

Validación de un método para medir niveles de plutonio en sedimentos marinos en Cuba

Rita Y. Sibello Hernández¹; María Letizia Cozzella²; Héctor A. Cartas Aguila¹

¹Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba

²ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente), Roma, Italia

rita@ceac.cu

Resumen

El principal objetivo de esta investigación fue desarrollar y validar un método de separación radioquímica del plutonio, factible desde el punto de vista económico y práctico en las condiciones de Cuba que nos permitiera determinar los niveles de plutonio en los sedimentos marinos de la bahía de Cienfuegos. El método de separación radioquímica seleccionado fue el de cromatografía aniónica y la técnica de medición, la espectrometría de masa con cuadrupolo y plasma inducido asociado. El método se aplicó a una muestra de referencia certificada, realizándose seis repeticiones y obteniéndose una buena correspondencia entre el valor medio medido de plutonio y su valor medio certificado. Se comprobó la buena reproducibilidad del método, ya que se obtuvo un coeficiente de variación de 11% para 95% de probabilidad. Los resultados de la aplicación del método validado, revelan que la presencia de plutonio en las muestras analizadas se debe únicamente a las precipitaciones radiactivas globales.

VALIDATION OF A METHOD TO MEASURE PLUTONIUM LEVELS IN MARINE SEDIMENTS IN CUBA

Abstract

The main objective of this research was to develop and to validate a method of radiochemical separation of plutonium, suitable from the economic and practical point of view, in Cuba conditions. This method allowed us to determine plutonium activity levels in the marine sediments from Cienfuegos Bay. The selected method of radiochemical separation was that of anionic chromatography and the measure technique was the quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. The method was applied to a certified reference material, six repetitions were carried out and a good correspondence between the average measured value and the average certified value of plutonium was achieved, so the trueness of the method was demonstrated. It was also proven the precision of the method, since it was obtained a variation coefficient of 11% at 95% confidence level. The obtained results show that the presence of plutonium in the analyzed marine sediment samples is only due to the global radioactive fallout.

Key words: *radioactivity, ecosystems, sediments, plutonium, bays, evaluation, validation*

Introducción

Las pruebas de armas nucleares en la atmósfera que tuvieron lugar desde 1954 a 1958 y luego desde 1961 a 1962, son la principal causa de la amplia distribución a nivel global de los elementos transuránicos. Hasta entonces, los análisis de plutonio (Pu) en el ambiente habían estado relacionados con deposiciones localizadas y específicas, pero su dispersión mundial estimuló la necesidad de obtener información más precisa y general sobre su comportamiento en el ambiente [1]. La estimación de los niveles de plutonio es de gran importancia, porque permite determinar si la contaminación radiactiva es debido a la precipitación global o si es causada por una fuente local. Por otra parte, los isótopos del plutonio son usados como trazadores en los estudios ambientales, por la información que brindan para comprender los procesos ambientales. En el medio marino por ejemplo, han facilitado la interpretación de los procesos de sedimentación [2]. Debido a la complejidad de la determinación del plutonio, aún en muchos lugares del mundo, no se han cuantificados bien los niveles existentes de este radionucleido.

El principal objetivo de esta investigación fue desarrollar y validar un método de separación radioquímica para aislar al plutonio de otros radionucleidos que interfieren en su medición, y que permitiera determinar los niveles de plutonio en los sedimentos marinos de la bahía de Cienfuegos. La técnica analítica fue la cromatografía aniónica, utilizada ampliamente con estos fines y bien descrita en diferentes trabajos [3,4], y la técnica instrumental, la espectrometría de masa con cuadrupolo y plasma inducido asociado (Q-ICP-MS). Este método es de fácil ejecución y se puede utilizar en posteriores análisis de rutina que se deseen ejecutar. Estos resultados tienen gran importancia, ya que es una información inédita hasta ahora sobre los niveles de concentraciones de plutonio en sedimentos marinos de esta bahía, y los valores obtenidos revelan que la presencia de plutonio en los sedimentos estudiados, se debe únicamente a las precipitaciones radiactivas globales. Desde el punto de vista analítico, la importancia está dada por el desarrollo y validación de un nuevo método para determinar este radionucleido.

Materiales y Métodos

Área de estudio

Las muestras de sedimentos se tomaron en la bahía de Cienfuegos, ubicada en la costa sur de Cuba. Se utilizó el sistema comercial de muestreo UWITEC que posee tubos de muestreo de 8 cm de diámetro y 60 cm de profundidad. En el mapa de la figura 1 se muestran los puntos de muestreo. En total se muestrearon 3 perfiles, el perfil 1 y el perfil 2 se tomaron en el lóbulo sur de la bahía, uno muy cerca del otro, a 19 m de profundidad, y el perfil 3 en el lóbulo norte, a 6 m de profundidad. Los puntos de muestreo se ubicaron de esta forma, para obtener una primera información de las concentraciones de plutonio en los dos lóbulos que caracterizan la bahía. Los perfiles de sedimentos inmediatamente después del muestreo se seleccionaron en muestras de 2 cm de profundidad (longitud). En total se analizaron 26 muestras de sedimentos, determinándose las concentraciones de plutonio en toda la profundidad de los sedimentos.

Reactivos

Todas las soluciones utilizadas en esta investigación se prepararon a partir de reactivos (Carlo Erba, Fluka, Rudi Pont) con grado analítico.

Procedimiento

El procedimiento utilizado en este estudio tiene dos etapas: la primera, la extracción del plutonio desde la matriz del sedimento y la segunda, la separación del plutonio usando el intercambio aniónico. El método aplicado no se ha descrito previamente y se puede considerar un híbrido de los procedimientos publicados por [5] y [6], a los que se le han realizado modificaciones sustanciales.

Extracción del plutonio desde la matriz del sedimento

Para la extracción del plutonio se realizó un tratamiento previo: las muestras frescas de sedimentos se secaron en una estufa a 110^o C por 24 horas, posteriormente fueron tratadas con HNO₃ (c) y H₂O₂ en una plancha de calentamiento a 250^o C, hasta la completa eliminación de los carbonatos. Por último, se incineraron en una mufla a 500^o C por un tiempo de 24 horas. De los sedimentos así tratados se tomaron muestras de 5 g para convertir el plutonio asociado a una forma soluble, mediante su lixiviación y digestión en plancha de calentamiento: cada muestra se ubicó en un beaker de 250 ml y a cada una se le agregó 50 ml de HNO₃ 1:1, y se le adicionó 250 µL de una solución

Standard de ^{242}Pu ($18.6\text{E}-12$ g/ml), provista por el *National Physical Laboratory* (Teddington Middlesex-UK), como radiotrazador, con el objetivo de controlar el rendimiento químico del proceder en su totalidad. Seguidamente se adicionaron otros 150 ml de HNO_3 1:1, de forma tal que el volumen total del sistema fuera de 200 ml. Esta mezcla fue agitada para lograr su homogenización, se tapó con vidrio reloj y se dejó reposar por 24 horas. Luego, el beaker con la mezcla se ubicó en una plancha de calentamiento a 180°C con agitación constante durante 3 horas, lograda por medio de un agitador magnético. En este tiempo se le adicionó poco a poco 0,5 g de NaNO_2 , manteniendo siempre el beaker cubierto con el vidrio reloj. La adición de esta cantidad de NaNO_2 contribuye a la estabilización del estado de oxidación del plutonio y evita su elución prematura desde la columna de intercambio. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se filtró utilizando papel de filtro. El residuo sólido se descartó y el sobrenadante se colocó nuevamente en la plancha de calentamiento a 180°C para su evaporación hasta volumen mínimo, dejando siempre una nata de solución. Este residuo se diluyó en 20 ml de HNO_3 1:1 y se colocó en la plancha a 180°C de temperatura, se le adicionó aproximadamente 0,1 g de NaNO_2 poco a poco, hasta que cesaron los vapores pardos y la solución comenzó a bullir. Por último se dejó enfriar a temperatura ambiente y así la solución obtenida de la lixiviación y digestión ácida de la muestra de sedimento estuvo lista para pasar por la columna de intercambio previamente preparada.

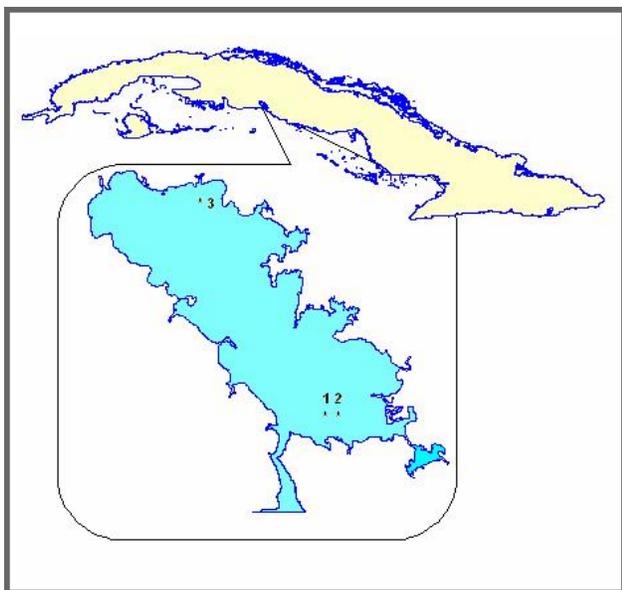


Figura 1. Localización de la bahía de Cienfuegos y ubicación de los sitios de muestreo de los perfiles de sedimentos.

Preparación de la columna de intercambio iónico

Se usaron columnas de vidrio de 22 cm de longitud x 2 cm de diámetro, las cuales se llenaron con resina aniónica del tipo DOWEX 1x10 (100-200 mesh). Esta resina fue previamente lavada con agua ultra pura, se dejó reposar y se decantó el agua del lavado. Luego, con agua de igual calidad se recubrió la resina con un agitador de vidrio, se removió varias veces y se dejó reposar toda una noche. Este proceso garantiza que la resina se hinche debidamente y favorece el intercambio iónico. Posteriormente se eliminó el agua excedente y la resina fue previamente condicionada con HNO_3 1:1, para lo cual se recubrió suficientemente con este ácido, se agitó periódicamente y se dejó reposar durante la noche en el mismo. Después, con la resina en forma de puré se procedió al llenado de las columnas, a las cuales se les introdujo en su punta una pequeña cantidad de lana de vidrio, para que sirviera de soporte a la resina. Se dejó eluir el ácido excedente y se lavó la resina con 5 ml de agua ultra pura. Se veló porque el nivel de la solución cubriera la resina, evitando que esta se seque. Las columnas así preparadas estuvieron listas para pasar la solución obtenida de las muestras para la separación del plutonio.

Separación del plutonio usando el intercambio iónico

La solución obtenida de la digestión y lixiviación de la muestra de sedimento se pasó por la columna de intercambio aniónico previamente preparada. La velocidad del paso de la solución por la columna de intercambio fue 0,5 ml/min. Una de las tareas principales para la separación del plutonio fue la elución del uranio (U), que en las muestras de sedimentos está presente en grandes cantidades y su radisótopo el ^{238}U , interfiere en la medición por Q-ICP-MS del ^{239}Pu , por la combinación UH^+ (masa 239). El uranio se eluyó con 50 ml de una mezcla de 80% metanol y 20% de HNO_3 5 N. Posteriormente el plutonio se eluyó desde la columna con 50 ml de una mezcla de HF 0.014M: HCl 0,36 M en un beaker de teflón que contenía 5 ml de HNO_3 conc. La porción obtenida de la elución del Pu se colocó en una plancha de calentamiento a 180°C hasta sequedad. Si el residuo era pardo, de nuevo se trataba con unas gotas de H_2O_2 y en caso necesario con unas gotas de HFl . Al finalizar, en todos los casos se llevó a sequedad y el residuo sólido se disolvió en 10 ml de agua ultrapura acidulada con 0,1 ml de HNO_3 doblemente destilado. La solución obtenida estuvo lista para medirse en el Q-ICP-MS.

Medición de las muestras con el Q-ICP-MS

Todos los análisis realizados con la espectrometría de masa en el marco de esta investigación se ejecutaron usando un Thermo Elemental X Series Q-ICP-MS. Los parámetros operacionales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros operacionales del Thermo Elemental X Series Q-ICP-MS usados en este estudio

RF potencia: 1333 W	Flujo de la muestra: 100 microlitros/min
Flujo del gas del plasma: 13,0 L/min	Tiempo muerto: 35 ns
Flujo del gas auxiliar: 0,8 L/min	Flujo del gas de nebulizador: 0,98 L/min
La llama: Pieza simple de cuarzo	Cámara de rocío: Lecho de cuarzo a una temperatura de +2° C
Adquisición de datos: Contador de pulsos, colectados por una PC asociada al instrumento antes de transferirlo a la computadora del usuario.	Muestreador: Standard de Ni de alta sensibilidad (orificio de 1,0 mm de diámetro)
Puntos por picos: 3	Rendija: Cónica Standard de Ni (orificio de 0,7 mm de diámetro)

Todas las mediciones de ²³⁹Pu con el Q-ICP-MS se obtuvieron a partir de una comparación de las mediciones directas del ²⁴²Pu. Debido a que la resolución instrumental del Q-ICP-MS no es suficiente para eliminar la interferencia del ²³⁸UH/²³⁹Pu, fue necesario evaluar previamente la tasa de formación del ión molecular ²³⁸UH a partir del ²³⁸U (²³⁸UH/²³⁸U), usando incrementos de concentraciones de una solución standard de ²³⁸U. La tasa de formación ²³⁸UH/²³⁸U determinada es del orden de 10⁻⁵, lo que significa que cada 100 000 átomos de ²³⁸U se formará sólo un ión molecular ²³⁸UH, de masa 239 (que interfiere en la medición del ²³⁹Pu). Así las soluciones obtenidas de la separación del plutonio por intercambio iónico se midieron para conocer el contenido de ²³⁸U que no fue posible eliminar. Conociendo este y la tasa de formación ²³⁸UH/²³⁸U se determinó la contribución a la masa 239 de la interferencia ²³⁸UH. Este valor se restó al valor medido correspondiente a la masa 239, obteniéndose el valor real del contenido de ²³⁹Pu.

El límite de detección (LD) del método [7] determinado como: $LD = 3(S_1^2 + S_2^2)^{-1/2}$ fue calculado para el ²³⁹Pu a partir de los valores de las mediciones a los "blancos", donde S₁² y S₂² son las varianzas dentro de una misma "corrida" y entre diferentes "corridas" de "blancos" respectivamente; obteniéndose un valor de 4,31E-14 g/ml (0,098 mBq/ml).

Validación del método

Con el objetivo de validar el método, en un grupo de muestras de sedimentos, después de realizar la separación del Pu, usando el intercambio aniónico se procedió a su electrodeposición siguiendo el método bien descrito por Talvitie [3] y luego, los discos donde el Pu fue electrodepositado se midieron por

espectrometría alfa. Esto permitió comparar los resultados de ambos métodos: electrodeposición-espectrometría alfa e intercambio iónico-espectrometría de masa. Por otra parte, para validar el método fue necesario, además, determinar su precisión (reproducibilidad) y su veracidad que expresa en cuánto la media de un conjunto de resultados del método, se corresponde con el valor real [8]. Esto se chequeó por múltiples

análisis a un suelo standard de referencia provisto por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), el IAEA n. 357.

Espectrometría alfa

Todos los análisis espectrométricos realizados en este estudio se ejecutaron utilizando un espectrómetro α-mod 7401 CANBERRA, una bomba de vacío Galileo Valsound modelo D 08; el software Genie 2000 CANBERRA Alpha Spectroscopy, y detectores A/T modelo A 450-18 AM, bias + 40 V.

Comparación del valor medido con el valor certificado del Standard de referencia

Para determinar la veracidad del método se realizó una comparación entre el valor medido de las seis repeticiones realizadas aplicando el método desarrollado al suelo de referencia (IAEA n. 357) y el valor certificado. Se siguieron los principios básicos recomendados por la Comisión Europea -Instituto para Materiales de Referencia y Medidas (IRMM)- [9] con el objetivo de determinar si existían diferencias significativas realizando los cálculos que prosiguen:

$$\Delta_m = |c_m - c_{CRM}|$$

Δ_m : diferencia absoluta entre el valor medio medido y el valor certificado

c_m : valor medio medido

c_{CRM} : valor certificado

$$\Delta_m = |0,35 - 0,30|$$

$$\Delta_m = 0,05$$

Se calculó la incertidumbre de Δ_m , u_{Δ} como:

$$u_{\Delta} = \sqrt{(u_m^2 + u_{CRM}^2)}$$

u_{Δ} : combina la incertidumbre del resultado y del valor medido (=incertidumbre de Δ_m)

u_m : incertidumbre del valor medido

u_{CRM} : incertidumbre del valor certificado

La incertidumbre expandida U_{Δ} , correspondiente a un intervalo de confianza de un 95%, es obtenida por la multiplicación de u_{Δ} por un factor de cobertura (k), usualmente igual a 2.

$$U_{\Delta} = 2 u_{\Delta}$$

U_{Δ} : incertidumbre expandida de la diferencia entre el resultado y el valor certificado.

u_m : se estimó dividiendo la desviación standard de los resultados de las seis repeticiones realizadas a la muestra de referencia por la raíz cuadrada del número de mediciones:
 $0,05 / \sqrt{6} = 0,02$.

$$u_{\Delta} = \sqrt{(0,02^2 + 0,02^2)} = 0,03$$

$$U_{\Delta} = 0,06$$

La incertidumbre expandida U_{Δ} es mayor que la diferencia Δ_m entre el valor certificado y el valor medido. El valor medio medido, por consiguiente, no difiere significativamente del valor certificado.

Resultados y Discusión

El rendimiento químico promedio de recuperación del Pu, obtenido en el análisis de las muestras de sedimentos, con la metodología empleada en esta investigación fue 88%, con valores en el intervalo 83%-93%. A pesar que no se logró una separación total del Pu, la interferencia del U remanente (^{238}U se combina con el ^1H del agua formando una masa de 239) se tuvo en cuenta en la determinación del ^{239}Pu y se realizó la corrección teniendo en cuenta la tasa de formación ^{238}UH , como se ha descrito en el epígrafe Medición de las muestras con el Q-ICP-MS.

En la tabla 2 se muestra el valor medio certificado para el Pu de la muestra de referencia IAEA n. 357 y el valor medio medido de los resultados de seis repeticiones de la aplicación de la metodología descrita para la separación del Pu a esa misma muestra de referencia IAEA n. 357). Con las cantidades de muestras tratadas no fue posible determinar por Q-ICP-MS las concentraciones de ^{240}Pu . Atendiendo a las incertidumbres expandidas de estos valores, podemos ver que el intervalo de variación del valor medio medido (0,31-0,39) Bq/kg está en el orden del intervalo de variación reportado para el valor medio certificado (0,26-0,34) Bq/kg y se comprobó que no existen diferencias significativas entre el valor medio certificado y el valor medio medido, demostrando una buena exactitud o veracidad del método (ver Comparación del valor medido con el valor certificado del standard de referencia). El coeficiente de variación calculado para el intervalo que contiene 95% de los valores es 11%, evidenciando también una buena reproducibilidad del método. Estos resultados de exactitud y reproducibilidad del método desarrollado confirman su validez.

Los resultados de la comparación de la cuantificación de las concentraciones del Pu-239 en un grupo de muestras de sedimentos por Q-ICP-MS y espectrometría α , después de una separación previa del plutonio usando el método de separación descrito, están dentro del mismo orden de magnitud y muestran correspondencia en el intervalo 0,32 Bq/kg a 0,59 Bq/kg.

Tabla 2. Resultados de la aplicación del método a la muestra de referencia IAEA n. 357

Muestra de suelo IAEA n.357 (Bq/kg)	
$^{239+240}\text{Pu}$ (valor medio certificado)	^{239}Pu (valor medio medido por Q-ICP-MS)
0,30 \pm 0,04; k = 2*	0,35 \pm 0,04; k = 2*

*k(factor de cobertura), en este caso para 95% de confianza.

Con la aplicación de la cromatografía aniónica se logró una separación satisfactoria del plutonio y fue posible cuantificar por la Q-ICP-MS los niveles de ^{239}Pu . En la figura 2 se reportan la distribución de ^{239}Pu para tres perfiles de sedimentos tomados en la bahía de Cienfuegos. En todas las muestras analizadas, las concentraciones de ^{239}Pu están en el intervalo 0,10-0,86 Bq/kg, correspondiente al orden de los valores reportados por la literatura como contaminación de sedimentos principalmente debido a la precipitación global [10].

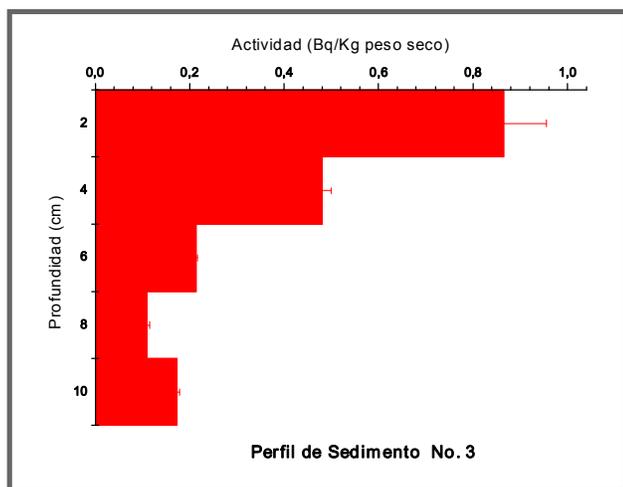
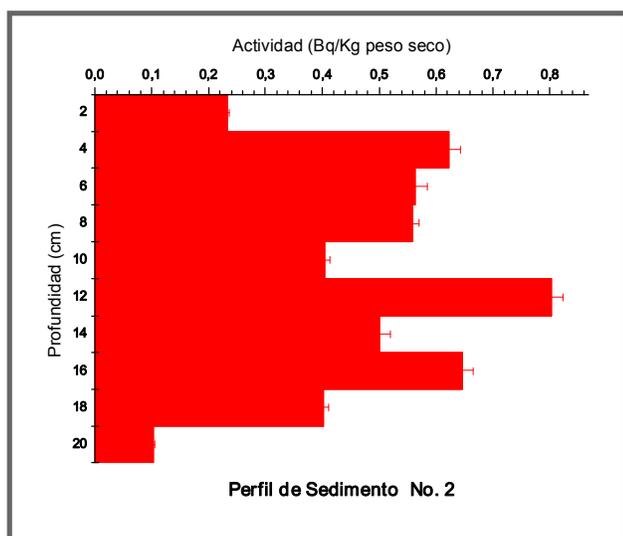
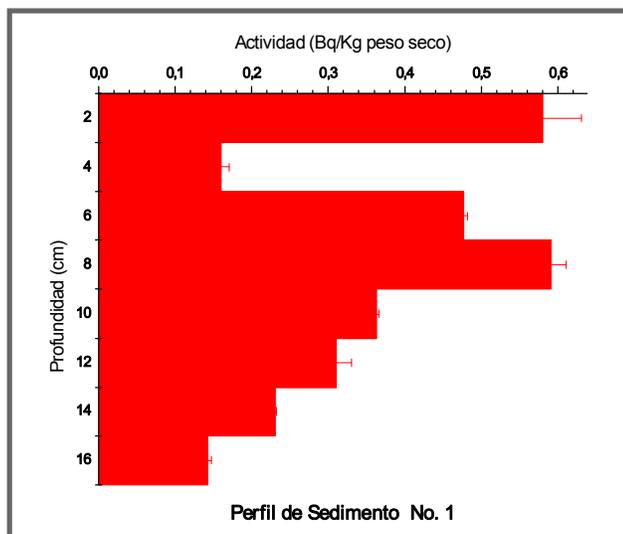


Figura 2. Distribución vertical del Pu-239 en tres perfiles de sedimentos de la bahía de Cienfuegos.

A partir de los valores de ^{137}Cs en los primeros 20 cm de profundidad de muestras de sedimentos tomados en el lóbulo sur de la bahía de Cienfuegos reportados en [11] y nuestros resultados de ^{239}Pu en los primeros 20 cm de sedimentos recolectados en la misma estación de muestreo, calculamos la relación $^{137}\text{Cs}/^{239}\text{Pu}$ (estos radionucleidos artificiales originados en las explosiones nucleares se han distribuido a nivel global de manera casi uniforme, por lo que los sitios que no se han afectado por fuentes de contaminación radiactiva local, deben mostrar concentraciones de estos con igual orden de magnitud), obteniéndose un valor de $24,38 \pm 0,27$, el cual está dentro del intervalo reportado en [10] para valores correspondientes a la influencia solamente de la precipitación global.

Conclusiones

Se satisface el objetivo principal de la investigación con el desarrollo de un método para la separación del Pu utilizando el intercambio aniónico, y su posterior medición por espectrometría de masa, factible para la rápida ejecución de análisis rutinarios de monitoreo radiactivo ambiental en sedimentos marinos. Los criterios de validación del método, como la precisión y la veracidad, se comprobaron satisfactoriamente por análisis múltiples a una muestra de referencia certificada. Se demostró además que no hay diferencias significativas entre los resultados del método desarrollado en este trabajo y el que se basa en la electrodeposición del plutonio y su medición por espectrometría alfa, descrito y validado por otros autores.

De la aplicación del método desarrollado y validado en esta investigación a muestras de sedimentos, se establece experimentalmente que los niveles de ^{239}Pu en los sedimentos marinos analizados en la bahía de Cienfuegos, están en el rango 0,10-0,86 Bq/kg, lo cual evidencia que la presencia de este radionucleido se debe únicamente a las precipitaciones globales. El valor determinado para la relación $^{137}\text{Cs}/^{239}\text{Pu}$ ($24,38 \pm 0,27$) está en correspondencia con los valores reportados para los sitios influenciados solamente por la precipitación global. Se establecen los niveles de ^{239}Pu en sedimentos marinos debido a la precipitación global que se pudieran tomar como referencia para la región del Caribe.

Referencias Bibliográficas

- [1] PENTREATH RJ. The Analysis of Pu in Environmental Samples: A Brief Historical Perspective. *Appl. Radiat. Isot.* 1995; 46(11): 1279-1285.
- [2] DELFANTI R, DESIDERI D, MARTINOTTI M, MELI MA, et. al. Plutonium concentration in sediment cores collected in the Mediterranean Sea. *Science of the total Environment.* 1995; 173/174: 187-193.
- [3] TALVITIE NA. Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange. *Anal. Chem.* 1971; 43(13): 1827-1830.
- [4] Wong KM. Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organism. *Anal. Chim. Acta* 1971; 56(3): 355-364.
- [5] RUBIO MONTERO MP, et. al. Analysis of plutonium in soil samples. *Appl. Radiat. Isot.* 2000; 53(1/2): 259-264.
- [6] KORKISCH J, TERA F. Separation of uranium by anion exchange. *Anl. Chim. Acta.* 1996; 25(1): 222-225.
- [7] TAYLOR JK. Measurement and calibration. *Chemtech.* 1986; 16: 756-763.
- [8] EURACHEM WORKING GROUP. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topic. 1998. p.22-27.
- [9] LINSINGER T. Application Note 1. European Commission – Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM). Bélgica, 2005.
- [10] NOUREDDINE A, BAGGOURA B. Plutonium Isotopes, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr and Natural Radioactivity in Marine Sediments from Ghazaouet (Algeria). *J. Environ. Radioactivity.* 1997; 34(2): 127-138.
- [11] ALONSO CM, DIAZ M, MUÑOZ A, DELFANTI R, et. al. Recent changes in sedimentation regime in Cienfuegos Bay, Cuba, as inferred from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs vertical profiles. *Continental Shelf Research.* 2006; 26(2): 153-167.

Recibido: 16 de abril de 2008

Aceptado: 23 de octubre de 2008