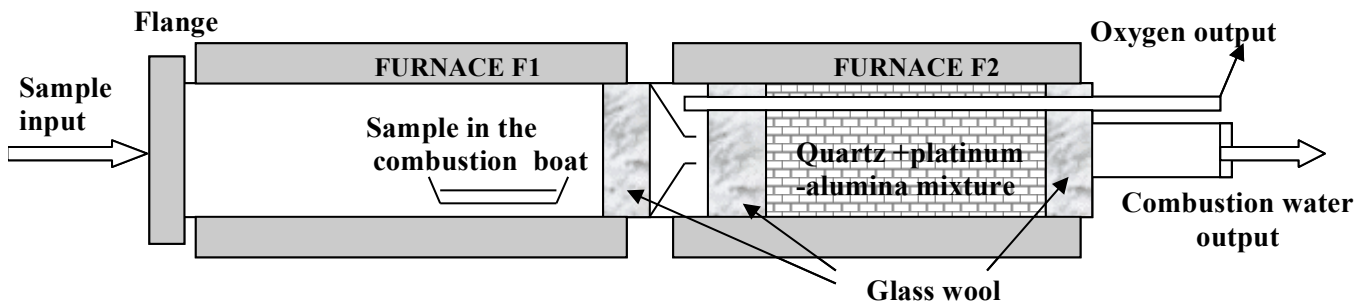
In each line is arranged a quartz tube. In the part of the tube located at the furnace F1 is the combustion boat containing the sample and in that at the furnace F2 is the catalyst (oxidizing mixture alumina / Pt / crushed quartz) (Figure F2).

Le four F1 est semi-calorifugé et ventilé, le four F2 est totalement calorifugé.

The furnace F1 is semi-insulated and ventilated, the furnace F2 is totally insulated



F2 : Schéma d'une ligne de combustion



F2: Diagram of a combustion line

L'objectif de la combustion est de récupérer l'eau (contenant le tritium) par oxydation catalytique des gaz de combustion. La combustion se déroule en deux étapes.

The purpose of the combustion is to recover water (containing tritium) by catalytic oxidation of the combustion gases. The combustion takes place in two stages:

- 1^{ère} étape : **phase de pyrolyse Four 1/ 1st step: pyrolysis phase Furnace 1**

un flux d'argon balaie l'échantillon, pendant qu'un faible flux d'oxygène balaie le catalyseur. Le flux d'argon entraîne les gaz de combustion. Le flux d'oxygène est maintenu suffisamment faible pour éviter que la combustion s'emballe.

An argon stream sweeps the sample while a small stream of oxygen scavenges the catalyst. The argon flow drives the combustion gases. The flow of oxygen is kept low enough to prevent combustion from heating up

- 2^{nde} étape : **phase d'oxydation Four 2/2nd step: oxidation phase Furnace 2**

un flux d'oxygène balaie l'échantillon et le catalyseur pour une oxydation totale des gaz produits, pendant qu'un faible flux d'argon balaie l'échantillon.

an oxygen flow sweeps the sample and the catalyst for total oxidation of the product gases, while a small argon flow sweeps the sample.

L'eau produite est ensuite piégée à froid (figure F2).

The produced water is then cold trapped (Figure F2).

Le fonctionnement des fours est piloté par le logiciel du fournisseur. L'utilisation de thermocouples permet le contrôle des températures..

The operation of the furnaces is controlled by the software of the supplier. The use of thermocouples allows temperature control.

3.1.2 Préparation du matériel / Preparation of the material

3.1.2.1 Préparation du tube en quartz / Preparation of the Quartz tuber

Le catalyseur, un mélange alumine/platine est introduit dans le tube à l'aide d'un entonnoir. De la laine de quartz (ou verre) est placée de part et d'autre du catalyseur pour le maintenir bloqué.

The catalyst, an alumina / platinum mixture, is introduced into the tube by means of a funnel. Quartz wool (or glass wool) is placed on either side of the catalyst to keep it locked.

Avant toute combustion, l'ensemble est chauffé

Before any combustion, the mixture is heated.

Après une ou plusieurs combustions d'échantillons, la qualité du catalyseur est vérifiée visuellement ; il doit être gris. S'il est blanc, il doit être renouvelé.

After one or more combustion of samples, the quality of the catalyst is checked visually; he must be gray. If it is white, it must be renewed.

Le chauffage du tube sans échantillon doit être réalisé :

The heating of the tube without sample must be realized :

- soit après un arrêt prolongé de l'installation, pour éliminer toute trace éventuelle d'humidité,

either after a prolonged stop of the installation, to eliminate any trace of humidity,

- soit après constatation de la présence de résidus noirs (mauvaise combustion et comme dit ci-dessus après tout renouvellement de catalyseur)/

or after finding the presence of black residues (poor combustion and as mentioned above after any renewal of catalyst).

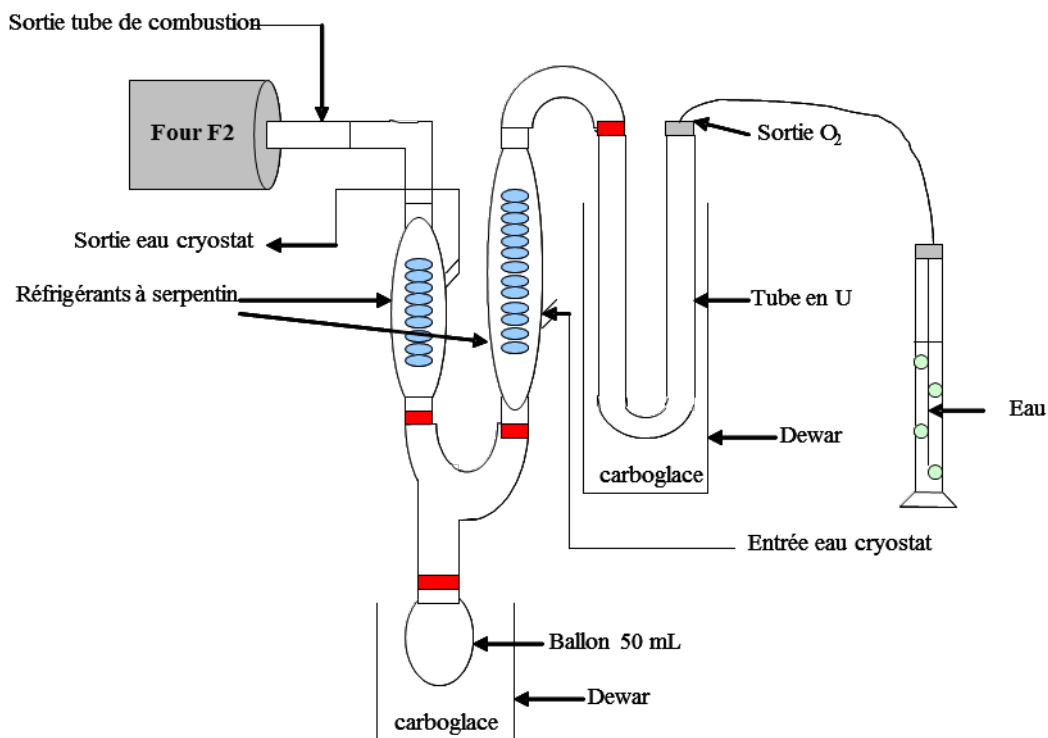
3.1.2.2 Préparation de la récupération de l'eau / Preparation of water collection

Le montage est schématisé sur la figure F3. *The assembly is shown schematically Figure F3.*

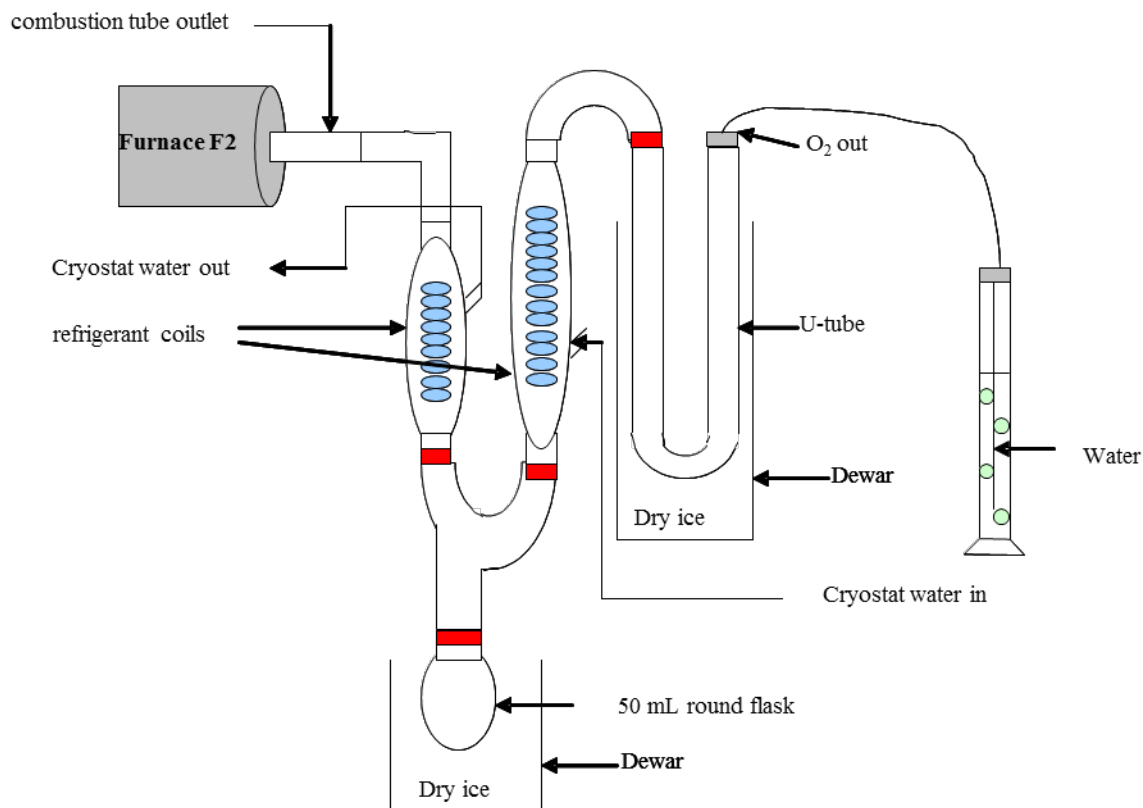
La verrerie est changée et lavée à chaque échantillon. *The glassware is changed and washed with each sample.*

Après pesée du ballon de 50 mL et du tube en U, le montage est réalisé. Le ballon et le tube en U plongent dans un Dewar rempli de carboglace. Il est conseillé d'utiliser des Dewar de forme haute pour bien piéger l'eau. Le fond du tube en U doit juste reposer sur la carboglace.

After weighing the 50 ml round flask and the U-tube, assembly is mounted. The round flask and the U-tube dive into a Dewar filled with dry ice. It is advisable to use high form Dewar to trap the water properly. The bottom of the U-tube should just be in contact with the dry ice.



F3: Montage pour la récupération de l'eau après combustion



F3 : Assembly for the collection of water after combustion

3.1.2.3 Préparation de l'échantillon / *Sample preparation*

La nacelle vide est pesée.

The empty combustion boat is weighed.

Une masse donnée d'échantillon est ajoutée. Cette masse est fonction de la masse d'échantillon disponible, de la nature de l'échantillon et du pourcentage d'hydrogène pour recueillir si possible au moins 10 g d'eau (voir données indicatives § 3.1.3.5).

A given mass of sample is added. This mass is a function of the available sample mass, the nature of the sample and the percentage of hydrogen to collect, if possible, at least 10 g of water (see guidance § 3.1.3.5).

La nacelle est introduite dans le tube en quartz, au niveau du four F1, en butée avec la laine de quartz (Figure F2).

The combustion boat is introduced into the quartz tube, at the furnace F1, in abutment with the quartz wool (Figure F2).

La bride extérieure est fermée. *The outer flange is closed*

Le temps entre la pesée de l'échantillon et l'introduction de la nacelle dans le four doit être le plus court possible pour éviter toute hydratation de l'échantillon.

The time between the weighing of the sample and the introduction of the combustion boat into the furnace should be as short as possible to avoid any rehydration of the sample.

3.1.3 COMBUSTION

3.1.3.1 Démarrage/ *Start*

La programmation est conçue de telle sorte que le préchauffage du four F2 à 800 °C est lancé, la température du four F1 étant maintenue à environ 35 °C et le four ventilé.

The programming is designed so that the preheating of the furnace F2 at 800 °C is started, the temperature of the furnace F1 being maintained at about 35 °C and the furnace ventilated.

Cette étape réalisée, la séquence de combustion du Four F1 démarre jusqu'à atteindre 850°C et la température du Four F2 est montée à 1000°C

This step carried out, the combustion sequence of the Furnace F1 starts up to reach 850°C and the temperature of the furnace F2 is raised to 1000 °C.

3.1.3.2 Récupération de l'eau / *Water collection*

Le cryostat peut se programmer en fonction des séquences de combustion et il est également piloté avec le logiciel.

The cryostat can be programmed according to the combustion sequences and it is also controlled with the software.

Il est conseillé de chauffer l'eau des cryostats 2 heures avant la fin de séquence pour bien assécher la verrerie au-dessus du ballon et du tube en U.

It is advisable to heat the water of the cryostats 2 hours before the end of the sequence to dry the glassware above the round flask and the U-tube.

3.1.3.3 Arrêt / Stop

Quand il n'y a plus de traces d'eau dans le montage/

When there are no more traces of water in the assembly :

- Arrêter les fours. *Stop the furnaces.*
- Arrêter les cryostats. *Stop the cryostats.*
- Abaisser les Dewar et essuyer les rodages extérieurs du ballon et du tube en U.
Lower the Dewar and wipe the outer lapping of the round flask and U-tube.
- Démonter le ballon et le tube en U et les peser.
Disassemble the round flask and U-tube and weigh them.
- Réunir les 2 fractions d'eau dans le ballon de distillation.
Combine the 2 fractions of water in the distillation flask .

Quand, en fin de combustion, l'eau recueillie est légèrement colorée (jaune/orangé), une 2^{de} combustion de la totalité de l'eau est réalisée pour la purifier.

When, at the end of the combustion, the water collected is slightly colored (yellow/orange), a 2nd combustion of the totality of the water is carried out to purify it.

Avant la mesure par scintillation, l'eau recueillie est neutralisée à pH 7 si le pH est acide avec ajout CaCO₃ sec puis distillée.

Before the measurement by scintillation, the water collected is neutralized to pH 7 if the pH is acidic with addition of dry CaCO₃, then distilled.

3.1.3.4 Blanc de combustion/ Combustion blank

Des blancs de combustion sont réalisés régulièrement chaque année afin de vérifier qu'il n'y ait pas de contamination en tritium de l'appareil (Environ 12 g d'eau des Abatilles (deep spring water) sont brûlés et l'eau recueillie est analysée).

Combustion blanks are regularly realized each year in order to verify that there is no tritium contamination in the equipment (About 12 g of Abatilles water (deep spring water) are burned and the collected water is analysed).

3.1.3.5 Quantité indicative et durée approximative de la combustion en fonction de la nature des échantillons.

Indicative quantity and approximate duration of combustion according to the nature of the samples.

Echantillon/Sample	Quantité (g) Quantity (g)	Durée totale Total duration
Crustacés/ <i>Crustaceans</i> Mollusques/ <i>Molluscs</i> Mousses aquatiques/ <i>Aquatic mosses</i> Phanérogames/ <i>marine phanerogams</i>	30 – 40	6h00
Matrices sucrées (miel)/ <i>Sweet matrices (honey)</i> Poissons gras (anguille)/ <i>Fatty fish (eel)</i> Fromages gras/ <i>fatty cheese</i>	15 – 20	6h00
Herbe, mousse terrestre, feuille d'arbre, bois <i>Grass, moss, tree leaf, wood</i> Fruit, légume, salade, champignon, céréale <i>Fruit, vegetable, salad, mushroom, cereal</i> Poisson non gras (chair) <i>Non-fatty fish (flesh)</i>	30 - 40	6h00
Eau (eau colorée après 1 ^{ère} combustion) <i>Water (colored water after 1st combustion)</i>	Eau recueillie	4h00
Blanc de combustion/ <i>Combustion blank</i>	≥ 12	2h30

3.2 Mesure/Measurement

L'activité en tritium dans l'eau est déterminée par la mesure de l'émission β^- de ^3H par scintillation liquide).

The tritium activity in the water is determined by measuring the β^- emission of ^3H by liquid scintillation

Les échantillons peuvent être associés dans un groupe pour le comptage. Au LMRE de l'IRSN à chaque groupe de comptage sont insérés :

Samples can be associated in a group for counting. In IRSN-LMRE to each counting group are inserted:

- un échantillon « BLANC » (eau de source profonde, par exemple eaux des Abatilles), pour soustraire le bruit de fond (signal de cette eau) au signal d'un échantillon et
a "BLANK" sample (deep spring water, eg waters of the Abatilles), to subtract the background noise (signal of this water) to the signal of a sample and
- un échantillon de « REFERENCE » (eau de source profonde par exemple eau des Abatilles marquée avec une solution certifiée de ^3H), pour le calcul du rendement de comptage.
a "REFERENCE" sample (deep spring water, eg waters of the Abatilles spike with ^3H certified radioactive solution), for the determination of the detection yield

Selon les recommandations des constructeurs, les compteurs sont vérifiés à l'aide de 2 flacons de sources scellées (^3H , ^{14}C), portant une étiquette indiquant leur date de fabrication et l'activité qu'ils contiennent et d'un flacon scellé pour le bruit de fond (étiquette Background, date de fabrication).

According to the manufacturers' recommendations, the counters are checked using 2 vials of sealed sources (^3H , ^{14}C), bearing a label indicating their date of manufacture and the activity they contain and a sealed vial for the background noise (Background label, date of manufacture).

Ces contrôles sont réalisés à des fins de maintenance (par exemple, valeurs seuil données par le constructeur pour les rendements des compteurs pour ^3H ; 56 % pour les Packard et 55 % pour les Quantulus) et sont utilisés par la personne (fournisseur) qui effectue la maintenance ou une intervention. Ces données sont archivées sur l'ordinateur associé à l'appareil.

These checks are performed for maintenance purposes (for example, threshold values given by the manufacturer for counter efficiencies for ^3H , 56% for Packard and 55% for Quantulus) and are used by the person (supplier) who performs maintenance or intervention. These data are archived on the computer associated with the device.

Les activités sont toujours calculées à la date souhaitée par le client dans la demande d'essai ou à défaut à la date de prélèvement des échantillons, en tenant compte de la période du tritium. Les résultats sont toujours exprimés en Bq.L^{-1} . Dans le cas du tritium organiquement lié, les valeurs en Bq.kg^{-1} sec sont données à titre indicatif.

Activities are always calculated on the date requested by the customer in the test request or, failing that, on the date of sampling, taking into account the tritium period. The results are always expressed in Bq.L^{-1} . In the case of organically bound tritium, the values in Bq.kg^{-1} sec are given for information only.

4 REFERENCES

Pointurier, F., Baglan, N., Alanic, G., Chiappini, R., 2004. A method for the determination of low-level organic-bound tritium activities in environmental samples. Applied Radiation and Isotopes 61, 293–298.

C. Cossonnet C., NeivaMarques A.M., Gurriaran R., 2009: Experience acquired on environmental sample combustion for organically bound tritium measurement. Applied Radiation and Isotopes 67, 809–811

NF ISO 9698: Energie nucléaire - Mesure de la radioactivité dans l'environnement – Qualité de l'eau - Détermination de l'activité volumique du tritium – Méthode par comptage des scintillations en milieu liquide

NF ISO 9698 (February 2011) « Water quality – Determination of tritium activity concentration – liquid scintillation counting method »

XP M 60-824 (AFNOR, July 2016) TFWT and OBT analytical procedure in environmental samples

MPTRI-CARB01: Tri-Carb Liquid Scintillation Analyser REFERENCE MANUAL (Packard)

MPTRI-CARB04: QuantaSmart for the TriCarb Liquid Scintillation Analyser (Getting started) (Packard)

MPTRI-CARB05 QuantaSmart for the TriCarb Liquid Scintillation Analyser REFERENCE MANUAL (Packard)

MPTRI-CARB06 Guide de démarrage pour QuantaSmart (Packard)

MQ1220-5: WinQ (Quantulus)

MQ1220-6: User Manual EASY VIEW (Quantulus)

5 FLOW CHART

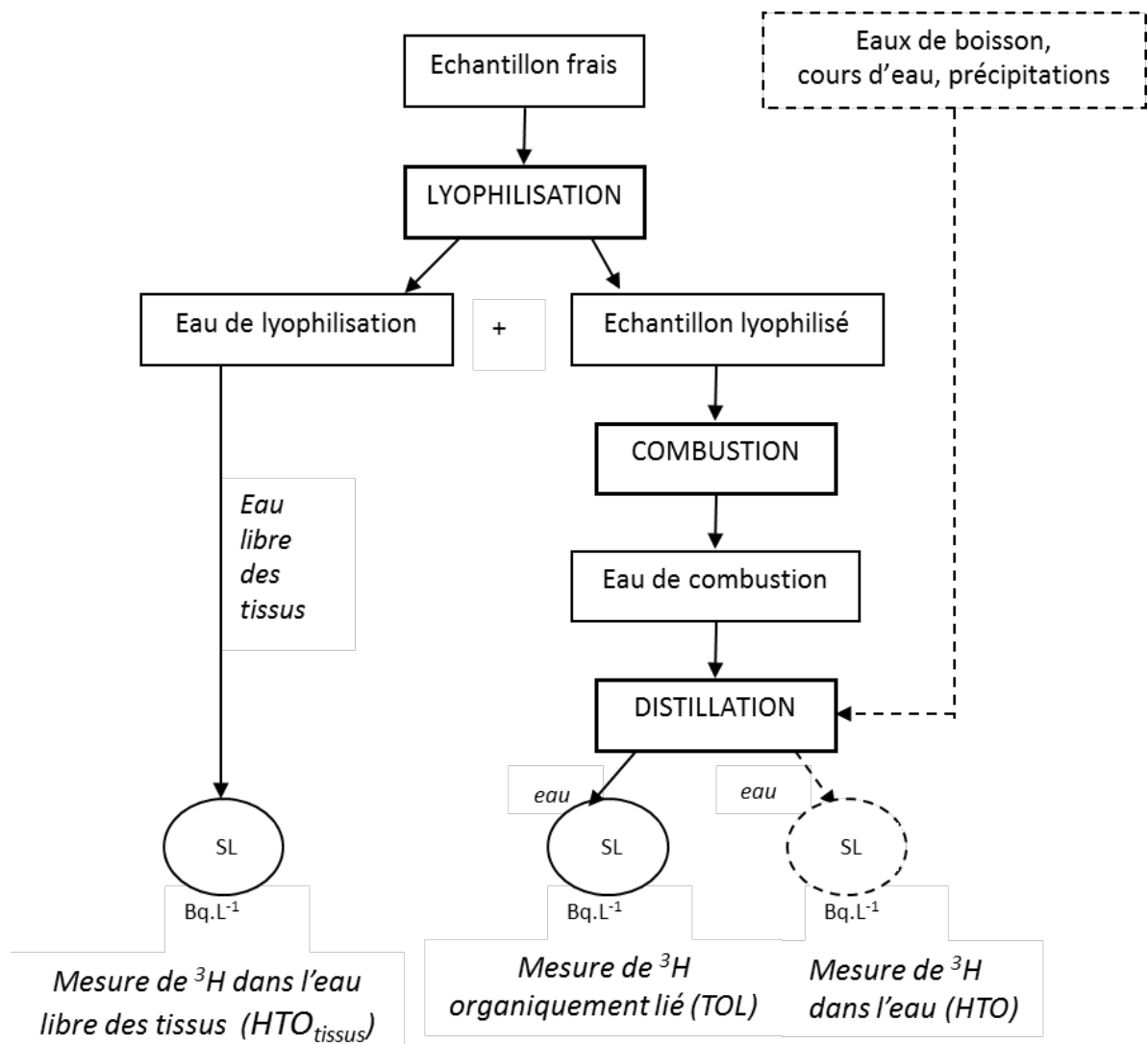


Figure F1 : mode opératoire pour l'analyse de ^3H dans les différents échantillons (SL : scintillation liquide)

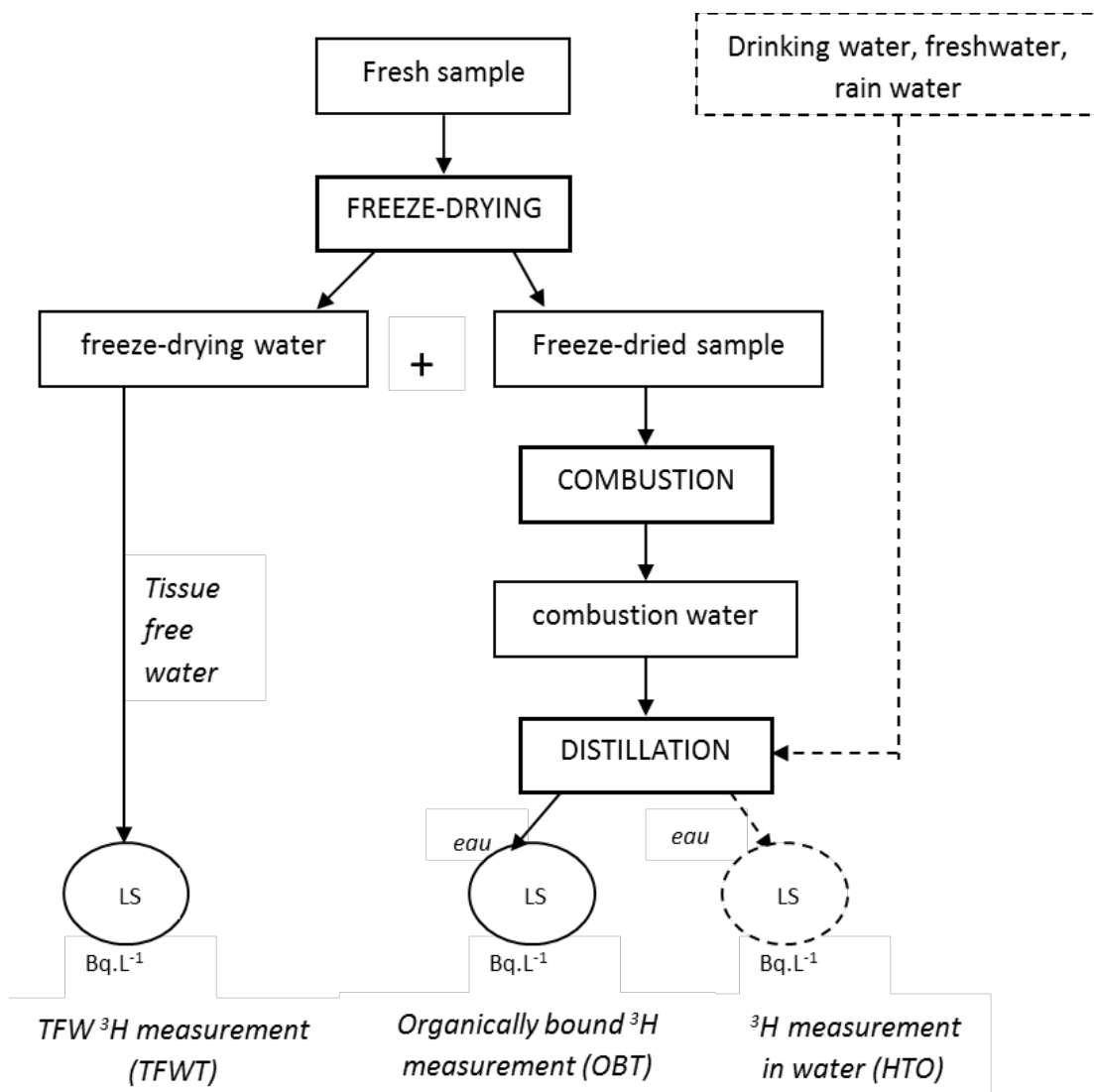


Figure F1: procedure for the analysis of ³H in the different samples (SL: liquid scintillation)

6 IMAGES

Ligne de combustion et récupération de l'eau de combustion
Combustion line and combustion water collection

