

RiO5 METHOD (50)

LRC-AT-MOP-006-ind 1

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 Radioecology Laboratory of Cherbourg, France at IRSN/PSE-ENV/SRTE

Contributor:

Pascal Bailly du Bois (pascal.bailly-du-bois@irsn.fr)

Cesium, Antimony, Ruthenium and Cobalt —Gamma spectroscopy— large volume water sample

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 CHEMICAL REAGENTS	1
2.1	EQUIPMENT	1
2.2	TRACERS	1
2.3	CHEMICAL REAGENTS	1
2.4	SOLUTIONS	2
3	PROCEDURE	2
4	REFERENCES	9
5	FLOW CHART	10
6	IMAGES	11

1 SCOPE

The method presented here specifies the minimum requirements and laboratory methods for preconcentration before gamma-spectrometry measurement of dissolved cesium, antimony, cobalt and ruthenium in large volume water sample.

It is based on the co-precipitation of MnO_2 + KCFC. MnO_2 co-precipitates the hydrolysed forms of cobalt, ruthenium and antimony. Cesium is co-precipitated by addition of fine particles of KCFC (<100 μm , 8 to 10 g). This precipitate, brought to pH 3 - 3.5, makes it possible to obtain the best extraction yields, in particular for antimony. In order to obtain good extraction yields, the precipitate is also kept in suspension for a minimum of 3 hours (stirring by air bubbling) before decanting (Gandon and Guéguéniat, 1992; Bailly-du-Bois et al., 1999)

2 EQUIPMENT AND CHEMICAL REAGENTS

2.1 Equipment

- for ex MILLIPORE YY30 293 16 natural water filtration system equipped with a pressure tank at 2.5 bar. The soluble phase (less than 0.45 μm) is isolated from suspended solids from 120 to 480 liters of sample;
- Containers for collecting concentrates of dissolved elements. 10 or 20 liters capacity
- Compressed air generator
- 120 liters reaction tank with bubble rod connected to the compressed air generator;
- field portable pH meter

CLEANING OF BARRELS

- The hydrated manganese dioxide and copper ferrocyanide attached to the tank/cubitainer and other material is facilitated when the reagents are in hydrated form. The manganese dioxide is solubilized as a Mn^{2+} ion by a reducing acid mixture (HNO_3 0.1N + H_2O_2 at 110 volumes diluted to 5%)

2.2 Tracers

- No tracer/ the extraction yield for antimony and cesium is about 97% and 100% respectively

2.3 Chemical reagents

- Potassium permanganate
- Hydrogen peroxide 110 volumes;
- KCFC (powder < 100 μm : ferrocyanide of cobalt and potassium)
- Nitric Acid 65%
- Sodium hydroxide

2.4 Solutions

- potassium Permanganate (solution 30g l⁻¹)
- Hydrogen peroxide 110 volumes;
- KCFC (ferrocyanide of cobalt and potassium) (10 g pre-weighed flask)
- Nitric Acid 65% and Sodium hydroxide 1N for pH adjustment

3 PROCEDURE

Prerequisite

The protocols relate to seawater samples with natural salt concentration up to 36 g.l⁻¹ and whose pH is 8.2. For fresh water samples with little dissolved salts, add sodium chloride after filtration to reach or exceed a salinity of 3-4 g.l⁻¹. in order to allow precipitation of the manganese dioxide and copper ferrocyanide.

It is also important to add sodium hydroxide to the filtered sample in order to be placed in a basic medium when the filtered water is at a pH below 7.

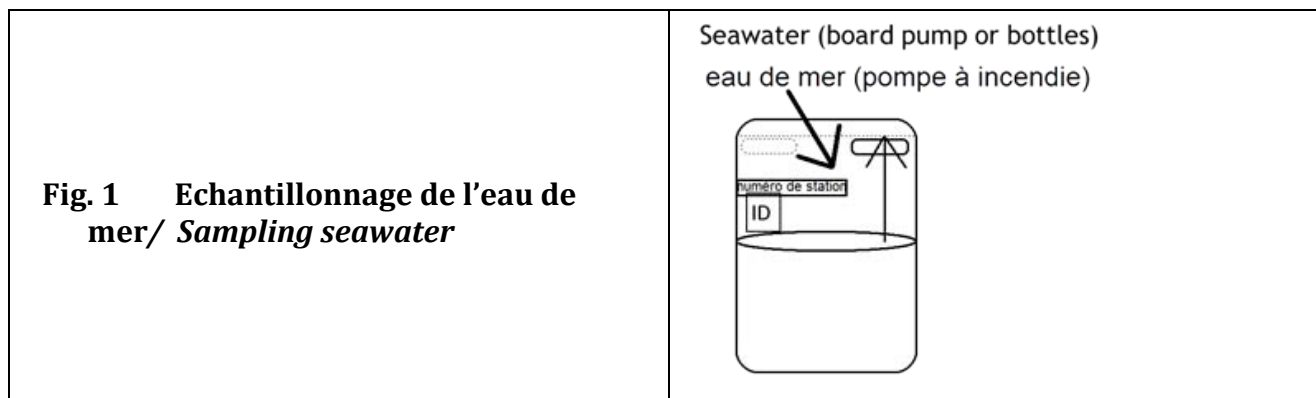
This method applies for a sample volume of 120 l but they can be applied to other volumes by adjusting the proportions of reagents.

3.1 Echantillonnage

Sampling

Remplir un bidon plastique avec 120l d'eau de mer. Comme il n'y a pas de risque de pollution, la pompe de bord peut être employée. En mer ouverte avec des quantités de matières en suspension négligeables, il n'est pas nécessaire de filtrer. Noter les coordonnées du point de prélèvement ainsi que la profondeur, étiqueter le bidon. Fixer les bidons de manière correcte afin de permettre un traitement sur 6 heures.

Fill a plastic container with 120 liters of seawater. As there is no risk of pollution, the in-board fire pump could be employed. In open seas with low quantities of suspended matter, it is not necessary to filter the seawater. Record at the same time the location and depth and put a label corresponding to the ID station number on the tank. Secure strongly the containers to allow processing for 6 hours.



3.2 Mélange par bullage

Mixing by air bubbling

Pour un bon mélange de l'eau durant une longue période, la méthode la plus simple consiste à introduire de l'air comprimé au fond du bidon avec une fine canne. Plusieurs bidons peuvent être raccordés au même tuyau au moyen d'un gros tuyau à vide en caoutchouc où sont piquées des aiguilles chirurgicales. Pour arrêter le mélange de l'eau, il suffit de retirer les aiguilles du tuyau. La pression d'air nécessaire varie de 1 à 2 bars ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$), selon le nombre de bidons raccordés en même temps. Un détendeur peut être nécessaire afin d'adapter la pression de l'air comprimé fourni à bord.

To obtain a good mixing of seawater during several hours, the easiest method is to introduce compressed air at the bottom of the tank with thin bubble rods. Several tanks could be mixed at the same time connecting them to the compressed air generator with a thick rubber vacuum tube where bubble rods and their flexible pipe are pricked by means of surgical needles. To stop mixing, just unplug the needles. Air pressure of 1-2 bar ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$) is sufficient.

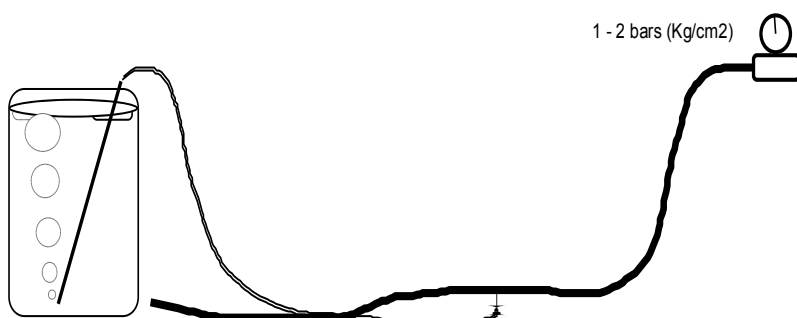


Fig. 2 **Mélange par bullage d'air / Mixing by bubbling air**

3.3 Ajout de réactifs

Adding reagents

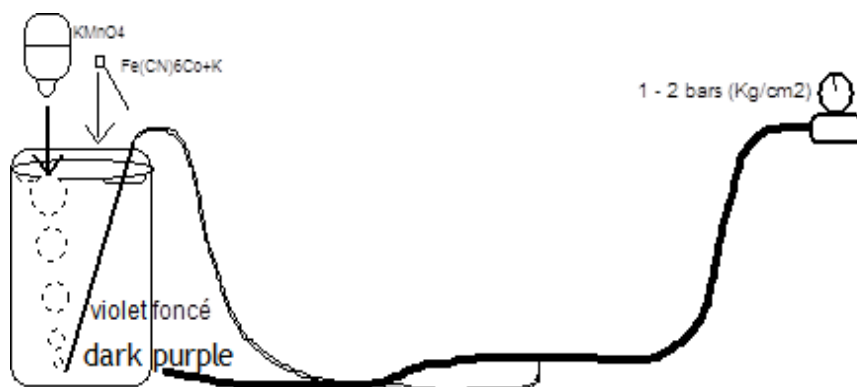


Fig. 3 Add 30g or 1l of potassium permanganate solution(30g.l⁻¹)

L'adsorbant chimique employé est une solution de permanganate de potassium (KMnO_4 , 30 g dans 1 litre ou 30 g de poudre) pour la fixation de *Ru*, *Co*, *Sb*, et des doses de ferrocyanure double de cobalt - potassium en poudre ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{CoK}$, 10 g) pour la fixation de *Cs*. Cette poudre est insoluble, elle doit suffisamment fine pour rester en suspension durant l'agitation et assurer un bon échange avec l'eau de mer.

L'eau devient violet foncé lorsque ces produits sont introduits dans le bidon. Si le permanganate est en poudre, il faut l'introduire doucement en saupoudrant pour qu'il se dissolve correctement. Il en est de même pour le ferrocyanure : il faut éviter qu'il coule au fond lors du saupoudrage

*Chemical adsorbent is a solution of potassium permanganate (30 g KMnO_4 in 1 liter or 30g powder) for measurement of *Ru*, *Co*, *Sb*; mixed with a powder of double cobalt – potassium ferrocyanide ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{CoK}$, 10 g) for caesium measurement. This powder is insoluble, it must be fine enough to stay in suspension during agitation and ensure a good exchange with seawater.*

The water becomes deep purple after their introduction. If permanganate is introduced as powder, it must be slowly introduced in order to dissolve it properly. It is the same for ferrocyanide which must stay well mixed during hours and do not settle immediately.

3.4 Ajout H₂O₂

Add H₂O₂



Fig. 4 Transformation of potassium permanganate into manganese dioxide

Dans le bidon le KMnO₄ doit être précipitée en bioxyde de manganèse (MnO₂) pour fixer Sb, Ru, Co. La forme obtenue lors de la réduction du Mn (VII) en Mn (IV) par H₂O₂ en milieu basique dépend fortement du protocole opératoire: quantité d' H₂O₂ et rapidité avec laquelle ce réactif est introduit, chronologie dans l'ajout des réactifs.

Afin d'obtenir des formes plus reproductibles

- si le KMnO₄ est ajouté en solution, verser 100 mL d'H₂O₂ **AVANT** la solution de KMnO₄,
- si le KMnO₄ est introduit sous forme de poudre verser **APRES** tout doucement environ 100 mL d'eau oxygénée concentrée (H₂O₂ 110 vol).

Le mélange entre en effervescence et devient marron avec une mousse abondante (le MnO₂ catalyse la dégradation d'H₂O₂). Si une minute après, l'eau reste légèrement rouge-violet, ajoutez (par petits ajouts) un peu plus d'H₂O₂ jusqu'à ce qu'elle reste tout à fait marron.

Within the tank KMnO₄ must be precipitated in manganese dioxide (MnO₂) to fix Sb, Ru, Co. The form obtained during the reduction of Mn (VII) in Mn (IV) by H₂O₂ in basic medium strongly depends on the operating protocol: quantity of H₂O₂ and speed with which this reagent is introduced, chronology in the addition of reagents.

In order to obtain more reproducible forms:

- if the KMnO₄ is added as a solution, pour 100 mL of H₂O₂ **BEFORE** adding the KMnO₄ solution,
- if the KMnO₄ is introduced as powder pour **AFTER** the powder **VERY SLOWLY** about 100 mL of concentrated hydrogen peroxide (H₂O₂ 110 vol).

The mixture goes into effervescence and becomes brown with abundant foam (the MnO₂ catalyzes the degradation of H₂O₂). If a minute later, the water remains slightly red-purple, add (by small additions) a little more H₂O₂ until the solution is true brown.

3.5 Abaissement du pH

Lowering of pH

Lorsque le précipité est formé, le pH du milieu doit être ajusté à 3 - 3,5. Néanmoins, il est extrêmement important que tout l'excès de H_2O_2 ait été éliminé **auparavant**. En effet, dans un milieu acide, H_2O_2 se comporte comme un agent réducteur vis-à-vis de Mn (IV). La présence de H_2O_2 à ce stade permettrait de solubiliser une partie de MnO_2 . Donc afin d'éviter cela il est préférable d'attendre 5 à 10 min avant d'ajuster le pH.

*When the precipitate is formed, the pH of the medium has to be adjust to 3 - 3.5. Nevertheless, it is extremely important that all the H_2O_2 in excess has been eliminated **before**. Indeed, in an acid medium, H_2O_2 behaves as a reducing agent with respect to Mn (IV). The presence of H_2O_2 at this stage would solubilize a part of MnO_2 . In order to this to be achieved it is better to wait 10 min before adjusting the pH.*

Le rendement d'adsorption est meilleur à pH 3.5 (particulièrement pour l'antimoine 100%). Le pH est ajusté par ajout d'acide nitrique (HNO_3) ou d'ammoniaque (NH_4OH) après arrêt du bullage.

The adsorption ratio is more efficient at pH 3.5 (100% for antimony). The pH is lowered by addition of concentrated nitric acid (HNO_3) or ammonia (NH_4OH) after complete disappearance of bubbles.

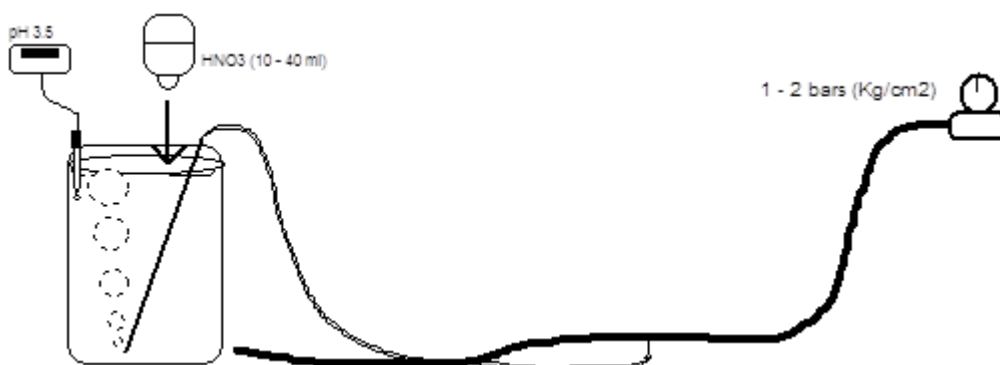


Fig. 5 Adjust pH 3.5 with NITRIC ACID 65 %

Après ces traitements fermer les bidons et maintenir le bullage pendant au moins 3 heures.

After these treatments, close the tank and maintain mixing with bubbles during at least 3 hours.

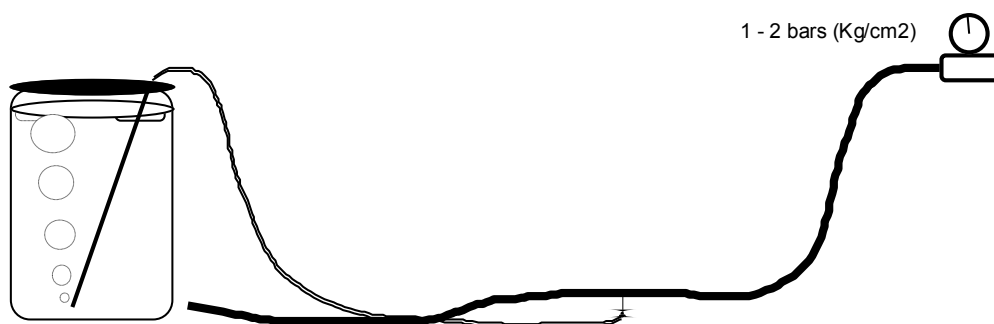


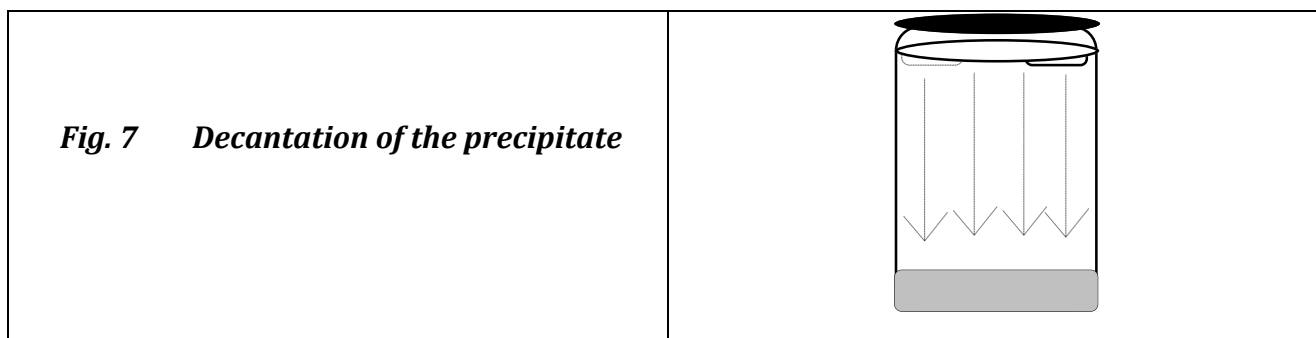
Fig. 6 3 Hours mixing (bubbling air)

3.6 Decantation

Settling

Retirer la canne de bullage et attendre la décantation du précipité (cela peut prendre de 3 à 10 suivant les mouvements du bateau et la salinité)

Remove the bubbling rod and allow the precipitate to settle (It could take 3 to 10 hours, depending of movements of the boat and salinity.)



3.7 Elimination du surnageant

Removal of the supernatant

Lorsque la décantation est terminée, l'eau est claire et la limite précipité/ surnageant est très nette. Siphonner le surnageant avec un tube flexible. A ce niveau il est recommandé de récupérer un peu d'eau pour le rinçage ultérieur du bidon. Lorsque le niveau de l'eau est proche du précipité attention de ne pas le toucher afin de ne pas l'aspirer.

When decantation is finished, water is clear and there is a net difference between supernatant and precipitate. Siphon the supernatant from the top by using a flexible tube. At this time, it is recommended to save some water in order to rinse the tank at the end. When the water level is close to the precipitate, take care not to move it and stop before its aspiration.

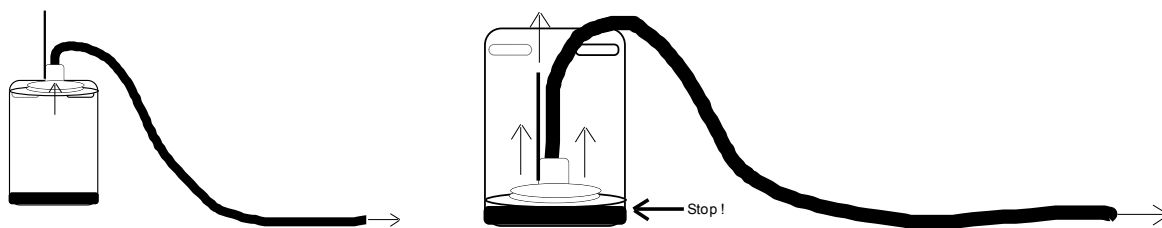
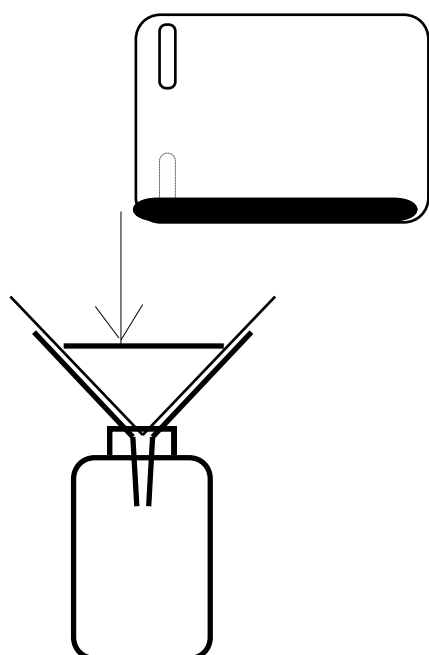


Fig. 8 *Eliminate the supernatant by aspiration of water from the surface*

3.8 Filtration du précipité

Filtration of the precipitate



De grands filtres sont placés dans des entonnoirs et identifiés avec le numéro de la station; le précipité est ensuite recueilli à l'intérieur. Il est important de bien rincer la poudre de ferrocyanure au fond de la cuve (elle contient tout le césium). Après récupération complète et égouttage, les filtres peuvent être pliés pour le transport et stockés dans des sacs en plastique.

Large filters are placed in funnels and identified with the station number; the precipitate is then collected inside. It is important to rinse properly the ferrocyanide powder at the bottom of the tank (it contains all the caesium). After complete recovery and draining, filters can be fold for stocked in plastic bags for transport.

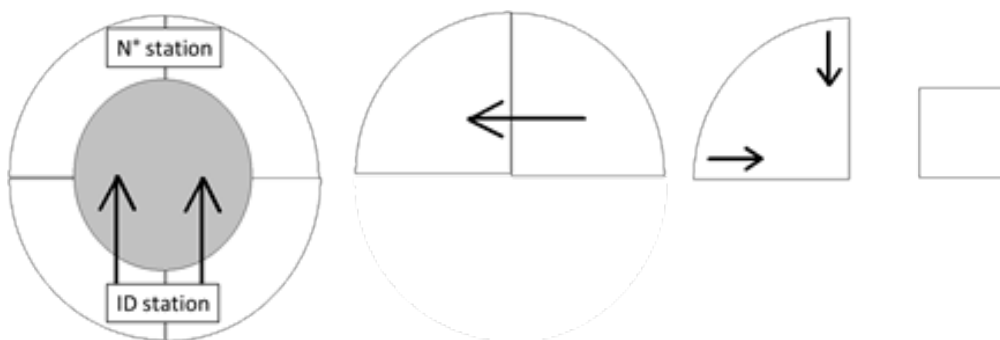


Fig. 9 *Filtrate the precipitate with large filters and fold the filter*

L'ensemble des étapes décrites jusqu'ici sont réalisées **sur le terrain**. Cependant en cas de mauvaises météo les précipités (étape précédente) peuvent être gardés dans des bidons de 20 litres pour filtration ultérieure au laboratoire.

*All the steps described so far are carried out **in the field**. However in case of bad weather precipitates (previous step) can be kept in containers of 20 liters for later filtration in the laboratory.*

3.9 Séchage du filtre et conditionnement

Filter drying and conditioning

Le filtre est séché à l'étuve (entre 50 et 90°C). Le précipité est récolté (voir photos) dans une géométrie de comptage gamma et est prêt à être mesuré..

The filter is dried in an oven (between 50 and 90 °C). The precipitate is then collected (see photos) in gamma counting geometry and ready for measurement.

Nettoyage des bidons

Cleaning of the tanks

Une solution de H₂O₂ et HNO₃ est utilisée pour nettoyer les bidons entre chaque échantillon (environ 250 mL de chacun dans 5 litres)

A solution of H₂O₂ and HNO₃ is used to clean the tanks between each sample (about 50 mL of each in 5 liters).

4 REFERENCES

Bailly duBois, P., 2012. Concentration de Cs, Sb, Co et Ru hydrolysés dans l'eau de mer par coprécipitation sur Fe-Co-K (Cs) et MnO₂ (Sb, Co et Ru). IRSN/PRP-ENV/SERIS LRC-AT-MOP-006, 10 p.

Bailly duBois, P., Guéguéniat, P., 1999. Quantitative assessment of dissolved radiotracers in the English Channel: sources, average impact of la Hague reprocessing plant and conservative behaviour (1983, 1986, 1988 and 1994). Continental Shelf Research 19, 1977–2002.

Gandon, R., Guéguéniat, P., 1992. Preconcentration of ¹²⁵Sb onto MnO₂ from seawater samples for Gamma-ray spectrometric analysis. Radiochimica Acta 57, 159}164.

5 FLOW CHART

Use of protections to prevent injuries from hydrogen peroxide, nitric acid and sodium hydroxide (gloves, mask)

PRECONCENTRATION ON MANGANESE IV DIOXIDE OF SOLUBLE ELEMENTS IN NATURAL WATERS

120 LITRES filtered seawater (0.45 µm) Fig. 1

Mixing by bubbling air, the rod must reach the bottom of the tank to prevent sedimentation of the KCFC powder Fig. 2

(7 < pH < 8) (adjust pH if necessary)

ADD 8 to 10g of KCFC by dispersion on the water surface

Add 30g or 1l of POTASSIUM PERMANGANATE SOLUTION (30g.l⁻¹) Error! Reference source not found.

Mixing FOR 10 MINUTES (bubbling air)

Add slowly* hydrogen peroxide in order to obtain complete transformation of potassium permanganate into manganese dioxide (the purple- pink color must completely disappear, only brown color remain Fig. 4 Normally less than 100 ml is enough.

STIRRING FOR 10 MINUTES (bubbling air)

to eliminate H₂O₂ en excess

Adjust pH 3.5 with NITRIC ACID 65 % Fig. 5 Error! Reference source not found.

in order the chemical yield for antimony adsorption reach 100%

3 Hours STIRRING (bubbling air) Fig. 6

for ¹²⁵Sb et ¹⁰⁶Ru adsorption

5 Hours DECANTATION of MnO₂ Error! Reference source not found.





ELIMINATE THE SUPERNATANT by aspiration of water from the surface Error! Reference source not found.

FILTRATE THE PRECIPITATE with large filters Error! Reference source not found.

* It is advisable to first pour 25 ml, wait until the pH is constant, then pour GENTLY to pH 3-3.5. The water color should be brown if still violet add a LITTLE MORE hydrogen peroxide H₂O₂.

PRECONCENTRATION ON MANGANESE IV DIOXIDE OF SOLUBLE ELEMENTS IN NATURAL WATERS

6 IMAGES

<p>Etape 1 /Step 1 Echantillonnage <i>Sampling</i></p>	
<p>Etape 2/ Step 2 Mélange par bullage <i>mixing by air bubbling</i></p>	
<p>Etape 3 / step 3 Ajout de $KMNO_4$ <i>Add $KMNO_4$</i></p>	
<p>Etape 5 Step 5 Précipité de Dioxide de Manganèse par ajout H_2O_2 <i>Precipitate of manganese dioxide by adding H_2O_2</i></p>	

Etape 8/ Step 8

Filtration du précipité

Filtration of the precipitate



Etape 9 Step 9

Récupération du précipité après séchage

Recovery of the precipitate after drying

