

DESARROLLO DE UN NUEVO TIPO DE GENERADOR RADISOTÓPICO DE $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$

Alejandro Amor Coarasa¹, Jorge Borroto Portela¹, José Griffith Martínez²

¹Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC)
Ave. Salvador Allende, esq. Luaces, Plaza, Ciudad de La Habana, Cuba

²Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ)
Carretera Central «Manuel Martínez Prieto», Km 2 ½, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba
amor24@instec.cu

Resumen

Se brindan los resultados del desarrollo y el comportamiento de un nuevo tipo de generador piloto de $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$. Empleando CsCl estable y radiactivo se realizaron ensayos en batch y en columna con el objetivo de determinar los parámetros de sorción para tres tipos diferentes de resina de intercambio iónico de hexacianoferrato de cobre y potasio inmovilizada en silicagel. Los resultados mostraron que la capacidad de sorción de estos sistemas puede alcanzar valores en el orden de 112 mmol/Kg de resina seca comparable con los reportados en la literatura. La retención de más del 95% de cesio y la sorción prácticamente nula del bario mostraron la alta eficiencia de estos sistemas para la separación de estos dos elementos. A partir de estos resultados se desarrolló y construyó un pequeño generador piloto de $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$, empleando la misma estructura física de un generador decaído de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ con una actividad nominal de 18,5 KBq y con una eficiencia de elución cercana al 99% que confirma la hipótesis inicial sobre la separación efectiva del par $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ en estos sistemas. La realización de más de 20 eluciones después de casi año y medio de trabajo con relevantes características hidrodinámicas y la ausencia de ^{137}Cs en las soluciones eluidas demostraron la relativa larga funcionalidad de este nuevo tipo de generador radisotópico de $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$.

DEVELOPMENT OF A NEW TYPE OF $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ RADIOISOTOPE GENERATOR

Abstract

Results of the development and performance of a new type of $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ generator are presented. Batch and column tests employing stable and radioactive CsCl were performed in order to determine the sorption parameters for three different copper potassium hexacyanoferrate immobilized on silicagel ion exchange resin. Results showed that the sorption capacity of these systems can reach values in the order of 112 mmol/Kg of dry resin, comparable with those reported in the literature. The retention of more than 95% of cesium with practically no sorption of Barium, showed the high efficiency of these systems for the separation of these two elements. From these results a pilot small $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ generator, employing the same physical structure of a decayed $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator, has been developed and constructed with a nominal activity of 18.5 KBq and a elution efficiency close to 99% that confirms the initial hypothesis of the separation of the pair $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ in these systems. More than 20 elutions performed after nearly a year and a half working with reliable hydrodynamic characteristics and the absence of ^{137}Cs in the eluted solution demonstrate the relative long functionality of the new type of $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ generator, that undoubtedly erect as the scientific newness of the present work.

Key words: cesium 137, radioisotope generators, sorption, sorptive properties, barium isotopes, barium 137

INTRODUCCIÓN

Los radisótopos como trazadores se utilizan ampliamente para determinar diversos parámetros y para la optimización de procesos industriales [1]. Los países que no poseen instalaciones nucleares, dependen del uso de los generadores radisotópicos como fuente de obtención de dichos trazadores para las aplicaciones.

En años recientes, las publicaciones científicas que tratan sobre la separación de los elementos de los grupos I y II de la tabla periódica han crecido considerablemente gracias al surgimiento de nuevos y más confiables materiales [2-4]. Sin embargo, se ha hecho énfasis en la búsqueda de nuevos sistemas con alta estabilidad química, reproducibilidad en los resultados y total selectividad por el ión metálico importante para el análisis [5,6]. Se han encontrado muchos nuevos

materiales que facilitan la separación de cesio. Ejemplos de ellos son: el molibdofosfato de amonio $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (AMP) con algunos inconvenientes para su uso en generadores [7] y el titanio silicato de sodio que presenta cierta absorción sobre los metales del grupo II [8,9]. Otro material usado para la separación de cesio es el a fosfato de zirconio, que presenta el orden siguiente de selectividad por los metales alcalinos $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, con una capacidad de intercambio de 6,63 meq/g [10].

Sin embargo, los materiales más estudiados para la separación de cesio son los hexacianoferratos de cobre, cobalto o níquel [11-14]. Aunque estos sistemas no presentan la mayor capacidad de absorción son sin embargo, los más selectivos para el Cs, y esa es la razón por la cual se utilizan para la construcción del generador $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$.

Existen algunos tipos de generadores $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ comercializados actualmente en el mundo. Estos son generalmente de fácil manipulación y usualmente no se necesita de la presencia de un profesional para realizar las eluciones. Sin embargo, todos presentan al menos uno de dos problemas fundamentales [10, 14,15]:

1. Se obstruyen fácilmente.
2. Presentan baja estabilidad en el tiempo y como consecuencia cantidades considerables de cesio en el eluido.

El primer problema está dado por las malas condiciones hidrodinámicas que presentan los materiales comúnmente usados, pues son en su mayoría sólidos cristalinos insolubles de muy pequeño tamaño que obstruyen la salida del sistema. Además, mucho antes de la obstrucción total los generadores son inutilizables, pues el tiempo de elución aumenta considerablemente y dado que el $^{137\text{m}}\text{Ba}$ tiene un período de semidesintegración de solo 2,55 min, la elución es muy baja en actividad y poco aprovechable para su aplicación en diversos campos [10,14,15].

El segundo problema es producto del arrastre del precipitado que contiene cesio en el eluido, debido a que los pequeños tamaños de los cristales de las resinas no son retenidos por los filtros del sistema. Por esta razón con cada elución el sistema se ve seriamente deteriorado y la actividad del generador mermada [10,14,15]. Todo esto, junto a la necesidad de la fabricación nacional de un generador $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ motivó la necesidad de desarrollar y construir un nuevo tipo de generador de larga vida y de alta pureza del radisótopo de corta vida ($^{137\text{m}}\text{Ba}$) para aplicaciones industriales y docentes.

Los generadores de hexacianoferrato de potasio son más propensos a obstruirse [10, 14,15], pero la adsorción de cesio suele ser cuantitativa e irreversible. Al ser este un material asequible se decidió utilizarlo para la preparación de este generador, sin embargo no en su forma tradicional

sino utilizando por primera vez como soporte el silicagel para aumentar el tamaño de partículas, mejorar las condiciones hidrodinámicas y evitar las obstrucciones en el sistema.

MATERIALES Y MÉTODOS

Todos los reactivos utilizados son de grado PA (Puros para Análisis).

Preparación de la resina

Se colocaron 100 g de silicagel 60 (Merck, Alemania) (0,2-0,5 mm) en un vaso de precipitado con 500 mL de solución de hexacianoferrato (II) de potasio y se agitaron en un agitador magnético (MLW RH-3, Alemania). Después de 1 h de agitación es filtrado al vacío y el sólido resultante se coloca en otro vaso de precipitado en solución de cloruro de cobre (II), agitando todo el tiempo. La resina resultante se lava y se seca a 80°C en una estufa (MLW WS-200, Alemania) por 24 h. Se prepararon variando determinadas condiciones que son parte del know how de este trabajo tres tipos diferentes de resinas identificadas como resina ``N``, ``T`` y ``C``.

Capacidad de sorción y cinética del proceso

Se disolvieron en 25 mL de agua desionizada 1,1 g de CsCl (Merck, Alemania). Esta solución se tomó como ``madre``. De la misma se mezclaron 500 μL con 10 mL de solución 0,9% NaCl y se colocaron en un vaso de precipitado de 50 mL conteniendo 20 mL de solución de $^{137}\text{CsCl}$ 16,81 kBq (0,45 μCi) y se agitó por 10 min. Se tomaron, 10 muestras de 500 μL cada una, con una micropipeta (Eppendorf, Alemania) cada 30 s y una última a los 10 min. Todas las muestras se colocaron en cápsulas y el recuento de la actividad se realizó para un tiempo de medición de 2 min con la ayuda de un sistema de conteo compuesto por un detector de centelleo de 1"x1" NaI (Ti) y un radiómetro digital (Minekin, Australia). Se realizaron dos réplicas de los experimentos en todos los casos.

Preparación de la columna

Para la preparación del sistema se utilizó la columna de un generador decaído de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ de la firma Amersham. Una vez desechada la alúmina contenida en la columna, esta última se lavó con solución descontaminadora (detergente-EDTA), se enjuagó con agua y se secó al aire. Se empaquetaron 3 g de la resina seca seleccionada en forma húmeda (con solución salina) en la columna, se completó el volumen libre con lana de vidrio y se selló con sus tapas de goma. Se realizaron lavados sucesivos con solución salina para eliminar los restos de hexacianoferrato de cobre y potasio hasta la transparencia de la solución eluida.

Se tomaron 30 mL de solución estandarizada de $^{137}\text{CsCl}$ sin portador con una actividad calculada a partir de la solución patrón de $18,9 \pm 0,3$ kBq ($0,51 \pm 0,08$ μCi) de actividad y se pasaron los

primeros 20 mL (volumen de elución) a través de la columna. La solución eluída se midió inmediatamente en el sistema de conteo antes descrito a intervalos de 20 s de forma continua durante 30 min. Los restantes 10 mL se diluyeron al doble (se añadieron 10 mL de solución salina) y se pasaron por la columna eluyendo al vacío. Se midió el eluato en las mismas condiciones que el anterior. En ambos casos se estimó la cantidad de ^{137}Cs que no fue adsorbida y se calculó la eficiencia del proceso de sorción en la resina.

Para comprobar la pureza radionuclídica del eluido, se realizaron tres eluciones del generador preparado a intervalos de una hora. Las soluciones obtenidas se midieron hasta la total desintegración ($10 T_{1/2}$) del ^{137m}Ba y se determinó la presencia de algún residuo de ^{137}Cs mediante la comparación estadística de los niveles de fondo con la solución radiactiva decaída. Con la solución estandarizada y la actividad absoluta calculada para los 30 mL utilizados en la preparación del generador, y considerando la eficiencia de sorción de cesio en cada etapa, se calculó la actividad real adsorbida en la columna. Se determinó además la actividad de ^{137m}Ba en el eluato y se halló el rendimiento de elución.

Se estandarizó una solución de ^{137}Cs para determinar actividades utilizando dos muestras de referencia: una muestra puntual certificada $388 \pm 6 \text{ kBq}$ y una muestra volumétrica $5963 \pm 89 \text{ Bq}$; se estimó la actividad de la muestra con un error estadístico (aleatorio) inferior al 1%. Existen otras fuentes no cuantificadas de incertidumbre como: dimensiones del electrodo central, espesor de la pared de los recipientes, posicionamiento de las muestras, etc. El error total debido a estos elementos, por experiencia de evaluaciones anteriores similares no supera el 15% [16]. Tanto para la geometría del patrón como de la muestra a analizar se obtuvieron las eficiencias matemáticas (teóricas). Se estimó la eficiencia experimental de detección en el fotopico para la muestra a analizar (corregida con la eficiencia experimental del patrón cilíndrico). Con este valor, asumiendo un rendimiento de salida de 0,85 por desintegración para la línea de 661,66 keV del ^{137}Cs y utilizando la tasa de conteos, calculada a partir del área del pico y el tiempo real de medición, se obtuvo el valor de actividad de la muestra. Con la actividad se calculó la actividad adsorbida en el generador y la actividad total eluída para determinar la eficiencia de elución.

Estudio de estabilidad

Para este estudio se realizaron eluciones semanales del recién preparado generador piloto por espacio de año y medio. La presencia de ^{137}Cs se estudió midiendo las eluciones hasta la total desintegración del ^{137m}Ba (en las mismas condiciones descritas anteriormente) y los residuos estadísticamente se compararon con los valores de fondo encontrados. Las actividades iniciales del ^{137m}Ba también se compararon.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación de la resina

En la resina preparada el hexacianoferrato de potasio fue absorbido en el silicagel 60. En la figura 1 se observa homogeneidad en la coloración, sinónimo de la distribución homogénea del hexacianoferrato de potasio, prueba esta que no había sido empleada en trabajos anteriores de preparación de generadores con materiales complejos y que se propone como ensayo cualitativo en la obtención de esta resina para la construcción del generador.

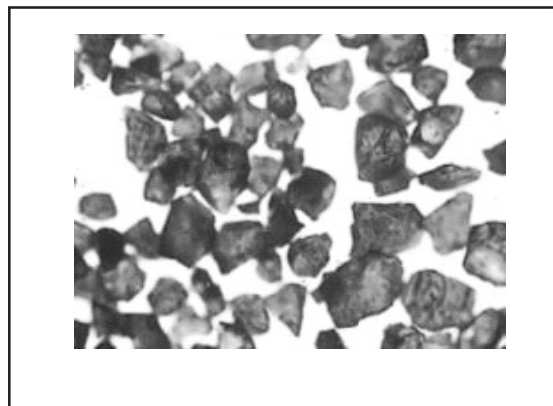


Figura 1. Foto al microscopio del sistema hexacianoferrato de potasio/silicagel 60.

Capacidad de sorción y determinación de la cinética del proceso

Los valores obtenidos mediante experimentos "batch" con CsCl (estable y radiactivo) fueron de 47 mmol/kg para la resina "N", 57 mmol/kg, para la resina "T" y de 112 mmol/kg para la resina "C", y por ser esta última precisamente la de mayor capacidad fue la seleccionada para la preparación del generador.

La cinética de sorción para la resina "C" (utilizando los valores promedio de ambas réplicas, con una dispersión menor al 5% en todos los casos) se muestra en el siguiente gráfico:

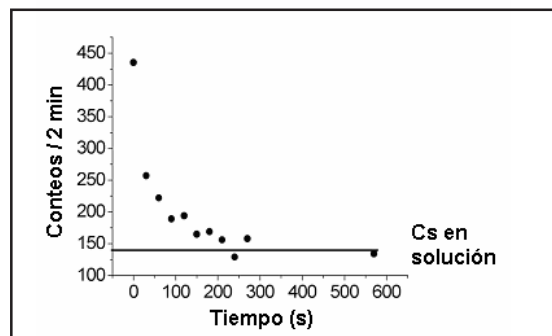


Figura 2. Cinética de sorción del ^{137}Cs (con portador) en el sistema hexacianoferrato de cobre y potasio/silicagel 60.

La adsorción de cesio en la resina preparada es significativa en los primeros 30 s aunque son necesarios 5 min para que se alcance el equilibrio en el sistema. Teniendo en cuenta que el trabajo con sustancias radiactivas está muy lejos del equilibrio termodinámico del sistema y la rápida adsorción que se presenta en los primeros segundos, se decidió evaluar la carga del generador en columna para evitar accidentes radiológicos con un proceso en batch que conlleva una manipulación más complicada.

Preparación de la columna y estudio de estabilidad

Como se ha descrito en la preparación de la columna, las experiencias demostraron que entre la primera y segunda etapa del montaje se alcanzó el equilibrio radiactivo del par $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ por el ^{137}Cs que ya se había adsorbido en la columna. La curva de la desintegración radiactiva del eluido se muestra en la figura 3.

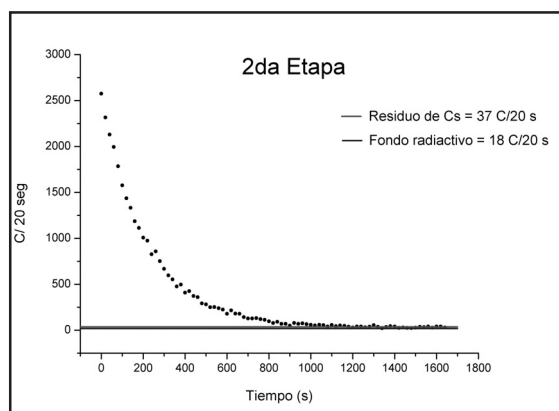


Figura 3. Curva de desintegración del eluido en la segunda etapa de adsorción de ^{137}Cs para el montaje del generador.

Al finalizar las dos etapas, la actividad residual de ^{137}Cs representa menos del 5% (3,7%) de la actividad inicial, por lo que la adsorción se puede considerar cuantitativa (>95%). Por estas razones se decidió no pasar nuevamente el eluido por el lecho del sistema para una etapa de recuperación del residuo de ^{137}Cs que quedó en el eluido. La actividad adsorbida calculada utilizando la solución estandarizada fue de $18,3 \pm 0,3 \text{ kBq}$ ($0,49 \pm 0,08 \mu\text{Ci}$), que es la actividad final almacenada en el sistema.

En ninguna de las tres primeras eluciones realizadas al generador a intervalos de una hora de diferencia se encontraron cantidades detectables de ^{137}Cs . Todas las mediciones, después de desintegrarse el $^{137\text{m}}\text{Ba}$, alcanzaron los niveles de fondo.

El generador muestra excelentes condiciones hidrodinámicas como se esperaba de acuerdo con los resultados anteriores. La elución es rápida (20 mL en 20 s), lo cual es una condición indispensable para generadores de este tipo. La

actividad obtenida en el eluido, que se calculó utilizando como referencia la solución estandarizada fue de $18,3 \pm 0,3 \text{ kBq}$ ($0,48 \pm 0,08 \mu\text{Ci}$). Con este valor se obtuvo el rendimiento de elución que es de 99% por lo que se puede asumir que la elución es completa. La actividad utilizable es de 91% de la actividad total eluida ($0,44 \mu\text{Ci}$) producto de la desintegración que tiene lugar durante la elución. Resultados cercanos al alcanzado en el trabajo han sido reportados [14,15] pero solo en la etapa inicial de preparación de los generadores, con el transcurso del tiempo la actividad utilizable decae sustancialmente y además se observa la presencia no deseable de ^{137}Cs .

A diferencia de ello, en este trabajo, en ninguna de las eluciones realizadas durante año y medio se han observado cantidades detectables de ^{137}Cs por encima del fondo circundante, mostrando una alta reproducibilidad en los resultados y una gran eficiencia de separación del sistema. Las actividades iniciales permanecieron estadísticamente constantes, como se aprecia a partir de la superposición de cuatro eluciones que se muestran en la figura 4. El rendimiento de elución del $^{137\text{m}}\text{Ba}$ se ha comportado en todos los casos por encima de 95%, observándose una reproducibilidad en la actividad inicial eluida del sistema.

Para demostrar la repetibilidad del sistema se graficaron cuatro de las curvas de desintegración obtenidas al medir los frascos inmediatamente después de eluir: E1 es la primera obtenida, E2 es la obtenida a los seis meses, E3 un año después y E4 un año y seis meses después.

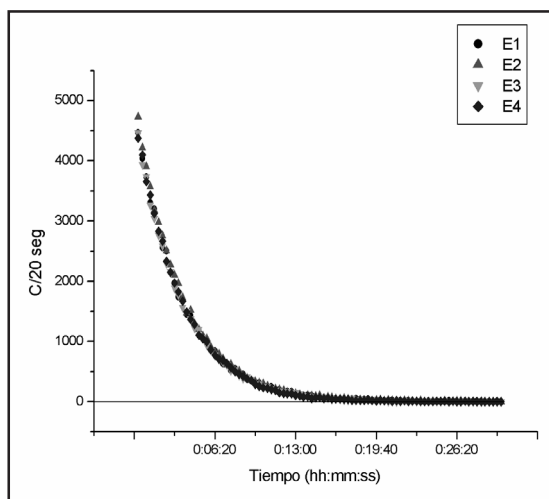


Figura 4. Superposición de eluciones.

Los resultados en este estudio de estabilidad demostraron que el generador $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ se ha comportado de forma satisfactoria y que el sistema se puede utilizar para los aplicaciones de trazadores radiactivos en la industria y en la docencia.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un nuevo tipo resinas de hexacianoferrato de cobre y potasio inmovilizadas en silicagel con una capacidad de sorción máxima de 112 mmol/kg suficiente para la preparación del generador de cesio-bario.

La eficiencia de sorción de Cs^+ en estas condiciones fue superior al 95%, mientras que el bario no es retenido por la misma.

Las propiedades hidrodinámicas de las resinas obtenidas son aceptables para su utilización en la preparación de este generador pues se logra una elución completa en 20 s, lo cual es imprescindible teniendo en cuenta que el período de semidesintegración del $^{137\text{m}}\text{Ba}$ es de solo 2,55 min. El generador $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ de nuevo tipo presenta una estabilidad en el tiempo nunca antes alcanzada (más de año y medio) y la propiedad fundamental de ausencia total en cantidades cuantificables de ^{137}Cs en ninguna de las eluciones. Este generador, con una actividad nominal de 18,5 kBq (0,5 μCi), realiza la elución en 20 s con una eficiencia de 99%, lo que permite utilizar hasta el 91% de la actividad total eluida (0,44 μCi).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Guidebook, On Radioisotope Tracers In Industry, Technica Report Series No. 316.
- [2] TAKOI, T., Liquid-liquid extraction of metal ions with cyclic ligand calixarene carboxyl derivatives, J. Japan Society of Analytical Chemistry 14, June 1998.T.
- [3] INOUE, Y., GOKEL, G. W., Complexation of Cationic Species by Crown Ethers; eds. Macel Dekker, New York, 1990.
- [4] LEHTO, J., The Nuclear Industry-Ion Exchange, in: Encyclopedia of Separation Science III, eds. M. Cooke, C.F. Poole, 3509-3517, Academic Press, 2000.
- [5] VARSHNEY, K.G., Inorganic Ion Exchangers in Chemical Analysis, CRC Press, Boca Raton, Florida 1991.
- [6] DEYER, A., QURESHI, VARSHNEY, M. K. G. (eds), Inorganic Ion Exchange in Chemical Analysis, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
- [7] CLEARFIELD, A., BORTUN, L.N., BORTUN, A.I., Crystalline Selective Inorganic Materials as Ion Exchangers. React. Funct. Polym. 43 (2000)85
- [8] TOMASBERGER, T., VELTKAMP, A.C., BOOIJ, A.S., SCHERER, U.W., Radiocaesium Removal from Nuclear Waste, Radiochim. Acta, 89 (2001)145.
- [9] Anthony, R.G., Dosch, R.G., Philip, C.V., Method of Using Novel. Silicotitanates. US Patent Number 6, 110, 378. August 29, 2000.
- [10] MÖLER, T., Selective Crystalline Inorganic Materials as Ion Exchangers in the Treatment of Nuclear Waste Solutions, PhD thesis, University of Helsinki, Faculty of Science, Department of Chemistry, Laboratory of Radiochemistry, 2002.
- [11] Colectivo de Autores, Report Series in Radiochemistry, Inorganic ion exchangers for decontamination of radioactive wastes generated by the nuclear power plants, Report Series in Radiochemistry, Helsinki, 2004.
- [12] TUCSON, A. Z., Developmet of the sorption filtration technique for decontamination of low level liquid radioactive waste, in: Proceedings of the WM'01 Conference, February 25 -March 1, 2001.
- [13] SU, C.C., A Rapid Method for the Determination of ^{137}Cs in Seawater, TAO, 11(4), 753-764. IESEP2000-021, IESAS685, December 2000.
- [14] SELION, Hexacianoferrate Ion exchanger (CsTreat®) for Cesium Removal, Selective Ion Exchange Technologies, August 1997.
- [15] CASEY, D., GLASSON, G., Union Carbide Mini-Generator, Department of Teaching and Learning, Virginia Tech.
- [16] CORNEJO, N., Software DETEFF - Manual del Usuario, CPHR, La Habana, 2004.