



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SEPARACIÓN DE ISÓBAROS (^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ Y ^{137}Ba) POR INTERCAMBIO
CATIÓNICO PARA MEDICIÓN DEL CONTAMINANTE ^{137}Cs POR
ESPECTROMETRÍA DE MASAS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Química Farmacéutica Bióloga KARLA FERNÁNDEZ MACARIO

DOCTOR JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SEPARACIÓN DE ISÓBAROS (^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ Y Ba) POR
INTERCAMBIO CATIÓNICO PARA MEDICIÓN DEL
CONTAMINANTE ^{137}Cs POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Química Farmacéutica Bióloga KARLA FERNÁNDEZ MACARIO



Ciudad de México, Octubre 2020

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), donde contaba con un número de CVU 919316, institución la cual me brindó un apoyo económico mensual, con el cual me facilitó mi estancia y ayudó a mejorar mi desempeño académico.

Gracias al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por permitirme estudiar mi posgrado y darme la oportunidad de comenzar en el campo de la investigación científica.

Gracias a mi tutor, el Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero, por tanto apoyo y enseñanzas, es invaluable lo que me ha brindado y me motiva a ejercer la ciencia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la Facultad de Química y el Colegio de Ciencias y Humanidades Plantel Azcapotzalco por dejarme cumplir mis sueños.

A mis padres: Tomy, una mujer fuerte e inteligente que siempre me ha apoyado y ha creído en mi y Carlos, quien siempre ha hecho lo posible para que continúe superándome. Gracias a ambos por su amor incondicional, por ayudarme cuando tengo problemas y nunca dejarme caer, ésto lo logré para ustedes, los amo.

A mi abuelita Carmen, por todo tu cariño y siempre estar para mí.

A mis primos Alessandra y Aarón, nunca dejen de superarse, sé que ustedes llegarán muy lejos, los quiero mucho.

A mi tía Nancy y mi primo Yair por siempre creer en mí y darme ánimos.

A mis amigas tan importantes Nancy y Diana por tantas aventuras, pláticas, apoyo y felicidad que hemos vivido, que nuestra amistad sea para siempre.

Ángel, siempre me has apoyado cuando más lo necesito, sabes que siempre puedes contar conmigo.

Daniel, siempre has sido mi mayor confidente y por eso te aprecio y quiero, espero que sigamos juntos por muchos años más.

Mis amigos de la universidad: Leslie, tú sabes qué decirme para seguir adelante y sé que cuento contigo para todo. Kalú, eres mi amigo más divertido con quien paso los mejores momentos. Alex, empezamos juntos y sé que en el doctorado nos volveremos a apoyar.

Rául, gracias por ayudarme a realizar mi tesis, me has enseñado mucho y eres un increíble matemático.

Índice general

0.1. Resumen	3
0.2. Abstract	4
0.3. INTRODUCCIÓN	5
1. ANTECEDENTES	6
1.1. Interacción de las radiaciones nucleares con la materia	6
1.1.1. Radiación alfa	6
1.1.2. Decaimiento beta	8
1.1.3. Decaimiento gamma	10
1.2. Decaimiento radiactivo	14
1.2.1. Ley de decaimiento radiactivo	16
1.2.2. Tiempo de vida media	17
1.3. Contaminación por ^{137}Cs	18
1.3.1. Propiedades del ^{137}Cs	20
1.3.2. Esquema de decaimiento	23
1.4. Instrumentación	25
1.4.1. Detector de centelleo	26
1.4.2. Intercambio catiónico por resinas	28
1.4.3. Espectrometría de Masas Acoplado a Inducción de Plasma (ICP-MS)	30
2. OBJETIVOS	31
2.1. Objetivo general	31
2.2. Objetivos particulares	31
3. METODOLOGÍA	32
3.1. Reactivos y Disoluciones	32
3.2. Equipo	33
3.3. Disoluciones de ^{137}Cs	33
3.4. Preparación de columnas con resina AMP-PAN	34
3.5. Preparación de columnas con la resina de Antimoniato de Zirconio	35
3.6. Separación isobárica en resinas de intercambio catiónico	36
3.7. Preparación de las muestras de sedimentos marinos	38
3.8. Elución de las resinas catiónicas	39
3.9. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente	39

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	41
4.1. Eficiencias de resinas catiónicas	41
4.1.1. Resina AMP-PAN	41
4.1.2. Resina de Antimoniato de Zirconio ($ZrSbO_x$)	48
4.2. Análisis en muestras de sedimentos marinos por cuantificación por ICP-MS	54
4.2.1. Guanabo	56
4.2.2. El Náutico	60
4.2.3. Bibijagua	64
4.2.4. Surgidero de Batabanó	68
5. CONCLUSIONES	72
6. PERSPECTIVAS	75
7. ANEXOS	76
7.1. Cálculo del tiempo de equilibrio radiactivo entre el padre ^{137}Cs y el hijo radiactivo ^{137m}Ba , después de la separación por resinas de intercambio catiónico	76
7.2. Cálculo de la eficiencia de la resina AMP-PAN	78
7.3. Cálculo de la eficiencia de la resina Antimoniato de Zirconio	79
7.4. Cálculo de la eficiencia de elución en los sedimentos marinos	80
7.5. Resultados de las muestras de sedimentos marinos por ICP-MS	81
7.6. Cálculo de la concentración del ^{137}Cs	88
7.7. Obtención del número de átomos de ^{40}K	91
7.8. Artículo científico "Isobars Separation (^{137}Cs - ^{137m}Ba - ^{137}Ba)from Marine Sediments, in Order to Evaluate Directly Their Radioactive Contamination by Mass Spectrometry"	92

0.1. Resumen

La contaminación radiactiva ha sido creada alrededor de 70 años atrás, iniciando en 1945 a partir de los varios test nucleares realizados, fallas en reactores nucleares y accidentes nucleares mayores, entre ellos los más conocidos como Wind Scale, Chernobyl, Three Mile Island y Fukushima.

La forma más fácil para detectar esta contaminación radiactiva, es a través del producto de fisión ^{137}Cs , el cual por efecto del viento, corrientes de ríos y lluvia, puede ser acumulado en sedimentos marinos.

Esta tesis presenta resultados obtenidos en varios puntos de la isla de Cuba, para así poder evaluar la presente contaminación radiactiva que pueda contener la zona del Mar Caribe.

La cuantificación del contaminante ^{137}Cs , nos será útil para poder darnos una idea de la contaminación radiactiva presente en los mares y así poder estimar cuál será la tasa de crecimiento en un futuro.

0.2. Abstract

The radioactive contamination has been created around 70 years ago, beginning in 1945 from the various nuclear tests carried out, failures in nuclear reactors and major nuclear accidents, among them the best known as Wind Scale, Chernobyl, Three Mile Island and Fukushima.

The easiest way to detect this radioactive contamination, is through the fission product ^{137}Cs , which due to the effect of wind, river currents and rain, can be accumulated in marine sediments.

This thesis presents results obtained at various points on the island of Cuba, in order to evaluate the present radioactive contamination that the area of the Caribbean Sea may contain.

The quantification of the contaminant ^{137}Cs , will be useful to give us an idea of the radioactive contamination presents in the seas and thus be able to estimate what the growth rate will be in the future.

0.3. INTRODUCCIÓN

Los efectos biológicos de cualquier contaminante generalmente dependen principalmente de la dosis recibida. En el caso de la radiación ionizante, la dosis está vinculada a la energía absorbida en el cuerpo de los organismos vivos desde dos vías. Una fuente es la irradiación externa debida al fondo natural de radionúclidos como los de la familia del Uranio-238, el Torio-232, Potasio-40 entre otros. Estos radionúclidos se pueden encontrar en los sedimentos de rocas, agua, incluso en alimentos. Una segunda fuente es la irradiación interna debida a la internalización de radionúclidos, cualquiera que sea el proceso fisiológico involucrado. La desintegración radiactiva produce emisiones que varían en energía entre diferentes radionúclidos, y la efectividad de la radiación para causar daño biológico está relacionada con el tipo de radiación emitida. La exposición a la radiación alfa [con alta transferencia lineal de energía (LET)] es más dañina que la radiación gamma LET baja y la radiación beta por unidad de dosis absorbida. Todo esto depende de los niveles de radiactividad presentes en cada una de las matrices ambientales.

Se ha publicado que el método más sensible para determinar radionúclidos de vida media larga, es el de espectrometría de masas, sin embargo, la presencia de interferencias isobáricas dificulta la cuantificación. Por lo que una forma de evitar este problema es buscando un método de separación entre los isóbaros y los isonúclidos del Cs.

Los materiales de intercambio iónico se caracterizan por su estabilidad con respecto a la radiación y temperatura, por lo que pueden ser utilizados en el tratamiento de soluciones de residuos altamente radiactivos. El molibdofosfato de amonio (AMP) inmovilizado en una matriz orgánica de poliacrilonitrilo (PAN) es una resina intercambiadora de iones que ha mostrado alta selectividad a los iones de Cesio.

Los ferrocianuros inmovilizados en una resina de intercambio aniónico son simples y fáciles de preparar, y se pueden obtener en cualquier condición dada: no son higroscópicos y granulares, por lo tanto, pueden estar en un estado seco. Varias aplicaciones de estas resinas de intercambio iónico para eliminar iones de Cesio radiactivos de un gran volumen de agua de mar se han reportado. Las resinas de ferrocianida se pueden utilizar con éxito para analizar y descontaminar Cesio-137 e Yodo-131 en agua y leche, respectivamente, como contramedidas de emergencia para evitar la contaminación ambiental.

Los procedimientos de separación necesarios antes de realizar la medición, deben evaluarse de acuerdo a la complejidad, duración e interferencias, así como los costos de instrumentación analítica.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1. Interacción de las radiaciones nucleares con la materia

1.1.1. Radiación alfa

Las partículas alfa están compuestas de dos protones y dos neutrones estrechamente unidos entre sí. A través de la desintegración alfa, algunos radionúclidos pueden emitir desde el núcleo este tipo de partículas.

Las partículas alfa son relativamente lentas y pesadas en comparación con otro tipo de radiación nuclear. Suelen viajar entre el 5 % y 7 % de la velocidad de la luz [1].

Las desintegraciones alfa se producen en los elementos más pesados, particularmente de los miembros de la serie de desintegración natural más pesados que el ^{82}Pb , como el Uranio o el Torio.

Son altamente ionizantes debido a la doble carga positiva y a la gran masa que poseen, lo cual a su vez las hace ser más lentas. Las ionizaciones que suelen causar son a distancias muy cortas, lo que les confiere de potencial para causar un daño biológico considerable. Al ser altamente ionizantes, no pueden penetrar muy lejos a través de la materia y se absorben en unos centímetros de aire o menos de una décima de milímetro de tejido vivo [2]. El esquema mostrado en la Figura 1.1, es un ejemplo de decaimiento alfa:

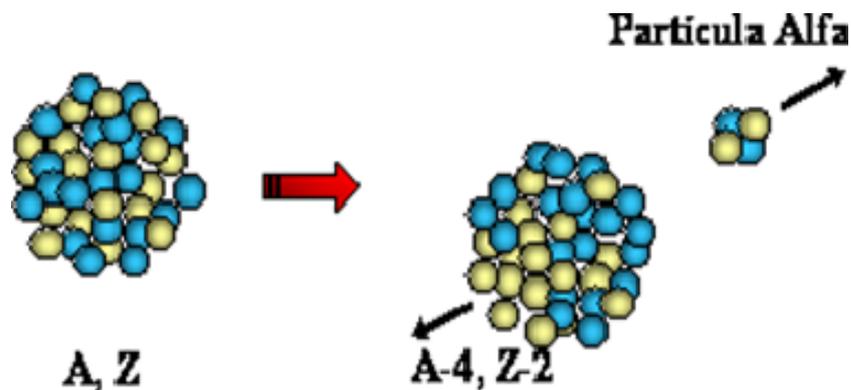
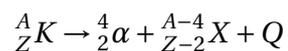


Figura 1.1: Decaimiento alfa

La imagen anterior obedece a la ecuación siguiente y puede ser aplicada para elementos con núcleos pesados como lo son el ^{241}Am , ^{210}Po , ^{210}U y ^{239}Pu .



Donde Q es la energía liberada por la transformación nuclear, la cual es transportada por la partícula alfa como energía cinética. Las emisiones de partículas α tienen energías discretas de alrededor de 4 a 10 MeV, pero tienen vidas medias que van de 10^{-6} a 10^{17} s. Las emisiones α de poca duración tienen las mayores energías y viceversa [3].

1.1.2. Decaimiento beta

Puede ser definido como el proceso en el que se lleva a cabo la desintegración radiactiva en la cual la carga del núcleo se cambia sin existir un cambio en el número de nucleones. Existen tres tipos de decaimiento β : decaimiento β negativo, decaimiento β positivo y captura electrónica [1]. El proceso puede observarse en la Figura 1.2:

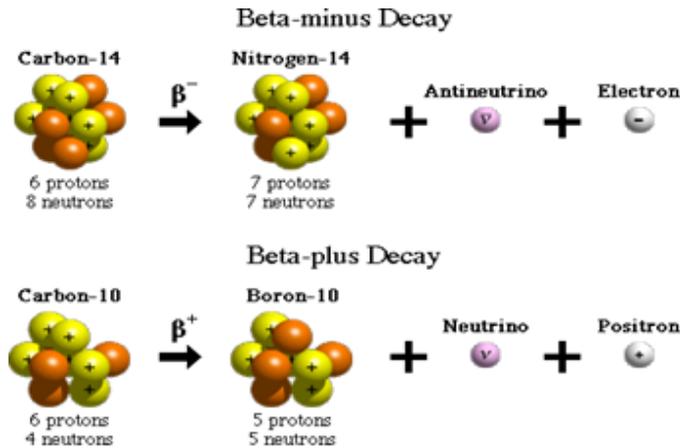
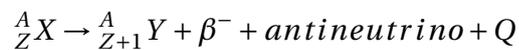
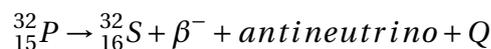


Figura 1.2: Decaimiento β^- del ^{14}C y decaimiento β^+ del ^{10}C

En el decaimiento beta negativo (β^-) un núcleo emite un electrón y un electrón antineutrino. Como los núcleos no tienen electrones, la explicación de este proceso es que un neutrón del núcleo se convierte en un protón y un electrón. El protón resultante permanece en el núcleo y el electrón escapa como partícula β . El número másico del núcleo resultante se mantiene, pero el número atómico aumenta en una unidad. La reacción es exotérmica y libera una energía Q , la cual es repartida entre la partícula beta y el antineutrino, por lo cual ambas partículas presentan un espectro continuo en su energía cinética [2].

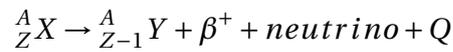


Por ejemplo, para el caso del fósforo ^{32}P , la energía de la transformación es 1.71 MeV y se reparte entre la partícula β y el antineutrino.

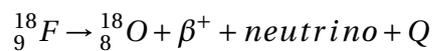


En el decaimiento beta positivo (β^+) un núcleo emite un positrón y un neutrino. Un protón del núcleo se convierte en un neutrón, emitiendo un positrón y

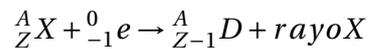
un neutrino. El número másico del núcleo resultante se mantiene, pero el número atómico disminuye en una unidad, más energía.



Por ejemplo, para el caso del Flúor ${}^{18}\text{F}$, la energía de la transformación es 1.656 MeV y se reparte entre la partícula β y el neutrino.



En ciertos radionúclidos es posible otro tipo de decaimiento, el cual es la captura electrónica. El núcleo atrapa un electrón orbital de carga negativa. En consecuencia, uno de sus protones se convierte en un neutrón, disminuyendo así su número atómico. El electrón atrapado por el núcleo, generalmente proviene de la capa K, dejando una vacante. Para poder llenar esta vacante, se posiciona un electrón de las capas exteriores (L, M) emitiendo simultáneamente un fotón (rayo X) [4]. Es importante mencionar que este proceso sucede cuando la diferencia entre los núcleos padres y los radionúclidos es menor a 1.02 MeV. La ecuación que describe el proceso es la siguiente:



En la captura electrónica, un electrón orbital es capturado por el núcleo padre y los productos son los núcleos hijos y un rayo X [3].

1.1.3. Decaimiento gamma

Existen numerosos procesos por los cuales la radiación gamma puede interactuar con la materia y perder energía. Los rayos emitidos por decaimiento gamma, tienen energías en un intervalo de 0.01 a 10 MeV [1].

Los procesos más comunes por los cuales los fotones pueden perder energía debido a la interacción con la materia son:

- a) Efecto fotoeléctrico
- b) Efecto Compton
- c) Producción de pares
- d) Dispersión Raleigh
- e) Dispersión Thompson
- f) Efecto nuclear fotoeléctrico
- g) Dispersión nuclear resonante
- h) Dispersión elástica por el potencial-nuclear

Los primeros tres procesos son los más importantes, por lo que se discutirán con más detalle, y se hará mención de los demás procesos a continuación.

Efecto fotoeléctrico

Es una de las principales formas en las que la radiación gamma pierde energía. Este proceso se lleva a cabo cuando un rayo gamma proveniente del átomo excitado incide sobre los electrones del otro átomo, el rayo desaparece cediendo toda la energía al electrón, éste último abandona la órbita con cierta cantidad de energía cinética, la que depende de la energía incidente y de la capa donde se encuentre [3]. El origen más probable del fotoelectrón (electrón que abandona la órbita) es en las capas interiores: K y L. La energía resultante del fotoelectrón está dada por la siguiente ecuación:

$$E_e = h\nu - E_b$$

Donde E_e es la energía del fotoelectrón, E_b la energía del enlace del electrón de la capa donde se origina el fotoelectrón, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia correspondiente al fotón incidente. En la Figura 1.3 se puede apreciar

el fenómeno que ocurre:

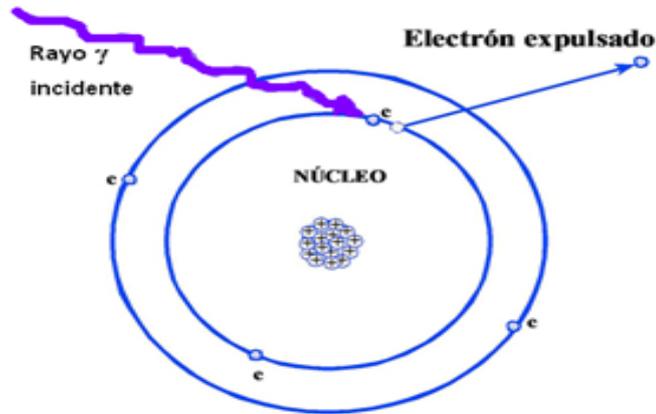


Figura 1.3: Efecto fotoeléctrico

Después de la salida del fotoelectrón, las capas electrónicas del átomo del cual salió, se reorganizan emitiendo rayos X característicos de cada átomo, estos rayos X en su camino a su vez producen más ionizaciones y excitaciones en otros átomos que pueden dar origen a nuevos rayos X de menor energía. En algunos casos las emisiones secundarias pueden ser electrones Auger; estos electrones son fotoelectrones provenientes generalmente de órbitas exteriores, que son expulsados de su origen por un fotón de las órbitas cercanas al núcleo [4].

Efecto Compton

Es el proceso por el cual el fotón pierde solo una parte de su energía al interactuar con la materia. En este proceso un fotón γ incide sobre un electrón cediéndole parte de su energía y además emitiendo un rayo γ de menor energía con un ángulo α de desviación [4]. El fenómeno se puede apreciar en la Figura 1.4:

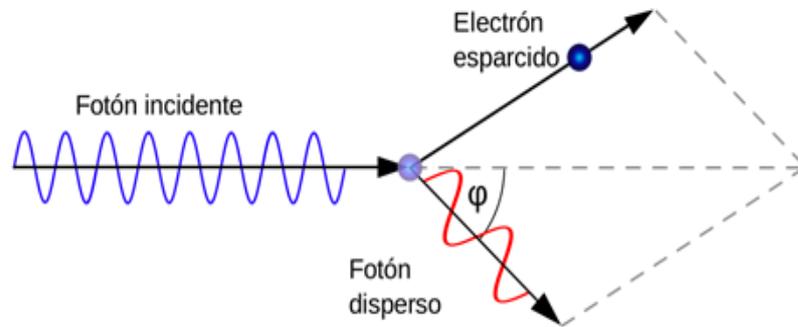


Figura 1.4: Efecto Compton

Producción de pares

Se le llama al proceso en el cual hay una creación de un par positrón-electrón debido a la interacción de la materia con un fotón de energía mayor a 1.02 MeV. Si la radiación γ incidente excede el doble de la energía equivalente a la masa del electrón, el proceso es energéticamente posible. El proceso se da de la siguiente manera: interacciona un fotón con el campo nuclear intenso, desapareciendo el fotón y produciendo dos partículas (e^- , e^+), por choques coulombianos, estas partículas pierden su energía, el electrón es absorbido por el medio pero el positrón, que en condiciones normales no es estable en la naturaleza, se asocia con un electrón, posteriormente empiezan a girar alrededor del centro de la masa y en un tiempo muy corto se atraen y aniquilan, emitiendo radiación γ de 511 keV en dirección opuesta [4]. En la Figura 1.5 podemos observar cómo se lleva a cabo este proceso:

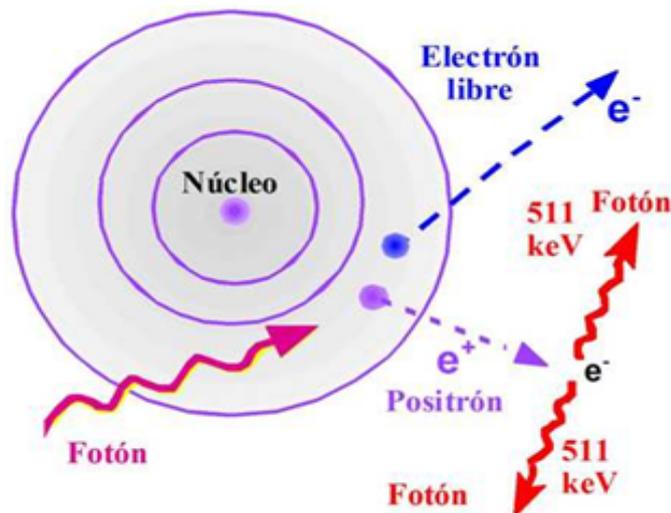


Figura 1.5: Producción de pares

Dispersión Raleigh

Esta distribución es muy conocida con el nombre de dispersión elástica. Este proceso se lleva a cabo, cuando el fotón incidente choca con los electrones, proporcionando toda su energía, pero esta cantidad no es suficiente para sacar al electrón de su órbita [4].

Dispersión Thompson

Este proceso se conoce también como Dispersión nuclear Compton, pero en lugar de que el fotón choque con un electrón libre, lo hace con el núcleo. Debido a que la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, este efecto es muy pequeño [4].

Efecto nuclear fotoeléctrico

En este proceso el núcleo es excitado por la absorción de un fotón γ incidente, el fotón tiene una cantidad de energía igual a la diferencia entre los dos niveles nucleares de donde proviene. Posteriormente, el núcleo se desexcita emitiendo a su vez un fotón. A este proceso se le conoce como efecto Mössbauer [4].

Dispersión elástica por el potencial nuclear

La dispersión de un fotón es causada por el campo electromagnético del núcleo [4].

1.2. Decaimiento radiactivo

La energía de radiación emitida, está dada por la diferencia entre los niveles involucrados en el decaimiento. La energía de decaimiento entre dos estados dados es siempre la misma, debido a que los núcleos sólo pueden existir en niveles de energía fijos. Esta energía es útil para identificar a los radionúclidos [5].

Las radiaciones α y γ , cumplen con la regla de ser monoenergéticas proviniendo solamente de un tipo de decaimiento [3]. En la Figura 1.6 se presenta un ejemplo del decaimiento radiactivo del Polonio, el cual emite radiación α y en la Figura 1.7 se presenta el espectro de decaimiento del Tecnecio, el cual emite radiación γ :

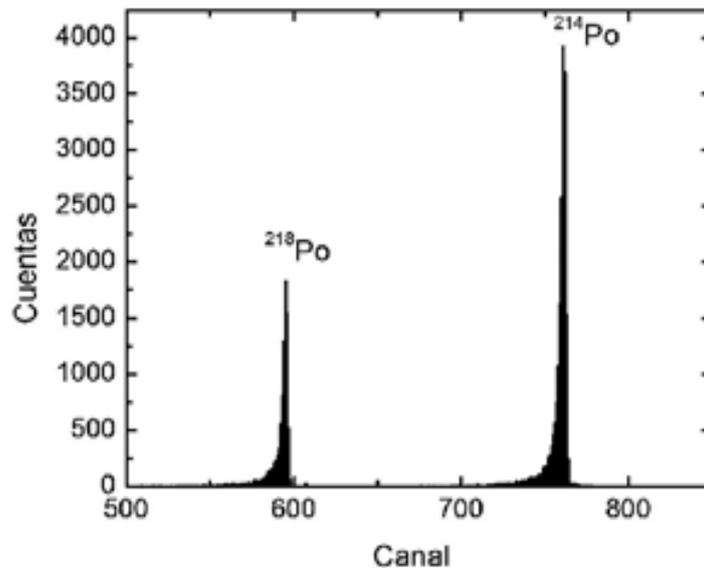


Figura 1.6: Espectro característico de la radiación del Polonio

Como se puede apreciar en la Figura 1.6, el decaimiento del Polonio es monoenergético, presentando sólo un pico en el espectro, indicativo de una radiación α :

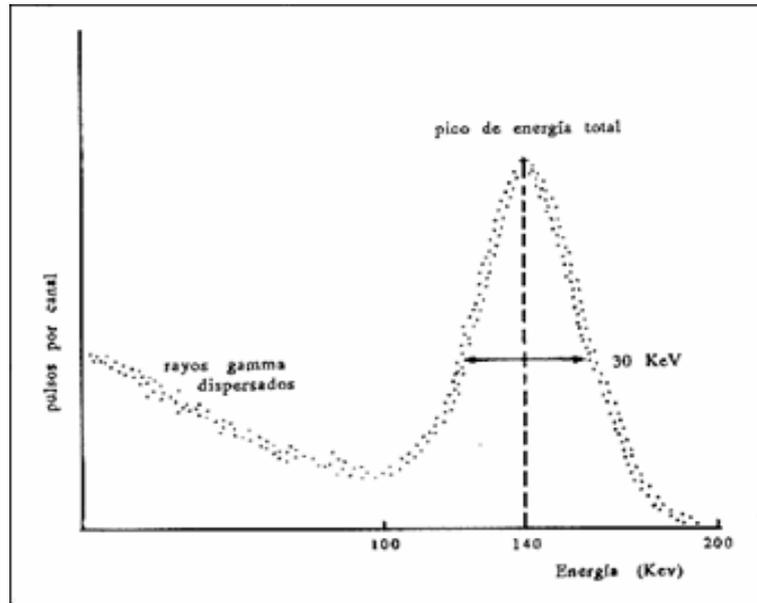


Figura 1.7: Espectro característico de la radiación del Tecnecio

En este caso, en la Figura 1.7, el espectro presenta una única señal con un pico con un ancho finito y de forma gaussiana.

Sin embargo, las radiaciones β comparten la energía disponible con el neutrino, por lo que tienen un espectro común de energía [4]. En la Figura 1.8, se muestra un ejemplo del espectro de un decaimiento β :

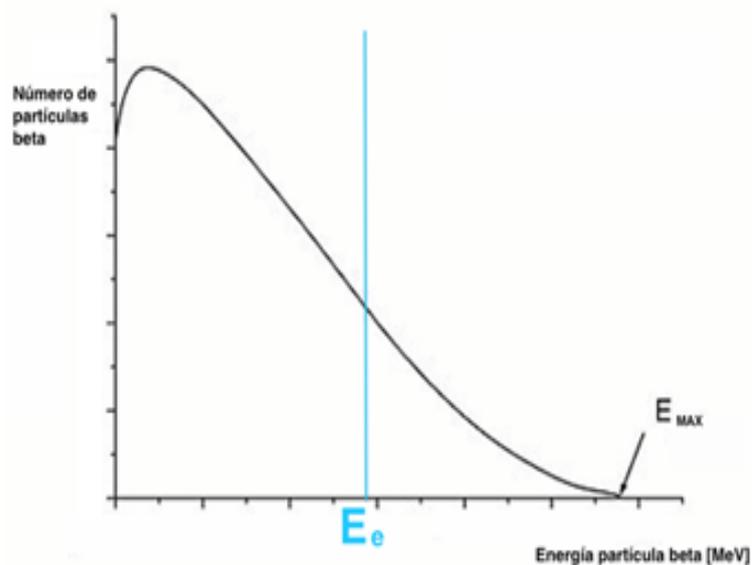


Figura 1.8: Espectro de energía para partículas β

1.2.1. Ley de decaimiento radiactivo

Un radionúclido al desintegrarse se transforma en otro radionúclido o en un elemento más estable. El proceso es rápido, por lo que el radionúclido original dura poco. El decaimiento radiactivo se describe en la siguiente ecuación:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

Donde $N(t)$ es el número remanente de radionúclido en el tiempo t , N_0 es el número inicial en un tiempo igual a cero y λ es la constante de decaimiento [4].

Por otra parte, la actividad A , es el número de desintegraciones por unidad de tiempo, está relacionada con el decaimiento del radionúclido N , la ecuación que describe el fenómeno es la siguiente:

$$A = -\lambda N$$

En la Figura 1.9, se puede apreciar la disminución exponencial de los radionúclidos a medida que aumenta el factor tiempo, donde además se señala que en tiempo de vida media, es aquel donde la cantidad de núcleos es la mitad de los núcleos iniciales (N_0):

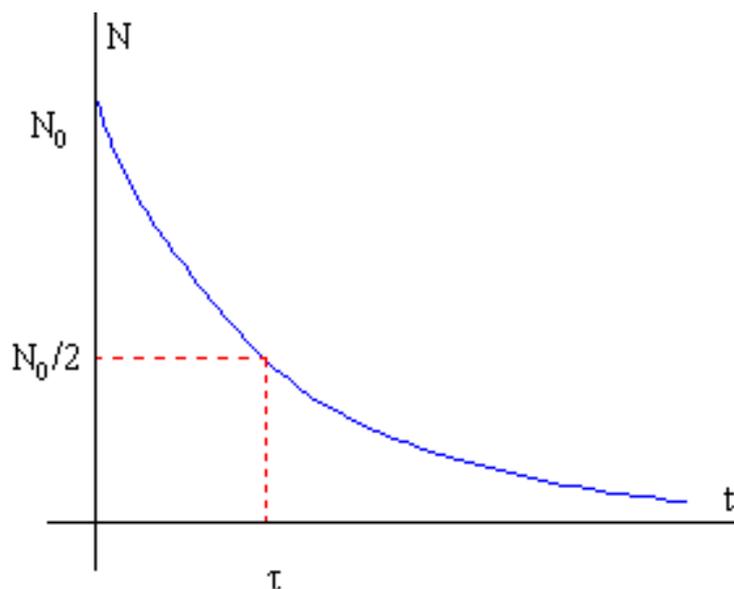


Figura 1.9: Ley de decaimiento exponencial radiactivo

1.2.2. Tiempo de vida media

El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de un isótopo, es el tiempo que tarda en reducirse su actividad a la mitad. Dada la naturaleza de la función exponencial, esta vida media es la misma sin importar el instante en que se empieza a contar. Al transcurrir una vida media, la actividad entonces se reduciría a la mitad, al transcurrir dos vidas medias se reduce a la cuarta parte, es decir, si transcurren "n" vidas medias, la actividad se reduce a una fracción $\left(\frac{1}{2}\right)^n$ del valor inicial [6].

Sabemos que la constante de decaimiento λ representa la probabilidad de desintegración, por lo tanto, es de esperarse que, si la vida media de un radionúclido es corta, la λ será grande, es decir, que existe una relación inversamente proporcional entre la constante de decaimiento y la vida media [3]. Esta relación se muestra en la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Cada radionúclido tiene su vida media propia y este valor no puede ser alterado por ningún factor. Las vidas medias de los isótopos pueden ser desde fracciones de segundo hasta miles de millones de años, por ejemplo, la vida media del ^{137}Cs es de 30.17 [7]. En la Figura 1.10, se muestra el porcentaje de decaimiento de los radionúclidos y la fracción del tiempo de vida media correspondiente a cada uno:

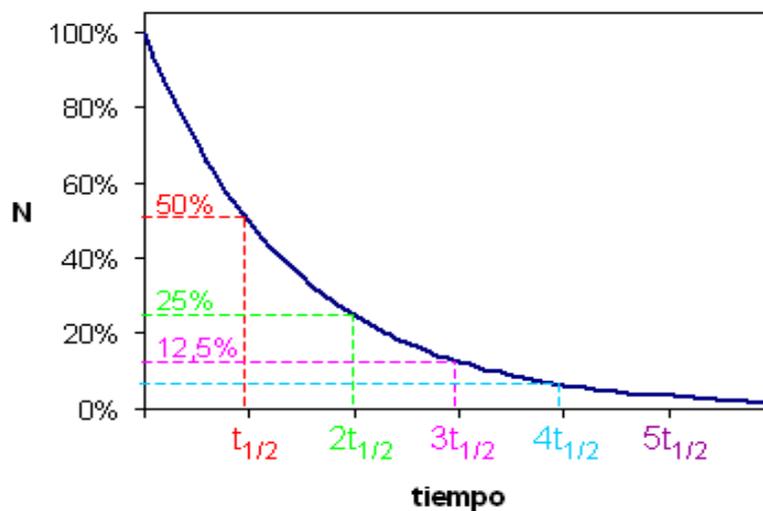


Figura 1.10: Después de n vidas medias el decaimiento es $\left(\frac{N_0}{2}\right)^2$

1.3. Contaminación por ^{137}Cs

En la naturaleza podemos encontrar elementos radiactivos de los cuales, dentro de los elementos naturales, existen los formados exclusivamente por isótopos radiactivos, también hay elementos los cuales presentan un isótopo radiactivo como mezcla isotópica o aislado naturalmente y por último los elementos producidos artificialmente que no son más que isótopos radiactivos [4].

La clasificación de los elementos radiactivos depende de su origen, así tenemos los producidos por reacciones nucleares causadas por la radiación cósmica cuando incide sobre la atmósfera; los llamados primordiales que existen desde la formación de los elementos y que están como mezcla isotópica; también se tienen a los de origen radiogénico, los cuales se forman por el decaimiento de otro radioisótopo natural; y por último se tiene a los que se producen por fisión de algún elemento radiactivo como es el caso del ^{235}U que en sus tantos productos de fisión con neutrones lentos, produce el ^{137}Cs [7].

A lo largo de las últimas décadas ha aumentado la radiactividad antropogénica que se ha liberado al medio ambiente, esto debido a las diversas actividades industriales nucleares, la producción de isótopos médicos, accidentes como Chernobyl y Fukushima, las bombas nucleares lanzadas en Hiroshima y Nagasaki, aparte de las pruebas nucleares que se han realizado en el Pacífico [3].

Esta contaminación radiactiva, la cual puede ser fácilmente detectada a través del producto de fisión del ^{137}Cs , puede dispersarse por efecto del viento, corrientes de ríos, lluvia que terminan desencadenándose en las aguas marinas. Pero debido al hecho de que el mar representa el 80 % de la superficie del planeta, una gran proporción de esta contaminación radiactiva, se diseminará por este medio acuoso [8].

Una forma de depósito de los radionúclidos o elementos tóxicos dispersos en los sistemas acuáticos, son los sedimentos marinos, por lo tanto, han sido zonas de estudio para lograr identificar zonas de mayor concentración de contaminantes y así mismo la fuente antropogénica que crea dicha contaminación. También es importante el estudio debido a los daños que pudiera causar a la salud humana o animal del lugar [9].

Las concentraciones de los isótopos depositados en los sedimentos, varían de acuerdo con el tamaño y naturaleza de la partícula, la velocidad de sedimentación y la presencia de materia orgánica [10]. Sin embargo, el suelo puede considerarse contaminado, sólo cuando ha rebasado los límites de concentración establecidos, según el lugar y el tipo de sedimento. Una manera de determinar

la contaminación, es comparando los niveles de radiación de los radioisótopos de ^{40}K naturales, contra la radiación determinada en el ^{137}Cs y así obtener un porcentaje de contaminación radiactiva, la cual se denomina Factor de Contaminación Radiactiva (RFC, por sus siglas en inglés) [11].

En el siguiente esquema (Figura 1.11) se muestra un ejemplo de cómo el radionúclido artificial ^{137}Cs , fue liberado al océano debido al accidente en la planta nuclear de Fukushima, donde se puede examinar su transporte y destino del Cs consecuencia de la mezcla de este contaminante con algunos procesos físicos.

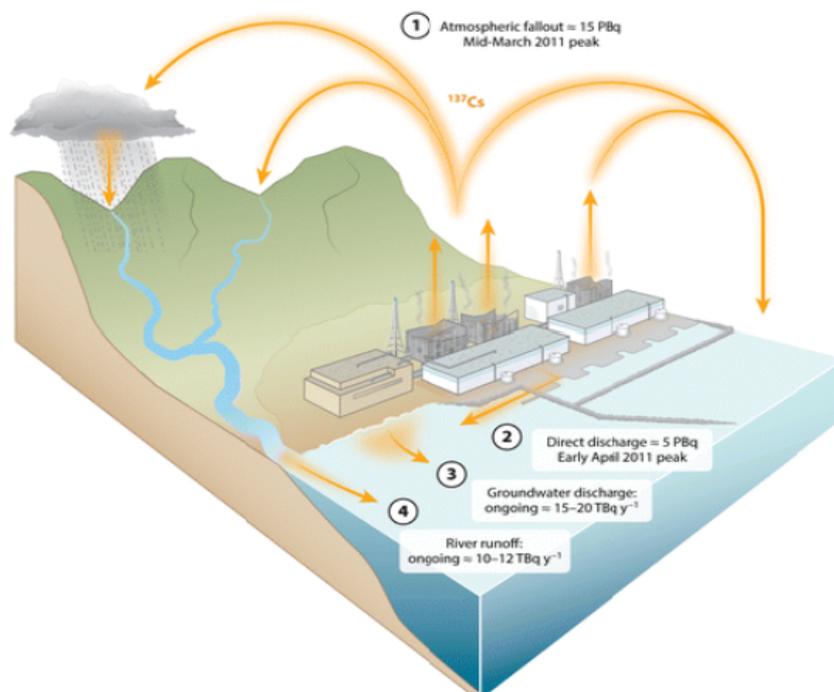


Figura 1.11: Esquema de las fuentes de ^{137}Cs liberado en Fukushima [12]

En el número 1, se observa la actividad medida del polvo radiactivo en la atmósfera, con 15 PBq siendo la mayor fuente de contaminación por ^{137}Cs . En el número 2, se presenta la descarga directa hacia el océano con una actividad de 5 PBq, la segunda fuente importante. En el número 3, corresponde al flujo de aguas subterráneas con 20 TBq y el número 4 a la escorrentía de ríos con 12 TBq, siendo las fuentes con menor impacto, las cuales tuvieron su pico al año del accidente.

1.3.1. Propiedades del ^{137}Cs

El ^{137}Cs es un elemento radiactivo artificial. Es un producto común de una reacción de fisión nuclear del ^{235}U , que tiene lugar principalmente en reactores nucleares, en uso de armamento nuclear y en plantas de energía nuclear usadas para la producción de electricidad.

Posee una vida media de 30.17 años, por lo tanto, puede permanecer en el ambiente, además de que se mueve y propaga fácilmente debido a su alta solubilidad en agua, ya que el compuesto químico más común que presenta el ^{137}Cs es en sal. Cuando es liberado hacia la atmósfera, puede viajar miles de kilómetros antes de depositarse en el suelo [7].

La fuente principal de exposición interna, es la ingestión oral debida a consumo de alimentos contaminados, sin embargo, también es posible una exposición a través de la inhalación y contacto dérmico. También es posible una exposición externa por radiación β y γ [13].

El ^{137}Cs tiene muchas utilidades en diversas áreas, algunos ejemplos se enumeran a continuación:

- ∅ Como medidores de densidad de humedad, sobre todo en las industrias de construcción (Figura 1.12).
- ∅ Medidores de espesor de diferentes productos, tales como láminas de metal, papel, películas, etc. (Figura 1.13).
- ∅ En medidores de nivelación para detectar flujo de líquidos en tuberías y tanques.
- ∅ En cantidades pequeñas se utiliza para calibrar equipos de detección radiológica.
- ∅ En terapias médicas se usa como radioterapia para tratar el cáncer (Figura 1.14).
- ∅ En la industria vinícola, se usa para fechar los vinos y detectar falsificaciones.
- ∅ Para datación de sedimentos, usado como marcador radiactivo para medir erosión y deposición de suelos [14].

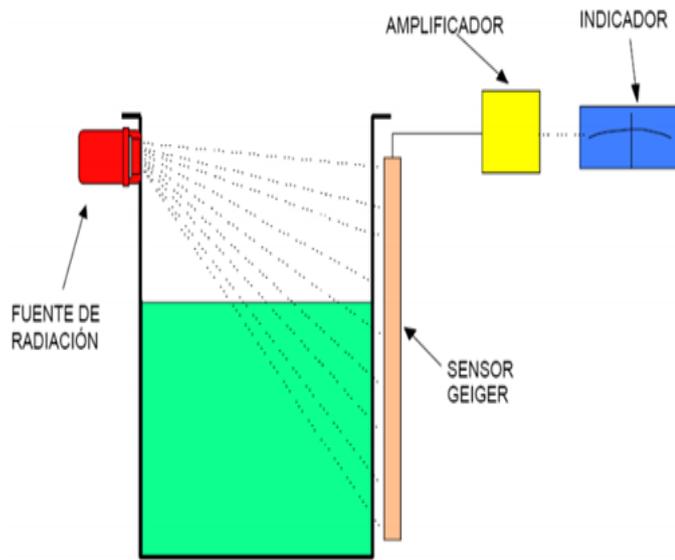


Figura 1.12: Medidor de nivel por radiación γ

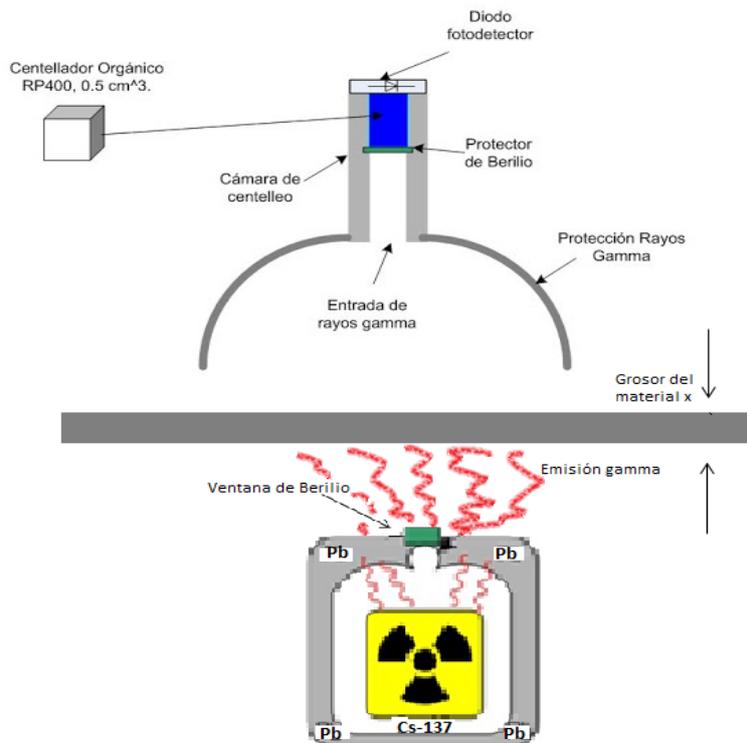


Figura 1.13: Esquema del sistema de medición de espesor de un material sólido

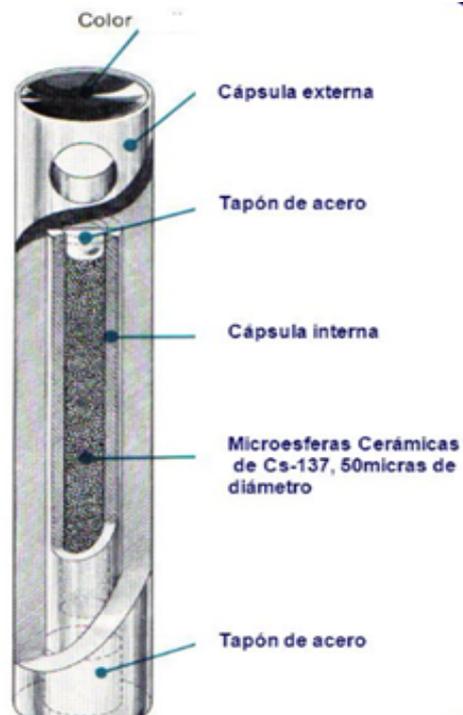


Figura 1.14: Fuente sellada encapsulada de ^{137}Cs para radioterapia

1.3.2. Esquema de decaimiento

En estos esquemas, las líneas horizontales representan los estados energéticos en que pueden estar los núcleos y estos mismos se encuentran desplazados verticalmente en forma creciente a su número atómico (Z). Las flechas indican transiciones por emisión radiactiva. La escala vertical es una escala de energías; la energía disponible para cada decaimiento está indicada por la separación entre los estados correspondientes. De esta manera, un decaimiento por partícula cargada implica una flecha diagonal y una emisión de radiación gamma una flecha vertical [3]. En la Figura 1.15, se muestra el ejemplo del esquema de decaimiento del ^{137}Cs :

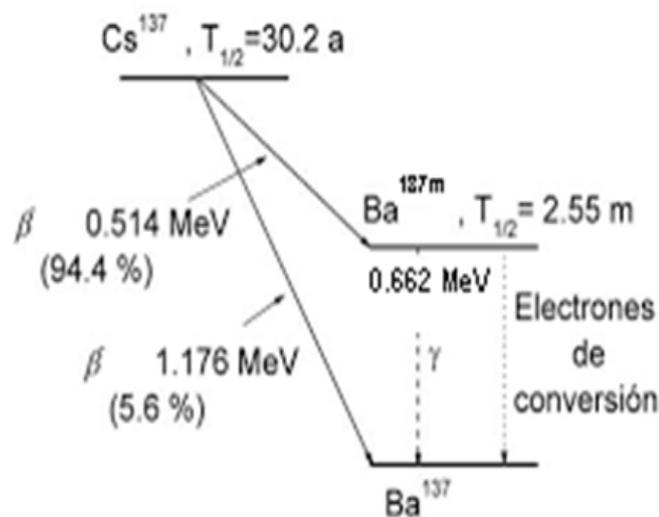


Figura 1.15: Esquema de decaimiento radiactivo del ^{137}Cs

Se puede observar que un radionúclido puede decaer de varios modos distintos, además de presentarse el porcentaje en que se presenta cada decaimiento. También pueden existir decaimientos secuenciales en varios pasos hasta llegar al estado de menor energía (estado base). La emisión de radiación γ siempre es resultado de la creación previa de un estado excitado del núcleo final. El radionúclido decae hasta el estado base mediante transiciones isoméricas.

Como puede observarse en la Figura 1.15, el decaimiento del ^{137}Cs decae a ^{137m}Ba , esencialmente por β^- de 0.514 MeV emitidos por el 94.4 % de los átomos. En un 5.6 % de los decaimientos emite β^- de 1.176 MeV. El ^{137}Ba excitado o metaestable alcanza su estado base por emisión de radiación γ de 0.662 MeV [15].

El ^{40}K es un isótopo radiactivo, el cual posee una vida media de $1,28 \times 10^9$ años y representa el 0.0118 % del K elemental presente en la naturaleza [16]. También presenta un esquema de decaimiento radiactivo, el cual se muestra en la Figura 1.16.

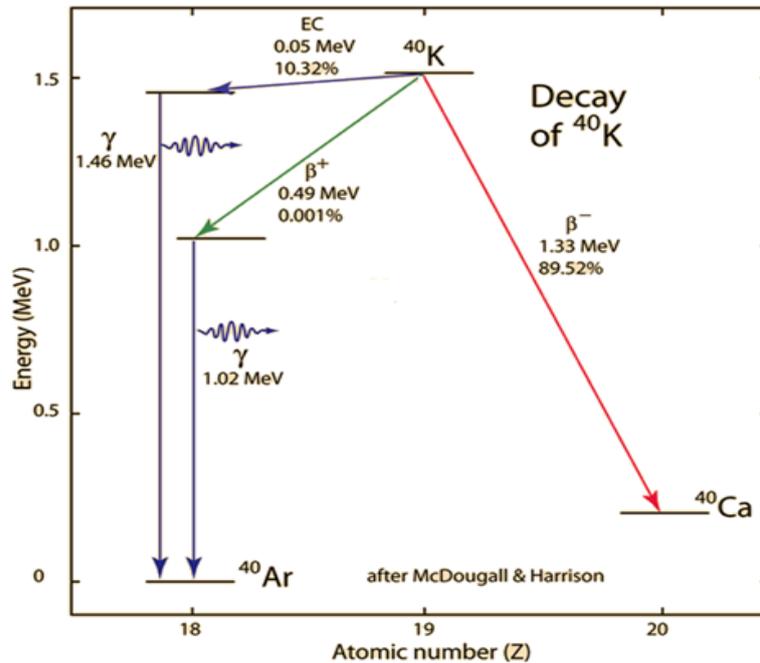


Figura 1.16: Esquema de decaimiento radiactivo del ^{40}K

Como se puede observar en la Figura 1.16, el ^{40}K presenta tres vías de decaimiento, en donde dos de ellas presentan ambos tipos de desintegración beta, lo cual es de los pocos casos en donde se presenta este fenómeno. Con una incidencia del 89.28 %, se lleva a cabo el decaimiento a ^{40}Ca por medio de la emisión de una partícula β^- con un antineutrino y una energía máxima de 1.31 MeV. El segundo caso de decaimiento se presenta en un 10.72 % aproximadamente y es debido por captura electrónica (CE), en donde da lugar a ^{40}Ar , emitiendo un neutrino y un rayo γ con una energía máxima de 1.46 MeV. Por último, con un 0.001 % decaerá en ^{40}Ar por medio de la emisión de un positrón β^+ y un neutrino [17].

1.4. Instrumentación

La instrumentación que se lleva a cabo por técnicas nucleares es importante, debido a que se debe tener conocimiento de cuáles son las energías e intensidades de las radiaciones emitidas, así como también saber cuál es la función que desempeña cada módulo del espectrómetro.

El equipo usado en este análisis es un espectrómetro gamma; cualquier espectrómetro de este tipo consiste en: detector, fuente de alto voltaje, preamplificador, amplificador, monocal o multicanal y un equipo de salida de datos (PC) [18], tal como se puede apreciar en la Figura 1.17, donde se muestran estos componentes principales.

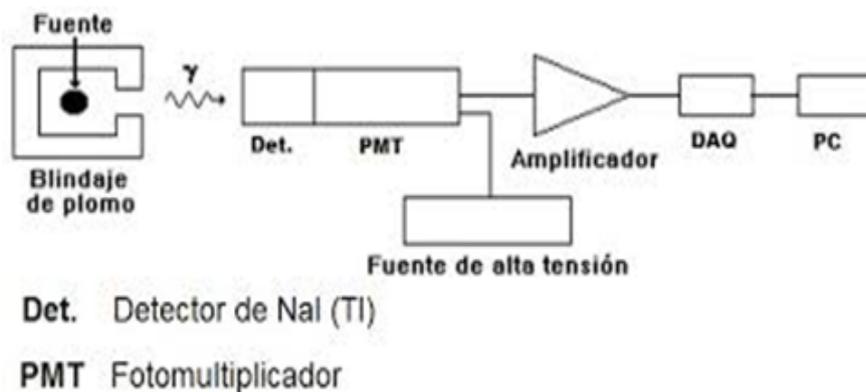


Figura 1.17: Diagrama electrónico de un sistema de conteo

1.4.1. Detector de centelleo

La interacción de la radiación con un material centelleador es la forma por la que regularmente se produce ionización y excitación atómica molecular. Sin embargo, los detectores de centelleo no se basan en la medida directa de las señales eléctricas de los pares iónicos producidos por la absorción de la radiación del medio, sino de los átomos excitados o moléculas bajo des-excitación, emiten un fotón de luz y esta luz pasa a través del material centelleador, después pasa a través del tubo fotomultiplicador, el cual convierte la luz en una señal eléctrica y por último la señal es procesada electrónicamente.

Las propiedades que debe poseer el material para analizar por este método son las siguientes:

- a) Debe poseer una estructura molecular cristalina para que el paso de la radiación interaccione de igual forma en cualquier dirección y la luz emitida (luminiscencia) tenga las mismas características.
- b) La luz debe pasar a través del material con el que va a ser detectada, así que el material luminiscente debe ser ópticamente transparente a la longitud de onda de la luz generada.
- c) La sustancia no debe mostrar fluorescencia, que es cuando la luz se emite y desaparece rápidamente; la fosforescencia es cuando el material permanece un tiempo largo emitiendo luz.
- d) Los materiales centelleadores deben tener propiedades físicas adecuadas, ser estables químicamente y no ser higroscópicos.

Los materiales centelleadores pueden ser de dos tipos, orgánicos e inorgánicos (Cuadro 1.1).

Inorgánicos	Orgánicos
NaI (Tl)	Antraceno
CsI (Tl)	Etilbenceno
LiI (Tl)	
CsF	
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	

Cuadro 1.1: Ejemplos de detectores de centelleo

Para los materiales de centelleo orgánicos, la emisión de luz ocurre como resultado de las transiciones dentro de las moléculas individuales, por lo que la

estructura cristalina de dichos materiales no es relevante y en este caso pueden ser sólidos o líquidos [19].

En la Figura 1.18, se puede observar un esquema de un detector de centelleo y su funcionamiento:

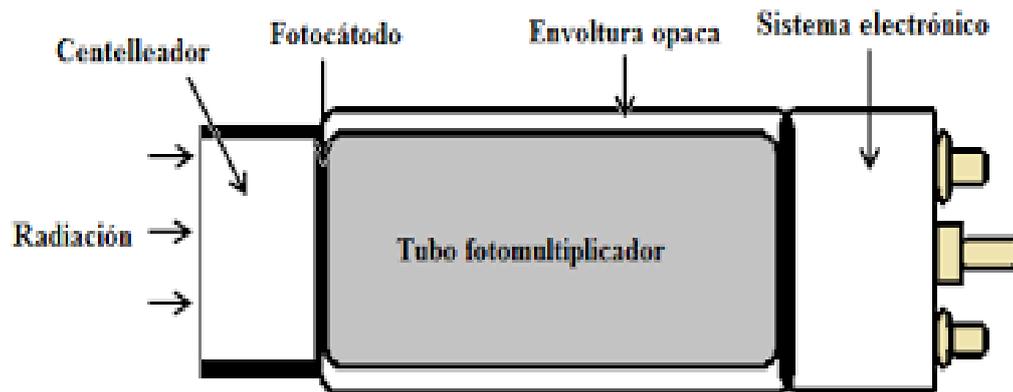


Figura 1.18: Esquemización del detector de centelleo

En tal esquema se muestra la radiación gamma que interactúa con el material centelleador, el cual absorbe parte de la energía de la partícula incidente y la emite en forma de fotón. Los fotones emitidos se canalizan en el fotocátodo, siendo un material fotosensible, los fotones producen electrones. Los fotoelectrones, son acelerados hacia los dínodos que se encuentran en el tubo fotomultiplicador, emitiendo una señal en el sistema electrónico, donde se procesa electrónicamente.

1.4.2. Intercambio catiónico por resinas

Las resinas de intercambio iónico, son polímeros capaces de intercambiar partículas iónicas presentes en el polímero con iones provenientes de una solución la cual se hará pasar a través del polímero.

Los materiales empleados para el intercambio iónico, son sustancias insolubles las cuales contienen una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos, que serán los que se intercambien con los iones presentes en la disolución que se pondrá en contacto con el material.

Los intercambiadores iónicos son insolubles en ácidos y bases, ya que poseen sales las cuales son insolubles de igual manera, lo que les proporciona la capacidad de intercambiar iones cargados positivamente (intercambiadores catiónicos) o de intercambiar iones cargados negativamente (intercambiadores aniónicos) [20].

En años recientes han ganado bastante atención debido a que poseen excelentes estabilidades bajo dosis de radiación o condiciones térmicas. Ejemplos de estos materiales son los óxidos hidratados, sales de heteropoliácido y ferrocianidas insolubles.

Otro tipo de material utilizado con aplicaciones interesantes, son las sales ácidas multivalentes, las cuales poseen una propiedad única como intercambiador, siendo capaces de proveer el intercambio de iones hidrógeno cuando son inmersas en soluciones acuosas.

Este tipo de intercambiadores iónicos, poseen una fórmula general que describe sus comportamientos, siendo la siguiente:



Donde:

M: metal tetravalente

X: puede ser As, Mo, W, Sb, V, etc.

Se tienen reportes sobre compuestos pobremente cristalinos y amorfos, utilizando el Zirconio como metal tetravalente para separaciones radioquímicas. Además, se han estudiado compuestos como antimoniatos, molibdatos, tungstatos y silicatos de sales de zirconio, titanio y torio para la separación de los metales alcalinos de los metales alcalino térreos [21].

En este trabajo de investigación, se optó por usar dos resinas de intercambio iónico, compuesta por antimoniato de zirconio ($ZrSbO_x \cdot nH_2O$), la cual se elaboró

dentro del laboratorio [22] y se valoró su capacidad para separar los radionúclidos Cs (alcalino) del Ba (alcalino térreo).

Según los estudios previos, el mecanismo de sorción de la resina, es a través del intercambio de iones Cs^+ en solución con iones H^+ presentes en la superficie del material intercambiador.

La segunda resina utilizada para el ensayo, fue una resina comercial compuesta por Molibdofosfato de amonio en una matriz de poliacrilonitrilo (AMP-PAN), la cual se ha comprobado que es muy selectiva en medio ácido al ión Cs y es usada comúnmente para remover el Cs presente en el mar, desechos nucleares y materiales sólidos después de su descomposición como combustibles nucleares, suelos y sedimentos [23].

El fabricante Triskem, especifica que su producto muestra estabilidad química a condiciones relativamente severas, tales como el uso de un medio ácido de HNO_3 1 M, por esta razón se decidió probar la eficiencia usando dos ácidos fuertes, siendo el HCl y el HNO_3 . En cuanto a la estabilidad para la determinación del ICP-MS, se ha comprobado que el pH idóneo es de 1-2, siendo así que en este proyecto se decidió usar en las disoluciones ácidas un pH 1.5 [24].

El ion molibdofosfato ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), es una esfera hueca compuesta por 12 grupos octaédricos de MoO_6 y un grupo central PO_4 , con iones amonio asociados (3NH_4^+). La separación está basada en intercambio del Cs^+ con NH_4^+ . De igual forma, al momento de realizar la desorción, se utiliza una base tal como NH_4Cl para así sustituir los iones de Cesio por los de amonio. Figura 1.19:

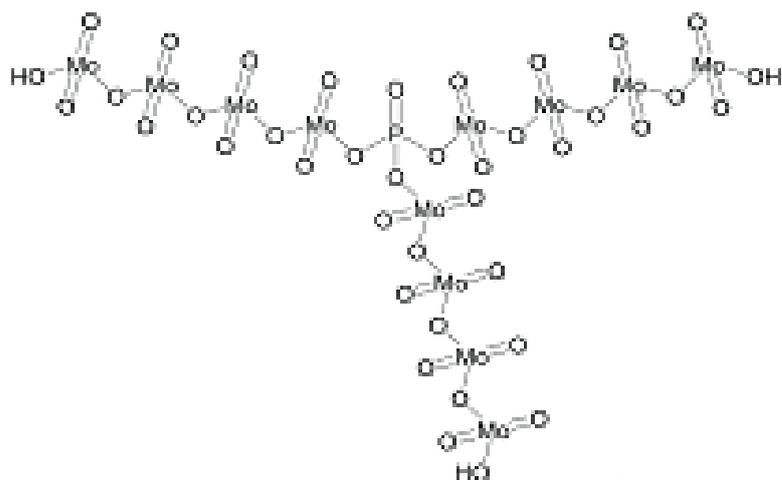


Figura 1.19: Estructura de la resina AMP-PAN

1.4.3. Espectrometría de Masas Acoplado a Inducción de Plasma (ICP-MS)

La fuente de plasma más común es la del plasma acoplado inductivamente (ICP), un típico ICP, consiste en tres tubos de cuarzo concéntricos, denominados con frecuencia como "externo", "intermedio" e "interno" (también conocidos como "transportadores de gas"), una turbina de inducción conectada a un generador de radiofrecuencia. Se utiliza agua para enfriar la bobina [25].

Un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente, consiste en una fuente de iones, la cual es el ICP; un sistema de interface, siendo un cono de muestreo; lentes de iones, un espectrómetro de masas cuadrupolo y un detector.

Generalmente se trabaja a presión atmosférica o presión normal y en una posición horizontal. Los iones producidos por el ICP, son introducidos por un orificio pequeño al MS, el cual se encuentra a bajas presiones tales como 10^{-5} a 10^{-6} torr [26].

Se introduce al Ar a un flujo de 1-2 L/min en la flama, bajo un campo de radiofrecuencia y una potencia directa dadas. Alrededor de la bobina se forma un campo magnético intenso, se utiliza una chispa proveniente de una bobina Tesla para producir iones y electrones "semilla" en esta región. La corriente inducida que fluye en un circuito cerrado, produce un calentamiento elevado del gas argón y se produce una avalancha de iones. La temperatura estimada que se alcanza en este proceso, ronda los 8 000-10 000 K. Para el enfriamiento se utiliza gas argón a un flujo de 17 L/min. La muestra preferiblemente en disolución acuosa, se introduce al ICP a través de un nebulizador [27].

Una de las desventajas de la técnica, es la incapacidad de poder resolver eficientemente isótopos objetivos de las especies moleculares interferentes. La principal especie molecular que se forma en el plasma es el ^{40}Ar , por lo tanto, si el isótopo a analizar tiene una masa similar, no se podrá determinar con precisión la concentración de dicho metal [28].

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Separación de ^{137}Cs radiactivo y ^{137m}Ba en equilibrio con el fin de poder cuantificar por Espectrometría de Masas Acoplado a Inducción de Plasma (ICP-MS) al par contaminante ^{137}Cs - ^{137m}Ba , habiendo eliminado al ^{137}Ba (11.23 % del Ba elemental).

2.2. Objetivos particulares

- ∅ Comparar la mejor eficiencia entre dos resinas de intercambio iónico, una resina comercial de molibdofosfato de amonio en poliacrilonitrilo (AMP-PAN) y una resina sintetizada en el laboratorio de antimoniato de zirconio.
- ∅ Establecer la mayor eficiencia entre el ácido nítrico y ácido clorhídrico, usados para suspender la resina.
- ∅ Obtener el porcentaje de retención del ^{137}Cs en las resinas.
- ∅ Obtener el porcentaje de recuperación después de eluir el ^{137}Cs de la resina con NH_4Cl .
- ∅ Realizar el análisis con cuatro muestras de sedimento marino en la resina y medio ácido más eficientes.
- ∅ Determinar la cantidad de núcleos en la elución de los sedimentos por medio de ICP-MS.
- ∅ Obtener la cantidad de núcleos iniciales en las muestras.

Capítulo 3

METODOLOGÍA

3.1. Reactivos y Disoluciones

Reactivo	Pureza	Marca comercial
Disolución ^{137}Cs	N/A	ININ
Resina AMP-PAN	N/A	Triskeminfos
Cloruro de Zirconio	99.0 %	Merck
Cloruro de Sodio	99.0 %	Sigma Aldrich
Disolución de Amonio	99.9 %	J.T. Baker
Ácido clorhídrico	36.5-38 %	J.T. Baker
Ácido nítrico	70.0 %	J.T. Baker
Cloruro de Amonio	99.5 %	J.T. Baker
Hidróxido de sodio	97.0 %	Sigma Aldrich
Agua desionizada	N/A	Interno

Cuadro 3.1: Lista de reactivos y soluciones utilizadas

3.2. Equipo

- ∅ Detector de centelleo de NaI(Tl), marca EGG Ortec, que funciona con el software versión 4.10, utilizado para detectar las partículas γ a partir de la emisión de fotones producidos por la radiación nuclear.
- ∅ Medidor portátil de pH, sólidos totales disueltos (TDS) y temperatura, marca Conductronic, modelo PC16, utilizado para ajustar el pH de las diferentes soluciones.
- ∅ Balanza analítica, marca Ohaus, modelo Explorer E12140, utilizada para medir el peso de las resinas, las muestras de sedimentos marinos y reactivos.
- ∅ Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS), marca Agilent Technologies, modelo 7500 ce., utilizado para la cuantificación de los núcleos de ^{137}Cs en equilibrio con los de ^{137m}Ba .

3.3. Disoluciones de ^{137}Cs

Para la manipulación del material radiactivo, se deben contar con los cuidados y medidas de seguridad radiológica necesarias, tales como el uso de bata de algodón, guantes de nitrilo, lentes de protección, cabello recogido y zapato cerrado. Se debe realizar en una zona especial, la cual se denomina "zona caliente", donde sólo el personal autorizado puede entrar con el equipo de protección personal antes mencionado. Se debe evitar el contacto con el material radiactivo, teniendo cuidado de no derramar sobre las manos o la mesa, en caso de ser así, se deberá usar una espuma especial para limpiar residuos radiactivos y remover con ayuda de toallas de papel, las cuales junto con cualquier material de desecho que haya tenido contacto con el se deberá depositar en un lugar establecido para desecharse conforme las disposiciones oficiales.

A partir de la disolución estándar de ^{137}Cs con una actividad de (1852 ± 44) kBq, se tomó 1 mL y se aforó a 100 mL con HCl 1 M. Se realizó el mismo procedimiento con HNO_3 1 M. Ésta corresponde a la "Disolución 1" para cada ácido, con una concentración 1:100.

Se realizó una segunda dilución donde se tomó 1 mL de la Disolución 1 y se aforó a 100 mL con HCl 1 M y HNO₃ 1 M según correspondía. Ésta es la "Disolución 2" para cada ácido, con una concentración final de 1:10000. En la Figura 3.1. se puede observar el esquema de diluciones empleado.

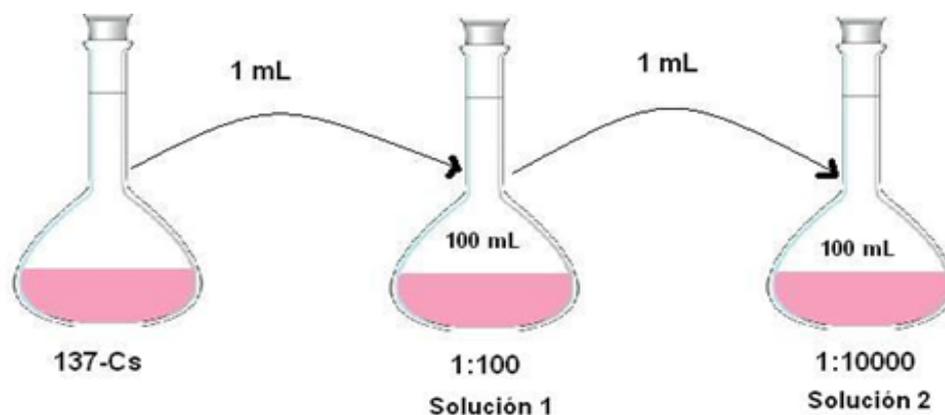


Figura 3.1: Esquema de diluciones del ¹³⁷Cs

3.4. Preparación de columnas con resina AMP-PAN

La metodología del trabajo consistió en pesar 1 g de la resina AMP-PAN y hacer una suspensión en un vaso de precipitados de 25 mL, con 10 mL de HCl 1 M a pH = 1.5, ajustado con NaOH 1 M y haciendo uso del pHmetro.

La columna de plástico de 10 cm de longitud, se colocó en un soporte universal cerrada colocándole el tapón, se vació por la parte de arriba la suspensión de la resina en ácido, se dejaba reposar unos minutos a que se asentara la resina al fondo y posteriormente con una jeringa de 5 mL se quitaba el sobrenadante de ácido, tal como se puede apreciar en la Figura 3.2.

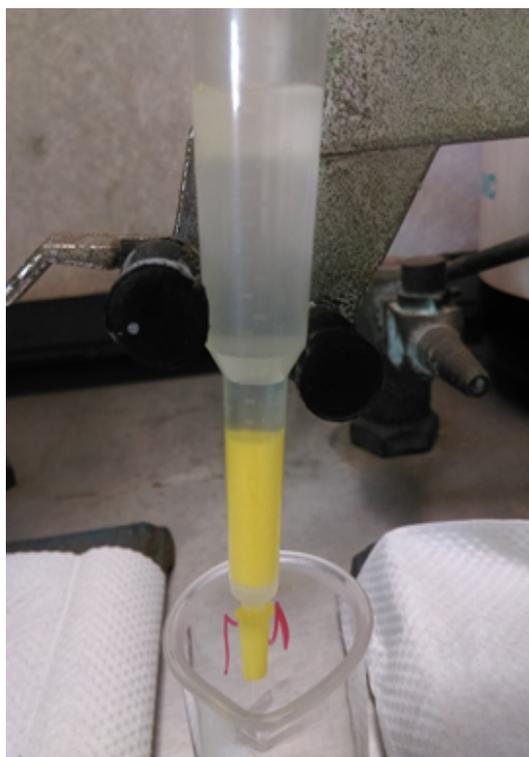


Figura 3.2: Preparación de la columna con la resina AMP-PAN en medio ácido

Se repitió el mismo procedimiento, pero esta vez con el HNO_3 1 M a $\text{pH} = 1.5$, ajustado con NaOH 1 M y haciendo uso del pHmetro, por lo que se contaba en total con dos columnas para la resina AMP-PAN.

3.5. Preparación de columnas con la resina de Antimoniato de Zirconio

Como se mencionó anteriormente, la preparación de esta resina se realizó en el laboratorio, siguiendo el proceso descrito en el artículo (Attalah, 2013). Es un método basado en la precipitación a partir de la reacción del cloruro de zirconilo y antimonio disuelto en agua regia, posteriormente el precipitado se separa por centrifugación, se realizan lavados con agua destilada y finalmente se seca el precipitado.

Una vez obtenida la resina, se repitió el procedimiento descrito en la sección 3.4, donde se pesó 1 g de la resina de antimoniato de zirconio y se hicieron dos suspensiones, la primera en un vaso de precipitados de 25 mL, con 10 mL de HCl 1 M a $\text{pH} = 1.5$, ajustado con NaOH 1 M y haciendo uso del pHmetro y la segunda

usando el HNO_3 1 M a $\text{pH} = 1.5$, ajustado con NaOH 1 M.

En total se contaba con dos columnas para la resina ZrSbO_x , una por cada ácido utilizado.

3.6. Separación isobárica en resinas de intercambio catiónico

Este método se utilizó para conocer la mayor eficiencia de retención del ^{137}Cs que se podría obtener empleando esta resina y saber con cual ácido el porcentaje era mayor.

Se midieron las cuentas obtenidas de la Disolución 2 antes de filtrar, de la resina de AMP-PAN después de pasar la Disolución 2 y de la disolución de filtrado. Las lecturas de las cuentas para el ^{137}Cs , se hicieron por medio de la espectrometría gamma a 662 keV, ya que es la energía de los fotones del ^{137m}Ba , el cual es un isómero nuclear metaestable producto de decaimiento del ^{137}Cs .

Para el ^{40}K , se hicieron las lecturas a 1460 keV, que es la energía correspondiente a los fotones emitidos cuando decae a ^{40}Ar .

Los espectros para los isótopos ^{137}Cs y ^{40}K , se realizaron usando el detector de centelleo de $\text{NaI}(\text{Tl})$ EG G Ortec, con el software versión 4.10, y así lograr obtener los picos de cada isótopo en su respectiva energía, donde a partir del área de dicho pico, el programa determina las cuentas con su respectivo error estadístico asociado. El equipo usado se puede apreciar en la Figura 3.3.



Figura 3.3: Espectrómetro de radiación gamma

El primer paso fue medir la actividad inicial de la Disolución 2 de ^{137}Cs , en el espectrómetro gamma durante 4h, registrando las cuentas del ^{40}K y del ^{137}Cs .

Las columnas se colocaron en un soporte universal, con la abertura de la columna cerrada. Posteriormente se tomaron 10 mL de la Disolución 2 de ^{137}Cs en HNO_3 y 20 mL de la Disolución 2 de ^{137}Cs en HCl y se introdujeron en la columna con ayuda de una jeringa de 5 mL, esto de forma lenta, cuidando que la resina asentada no se agitara. Una vez que la resina se asentó de nuevo completamente, se procedió a abrir la columna, para permitir el goteo del filtrado, el cual se recuperó en un vaso de precipitados de 25 mL.

Una vez terminado el goteo, se cierra la columna y se procede a medir la actividad de ^{40}K y del ^{137}Cs en la misma.

En un tubo de ensayo, se coloca cierta cantidad de la disolución de filtrado de forma que no haya derrames y se procede a realizar la lectura de las cuentas de los isótopos ^{40}K y del ^{137}Cs tal como se puede apreciar en la Figura 3.4:



Figura 3.4: Detector del espectrómetro de radiación gamma donde se coloca la muestra contenida en el tubo de ensayo

3.7. Preparación de las muestras de sedimentos marinos

Para poder analizar la presencia de contaminación en un ambiente natural, se tomaron muestras de sedimentos marinos de cuatro costas de Cuba: Guanaabo, El Náutico, Bibijagua y Batabanó.

Para cada una de las muestras, se pesa 1 g de sedimento, se digiere en agua regia ($\text{HNO}_{3\text{conc.}}$ - $\text{HCl}_{\text{conc.}}$, 1:3) y se calienta en un horno a 160 °C durante 4 h.

A esta muestra digerida, se le hace un ajuste de pH = 1.5 con NaOH 1 M, obteniéndose alrededor de 40 mL, se toma una muestra en un tubo de ensayo y se realiza la lectura de la actividad inicial de ^{40}K y del ^{137}Cs . Se prepara una columna con la resina AMP-PAN tal como se indica en el punto 3.4. De la disolución neutralizada de la muestra, se toman 10 mL y se colocan en la columna de intercambio iónico con ayuda de una jeringa de 5 mL, se abre la columna y se recolecta el filtrado en un vaso de precipitados de 25 mL.

Una vez terminado el goteo, se cierra la columna y se procede a medir la actividad de ^{40}K y del ^{137}Cs en la misma.

En un tubo de ensayo, se coloca cierta cantidad de la solución de filtrado de forma que no haya derrames y se procede a realizar la lectura de las cuentas de

los isótopos ^{40}K y del ^{137}Cs .

Este ensayo se realiza para cada una de las cuatro muestras de sedimentos marinos, obteniendo al final un total de cuatro columnas de intercambio catiónico.

3.8. Elución de las resinas catiónicas

Una vez que se hicieron las lecturas correspondientes de las columnas y se comprobó que el ^{137}Cs se retuvo en la misma, se procede con la elución de la columna para recuperar el isótopo en disolución.

Este método sólo se hizo para la resina AMP-PAN y para cada una de las muestras de sedimentos marinos.

Se prepara una disolución de NH_4Cl 5 M con un ajuste de $\text{pH} = 9.5$, de la cual se tomarán 10 mL para cada columna, colocando ese volumen con ayuda de una jeringa de 5 mL y recolectando la disolución del eluyente en un vaso de precipitados de 25 mL.

En un tubo de ensayo, se coloca cierta cantidad de la disolución de elución de forma que no haya derrames y se procede a realizar la lectura de las cuentas de los isótopos ^{40}K y del ^{137}Cs .

3.9. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente

De las soluciones que se obtuvieron a partir de eluir la columna con 20 mL de NH_4Cl 5 M a $\text{pH} = 9.5$, se procede a neutralizar dichas soluciones con HCl 1 M y con ayuda del pHmetro se determina que se llegó a un $\text{pH} = 7$. Este procedimiento nos dará como resultado 30 mL finales por cada una de las soluciones de las muestras de sedimento marino, las cuales se envían para analizar a través del método de ICP-MS en el Instituto de Geología, UNAM.

Las condiciones generales de operación del equipo Agilent Technologies, modelo 7500 ce, son las siguientes:

- Ø Automuestreador CETAC ASX 520
- Ø Nebulizador-desolvatador APEX-Q, 400 ml/min
- Ø Fuente de poder 1550 W
- Ø Flujo de gas portador 0.75 L/min
- Ø Flujo de gas de dilución 0.25 L/min
- Ø Temperatura de aerosol 120 °C

El equipo utilizado se muestra en la Figura 3.5:

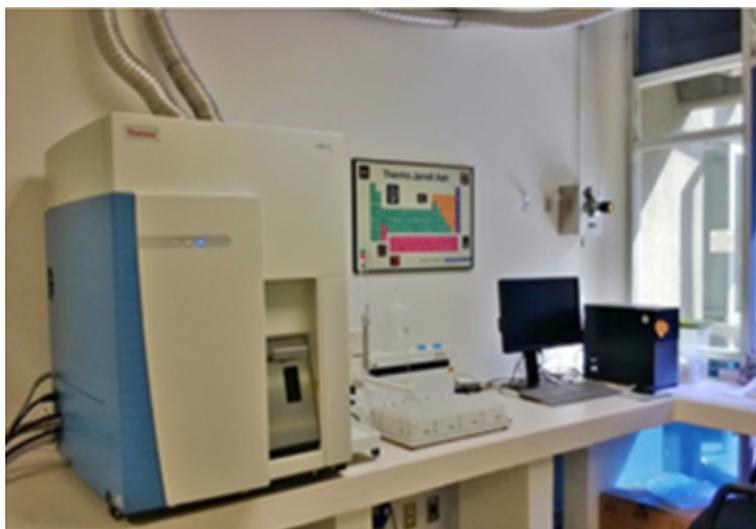


Figura 3.5: ICP-MS Agilent Technologies, modelo 7500 ce

Capítulo 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Eficiencias de resinas catiónicas

4.1.1. Resina AMP-PAN

Antes de empezar con la separación catiónica con la resina, en un tubo de ensaye se colocó una cantidad de Disolución 2 de ^{137}Cs en HCl a pH = 1.5 y se hizo la correspondiente lectura en el espectrómetro gamma durante 600 s.

Al hacer esta lectura de la disolución estándar de ^{137}Cs , podemos tener la actividad inicial y así poder comparar con la de la resina, esperando que un porcentaje alto de cantidad inicial de ^{137}Cs se encuentre en la misma, indicando una apropiada retención del catión.

En la Figura 4.1, se muestra el espectro del ^{137}Cs en HCl a 646.8 keV.

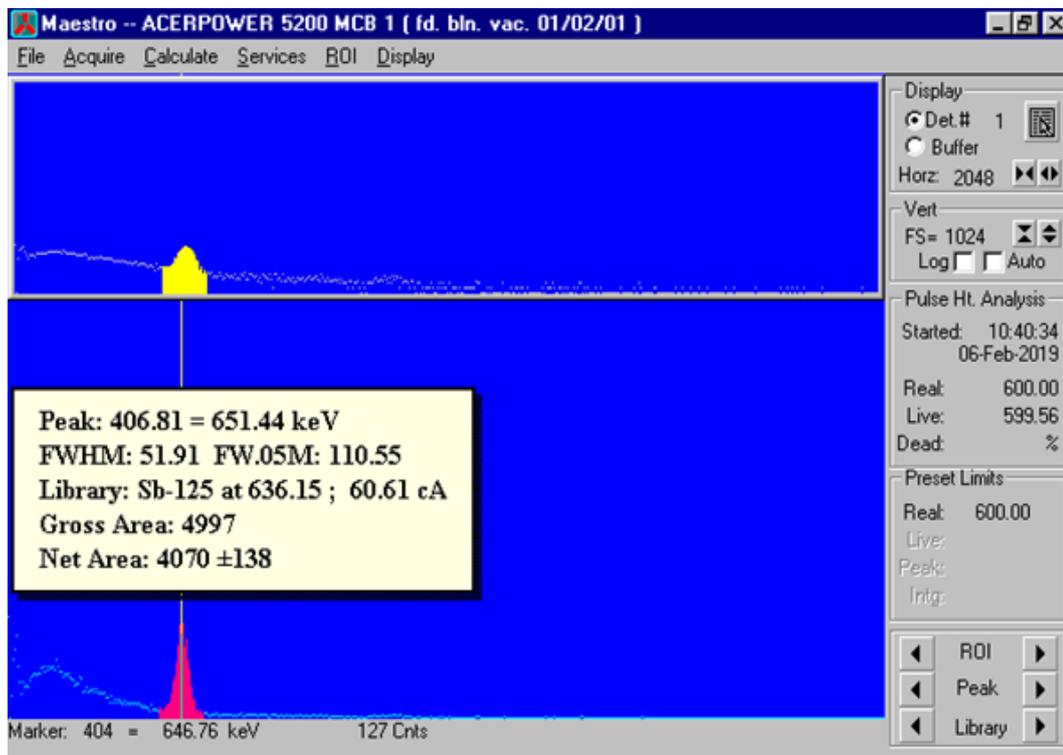


Figura 4.1: Espectro gamma para la Disolución 2 de ^{137}Cs en HCl, pH = 1.5

Como se puede observar en la Figura 4.1, el número de cuentas de ^{137}Cs en la Disolución 2 en HCl, resultó de 4070 ± 138 , una alta retención de la resina deberá mostrar una actividad similar a la obtenida en este espectro.

Para lograr determinar la eficiencia de retención de la resina AMP-PAN, se filtran 10 mL de la Disolución 2 por la columna conteniendo la resina previamente acondicionada en HCl a pH = 1.5. Una vez finalizado el proceso, se analiza la columna en el detector gamma de centelleo.

En la Figura 4.2, se muestra el espectro obtenido del ^{137}Cs a 665.1 keV en la columna de AMP-PAN con HCl.

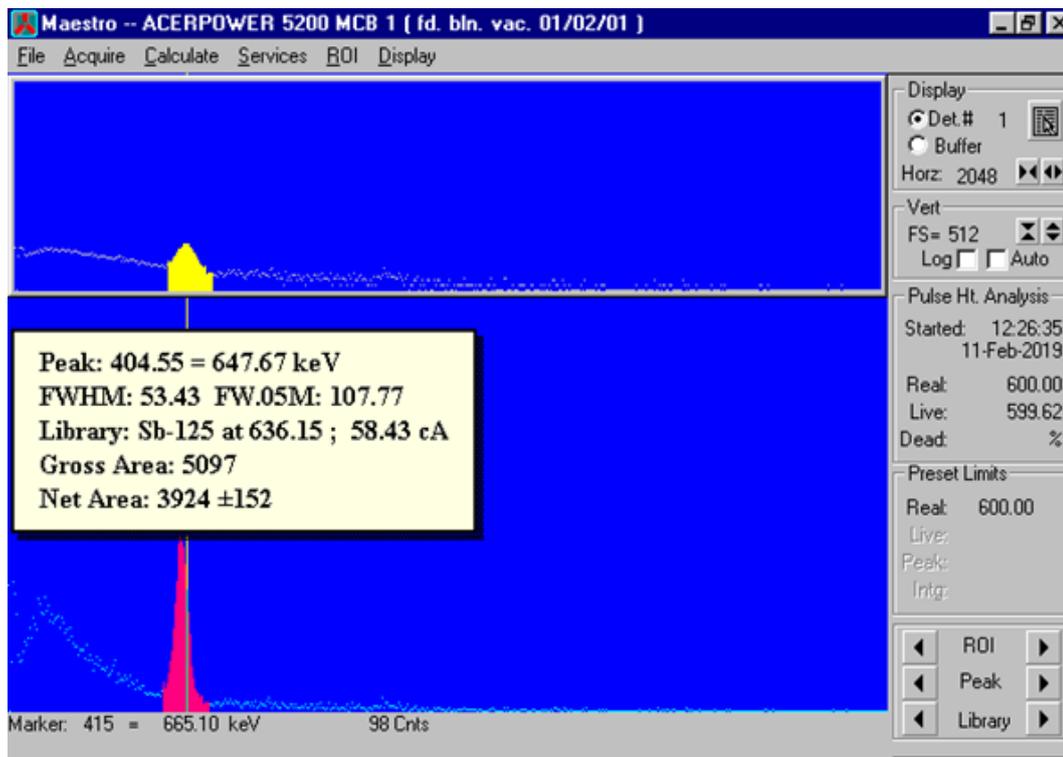


Figura 4.2: Espectro gamma para el ^{137}Cs en HCl a pH = 1.5, en la columna con la resina AMP-PAN en HCl

Como se puede observar en la Figura 4.2, las cuentas resultantes fueron de 3924 ± 152 , indicándonos que el porcentaje de retención de ^{137}Cs es de 96 % para la resina AMP-PAN en HCl.

De la misma manera se comprobó que la disolución resultante después de la filtración, contuviera una baja cantidad de cuentas, ya que la resina retuvo en un 96 % al ^{137}Cs .

En la Figura 4.3, se observa el espectro obtenido del ^{137}Cs a 658.4 keV en la disolución de filtrado de la columna de AMP-PAN con HCl.

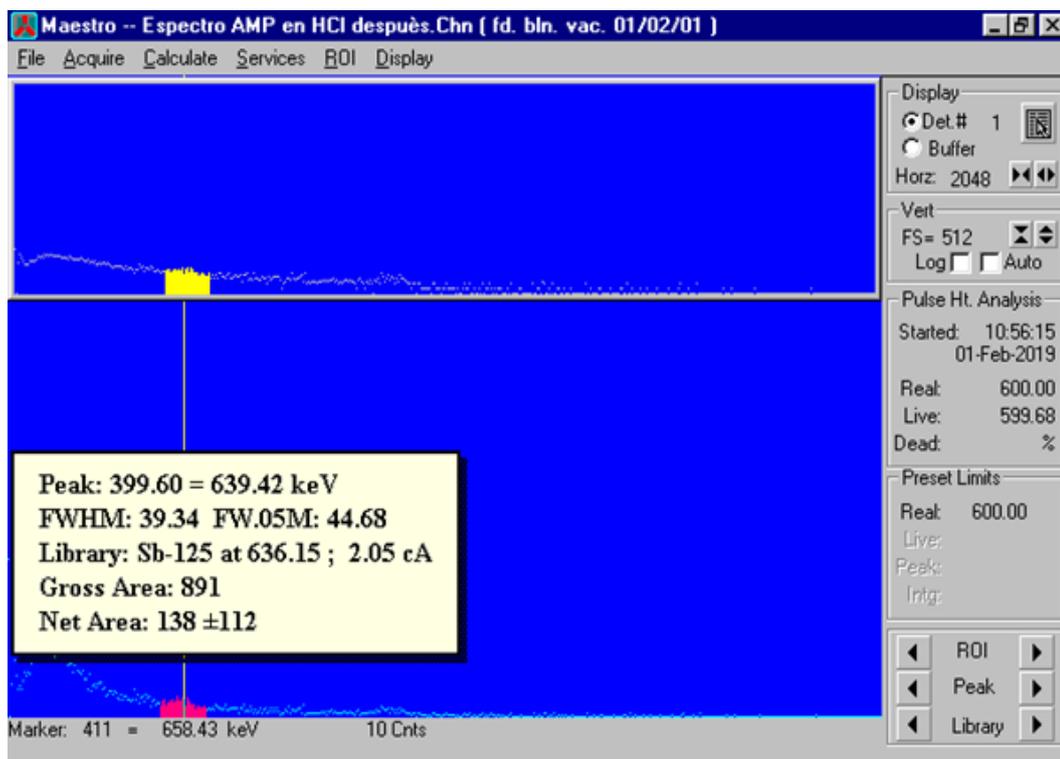


Figura 4.3: Espectro gamma para el ^{137}Cs en HCl a pH = 1.5, en la disolución después del filtrado en la columna con la resina AMP-PAN en HCl

Como puede observarse en la Figura 4.3, las cuentas obtenidas en el espectro gamma son de 138 ± 112 , indicando una baja actividad, lo cual, al calcular el porcentaje de retención tomando en cuenta el valor inicial de la Disolución 2 en HCl, nos dio un valor de 97 %.

Con esto podemos comprobar que el ^{137}Cs se retiene mayormente en la resina AMP-PAN y el ^{137m}Ba es el que pasa a la disolución de filtrado y siendo que tiene una vida media muy corta de 2.55 min, con el tiempo que dura el proceso de separación iónica, no es posible hacer la detección de la actividad por lo que las cuentas que se obtienen son casi nulas, debido a que decayó a ^{137}Ba estable.

De igual manera para analizar la eficiencia de la resina con HNO_3 , antes de empezar con la separación catiónica con la resina, en un tubo de ensaye se colocó una cantidad de Disolución 2 de ^{137}Cs en HNO_3 a pH = 1.5 y se hizo la correspondiente lectura en el espectrómetro gamma durante 600 s.

En la Figura 4.4, se muestra el espectro del ^{137}Cs en HNO_3 a 658.43 keV.

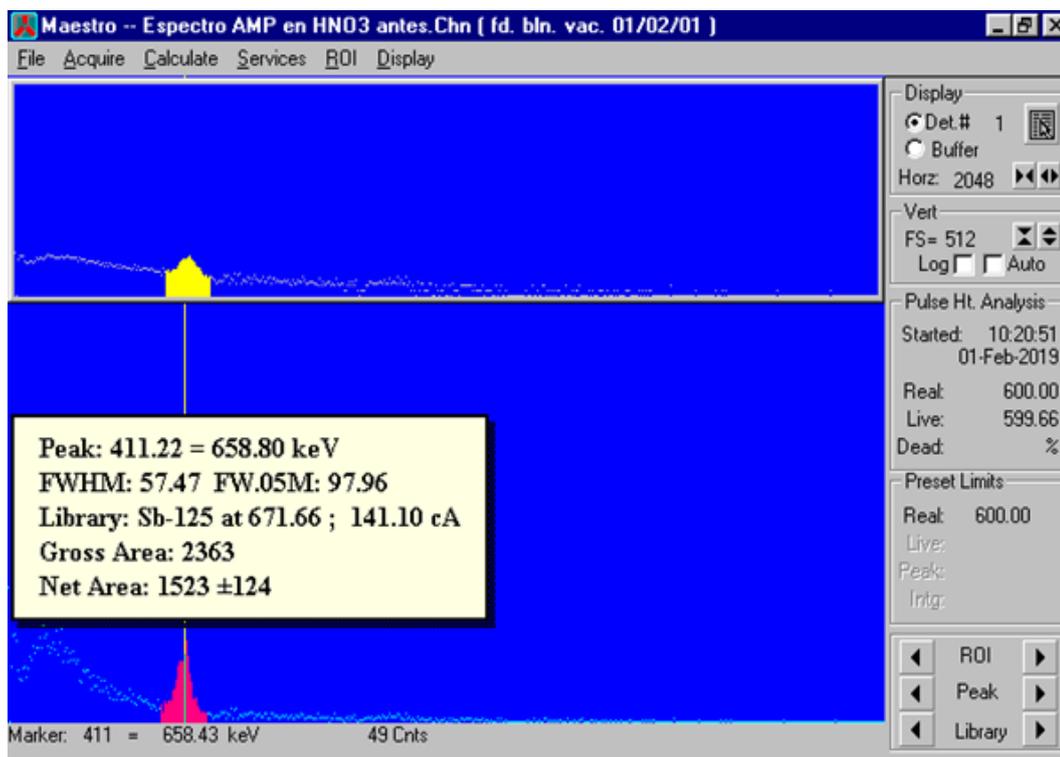


Figura 4.4: Espectro gamma para la Disolución 2 de ^{137}Cs en HNO_3 , pH = 1.5

Como se puede observar en la Figura 4.4, el número de cuentas de ^{137}Cs en la Disolución 2 en HNO_3 , resultó de 1523 ± 124 , una alta retención de la resina deberá mostrar una actividad similar a la obtenida en este espectro.

Para lograr determinar la eficiencia de retención de la resina de AMP-PAN, se filtran 10 mL de la Disolución 2 por la columna conteniendo la resina previamente acondicionada en HNO_3 a pH = 1.5. Una vez finalizó el proceso, se analiza la columna en el detector gamma de centelleo.

En la Figura 4.5, se muestra el espectro obtenido del ^{137}Cs a 665.1 keV en la columna de AMP-PAN con HNO_3 .

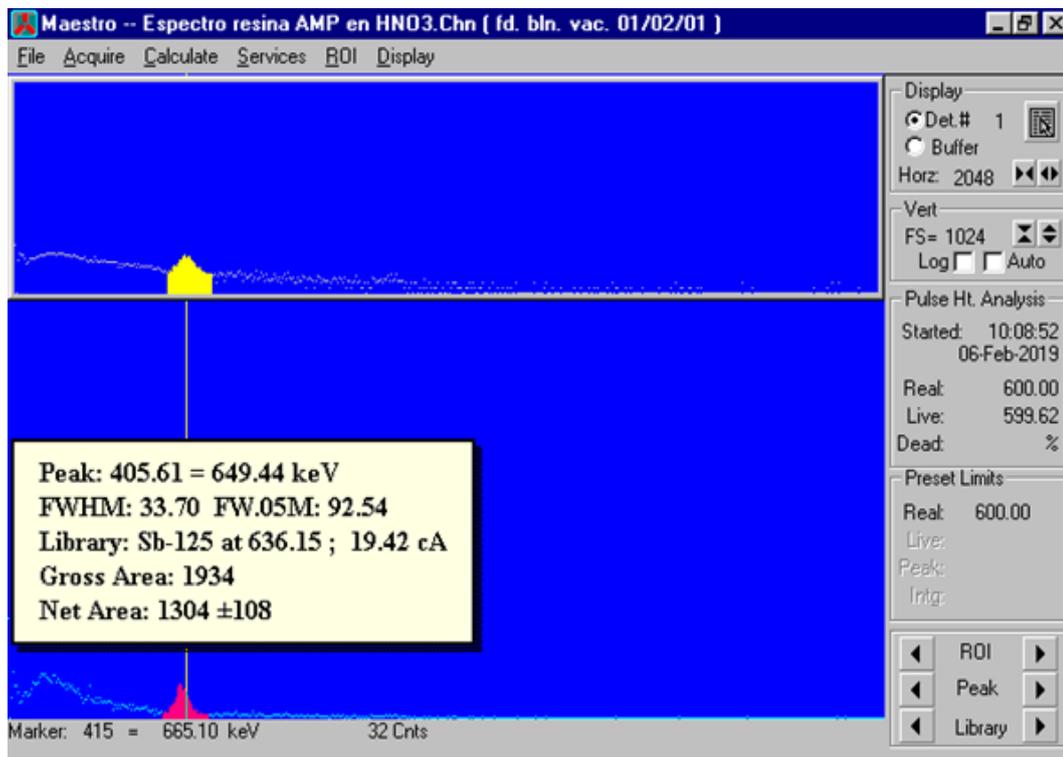


Figura 4.5: Espectro gamma para el ^{137}Cs en HNO_3 a $\text{pH} = 1.5$, en la columna con la resina AMP-PAN en HNO_3

Como se puede observar en la Figura 4.5, las cuentas resultantes fueron de 1304 ± 108 , indicándonos que el porcentaje de retención de ^{137}Cs es de 86 % para la resina AMP-PAN en HNO_3 .

De la misma manera se comprobó que la disolución resultante después de la filtración, contuviera una baja cantidad de cuentas, ya que la resina retuvo en un 86 % al ^{137}Cs .

En la Figura 4.6, se observa el espectro obtenido del ^{137}Cs a 646.8 keV en la disolución de filtrado de la columna de AMP-PAN con HNO_3 .

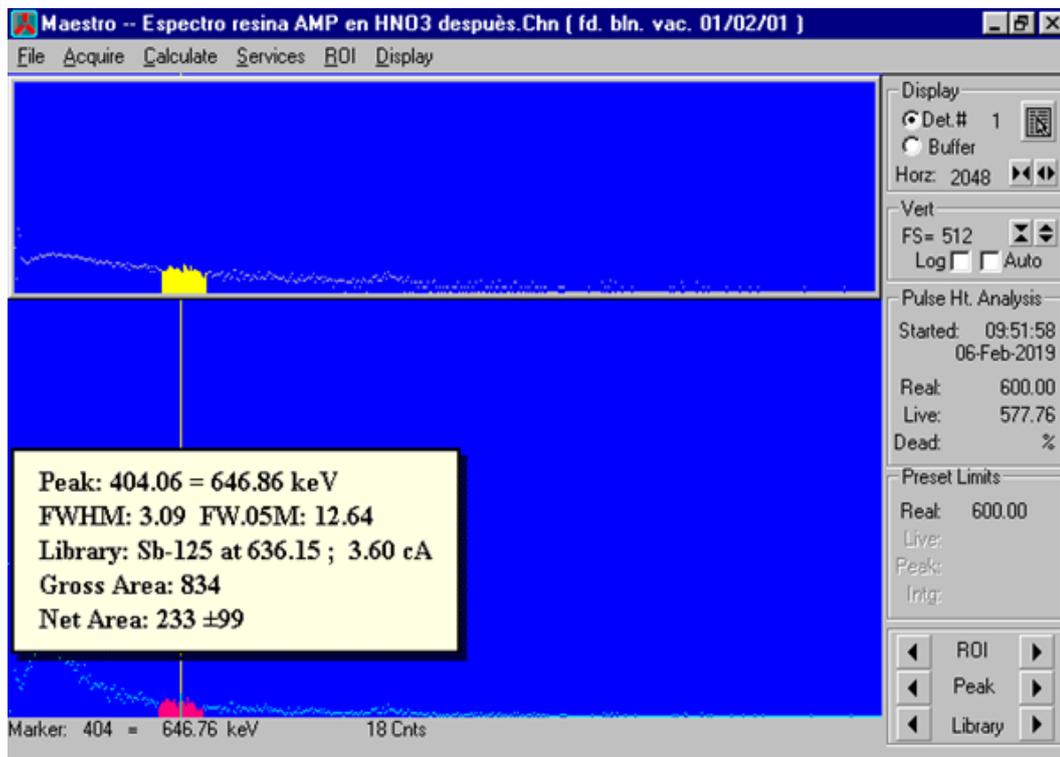


Figura 4.6: Espectro gamma para el ^{137}Cs en HNO_3 a $\text{pH} = 1.5$, en la columna en la disolución después del filtrado con la resina AMP-PAN en HNO_3

Como puede observarse en la Figura 4.6, las cuentas obtenidas en el espectro gamma son de 233 ± 99 , indicando una actividad más alta que en la preparación con HCl, lo cual, al calcular el porcentaje de retención tomando en cuenta el valor inicial de la Disolución 2 en HNO_3 , nos dio un valor de 85 %, indicándonos una concordancia con el porcentaje calculado entre la disolución inicial y la resina en HNO_3 .

Por lo tanto, podemos concluir que se obtiene una mayor retención del ^{137}Cs en medio ácido con HCl a $\text{pH} = 1.5$, haciendo a la resina AMP-PAN más afín a nuestro radioisótopo de estudio y pudiendo tener una mejor separación de su hijo radiactivo el ^{137m}Ba y el ^{137}Ba elemental presente.

4.1.2. Resina de Antimoniato de Zirconio ($ZrSbO_x$)

Para analizar la eficiencia de retención de la resina $ZrSbO_x$, se realizó el mismo procedimiento utilizado para la resina AMP-PAN.

De la misma forma, antes de empezar con la separación catiónica con la resina, en un tubo de ensaye se colocó una cantidad de Disolución 2 de ^{137}Cs en HCl a pH = 1.5 y se hizo la correspondiente lectura en el espectrómetro gamma durante 2100 s.

En la Figura 4.7, se muestra el espectro del ^{137}Cs en HCl a 658.1 keV.

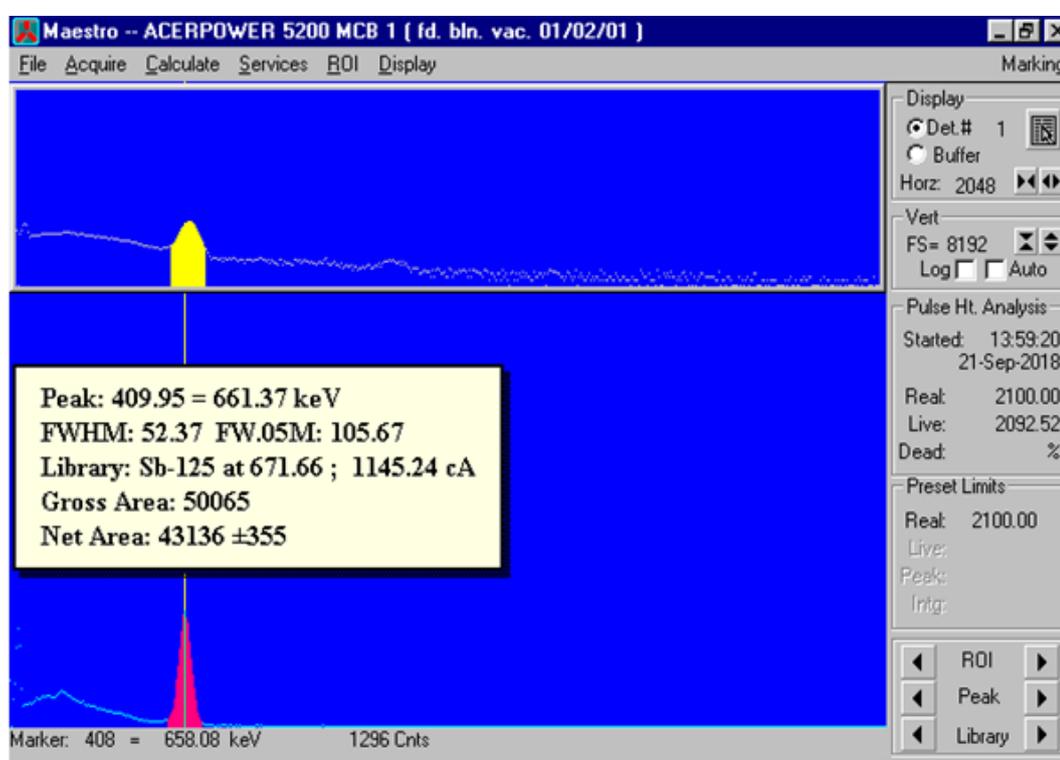


Figura 4.7: Espectro gamma para la Disolución 2 de ^{137}Cs en HCl a pH = 1.5

Como se puede observar en la Figura 4.7, el número de cuentas de ^{137}Cs en la Disolución 2 en HCl, resultó de 43136 ± 355 , una alta retención de la resina deberá mostrar una actividad similar a la obtenida en este espectro.

Para lograr determinar la eficiencia de retención de la resina $ZrSbO_x$, se filtran 10 mL de la Disolución 2 por la columna conteniendo la resina previamente acondicionada en HCl a pH = 1.5. Una vez finalizado el proceso, se analiza la columna en el detector gamma de centelleo.

En la Figura 4.8, se muestra el espectro obtenido del ^{137}Cs a 663.1 keV en la columna de ZrSbO_x con HCl.

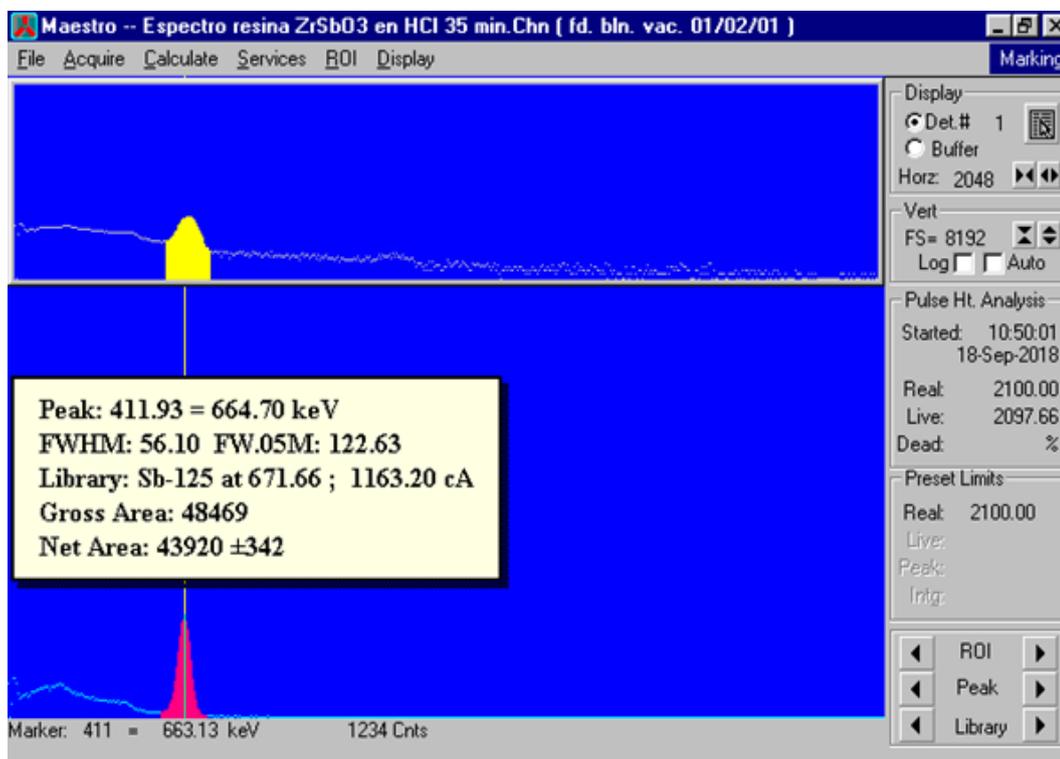


Figura 4.8: Espectro gamma para el ^{137}Cs en HCl a pH = 1.5, en la columna con la resina ZrSbO_x en HCl

Como se puede observar en la Figura 4.8, las cuentas resultantes fueron de 43920 ± 342 , indicándonos que el porcentaje de retención de ^{137}Cs es de 102 % para la resina ZrSbO_x en HCl. El porcentaje nos indica que la retención es total y el valor mayor a 100 % se debe a la variación estadística que presenta el método.

De la misma manera se comprobó que la disolución resultante después de la filtración, contuviera una baja o nula cantidad de cuentas, ya que la resina retuvo en un 102 % al ^{137}Cs .

En la Figura 4.9, se observa el espectro obtenido del ^{137}Cs a 665.1 keV en la disolución de filtrado de la columna de ZrSbO_x con HCl.

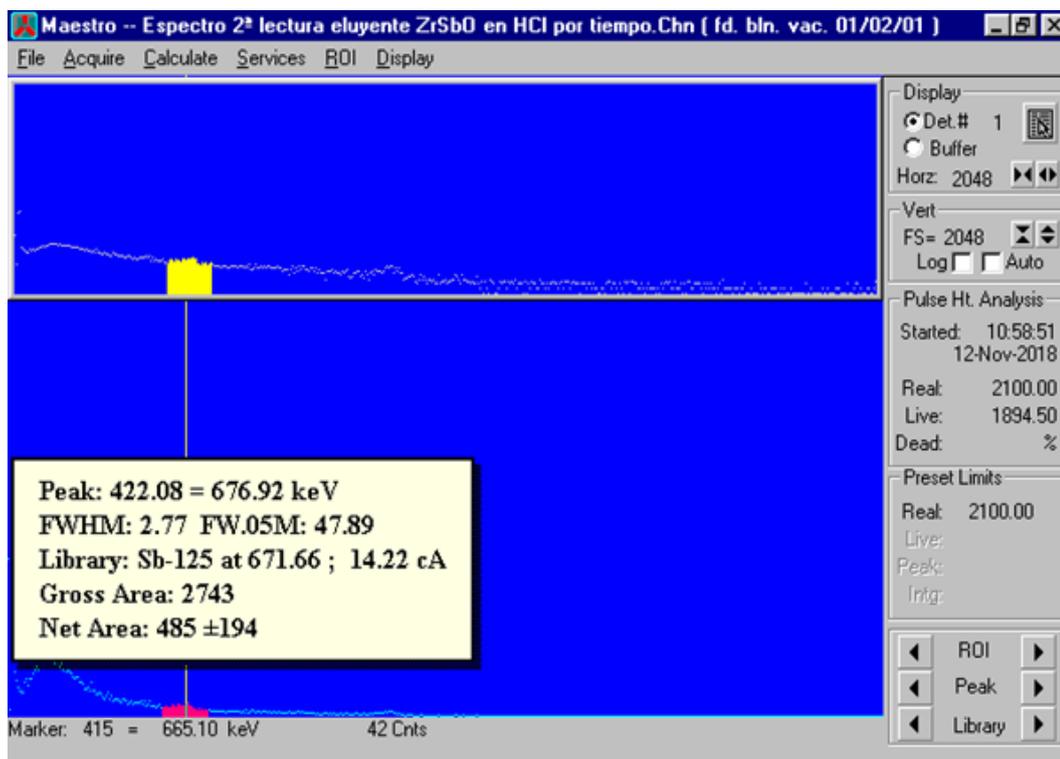


Figura 4.9: Espectro gamma para el ^{137}Cs en HCl a pH = 1.5, en la disolución después del filtrado en la columna con la resina ZrSbO_x en HCl

Como puede observarse en la Figura 4.9, las cuentas obtenidas en el espectro gamma son de 485 ± 194 , indicando una baja actividad, lo cual, al calcular el porcentaje de retención tomando en cuenta el valor inicial de la Disolución 2 en HCl, nos dio un valor de 99 %.

Con esto podemos comprobar que el ^{137}Cs se retiene mayormente en la resina ZrSbO_x y el ^{137m}Ba es el que pasa a la disolución de filtrado decayendo finalmente a ^{137}Ba estable.

De igual manera para analizar la eficiencia de la resina con HNO_3 , antes de empezar con la separación catiónica con la resina, en un tubo de ensaye se colocó una cantidad de Disolución 2 de ^{137}Cs en HNO_3 a pH = 1.5 y se hizo la correspondiente lectura en el espectrómetro gamma durante 2100 s.

En la Figura 4.10, se muestra el espectro del ^{137}Cs en HNO_3 a 663.13 keV.

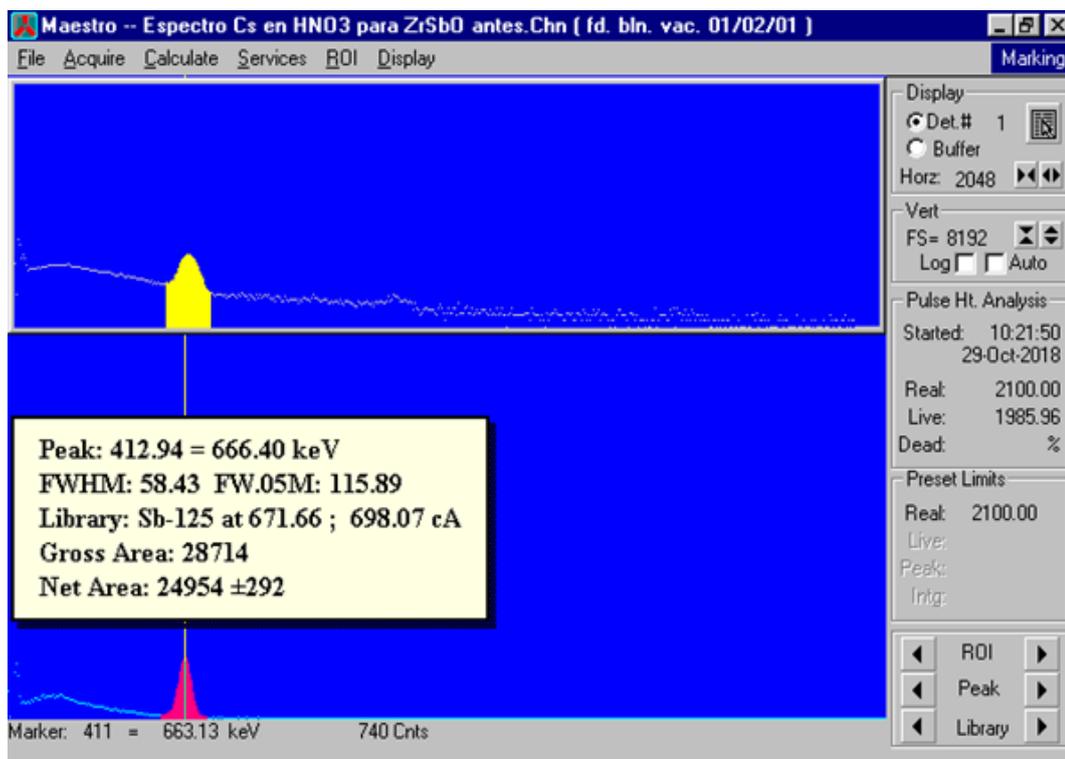


Figura 4.10: Espectro gamma para la Disolución 2 de ^{137}Cs en HNO_3 , pH = 1.5

Como se puede observar en la Figura 4.10, el número de cuentas de ^{137}Cs en la Disolución 2 en HNO_3 , resultó de 24954 ± 292 , una alta retención de la resina deberá mostrar una actividad similar a la obtenida en este espectro.

Para lograr determinar la eficiencia de retención de la resina de ZrSbO_x , se filtran 10 mL de la Disolución 2 por la columna conteniendo la resina previamente acondicionada en HNO_3 a pH = 1.5. Una vez finalizo el proceso, se analiza la columna en el detector gamma de centelleo.

En la Figura 4.11, se muestra el espectro obtenido del ^{137}Cs a 658.4 keV en la columna de ZrSbO_x con HNO_3 .

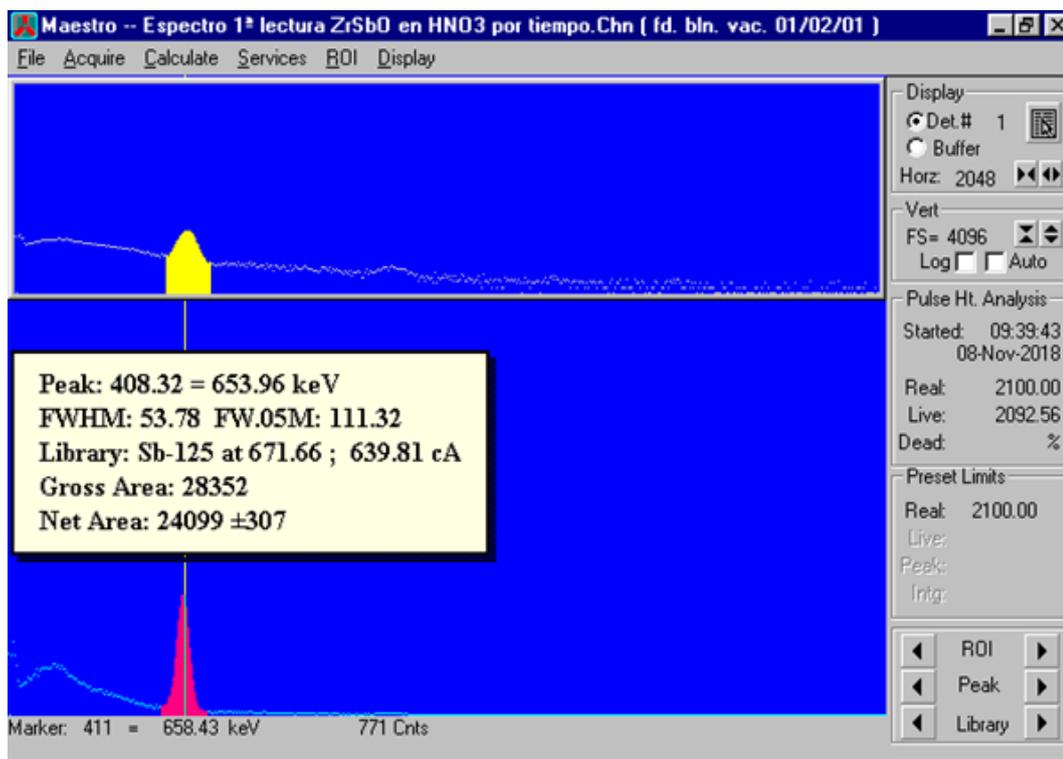


Figura 4.11: Espectro gamma para el ^{137}Cs en HNO_3 a $\text{pH} = 1.5$, en la columna con la resina ZrSbO_x en HNO_3

Como se puede observar en la Figura 4.11, las cuentas resultantes fueron de 24099 ± 307 , indicándonos que el porcentaje de retención de ^{137}Cs es de 97 % para la resina ZrSbO_x en HNO_3 .

De la misma manera se comprobó que la disolución resultante después de la filtración, contuviera una baja o nula cantidad de cuentas, ya que la resina retuvo en un 97 % al ^{137}Cs .

En la Figura 4.12, se observa el espectro obtenido del ^{137}Cs a 665.1 keV en la disolución de filtrado de la columna de ZrSbO_x con HNO_3 .

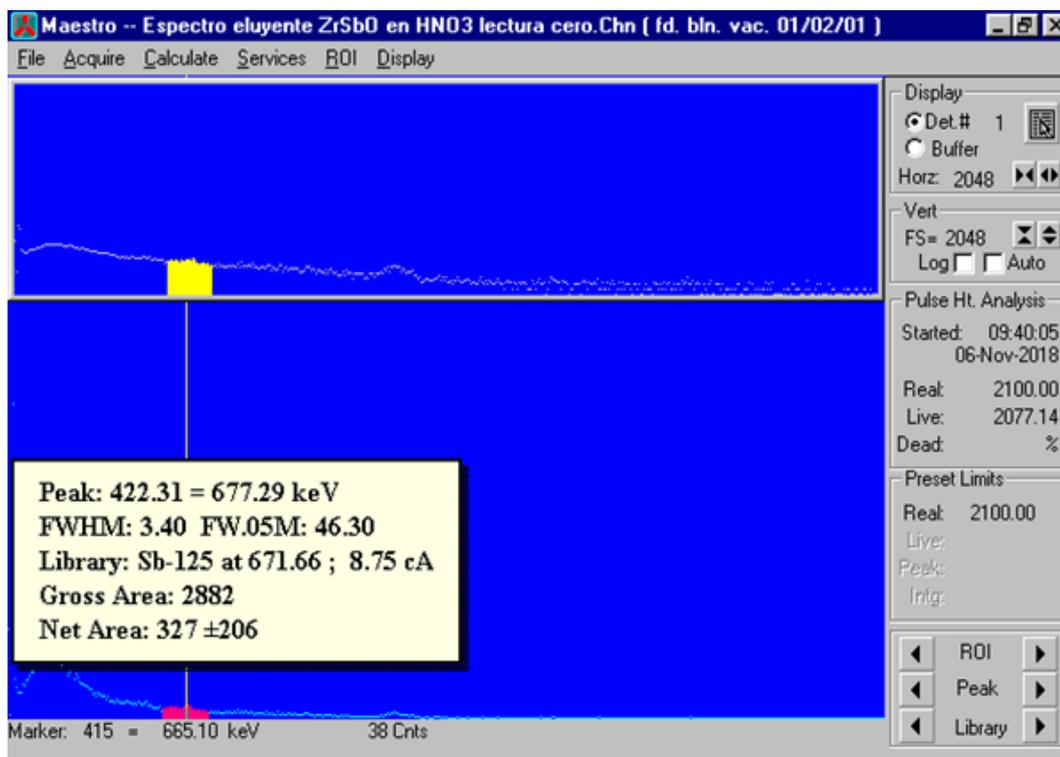


Figura 4.12: Espectro gamma para el ^{137}Cs en HNO_3 a $\text{pH} = 1.5$, en la disolución después del filtrado en la columna con la resina ZrSbO_x en HNO_3

Como puede observarse en la Figura 4.12, las cuentas obtenidas en el espectro gamma son de 327 ± 206 , indicando una actividad más alta que en la preparación con HCl , lo cual, al calcular el porcentaje de retención tomando en cuenta el valor inicial de la Disolución 2 en HNO_3 , nos dio un valor de 99 %, indicándonos una concordancia con el porcentaje calculado entre la disolución inicial y la resina en HNO_3 .

Por lo tanto, podemos concluir que se obtiene una mayor retención del ^{137}Cs en medio ácido con HCl a $\text{pH} = 1.5$, haciendo a la resina ZrSbO_x más afín a nuestro radioisótopo de estudio y pudiendo tener una mejor separación de su hijo radiactivo el ^{137m}Ba y del ^{137}Ba elemental presente.

Con lo anterior, se puede llegar a la conclusión, que la preparación de ambas resinas en medio ácido con HCl a $\text{pH} = 1.5$, nos otorga una forma más eficiente de retención de las resinas, haciéndolas más afines al ^{137}Cs .

4.2. Análisis en muestras de sedimentos marinos por cuantificación por ICP-MS

Al hacer la correspondiente separación en la resina de intercambio catiónico para obtener los isóbaros de la familia IA y IIA que corresponden a los metales alcalinos y alcalinos térreos para así poder establecer el número de núcleos del ^{137}Cs , se hizo un análisis con la técnica de espectrometría de masas acoplada inductivamente a plasma (ICP-MS). Este resultado nos permitirá obtener la concentración del ^{137}Cs en unidades de masa (pg de ^{137}Cs /g de muestra) y será dada con una variación estadística menor que al hacerlo con la detección radiactiva.

Para poder evaluar el indicador de contaminación radiactiva, tomando en cuenta la relación que existe entre radionúclidos antropogénicos como el ^{137}Cs y el ^{40}K , se procedió a analizar sedimentos marinos en costas cubanas, tomando cuatro puntos de muestreo, con el propósito de evaluar las características ambientales que incorporen directamente la actividad antropogénica como una variable relevante en el entendimiento de la condición actual de un ecosistema marino.

El procedimiento para realizar el análisis, se presenta de forma general en el siguiente diagrama de flujo:

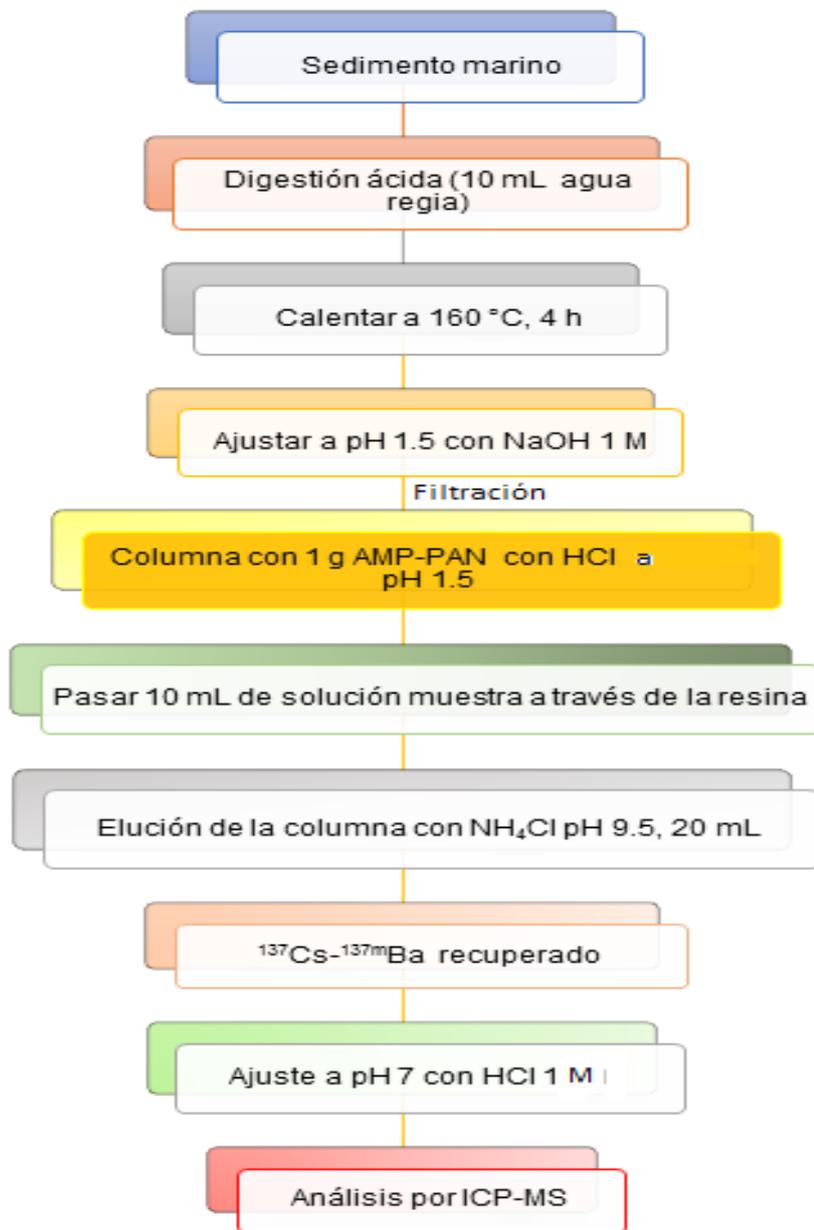


Figura 4.13: Diagrama de flujo del proceso de análisis de las muestras

4.2.1. Guanabo

Las muestras de sedimento provienen de esta costa cubana llamada Guanabo, la cual se encuentra al este de la Habana.

Se analizó 1 g de muestra previamente digerida en agua regia y ajustando el pH a 1.5. La columna se preparó con la resina AMP-PAN en HCl y posteriormente se procedió a filtrar 10 mL de la disolución de muestra, obteniendo en el espectro gamma dos señales cerca de 662 keV y 1460 keV, correspondientes al ^{137}Cs y el ^{40}K , respectivamente.

En la Figura 4.14, se tiene el espectro de la disolución de muestra antes de ser filtrada, a una señal de 640.1 keV durante un tiempo de lectura de 14400 s (4 h).

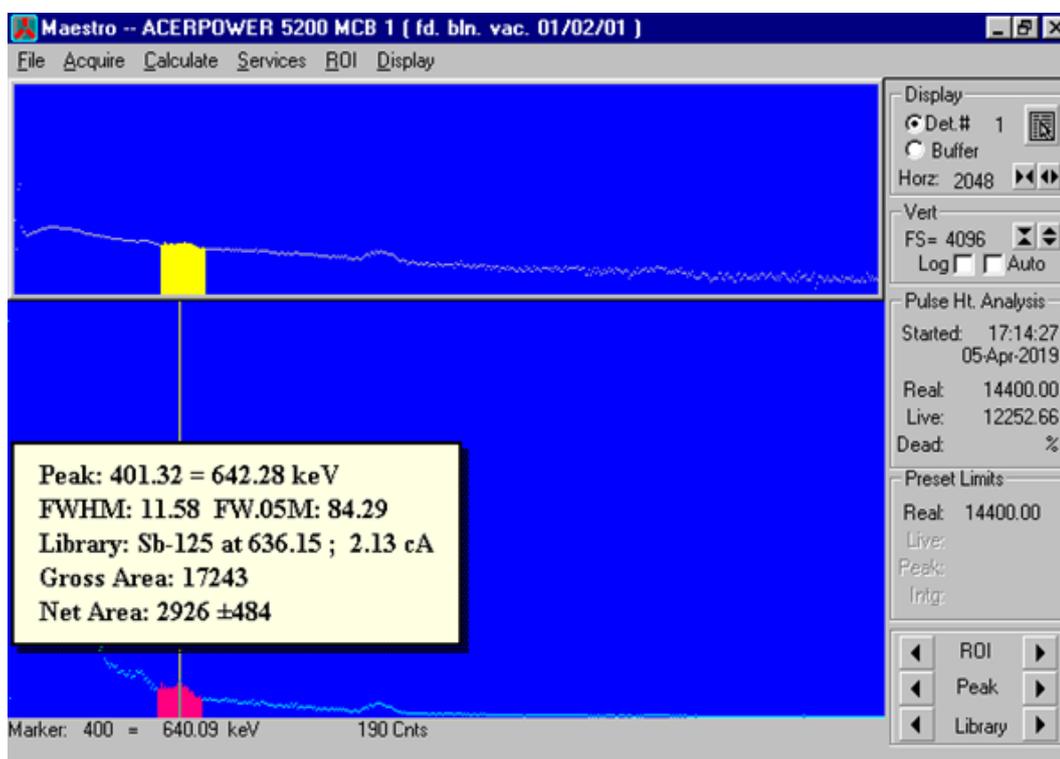


Figura 4.14: Espectro gamma para el ^{137}Cs en la disolución de la muestra de Guanabo a pH = 1.5 antes de la filtración

En la Figura 4.14, se puede apreciar que el ^{137}Cs al ser un contaminante se encuentra en cantidades traza y el pico obtenido es bastante pequeño, obteniendo un total de cuentas de 2926 ± 484 .

Una vez hecha esta lectura, se pasa la disolución de la muestra a través de la columna con la resina AMP-PAN. Posteriormente se procedió a hacer la elución

de la columna con NH_4Cl 5 M a $\text{pH} = 9.5$, tomando 20 mL de esta disolución básica y colocándolos en la columna, recuperando el eluyente en un vaso de precipitados de 25 mL. Después de neutralizar la disolución con HCl 1 M, se procedió a hacer el análisis en el espectrómetro gamma. En la Figura 4.15, se tiene el espectro de la disolución eluyente a una señal de 658.43 keV durante un tiempo de lectura de 14400 s (4 h).

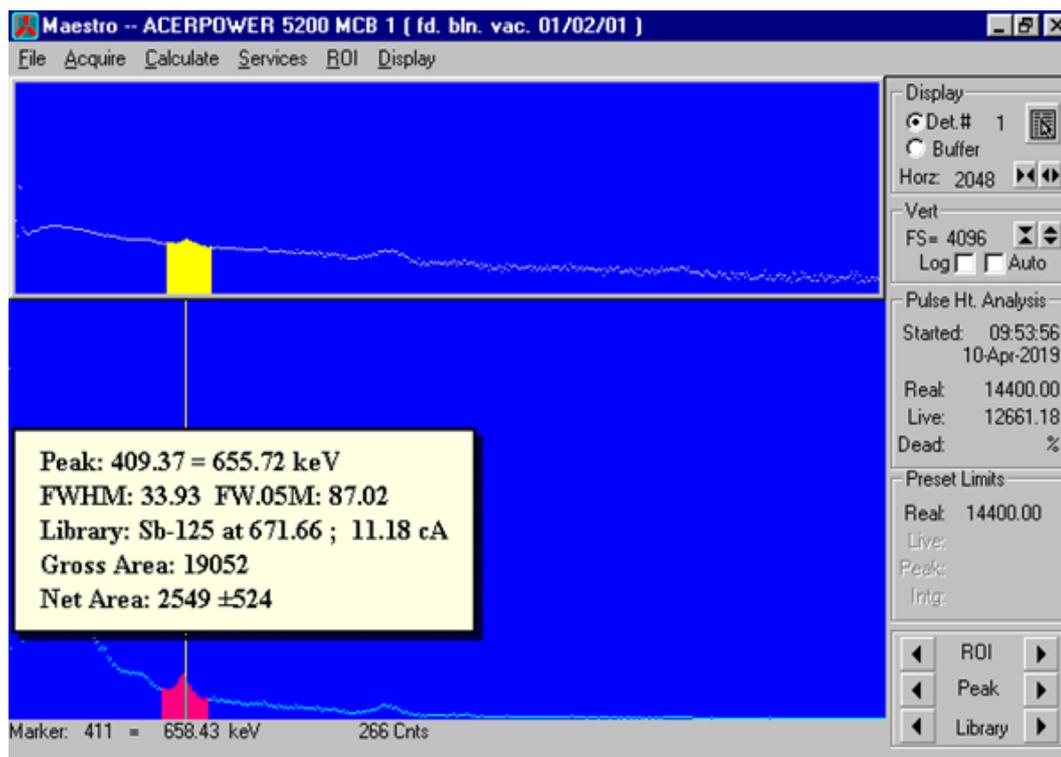


Figura 4.15: Espectro gamma para el ^{137}Cs en la disolución de elución de la muestra de Guanabo a $\text{pH} = 7$

En el espectro obtenido correspondiente a la Figura 4.15, se puede observar que las cuentas obtenidas fueron de 2549 ± 524 , al proceder a realizar el cálculo del porcentaje de elución, tomando en cuenta las cuentas iniciales en la disolución de la muestra antes de ser filtrada, se obtuvo un valor de 87.5 %.

Una vez identificado el contaminante en la muestra de sedimento, se prosiguió a realizar el análisis por medio del método de espectrometría de masas acoplado a inducción de plasma.

La disolución eluyente obtenida a partir de la separación catiónica por medio de la resina de intercambio iónico, se llevó a $\text{pH} 7$ con HCl 1 M y posteriormente, se mandó a analizar esta disolución al ICP-MS.

Partiendo de que la masa inicial de la muestra del sedimento marino de Guanabo, fue de 1.0103 g, fue posible obtener la cantidad de los isóbaros por gramo de muestra.

En el caso del ^{137m}Ba , el equipo contabilizó el número de cuentas por segundo, arrojando un valor de $2,90 \times 10^4$ cps. Al dividir este resultado entre la masa de la muestra, obtuvimos el número de cuentas por segundo por gramo, dando como resultado $2,87 \times 10^4$ cps/g, siendo además el equivalente al número de átomos presentes de ^{137m}Ba por cada gramo de muestra.

Para calcular la actividad del equilibrio radiactivo, utilizamos la ecuación $A = -\lambda N$, donde la constante de decaimiento corresponde al ^{137m}Ba tomando en cuenta su vida media de 2.55 min y la cantidad de núcleos es el resultado obtenido en el paso anterior; de esta forma, obtenemos una actividad igual a 130.01 dps/g.

Considerando que las especies ^{137}Cs y ^{137m}Ba están en equilibrio, podemos considerar que la actividad obtenida será igual a la actividad del ^{137}Cs , esto nos permitirá despejar de la ecuación la cantidad de núcleos de ^{137}Cs presentes en la muestra, además de considerar en la constante de decaimiento, la vida media del ^{137}Cs de 30.07 años; así, el resultado obtenido es igual a $1,78 \times 10^{11}$ átomos ^{137}Cs / g muestra.

Por último, para calcular la masa del contaminante ^{137}Cs , consideramos su masa molar y el número de átomos presentes en un mol, para poder realizar la conversión a masa, obteniendo como resultado final para la muestra de Guanabo $40.5 \text{ pg } ^{137}\text{Cs}$ / g muestra.

Para el caso del ^{40}K , se encontró por medio de la detección radiactiva, que la resina también era capaz de separarlo del ^{40}Ca , mostrando una señal en el espectro que se puede apreciar en la Figura 4.16, a una señal de 1423.84 keV durante un tiempo de lectura de 10800 s (3 h).

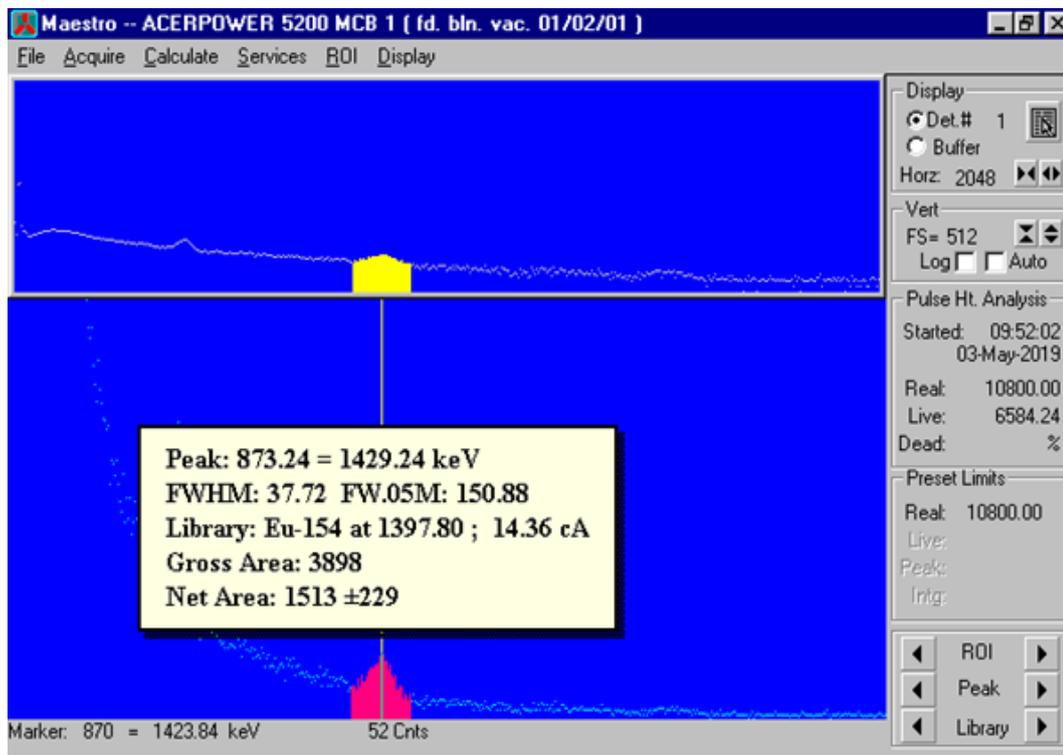


Figura 4.16: Espectro gamma para el ^{40}K en la disolución de elución de la muestra de Guanabo a pH = 7

De igual manera, como se puede observar en la Figura 4.16, las cuentas obtenidas para el ^{40}K en la disolución eluyente de la muestra fueron de 1513 ± 229 .

Aunque el K elemental fue separado por medio de la resina de intercambio catiónico junto con el par $^{137}\text{Cs} - ^{137m}\text{Ba}$ y sabiendo que el ^{40}K se encontraba presente en la disolución de elución básica, a través del ensayo por espectrometría gamma, no fue posible obtener el número de átomos del ^{40}K por ICP-MS, debido a que su masa es igual al gas ^{40}Ar usado para la formación de plasma necesario para la ionización de los átomos a cuantificar. Sin embargo, se pudo obtener el número de cuentas por segundo del ^{39}K , siendo de $7,63 \times 10^7$ cps y sabiendo que ambos isótopos se encuentran en una proporción constante en el K elemental ($^{39}\text{K} = 93.22\%$ y $^{40}\text{K} = 0.0118\%$), fue posible calcular el número de átomos del ^{40}K resultando en $9,68 \times 10^3$ átomos de ^{40}K .

4.2.2. El Náutico

Las muestras de sedimento provienen de la costa cubana llamada El Náutico, la cual se encuentra en el litoral noroeste de la Habana.

Se analizó 1 g de muestra previamente digerida en agua regia y ajustando el pH a 1.5. La columna se preparó con la resina AMP-PAN en HCl y posteriormente se procedió a filtrar 10 mL de la disolución de muestra, obteniendo en el espectro gamma dos señales cerca de 662 keV y 1460 keV, correspondientes al ^{137}Cs y el ^{40}K , respectivamente.

En la Figura 4.17, se tiene el espectro de la disolución de muestra antes de ser filtrada, a una señal de 653.43 keV durante un tiempo de lectura de 14400 s (4 h).

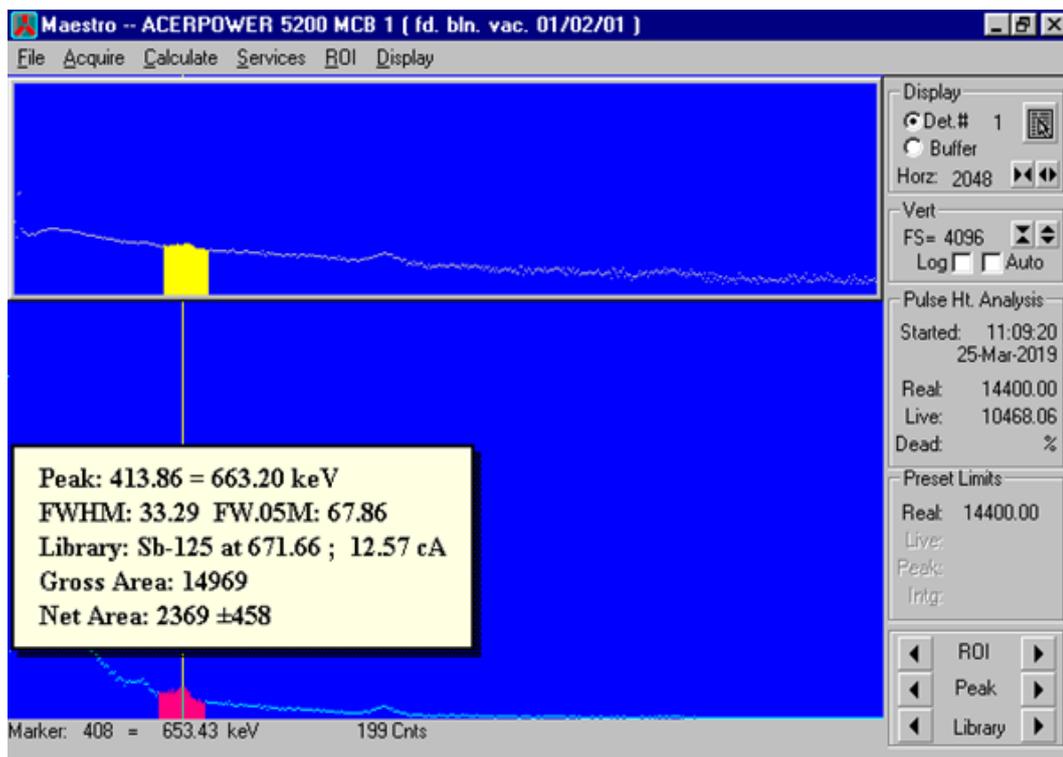


Figura 4.17: Espectro gamma para el ^{137}Cs en la disolución de la muestra de El Náutico a pH = 1.5 antes de la filtración

En la Figura 4.17, se puede apreciar que el pico obtenido es muy pequeño, debido a que el ^{137}Cs al ser un contaminante se encuentra en cantidades traza, obteniendo un total de cuentas de 2369 ± 458 .

Posteriormente se tomaron 10 mL de la disolución de la muestra de El Náutico y se procedió a la filtración en la columna con resina AMP-PAN preparada previamente en HCl a pH = 1.5.

Una vez realizado esto, se procedió a hacer la elución de la columna con NH_4Cl 5 M a pH = 9.5, tomando 20 mL de esta disolución básica y colocándolos en la columna, recuperando el eluyente en un vaso de precipitados de 25 mL. Después de neutralizar la disolución con HCl 1 M, se procedió a hacer el análisis en el espectrómetro gamma. En la Figura 4.18, se tiene el espectro de la disolución eluyente a una señal de 653.43 keV durante un tiempo de lectura de 14400 s (4 h).

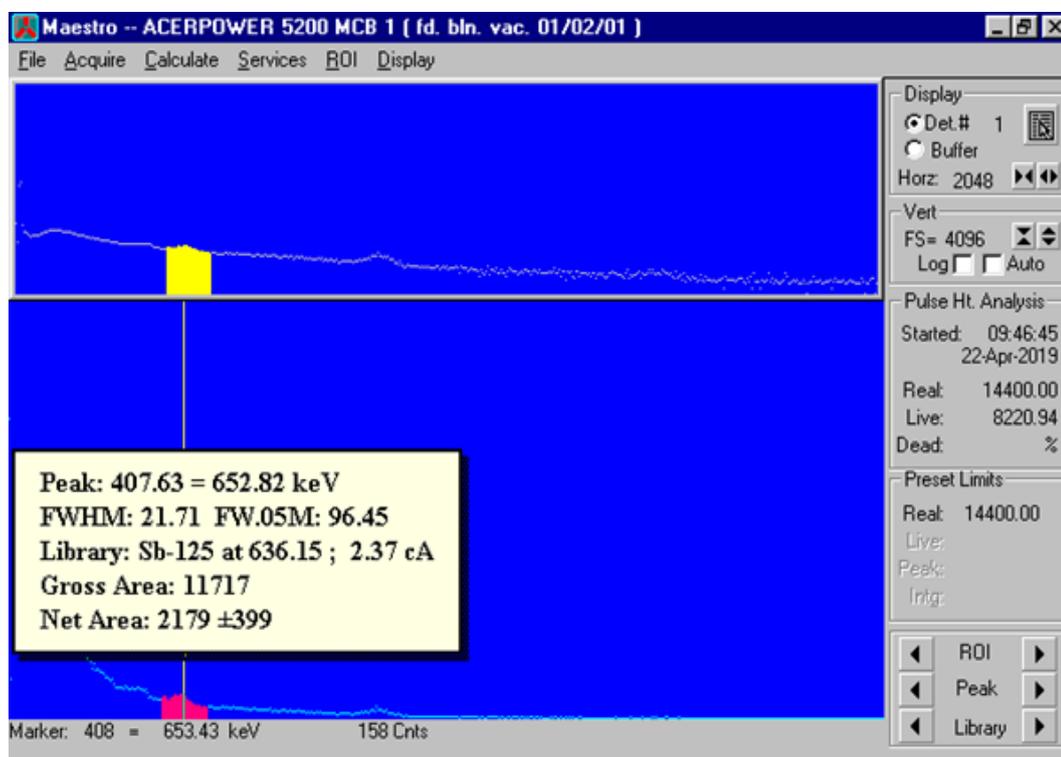


Figura 4.18: Espectro gamma para el ^{137}Cs en la disolución de elución de la muestra de El Náutico a pH = 7

En el espectro obtenido correspondiente a la Figura 4.18, se puede observar que las cuentas obtenidas fueron de 2179 ± 399 , al proceder a realizar el cálculo del porcentaje de elución, tomando en cuenta las cuentas iniciales en la disolución de la muestra antes de ser filtrada, se obtuvo un valor de 92 %.

Una vez identificado el contaminante en la muestra de sedimento, se prosiguió a realizar el análisis por medio del método de espectrometría de masas

acoplado a inducción de plasma.

La disolución eluyente obtenida a partir de la separación catiónica por medio de la resina de intercambio iónico, se llevó a pH 7 con HCl 1 M y posteriormente, se mandó a analizar esta disolución al ICP-MS.

Partiendo de que la masa inicial de la muestra del sedimento marino de El Náutico, fue de 1.0644 g, fue posible obtener la cantidad de los isóbaros por gramo de muestra.

En el caso del ^{137m}Ba , el equipo contabilizó el número de cuentas por segundo, arrojando un valor de $5,98 \times 10^4$ cps. Al dividir este resultado entre la masa de la muestra, obtuvimos el número de cuentas por segundo por gramo, dando como resultado $5,62 \times 10^4$ cps/g, siendo además el equivalente al número de átomos presentes de ^{137m}Ba por cada gramo de muestra.

Para calcular la actividad del equilibrio radiactivo, utilizamos la ecuación $A = -\lambda N$, donde la constante de decaimiento corresponde al ^{137m}Ba tomando en cuenta su vida media de 2.55 min y la cantidad de núcleos es el resultado obtenido en el paso anterior; de esta forma, obtenemos una actividad igual a 254.5 dps/g.

Considerando que las especies ^{137}Cs y ^{137m}Ba están en equilibrio, podemos considerar que la actividad obtenida será igual a la actividad del ^{137}Cs , esto nos permitirá despejar de la ecuación la cantidad de núcleos de ^{137}Cs presentes en la muestra, además de considerar en la constante de decaimiento, la vida media del ^{137}Cs de 30.07 años; así, el resultado obtenido es igual a $3,5 \times 10^{11}$ átomos ^{137}Cs / g muestra.

Por último, para calcular la masa del contaminante ^{137}Cs , consideramos su masa molar y el número de átomos presentes en un mol, para poder realizar la conversión a masa, obteniendo como resultado final para la muestra de El Náutico $79.6 \text{ pg } ^{137}\text{Cs} / \text{g muestra}$.

De igual manera, para el caso del ^{40}K , se encontró por medio de la detección radiactiva, que la resina también era capaz de separarlo del ^{40}Ca , mostrando una señal en el espectro que se puede apreciar en la Figura 4.19, a una señal de 1437.2 keV durante un tiempo de lectura de 10800 s (3 h).

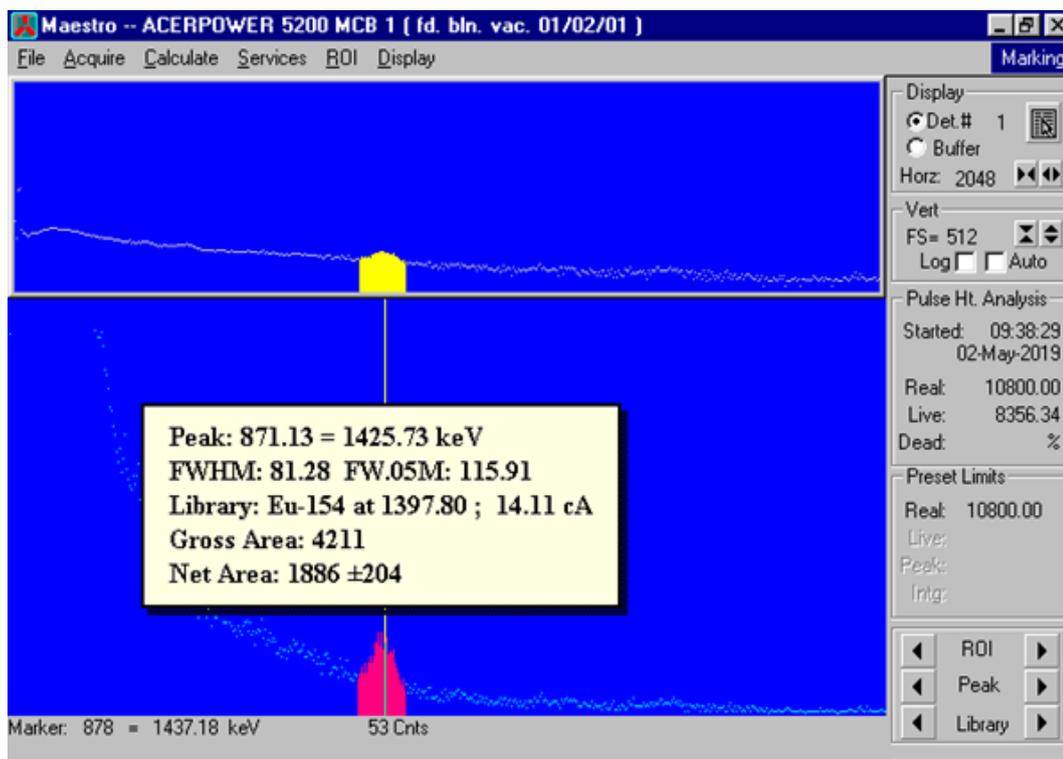


Figura 4.19: Espectro gamma para el ^{40}K en la disolución de elución de la muestra de El Náutico a pH = 7

Como se puede observar en la Figura 4.19, las cuentas obtenidas para el ^{40}K en la disolución eluyente de la muestra fueron de 1886 ± 204 .

Al hacer la analogía con la muestra anterior, también el K elemental fue separado por medio de la resina de intercambio catiónico junto con el par $^{137}\text{Cs} - ^{137m}\text{Ba}$ y sabiendo que el ^{40}K se encontraba presente en la disolución de elución básica, a través del ensayo por espectrometría gamma, no fue posible obtener el número de átomos del ^{40}K por ICP-MS, debido a que su masa es igual al gas ^{40}Ar usado para la formación de plasma necesario para la ionización de los átomos a cuantificar. Sin embargo, se pudo obtener el número de cuentas por segundo del ^{39}K , siendo de $7,03 \times 10^7$ cps y sabiendo que ambos isótopos se encuentran en una proporción constante en el K elemental ($^{39}\text{K} = 93.22\%$ y $^{40}\text{K} = 0.0118\%$), fue posible calcular el número de átomos del ^{40}K resultando en $8,92 \times 10^3$ átomos de ^{40}K .

4.2.3. Bibijagua

Las muestras de sedimento provienen de la costa cubana llamada Playa Bibijagua, la cual se encuentra al norte de Nueva Gerona, en la Isla de la Juventud.

Se analizó 1 g de muestra previamente digerida en agua regia y ajustando el pH a 1.5. La columna se preparó con la resina AMP-PAN en HCl y posteriormente se procedió a filtrar 10 mL de la disolución de muestra, obteniendo en el espectro gamma dos señales cerca de 662 keV y 1460 keV, correspondientes al ^{137}Cs y el ^{40}K , respectivamente.

En la Figura 4.20, se tiene el espectro de la disolución de muestra antes de ser filtrada, a una señal de 640.1 keV durante un tiempo de lectura de 14400 s (4 h).

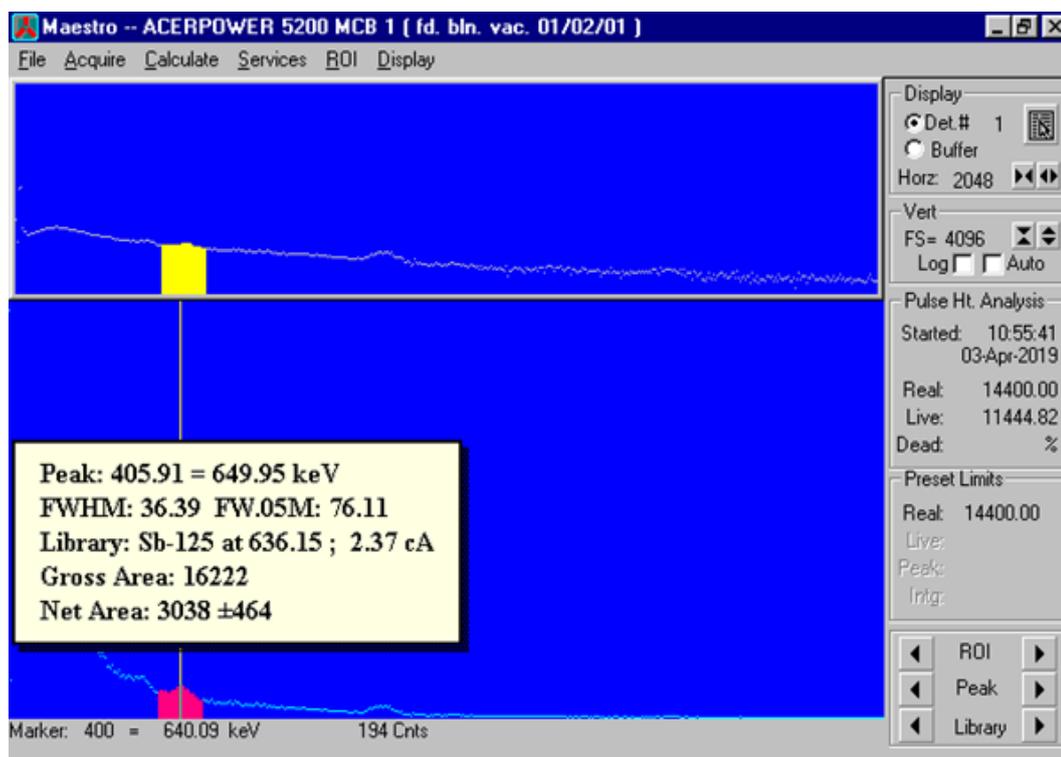


Figura 4.20: Espectro gamma para el ^{137}Cs en la disolución de la muestra de Bibijagua a pH = 1.5 antes de la filtración

En la Figura 4.20, se puede apreciar que el pico obtenido es bastante pequeño, debido a que el ^{137}Cs al ser un contaminante se encuentra en cantidades traza, obteniendo un total de cuentas de 3038 ± 464 .

Posteriormente se tomaron 10 mL de la disolución de la muestra de Bibijagua y se procedió a la filtración en la columna con resina AMP-PAN preparada previamente en HCl a pH = 1.5.

Después de esto, se procedió a hacer la elución de la columna con NH_4Cl 5 M a pH = 9.5, tomando 20 mL de esta disolución básica y colocándolos en la columna, recuperando el eluyente en un vaso de precipitados de 25 mL. Después de neutralizar la disolución con HCl 1 M, se procedió a hacer el análisis en el espectrómetro gamma. En la Figura 4.21, se tiene el espectro de la disolución eluyente a una señal de 646.8 keV durante un tiempo de lectura de 14400 s (4 h).

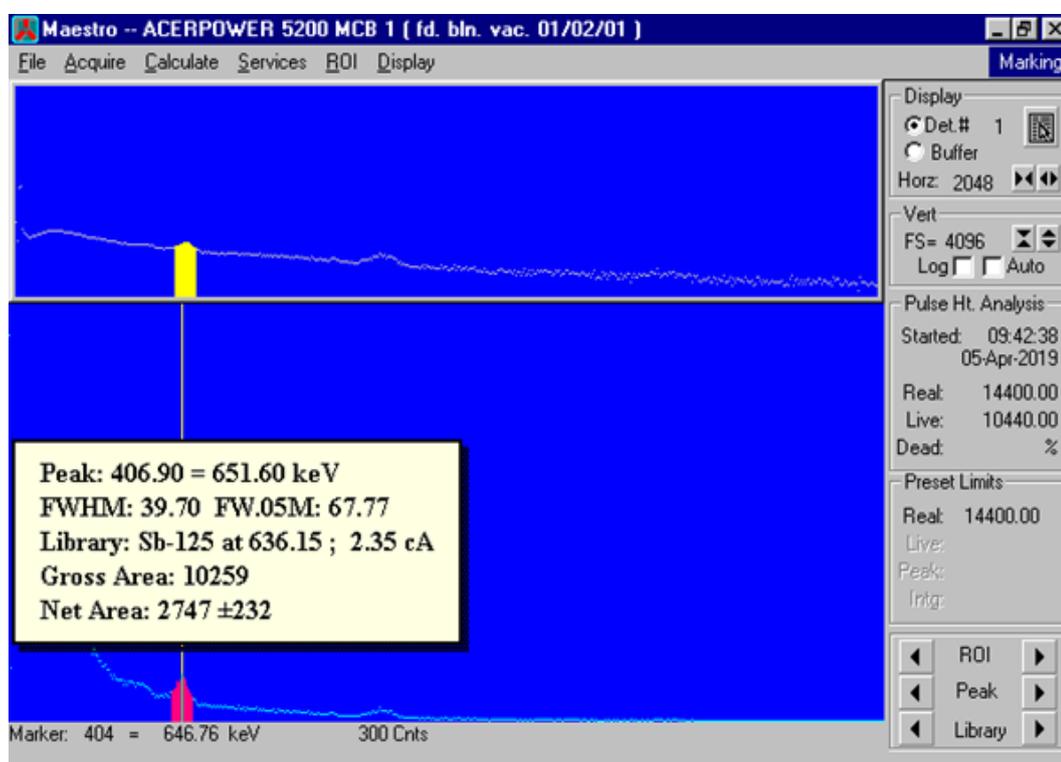


Figura 4.21: Espectro gamma para el ^{137}Cs en la disolución de elución de la muestra de Bibijagua a pH = 7

En el espectro obtenido correspondiente a la Figura 4.21, se puede observar que las cuentas obtenidas fueron de 2747 ± 232 , al proceder a realizar el cálculo del porcentaje de elución, tomando en cuenta las cuentas iniciales en la disolución de la muestra antes de ser filtrada, se obtuvo un valor de 90.4 %.

Una vez identificado el contaminante en la muestra de sedimento, se prosiguió a realizar el análisis por medio del método de espectrometría de masas acoplado a inducción de plasma.

La disolución eluyente obtenida a partir de la separación catiónica por medio de la resina de intercambio iónico, se llevó a pH 7 con HCl 1 M y posteriormente, se mandó a analizar esta disolución al ICP-MS.

Partiendo de que la masa inicial de la muestra del sedimento marino de Bibijagua, fue de 1.0227 g, fue posible obtener la cantidad de los isóbaros por gramo de muestra.

En el caso del ^{137m}Ba , el equipo contabilizó el número de cuentas por segundo, arrojando un valor de $4,17 \times 10^4$ cps. Al dividir este resultado entre la masa de la muestra, obtuvimos el número de cuentas por segundo por gramo, dando como resultado $4,08 \times 10^4$ cps/g, siendo además el equivalente al número de átomos presentes de ^{137m}Ba por cada gramo de muestra.

Para calcular la actividad del equilibrio radiactivo, utilizamos la ecuación $A = -\lambda N$, donde la constante de decaimiento corresponde al ^{137m}Ba tomando en cuenta su vida media de 2.55 min y la cantidad de núcleos es el resultado obtenido en el paso anterior; de esta forma, obtenemos una actividad igual a 184.7 dps/g.

Considerando que las especies ^{137}Cs y ^{137m}Ba están en equilibrio, podemos considerar que la actividad obtenida será igual a la actividad del ^{137}Cs , esto nos permitirá despejar de la ecuación la cantidad de núcleos de ^{137}Cs presentes en la muestra, además de considerar en la constante de decaimiento, la vida media del ^{137}Cs de 30.07 años; así, el resultado obtenido es igual a $2,53 \times 10^{11}$ átomos ^{137}Cs / g muestra.

Por último, para calcular la masa del contaminante ^{137}Cs , consideramos su masa molar y el número de átomos presentes en un mol, para poder realizar la conversión a masa, obteniendo como resultado final para la muestra de Bibijagua $57.5 \text{ pg } ^{137}\text{Cs}$ / g muestra.

De igual manera, para el caso del ^{40}K , se encontró por medio de la detección radiactiva, que la resina también era capaz de separarlo del ^{40}Ca , mostrando una señal en el espectro que se puede apreciar en la Figura 4.22, a una señal de 1437.2 keV durante un tiempo de lectura de 10800 s (3 h).

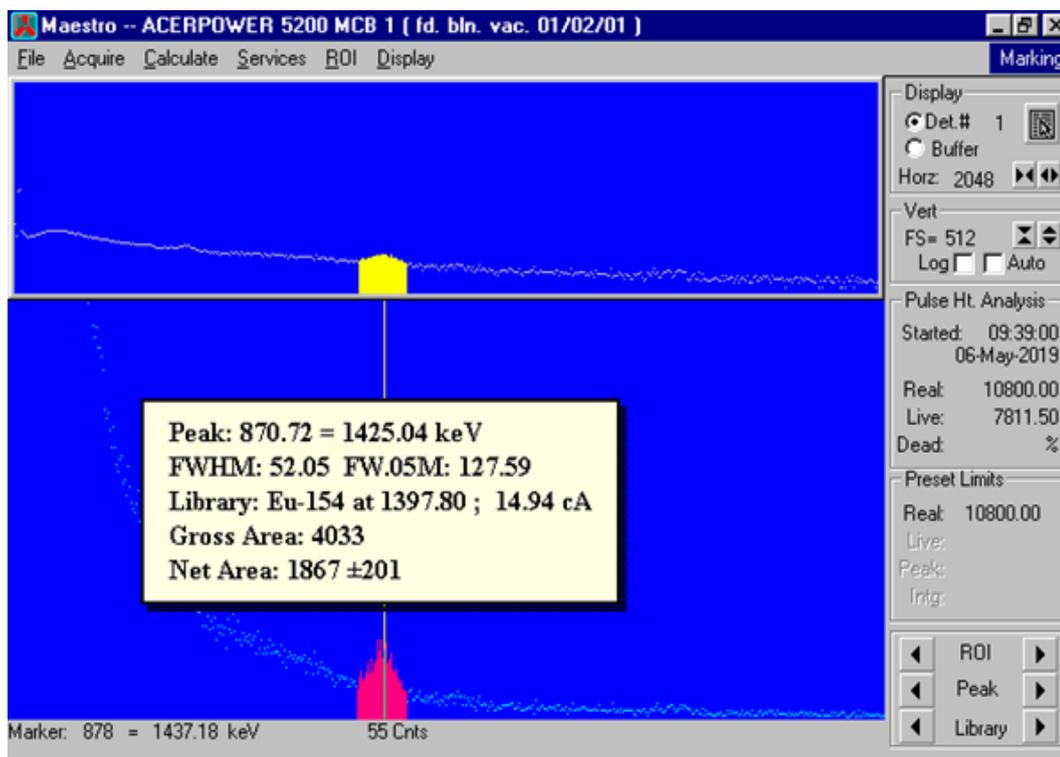


Figura 4.22: Espectro gamma para el ^{40}K en la disolución de elución de la muestra de Bibijagua a pH = 7

De igual manera, como se puede observar en la Figura 4.22, las cuentas obtenidas para el ^{40}K en la disolución eluyente de la muestra fueron de 1867 ± 201 .

Al hacer la analogía con la muestra anterior, también el K elemental fue separado por medio de la resina de intercambio catiónico junto con el par ^{137}Cs - ^{137m}Ba y sabiendo que el ^{40}K se encontraba presente en la disolución de elución básica, a través del ensayo por espectrometría gamma, no fue posible obtener el número de átomos del ^{40}K por ICP-MS, debido a que su masa es igual al gas ^{40}Ar usado para la formación de plasma necesario para la ionización de los átomos a cuantificar. Sin embargo, se pudo obtener el número de cuentas por segundo del ^{39}K , siendo de $1,36 \times 10^8$ cps y sabiendo que ambos isótopos se encuentran en una proporción constante en el K elemental ($^{39}\text{K} = 93.22\%$ y $^{40}\text{K} = 0.0118\%$), fue posible calcular el número de átomos del ^{40}K resultando en $1,72 \times 10^4$ átomos de ^{40}K .

4.2.4. Surgidero de Batabanó

Las muestras de sedimento provienen de la costa cubana llamada Surgidero de Batabanó, la cual se encuentra al sur de la Habana, y es un puerto pesquero de enlace marítimo con la Isla de la Juventud.

Se analizó 1 g de muestra previamente digerida en agua regia y ajustando el pH a 1.5. La columna se preparó con la resina AMP-PAN en HCl y posteriormente se procedió a filtrar 10 mL de la disolución de muestra, obteniendo en el espectro gamma dos señales cerca de 662 keV y 1460 keV, correspondientes al ^{137}Cs y el ^{40}K , respectivamente.

En la Figura 4.23, se tiene el espectro de la disolución de muestra antes de ser filtrada, a una señal de 646.8 keV durante un tiempo de lectura de 14400 s (4 h).

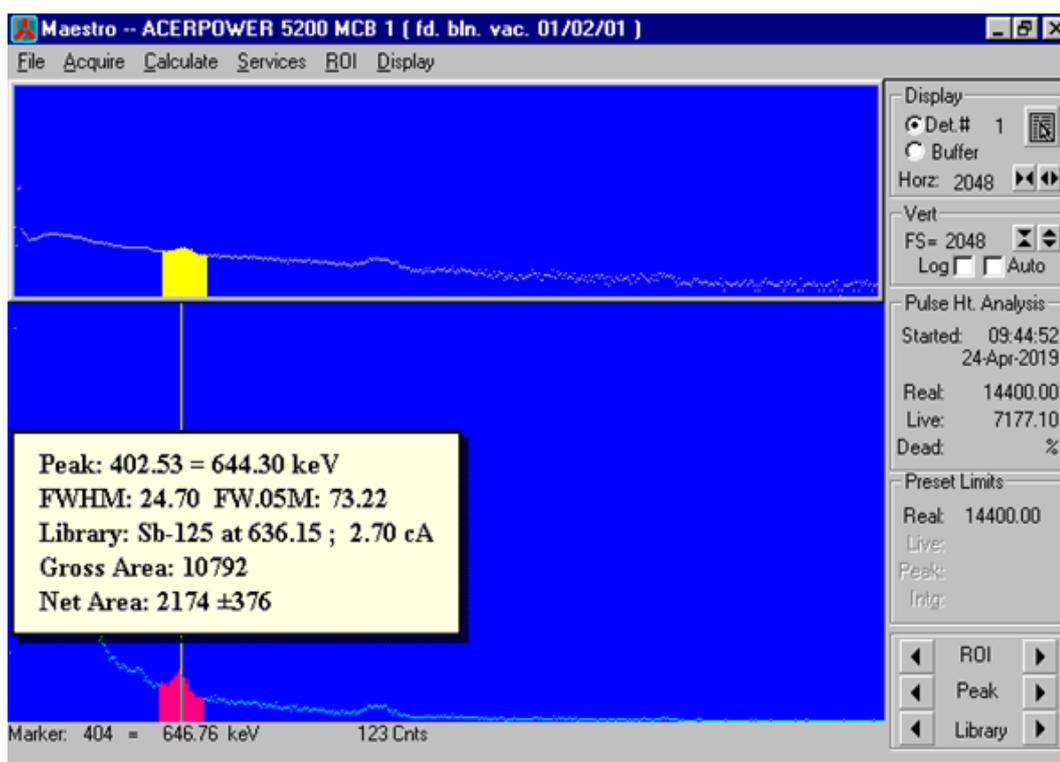


Figura 4.23: Espectro gamma para el ^{137}Cs en la disolución de la muestra de Batabanó a pH = 1.5 antes de la filtración

En la Figura 4.23, se puede observar que el pico obtenido es muy pequeño, debido a que el ^{137}Cs al ser un contaminante se encuentra en cantidades traza, además de que se necesitó hacer una lectura de más tiempo, en este caso de 4 h

para lograr obtener un pico sin tanta variación estadística afectando la lectura.

Posteriormente se tomaron 10 mL de la disolución de la muestra de Batabanó y se procedió a la filtración en la columna con resina AMP-PAN preparada previamente en HCl a pH = 1.5.

Después de esto, se procedió a hacer la elución de la columna con NH_4Cl 5 M a pH = 9.5, tomando 20 mL de esta disolución básica y colocándolos en la columna, recuperando el eluyente en un vaso de precipitados de 25 mL. Después de neutralizar la disolución con HCl 1 M, se procedió a hacer el análisis en el espectrómetro gamma. En la Figura 4.24, se tiene el espectro de la disolución eluyente a una señal de 640.1 keV durante un tiempo de lectura de 14400 s (4 h).

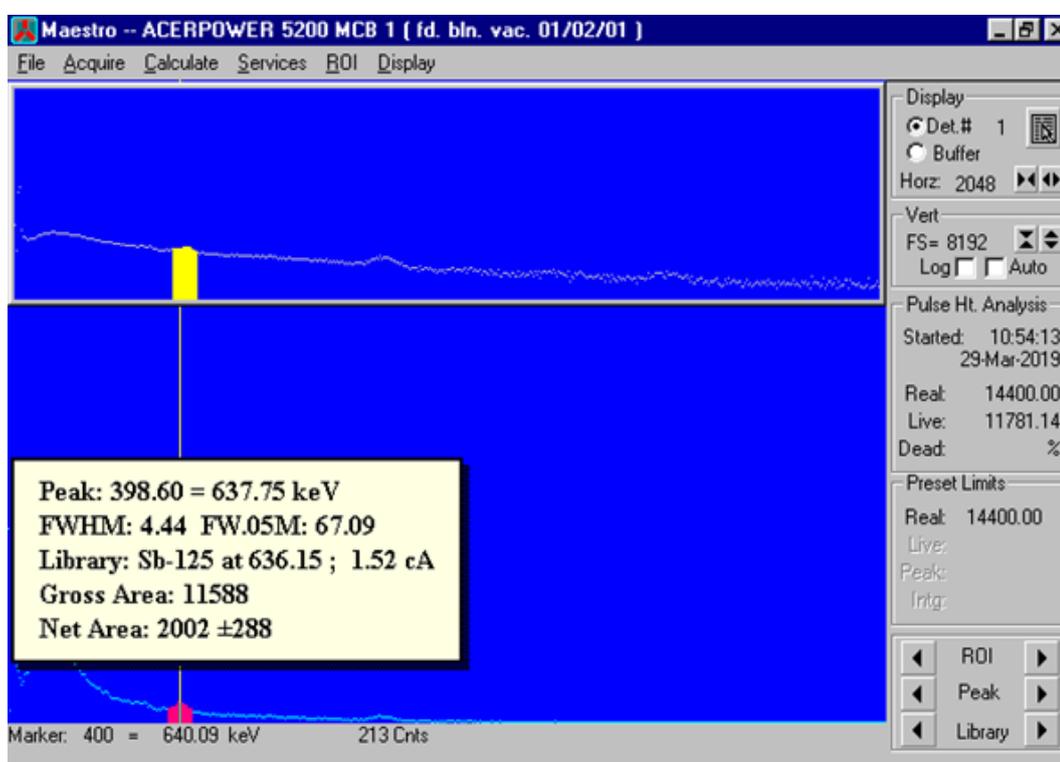


Figura 4.24: Espectro gamma para el ^{137}Cs en la disolución de elución de la muestra de Batabanó a pH = 7

En el espectro obtenido correspondiente a la Figura 4.24, se puede observar que las cuentas obtenidas fueron de 2002 ± 288 , al proceder a realizar el cálculo del porcentaje de elución, tomando en cuenta las cuentas iniciales en la disolución de la muestra antes de ser filtrada, se obtuvo un valor de 92 %.

Una vez identificado el contaminante en la muestra de sedimento, se pro-

siguió a realizar el análisis por medio del método de espectrometría de masas acoplado a inducción de plasma.

La disolución eluyente obtenida a partir de la separación catiónica por medio de la resina de intercambio iónico, se llevó a pH 7 con HCl 1 M y posteriormente, se mandó a analizar esta disolución al ICP-MS.

Partiendo de que la masa inicial de la muestra del sedimento marino del Surgidero de Batabanó, fue de 1.0168 g, fue posible obtener la cantidad de los isótopos por gramo de muestra.

En el caso del ^{137m}Ba , el equipo contabilizó el número de cuentas por segundo, arrojando un valor de $3,10 \times 10^4$ cps. Al dividir este resultado entre la masa de la muestra, obtuvimos el número de cuentas por segundo por gramo, dando como resultado $3,05 \times 10^4$ cps/g, siendo además el equivalente al número de átomos presentes de ^{137m}Ba por cada gramo de muestra.

Para calcular la actividad del equilibrio radiactivo, utilizamos la ecuación $A = -\lambda N$, donde la constante de decaimiento corresponde al ^{137m}Ba tomando en cuenta su vida media de 2.55 min y la cantidad de núcleos es el resultado obtenido en el paso anterior; de esta forma, obtenemos una actividad igual a 138.1 dps/g.

Considerando que las especies ^{137}Cs y ^{137m}Ba están en equilibrio, podemos considerar que la actividad obtenida será igual a la actividad del ^{137}Cs , esto nos permitirá despejar de la ecuación la cantidad de núcleos de ^{137}Cs presentes en la muestra, además de considerar en la constante de decaimiento, la vida media del ^{137}Cs de 30.07 años; así, el resultado obtenido es igual a $1,89 \times 10^{11}$ átomos ^{137}Cs / g muestra.

Por último, para calcular la masa del contaminante ^{137}Cs , consideramos su masa molar y el número de átomos presentes en un mol, para poder realizar la conversión a masa, obteniendo como resultado final para la muestra del Surgidero de Batabanó $43.0 \text{ pg } ^{137}\text{Cs}$ / g muestra.

De igual manera, para el caso del ^{40}K , se encontró por medio de la detección radiactiva, que la resina también era capaz de separarlo del ^{40}Ca , mostrando una señal en el espectro que se puede apreciar en la Figura 4.25, a una señal de 1423.8 keV durante un tiempo de lectura de 10800 s (3 h).

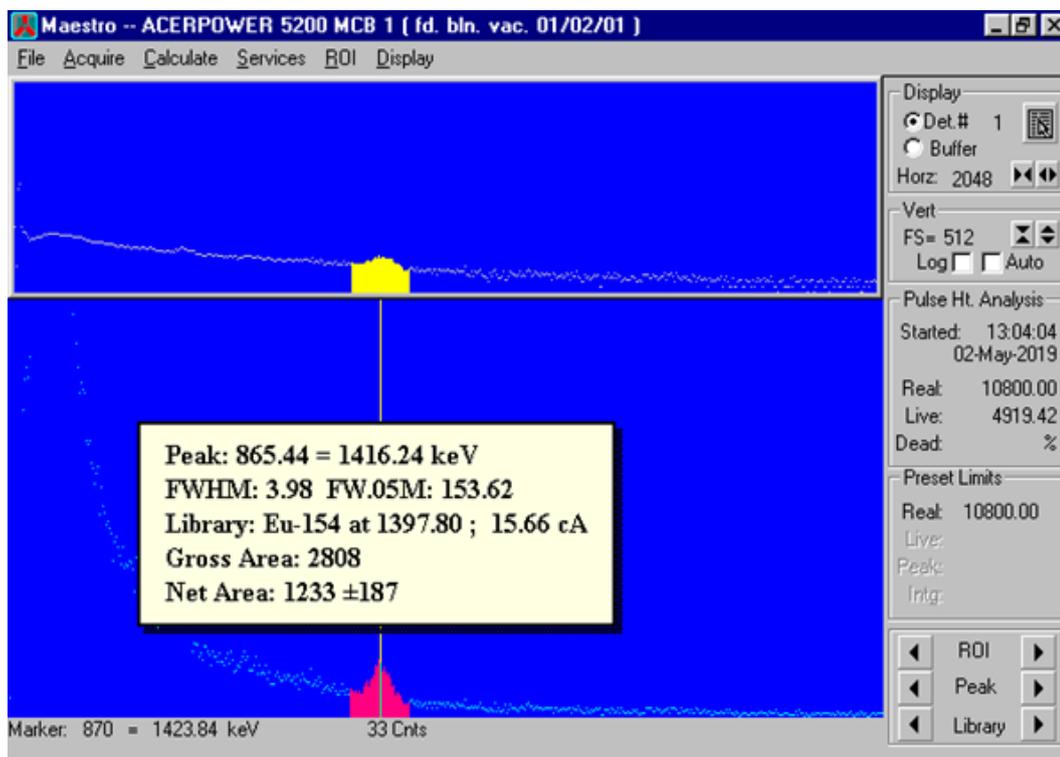


Figura 4.25: Espectro gamma para el ^{40}K en la disolución de elución de la muestra de Batabanó a $\text{pH} = 7$

Como se puede observar en la Figura 4.25, las cuentas obtenidas para el ^{40}K en la disolución eluyente de la muestra fueron de 1233 ± 187 .

Al hacer la analogía con la muestra anterior, también el K elemental fue separado por medio de la resina de intercambio catiónico junto con el par $^{137}\text{Cs} - ^{137m}\text{Ba}$ y sabiendo que el ^{40}K se encontraba presente en la disolución de elución básica, a través del ensayo por espectrometría gamma, no fue posible obtener el número de átomos del ^{40}K por ICP-MS, debido a que su masa es igual al gas ^{40}Ar usado para la formación de plasma necesario para la ionización de los átomos a cuantificar. Sin embargo, se pudo obtener el número de cuentas por segundo del ^{39}K , siendo de $5,75 \times 10^7$ cps y sabiendo que ambos isótopos se encuentran en una proporción constante en el K elemental ($^{39}\text{K} = 93.22\%$ y $^{40}\text{K} = 0.0118\%$), fue posible calcular el número de átomos del ^{40}K resultando en $7,30 \times 10^3$ átomos de ^{40}K .

Capítulo 5

CONCLUSIONES

La separación de ^{137}Cs - ^{137m}Ba del Ba natural y el isótopo ^{137}Ba , ha sido experimentada mediante el uso de disoluciones ácidas de HCl y HNO₃ a pH 1-2, filtradas en dos resinas de intercambio isotópico, una comercial de marca francesa y la otra fabricada en el laboratorio de acuerdo a un artículo científico de reciente publicación[22].

Para identificar la presencia del ^{137}Cs y el grado de contaminación en las muestras de sedimentos marinos, se llevaron a cabo dos técnicas analíticas. En la primera, siendo por detección radiactiva, llevada a cabo por medio de espectrometría gamma, para determinar la eficiencia de las resinas y de la elución, además de detectar la presencia del contaminante en las muestras de sedimentos marinos; en la segunda técnica que es por medio del ICP-MS, se cuantificó la cantidad de ^{137}Cs presente en las muestras en términos de concentración. El estándar que se utilizó para realizarlo fue el Ba-137, sin embargo, el resultado obtenido podemos considerarlo como cuentas de ^{137}Cs , ya que sabemos que el Ba-137 estable, fue eliminado de nuestras muestras en la separación por intercambio catiónico, siendo el único presente el Ba-137 metaestable, el cual se encuentra en equilibrio con el ^{137}Cs .

A continuación, se puede ver en el Cuadro 5.1 los resultados obtenidos en el ICP- MS, indicando los núcleos por segundo obtenidos en cada muestra de sedimento marino, y la concentración en masa de cada una.

Sedimento marino	Masa muestra (g)	^{137m}Ba (cps)	^{137}Cs (pg / g mta)
Guanabo	1.0103	$2,90 \times 10^4$	40.5
El Náutico	1.0644	$5,98 \times 10^4$	79.6
Bibijagua	1.0227	$4,17 \times 10^4$	57.5
Batabanó	1.0168	$3,10 \times 10^4$	43.0

Cuadro 5.1: Resultados del ^{137}Cs obtenidos con la técnica de ICP-MS

De esta manera podemos constatar que, de las cuatro muestras, la que contiene mayor presencia del contaminante ^{137}Cs es El Náutico, según la concentración en masa obtenida por el método ICP-MS, en donde además el resultado obtenido es dado con una menor variación estadística que por el método de radiación gamma.

De igual manera, en el Cuadro 5.2, se encuentran los resultados obtenidos para el Potasio por la técnica de ICP-MS, indicando las cuentas por segundo para el ^{39}K obtenido en el equipo y el número de átomos del ^{40}K calculados a partir del resultado anterior.

Sedimento marino	Masa muestra (g)	^{39m}K (cps)	^{40}K (número de átomos)
Guanabo	1.0103	$7,63 \times 10^7$	$9,68 \times 10^3$
El Náutico	1.0644	$7,03 \times 10^7$	$8,92 \times 10^3$
Bibijagua	1.0227	$1,36 \times 10^8$	$1,72 \times 10^4$
Batabanó	1.0168	$5,75 \times 10^7$	$7,30 \times 10^3$

Cuadro 5.2: Resultados del K obtenidos con la técnica de ICP-MS

Aunque el K elemental fue separado por medio de la resina de intercambio catiónico junto con el par ^{137}Cs - ^{137m}Ba y sabiendo que el ^{40}K se encontraba presente en la disolución de elución básica, a través del ensayo por espectrometría gamma, no fue posible obtener el número de átomos del ^{40}K por ICP-MS, debido a que su masa es igual al gas ^{40}Ar usado para la formación de plasma necesario para la ionización de los átomos a cuantificar. Sin embargo, se pudo obtener el número de cuentas por segundo del ^{39}K y sabiendo que ambos isótopos se encuentran en una proporción constante en el K elemental ($^{39}\text{K} = 93.22\%$ y $^{40}\text{K} = 0.0118\%$), es posible calcular el número de átomos del ^{40}K presentes en las muestras de sedimentos marinos.

Así, podemos decir que la resina comercial AMP-PAN, es altamente eficiente para separar el ^{137}Cs en los sedimentos marinos, así como también para separar

el ^{40}K , obtenidos en la disolución básica final del eluyente. El número de cuentas por segundo obtenido por el ICP-MS del ^{39}K , parece ser más bajo que el obtenido por el método de detección radiactiva del ^{40}K , esto al comparar la abundancia isotópica del ^{40}K de 0.0118 % del ^{39}K con una abundancia del 93 %. Con esto podemos demostrar que sólo una fracción del K es mucho más abundante que el contaminante ^{137}Cs .

Este proyecto contribuye con una alternativa más barata, rápida y eficiente a experimentos previos, ya que la cuantificación del ^{137}Cs , generalmente se lleva a cabo con equipos muy costosos y técnicas que necesitan un procesamiento de la muestra más elaborado. También se comprobó que la resina AMP-PAN puede ser utilizada para separar otros metales alcalinos, que no estaban reportados en ensayos anteriores.

Capítulo 6

PERSPECTIVAS

- ∅ Crear conciencia sobre la presencia de contaminantes radiactivos en los mares, en este estudio se trataría del Mar Caribe y parte del Golfo de México, la cual es debida a diversas actividades humanas que crean daños en el medio ambiente, lo cual posteriormente, puede desencadenar problemas de salud a la población que radica en estos lugares.

- ∅ Aprovechar el conocimiento que se tiene sobre especificidad de la resina comercial AMP-PAN, para separar elementos de la familia IA de la IIA, ya que no sólo se logró separar el Cs del Ba, sino también el K del Ca, lo cual puede ser útil posteriormente para realizar otros análisis quizás con otros elementos pertenecientes a estas familias.

- ∅ Para la resina de $ZrSbO_x$ fabricada en el laboratorio, realizar ensayos de caracterización, tales como Espectrometría de difracción de rayos X, para determinar la estructura electrónica de la misma, Espectrometría IR, Termogravimetría, calcular el coeficiente de distribución y la capacidad de intercambio.

- ∅ Realizar el análisis de las muestras utilizando la resina de $ZrSbO_x$ fabricada en el laboratorio y comprobar que es igual de eficiente al separar el ^{137}Cs y el ^{40}K para su posterior cuantificación por ICP-MS.

Capítulo 7

ANEXOS

7.1. Cálculo del tiempo de equilibrio radiactivo entre el padre ^{137}Cs y el hijo radiactivo ^{137m}Ba , después de la separación por resinas de intercambio catiónico

Después de realizar la recuperación del ^{137}Cs contenido en la resina, con la solución básica a pH 9, es necesario estimar el tiempo de equilibrio radiactivo con su hijo el ^{137m}Ba . Entonces, si consideramos como N_1 el número de átomos del padre radiactivo, el ^{137}Cs y como N_2 al número de átomos del hijo radiactivo, el ^{137m}Ba ; las constantes de decaimiento λ_1 y λ_2 para el padre y el hijo respectivamente, en el tiempo cero, sólo estará presente N_1 , pero al iniciar el tiempo, N_2 comienza a crecer de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$N_2 = (N_1 - N_1 e^{-\lambda_1 t}) e^{-\lambda_2 t}$$

Haciendo el producto de los términos:

$$N_2 = N_1 e^{-\lambda_2 t} - N_1 e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t}$$

Factorizando la ecuación:

$$N_2 = N_1 (e^{-\lambda_2 t} - e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t})$$

Considerando que se trata de una ecuación en función del tiempo, tomando en cuenta que se alcanza el equilibrio entre N_1 y N_2 , entonces $N_2/N_1 = f(t)$, donde la función de tiempo es $f(t) = e^{-\lambda_2 t} - e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t}$, la cual determina el crecimiento del hijo radiactivo ^{137m}Ba a causa del decaimiento del padre el ^{137}Cs , por lo tanto, la primera derivada igualada a cero nos indicaría el tiempo en que N_2 deja de crecer y alcanza el equilibrio con su padre, es decir $N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2$ y el equilibrio radiactivo como $A_1 = A_2$:

$$\frac{d}{dt} = -\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} + (\lambda_1 + \lambda_2) e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t} = 0$$

Separando términos semejantes a cada lado de la igualdad:

$$\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} = (\lambda_1 + \lambda_2) e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t}$$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} = \frac{e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t}}{e^{-\lambda_2 t}}$$

Luego:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} = e^{-\lambda_1 t} = \frac{1}{e^{\lambda_1 t}}$$

Así:

$$e^{\lambda_1 t} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_2}$$

Se sigue qué:

$$\ln e^{\lambda_1 t} = \ln \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_2}$$

Es decir:

$$\lambda_1 t = \ln \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_2}$$

Equivalentemente:

$$\lambda_1 t = \ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + 1 \right)$$

Despejando t , obtenemos que:

$$t = \left(\frac{1}{\lambda_1} \right) \left(\ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} + 1 \right) \right)$$

Para poder sustituir las constantes de decaimiento en la ecuación resultante, necesitamos los valores de λ_1 la cual correspondería al ^{137}Cs , y λ_2 que sería para el ^{137m}Ba :

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

$$\lambda_1 = \frac{0,693}{30,17a} \times \frac{1a}{365d} \times \frac{1d}{24h} \times \frac{1h}{60s} = 4,37 \times 10^{-8} \text{min}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \frac{0,693}{2,55\text{min}} = 0,272 \text{min}^{-1}$$

Al sustituir los valores, obtenemos el tiempo en que ambos radionúclidos alcanzan el equilibrio:

$$t = \left(\frac{1}{4,37 \times 10^{-8} \text{min}^{-1}} \right) \left(\ln \left(\frac{4,37 \times 10^{-8} \text{min}^{-1}}{0,272 \text{min}^{-1}} + 1 \right) \right) = 3,68 \text{min}$$

7.2. Cálculo de la eficiencia de la resina AMP-PAN

Las ecuaciones utilizadas para calcular la eficiencia de la resina, se representan de forma general de la siguiente manera:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{Resina}}{\text{Antes}} \times 100$$
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{Antes} - \text{Después}}{\text{Antes}} \times 100$$

Para la resina AMP-PAN acidificada con HCl a pH 1.5, una vez sabiendo que las cuentas obtenidas son las siguientes:

- ∅ Antes: 4070
- ∅ Resina: 3924
- ∅ Después: 138

Sustituyendo los valores en las ecuaciones para el cálculo de la eficiencia de la resina, tenemos que:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{3924}{4070} \times 100 = 96 \%$$
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{4070 - 138}{4070} \times 100 = 97 \%$$

De igual manera, para la resina AMP-PAN acidificada en HNO₃ a pH 1.5, se obtuvieron las siguientes cuentas:

- ∅ Antes: 1523
- ∅ Resina: 1304
- ∅ Después: 233

Sustituyendo los valores en las ecuaciones generales, obtenemos que:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{1304}{1523} \times 100 = 86 \%$$
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{1523 - 233}{1523} \times 100 = 85 \%$$

7.3. Cálculo de la eficiencia de la resina Antimoniato de Zirconio

Las ecuaciones utilizadas para calcular la eficiencia de la resina, se representan de forma general de la siguiente manera:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{Resina}}{\text{Antes}} \times 100$$
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{Antes} - \text{Después}}{\text{Antes}} \times 100$$

Para la resina ZrSbO_x acidificada con HCl a pH 1.5, una vez sabiendo que las cuentas obtenidas son las siguientes:

- Ø Antes: 43136
- Ø Resina: 43920
- Ø Después: 485

Se procedió a sustituir los valores en las ecuaciones para el cálculo de la eficiencia de la resina:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{43920}{43136} \times 100 = 102\%$$
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{43136 - 485}{43136} \times 100 = 99\%$$

De igual manera, para la resina ZrSbO_x acidificada en HNO_3 a pH 1.5, se obtuvieron las siguientes cuentas:

- Ø Antes: 24954
- Ø Resina: 24099
- Ø Después: 327

Al sustituir los valores en las ecuaciones generales, obtenemos el siguiente resultado:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{24099}{24954} \times 100 = 97\%$$
$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{24954 - 327}{24954} \times 100 = 99\%$$

7.4. Cálculo de la eficiencia de elución en los sedimentos marinos

Las ecuaciones utilizadas para calcular la eficiencia de la elución de los sedimentos marinos, se representan de forma general de la siguiente manera:

$$\% \text{ Elución} = \frac{\text{Eluyente}}{\text{Antes}} \times 100$$

Para las muestras de sedimentos marinos, una vez eluidas con una disolución básica de NH_4Cl a pH 9.5, se muestran sus respectivos resultados de las cuentas antes de filtrar y de las cuentas en la disolución eluyente y su cálculo de la eficiencia de elución para cada muestra:

Guanabo:

∅ Antes: 2926

∅ Eluyente: 2549

$$\% \text{ Elución} = \frac{2549}{2926} \times 100 = 87 \%$$

Naútico:

∅ Antes: 2369

∅ Eluyente: 2179

$$\% \text{ Elución} = \frac{2179}{2369} \times 100 = 92 \%$$

Bibijagua:

∅ Antes: 3038

∅ Eluyente: 2747

$$\% \text{ Elución} = \frac{2747}{3038} \times 100 = 90 \%$$

Batabanó:

∅ Antes: 2174

∅ Eluyente: 2002

$$\% \text{ Elución} = \frac{2002}{2174} \times 100 = 92 \%$$

7.5. Resultados de las muestras de sedimentos marinos por ICP-MS



LABORATORIO NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

LAB. DE GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAL
ICP-MS Y DE QUÍMICA ULTRAPURA (LAGEMI)



INFORME IGL/INF-LABQUP-10-2019

Dr. Manuel Navarrete
Profesor Investigador
Facultad de Química

PRESENTE

Fecha de recepción de muestras	Periodo de preparación de muestras	Número de orden de trabajo/Año
3 de septiembre 2019	13 al 19 de junio de 2019	10/19
Observaciones de la muestra		
Disoluciones líquidas transparentes		
Objetivo del análisis		
Determinar la concentración de iones en masa 40 y masa 137		
Periodo de análisis		Equipo Utilizado
20 de septiembre de 2019		ICP-MS 7500ce, Agilent Technologies
Metodología		
<p>- Se preparó una curva de calibración de calcio (Ca) de concentraiones: blanco, 0.0001, 0.001, 0.01, 0.05, 0.1 y 1 µg/L.</p> <p>- Se preparó una curva de calibración de bario (Ba) de concentraiones: blanco, 0.1, 1, 10, 50, 100 y 1000 µg/L.</p> <p>- Se cuantificaron iones en las siguientes masas: ³⁹K, ⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁶Ca, ⁴⁸Ca, ¹³⁰Ba, ¹³²Ba, ¹³³Cs, ¹³⁴Ba, ¹³⁵Ba, ¹³⁶Ba, ¹³⁷Ba y ¹³⁸Ba.</p> <p>- NO SE DETERMINÓ LA MASA 40 DEBIDO A QUE ES UNA "MASA PROHIBIDA", YA QUE EL ARGÓN UTILIZADO PARA FORMAR EL PLASMA DEL ICP-MS, TIENE UNA MASA DE 40.</p> <p>- Con base en la curva de calibración de ¹³⁷Ba se determinan las concentraciones de la masa 137.</p> <p>- Para la masa 40 se entregan las cuentas por segundo de las masas cercanas (³⁹K, ⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁶Ca y ⁴⁸Ca)</p>		



LABORATORIO NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

LAB. DE GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAL
ICP-MS Y DE QUÍMICA ULTRAPURA (LAGEMI)



INFORME IGL/INF-LABQUP-10-2019

RESULTADOS 1

CUENTAS POR SEGUNDO PARA CURVA DE CALIBRACIÓN Y MUESTRAS

Clave	Cuentas por segundo de masas analizadas (cps)						
	³⁹ K	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁶ Ca	⁴⁸ Ca	¹³⁰ Ba
Blanco LAB ICP-MS	3.58E+06	1.04E+06	1.30E+03	3.03E+05	7.09E+04	1.01E+04	4.39E+02
S-1 (Ca y Ba 0.1 ppb)	3.58E+06	1.04E+06	1.20E+03	2.87E+05	6.33E+04	9.63E+03	4.21E+02
S-2 (Ca y Ba 1 ppb)	3.56E+06	1.03E+06	1.38E+03	2.74E+05	6.22E+04	9.48E+03	5.19E+02
S-3 (Ca y Ba 10 ppb)	3.58E+06	1.04E+06	1.80E+03	2.67E+05	7.24E+04	9.71E+03	1.10E+03
S-4 (Ca y Ba 50 ppb)	3.57E+06	1.04E+06	4.32E+03	2.94E+05	6.34E+04	1.37E+04	3.66E+03
S-5 (Ca y Ba 100 ppb)	3.52E+06	1.04E+06	7.47E+03	3.37E+05	6.66E+04	2.18E+04	6.98E+03
S-6 (Ca y Ba 1000 ppb)	3.42E+06	1.28E+06	6.67E+04	1.31E+06	6.29E+04	1.21E+05	6.65E+04
Blanco 1 FQ	7.66E+07	6.75E+05	5.40E+04	1.06E+06	3.63E+05	4.10E+05	7.52E+04
Blanco 2 FQ	7.80E+07	7.04E+05	5.75E+04	1.14E+06	3.32E+05	4.21E+05	8.71E+04
Blanco 3 FQ	7.69E+07	7.00E+05	5.49E+04	1.10E+06	2.59E+05	4.10E+05	1.06E+05
Batabano	5.75E+07	8.46E+05	1.32E+05	2.30E+06	2.82E+05	3.88E+05	4.44E+04
Bibifagua	1.36E+08	9.34E+05	1.43E+05	2.40E+06	2.94E+05	5.06E+05	8.77E+04
Guanabo	7.63E+07	1.14E+06	1.46E+05	2.58E+06	5.32E+05	4.86E+05	4.06E+04
Nautica	7.03E+07	7.90E+06	1.97E+06	2.70E+07	4.68E+05	3.10E+06	2.94E+04

ESTOS RESULTADOS AMPARAN ÚNICAMENTE LAS MUESTRAS PROBADAS, SIN QUE ESTAS SEAN REPRESENTATIVAS DE UN UNIVERSO O LOTE.
EL PRESENTE INFORME DE PRUEBA NO DEBE REPRODUCIRSE, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD, SIN LA APROBACIÓN POR ESCRITO DEL LABORATORIO
NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA (LANGEM) DE LA UNAM



LABORATORIO NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

LAB. DE GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAL
ICP-MS Y DE QUÍMICA ULTRAPURA (LAGEMI)



INFORME IGL/INF-LABQUP-10-2019

RESULTADOS 2

CUENTAS POR SEGUNDO PARA CURVA DE CALIBRACIÓN Y MUESTRAS

Clave	Cuentas por segundo de masas analizadas (cps)						
	¹³² Ba	¹³³ Cs	¹³⁴ Ba	¹³⁵ Ba	¹³⁶ Ba	¹³⁷ Ba	¹³⁸ Ba
Blanco LAB ICP-MS	2.88E+03	3.60E+01	1.21E+03	7.00E+01	1.11E+03	1.03E+02	5.94E+02
S-1 (Ca y Ba 0.1 ppb)	3.04E+03	4.47E+01	1.38E+03	5.55E+02	1.61E+03	8.68E+02	5.58E+03
S-2 (Ca y Ba 1 ppb)	3.04E+03	3.67E+01	2.82E+03	4.62E+03	6.46E+03	7.81E+03	5.06E+04
S-3 (Ca y Ba 10 ppb)	3.65E+03	4.13E+01	1.70E+04	4.36E+04	5.41E+04	7.65E+04	4.97E+05
S-4 (Ca y Ba 50 ppb)	6.42E+03	4.07E+01	7.97E+04	2.15E+05	2.62E+05	3.75E+05	2.45E+06
S-5 (Ca y Ba 100 ppb)	9.48E+03	5.87E+01	1.56E+05	4.29E+05	5.20E+05	7.48E+05	4.45E+06
S-6 (Ca y Ba 1000 ppb)	6.80E+04	1.41E+02	1.61E+06	4.09E+06	4.89E+06	7.03E+06	4.53E+07
Blanco 1 FQ	7.39E+04	1.56E+05	2.92E+04	9.39E+04	4.61E+04	5.67E+04	2.47E+05
Blanco 2 FQ	8.82E+04	1.69E+05	3.25E+04	1.05E+05	5.15E+04	6.11E+04	2.60E+05
Blanco 3 FQ	9.91E+04	1.79E+05	3.53E+04	1.14E+05	5.46E+04	6.44E+04	2.66E+05
Batabano	5.39E+04	1.49E+05	2.12E+04	6.08E+04	3.16E+04	3.10E+04	1.03E+05
Bibifagua	8.69E+04	2.36E+05	3.10E+04	9.53E+04	4.12E+04	4.17E+04	1.12E+05
Guanabo	4.48E+04	2.44E+05	1.83E+04	4.51E+04	3.01E+04	2.90E+04	9.93E+04
Nautica	3.64E+04	1.30E+05	2.29E+04	6.28E+04	4.87E+04	5.98E+04	3.18E+05

ESTOS RESULTADOS AMPARAN ÚNICAMENTE LAS MUESTRAS PROBADAS, SIN QUE ESTAS SEAN REPRESENTATIVAS DE UN UNIVERSO O LOTE.
EL PRESENTE INFORME DE PRUEBA NO DEBE REPRODUCIRSE, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD, SIN LA APROBACIÓN POR ESCRITO DEL LABORATORIO
NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA (LANGEM) DE LA UNAM



LABORATORIO NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

LAB. DE GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAL
ICP-MS Y DE QUÍMICA ULTRAPURA (LAGEMI)



INFORME IGL/INF-LABQUP-10-2019

RESULTADOS 3

CONCENTRACIONES PARA CURVA DE CALIBRACIÓN Y MUESTRAS

Clave	Concentraciones ($\mu\text{g/L}$)						
	^{39}K	^{42}Ca	^{43}Ca	^{44}Ca	^{46}Ca	^{48}Ca	^{130}Ba
Blanco LAB ICP-MS	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
S-1 (Ca y Ba 0.1 ppb)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	0.1
S-2 (Ca y Ba 1 ppb)	N/A	N/A	3.43	N/A	N/A	N/A	1.6
S-3 (Ca y Ba 10 ppb)	N/A	N/A	9.861	N/A	N/A	N/A	10.4
S-4 (Ca y Ba 50 ppb)	N/A	N/A	48.26	N/A	N/A	N/A	49.1
S-5 (Ca y Ba 100 ppb)	N/A	N/A	96.26	N/A	N/A	N/A	99.4
S-6 (Ca y Ba 1000 ppb)	N/A	1008	1000	1004	985.1	999.5	1000.0
Blanco 1 FQ	N/A	N/A	806.8	768.1	N/A	N/A	1133.0
Blanco 2 FQ	N/A	N/A	859.1	838.1	N/A	N/A	1312.0
Blanco 3 FQ	N/A	N/A	820.7	806.3	N/A	N/A	1594.0
Batabano	N/A	N/A	1995	1955	N/A	N/A	666.3
Bibifagua	N/A	N/A	2158	2054	N/A	N/A	1321.0
Guanabo	N/A	N/A	1969	1944	N/A	N/A	234.9
Nautica	N/A	N/A	23860	20690	N/A	25670	174.7

ESTOS RESULTADOS AMPARAN ÚNICAMENTE LAS MUESTRAS PROBADAS, SIN QUE ESTAS SEAN REPRESENTATIVAS DE UN UNIVERSO O LOTE.
EL PRESENTE INFORME DE PRUEBA NO DEBE REPRODUCIRSE, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD, SIN LA APROBACION POR ESCRITO DEL LABORATORIO
NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA (LANGEM) DE LA UNAM



LABORATORIO NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

LAB. DE GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAL
ICP-MS Y DE QUÍMICA ULTRAPURA (LAGEMI)



INFORME IGL/INF-LABQUP-10-2019

RESULTADOS 4

CONCENTRACIONES PARA CURVA DE CALIBRACIÓN Y MUESTRAS

Clave	Concentraciones ($\mu\text{g/L}$)						
	^{132}Ba	^{133}Cs	^{134}Ba	^{135}Ba	^{136}Ba	^{137}Ba	^{138}Ba
Blanco LAB ICP-MS	N/A	N/A	0.758	0.357	0.079	2.26E-11	0.6176
S-1 (Ca 1×10^{-4} y Ba 0.1)	N/A	N/A	0.8619	N/A	N/A	0.1088	N/A
S-2 (Ca 1×10^{-3} y Ba 1)	N/A	N/A	1.762	N/A	N/A	1.096	N/A
S-3 (Ca 0.01 y Ba 10)	N/A	N/A	10.55	9.298	9.15	10.86	10.35
S-4 (Ca 0.05 y Ba 50)	N/A	N/A	49.56	51.39	51.79	53.33	53.51
S-5 (Ca 0.1 y Ba 100)	N/A	N/A	97.32	103.7	104.6	106.4	97.83
S-6 (Ca 1 y Ba 1000)	N/A	N/A	1000	999.6	999.5	999.2	1000
Blanco 1 FQ	N/A	N/A	18.17	21.62	7.524	8.052	4.836
Blanco 2 FQ	N/A	N/A	20.22	24.34	8.618	8.675	5.117
Blanco 3 FQ	N/A	N/A	21.96	26.64	9.26	9.141	5.248
Batabano	N/A	N/A	13.16	13.51	4.546	4.39	1.648
Bibifagua	N/A	N/A	19.3	21.98	6.512	5.913	1.843
Guanabo	N/A	N/A	5.783	3.729	1.666	2.567	0.9962
Nautica	N/A	N/A	8.436	7.115	4.787	5.931	4.715

ESTOS RESULTADOS AMPARAN ÚNICAMENTE LAS MUESTRAS PROBADAS, SIN QUE ESTAS SEAN REPRESENTATIVAS DE UN UNIVERSO O LOTE.
EL PRESENTE INFORME DE PRUEBA NO DEBE REPRODUCIRSE, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD, SIN LA APROBACION POR ESCRITO DEL LABORATORIO
NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA (LANGEM) DE LA UNAM



LABORATORIO NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

LAB. DE GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAL
ICP-MS Y DE QUÍMICA ULTRAPURA (LAGEMI)



INFORME IGL/INF-LABQUP-10-2019

INTERPRETACIÓN

Se observa que los blancos entregados por la Facultad de Química tiene presencia de hasta 900 $\mu\text{g/L}$ de calcio natural, 10,000 $\mu\text{g/L}$ de potasio natural y hasta 5 $\mu\text{g/L}$ de bario natural.

- Para la masa 39, se observa que la muestra Bibifagua presenta alrededor de 100,000 $\mu\text{g/L}$, para el resto de las muestras, no se observa diferencia significativa con respecto a los blancos (1, 2 o 3).

- Para el caso de la masa 42, se observa que las muestras Batabano y Bibifagua presentan 100 $\mu\text{g/L}$ mientras que las muestras Guanabo y Nautica presentan 1,000 y 8,000 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

- En el caso de la masa 137, se cuantificaron concentraciones de 9 $\mu\text{g/L}$ para los blancos de la Facultad de Química (1, 2 y 3), mientras que las muestras Batabano, Bibifagua, Guanabo y Nautica presentan concentraciones de 4.4, 6, 2.6 y 6 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

- En el caso de la masa 133 (único isótopo estable de cesio) se encontró que tanto los blancos de la facultad de química (1, 2 y 3) como las muestras Batabano y Nautica presentan concentraciones de hasta 25 $\mu\text{g/L}$, mientras que las muestras Bibifagua y Guanabo presentan concentraciones de hasta 60 $\mu\text{g/L}$, no obstante dichas concentraciones se sugieren aproximadas.

Nota: Los resultados exhibidos en el presente informe solo aplica para las muestras probadas, sin que estas sean representativas de una zona o población.

ATENTAMENTE

“Por mi raza hablará el espíritu”

Ciudad Universitaria, México, D. F., 30 de septiembre de 2019

Dr. Ernesto Hernández Mendiola
Responsable del Laboratorio de Geoquímica Multi-elemental
ICP-MS y de Química Ultrapura (LAGEMI)

56224310 EXT 161 y 81846; email: ernestohm@geologia.unam.mx; ernestohmen@gmail.com

ESTOS RESULTADOS AMPARAN UNICAMENTE LAS MUESTRAS PROBADAS, SIN QUE ESTAS SEAN REPRESENTATIVAS DE UN UNIVERSO O LOTE.
EL PRESENTE INFORME DE PRUEBA NO DEBE REPRODUCIRSE, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD, SIN LA APROBACION POR ESCRITO DEL LABORATORIO
NACIONAL DE GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA (LANGEM) DE LA UNAM

7.6. Cálculo de la concentración del ^{137}Cs

Los resultados que se obtuvieron por el ICP-MS, fue el número de átomos de ^{137m}Ba presentes en cada una de las cuatro muestras, de las cuales conociendo su peso exacto, fue posible determinar la concentración de picogramo de ^{137}Cs por gramo de muestra de la manera que se muestra a continuación:

Guanabo:

Ø Masa: 1.0103 g

Ø cps ^{137m}Ba : $2,90 \times 10^4$ cps

Primero calculamos el número de cuentas por gramo de muestra:

$$\frac{2,9 \times 10^4 \text{ cps}}{1,0103 \text{ g}} = 2,87 \times 10^4 \frac{\text{cta}}{\text{s} * \text{g}} = 2,87 \times 10^4 \frac{\text{átomo}^{137m}\text{Ba}}{\text{g}_{\text{mta}}}$$

A continuación, calculamos la Actividad radiactiva, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$A = -\lambda N$$

Sustituimos los valores y expresamos la constante de decaimiento en segundos:

$$A = \left(2,87 \times 10^4 \frac{\text{átomo}^{137m}\text{Ba}}{\text{g}_{\text{mta}}} \right) \left(\frac{0,693}{2,55 \text{ min}} \right) \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) = 130,01 \frac{\text{átomo}^{137m}\text{Ba}}{\text{s} * \text{g}_{\text{mta}}}$$

Sabemos que el padre e hijo radiactivo se encuentran en equilibrio, por lo tanto podemos inferir los siguiente:

$$A^{137}\text{Cs} = A^{137m}\text{Ba}$$

De esta manera, despejando N obtenemos el número de átomos del ^{137}Cs una vez que su constante de decaimiento se expresó en segundos, queda de la siguiente forma:

$$\lambda^{137}\text{Cs} = \left(\frac{0,693}{30,07 \text{ a}} \right) \left(\frac{1 \text{ a}}{365 \text{ d}} \right) \left(\frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}} \right) \left(\frac{24 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) = 7,31 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

Despejamos N y sustituimos valores:

$$N^{137}\text{Cs} = \frac{A^{137}\text{Cs}}{\lambda}$$

$$N^{137}\text{Cs} = \frac{130,01 \frac{\text{átomo}^{137}\text{Cs}}{\text{s} * \text{g}_{\text{mta}}}}{7,31 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}} = 1,78 \times 10^{11} \frac{\text{átomo}^{137}\text{Cs}}{\text{g}_{\text{mta}}}$$

Transformamos el número de átomos por unidades de masa:

$$masa^{137}Cs = \left(1,78 \times 10^{11} \frac{\text{átomos}^{137}Cs}{g_{mta}}\right) \left(\frac{137g}{1mol}\right) \left(\frac{1mol}{6,022 \times 10^{23} \text{átomos}}\right) \left(\frac{10^{12}pg}{1g}\right)$$

$$masa^{137}Cs = 41 \frac{pg^{137}Cs}{g_{mta}}$$

Para las muestras faltantes, se realizó el mismo procedimiento:

Naútico:

Ø Masa: 1.0644 g

Ø cps ^{137m}Ba : $5,98 \times 10^4$ cps

Primero calculamos el número de cuentas por gramo de muestra:

$$\frac{5,98 \times 10^4 cps}{1,0644g} = 5,62 \times 10^4 \frac{\text{átomo}^{137m}Ba}{g_{mta}}$$

A continuación, se calcula la Actividad radiactiva:

$$A = \left(5,62 \times 10^4 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{g_{mta}}\right) (4,53 \times 10^{-3} s^{-1}) = 254,5 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{s * g_{mta}}$$

Despejamos N y sustituimos valores:

$$N^{137}Cs = \frac{254,5 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{s * g_{mta}}}{7,31 \times 10^{-10} s^{-1}} = 3,5 \times 10^{11} \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{g_{mta}}$$

Transformamos el número de átomos por unidades de masa:

$$masa^{137}Cs = \left(3,5 \times 10^{11} \frac{\text{átomos}^{137}Cs}{g_{mta}}\right) \left(\frac{137g}{1mol}\right) \left(\frac{1mol}{6,022 \times 10^{23} \text{átomos}}\right) \left(\frac{10^{12}pg}{1g}\right)$$

$$masa^{137}Cs = 79 \frac{pg^{137}Cs}{g_{mta}}$$

Bibijagua:

Ø Masa: 1.0227 g

Ø cps ^{137m}Ba : $4,17 \times 10^4$ cps

Primero calculamos el número de cuentas por gramo de muestra:

$$\frac{4,17 \times 10^4 cps}{1,0227g} = 4,08 \times 10^4 \frac{\text{átomo}^{137m}Ba}{g_{mta}}$$

A continuación, se calcula la Actividad radiactiva:

$$A = \left(4,08 \times 10^4 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{g_{mta}}\right) (4,53 \times 10^{-3} s^{-1}) = 184,7 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{s * g_{mta}}$$

Despejamos N y sustituimos valores:

$$N^{137}Cs = \frac{184,7 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{s * g_{mta}}}{7,31 \times 10^{-10} s^{-1}} = 2,5 \times 10^{11} \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{g_{mta}}$$

Transformamos el número de átomos por unidades de masa:

$$\begin{aligned} masa^{137}Cs &= \left(2,5 \times 10^{11} \frac{\text{átomos}^{137}Cs}{g_{mta}} \right) \left(\frac{137g}{1mol} \right) \left(\frac{1mol}{6,022 \times 10^{23} \text{átomos}} \right) \left(\frac{10^{12} pg}{1g} \right) \\ masa^{137}Cs &= 58 \frac{pg^{137}Cs}{g_{mta}} \end{aligned}$$

Batabanó:

∅ Masa: 1.0168 g

∅ cps ^{137m}Ba : $3,1 \times 10^4$ cps

Primero calculamos el número de cuentas por gramo de muestra:

$$\frac{3,1 \times 10^4 cps}{1,0168g} = 3,05 \times 10^4 \frac{\text{átomo}^{137m}Ba}{g_{mta}}$$

A continuación, se calcula la Actividad radiactiva:

$$A = \left(3,05 \times 10^4 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{g_{mta}} \right) (4,53 \times 10^{-3} s^{-1}) = 138,1 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{s * g_{mta}}$$

Despejamos N y sustituimos valores:

$$N^{137}Cs = \frac{138,1 \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{s * g_{mta}}}{7,31 \times 10^{-10} s^{-1}} = 1,9 \times 10^{11} \frac{\text{átomo}^{137}Cs}{g_{mta}}$$

Transformamos el número de átomos por unidades de masa:

$$\begin{aligned} masa^{137}Cs &= \left(1,9 \times 10^{11} \frac{\text{átomos}^{137}Cs}{g_{mta}} \right) \left(\frac{137g}{1mol} \right) \left(\frac{1mol}{6,022 \times 10^{23} \text{átomos}} \right) \left(\frac{10^{12} pg}{1g} \right) \\ masa^{137}Cs &= 43 \frac{pg^{137}Cs}{g_{mta}} \end{aligned}$$

7.7. Obtención del número de átomos de ^{40}K

Por medio del método de ICP-MS, se obtuvo el número de átomos presentes de ^{39}K , con lo cual sabiendo que se encuentra en una proporción constante de 93 % del K elemental y que el ^{40}K representa el 0.0118 %, se logró calcular de la siguiente manera para cada una de las muestras:

Guanabo:

$$\emptyset \text{ } ^{39}\text{K}: 7,63 \times 10^7 \text{ cps}$$

$$^{40}\text{K} = (7,63 \times 10^7) \left(\frac{100}{93} \right) \left(\frac{0,0118}{100} \right) = 9,68 \times 10^3 \text{ átomos}$$

Naútico:

$$\emptyset \text{ } ^{39}\text{K}: 7,03 \times 10^7 \text{ cps}$$

$$^{40}\text{K} = (7,03 \times 10^7) \left(\frac{100}{93} \right) \left(\frac{0,0118}{100} \right) = 8,92 \times 10^3 \text{ átomos}$$

Bibijagua:

$$\emptyset \text{ } ^{39}\text{K}: 1,36 \times 10^8 \text{ cps}$$

$$^{40}\text{K} = (1,36 \times 10^8) \left(\frac{100}{93} \right) \left(\frac{0,0118}{100} \right) = 1,72 \times 10^4 \text{ átomos}$$

Batabanó:

$$\emptyset \text{ } ^{39}\text{K}: 5,75 \times 10^7 \text{ cps}$$

$$^{40}\text{K} = (5,75 \times 10^7) \left(\frac{100}{93} \right) \left(\frac{0,0118}{100} \right) = 7,30 \times 10^3 \text{ átomos}$$

7.8. Artículo científico "Isobars Separation (^{137}Cs - ^{137m}Ba - ^{137}Ba) from Marine Sediments, in Order to Evaluate Directly Their Radioactive Contamination by Mass Spectrometry"

Isobars Separation (^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ - ^{137}Ba) from Marine Sediments, in Order to Evaluate Directly Their Radioactive Contamination by Mass Spectrometry

Karla Fernández, Juan Manuel Navarrete, Miguel Angel Zúñiga, Ernesto Hernández

Department of Inorganic and Nuclear Chemistry, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico City, Mexico

Email: jmnat33@unam.mx

How to cite this paper: Fernández, K., Navarrete, J.M., Zúñiga, M.A. and Hernández, E. (2020) Isobars Separation (^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ - ^{137}Ba) from Marine Sediments, in Order to Evaluate Directly Their Radioactive Contamination by Mass Spectrometry. *World Journal of Nuclear Science and Technology*, **10**, 32-38.

<https://doi.org/10.4236/wjnst.2020.101004>

Received: October 5, 2019

Accepted: November 26, 2019

Published: November 29, 2019

Copyright © 2020 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Marine sediments contamination by fission product ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ is a fact since the period 1945-65, when plus than two thousand atomic explosion tests were performed mainly in the southern seas, earth region with minor population density. However, marine flows have produced dissemination of this radioactive pair through the sea bottom all over the world, at different levels, because the sea movement and natural decaying of radioactive pair: parent ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30.17$ years) and daughter $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ($t_{1/2} = 2.55$ minutes). Radioactive detection of these contaminants, compared as percentage with that of natural ^{40}K ($t_{1/2} = 1.28 \times 10^9$ years, 0.0118% of elementary K) leads to radiation contamination factor (RCF), as one possible unit to measure the radioactive contamination intensity in different regions, as well to determine if there is some other possible source of this contaminant, for example water cooling from power nuclear reactors when it is discharged at sea. However, radioactive detection always implies an unavoidable statistical variation, which makes more difficult to appreciate the changes as function of time and region. But at beginning of this century, mass spectrometry has got impressive advances, which makes it much more precise and sensible than radioactive detection [1]. This paper attempts to measure with other units the radioactive contamination: ^{137}Cs atoms number per gram of sample, instead radioactivity, which could be more direct and with minor standard deviation that radioactive detection, solving at same time the isobars separation: ^{137}Cs versus $^{137\text{m}}\text{Ba}$ plus elementary ^{137}Ba (11.23% of Ba element).

Keywords

Isobars, Separation, ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ - ^{137}Ba

1. Introduction

Till now, Radioactive Contamination Factor (RCF) has been established by radioactive detection of contaminant product ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$, present in marine sediments, in order to compare it with ^{40}K natural radioactivity as a percentage [2] [3]. This procedure requires to set up about half kilogram of conditioned dry sample in a Marinelli container to be detected either by a NaI(Tl) low background detector during 8 - 12 hours, or to be detected longer time by a HPGe detector. Efficiencies of these procedures have been about 5.6% for ^{137}Cs and 2.9% for ^{40}K in NaI(Tl) scintillation detector, and 0.47% for ^{137}Cs and 0.25% for ^{40}K , in HPGe detector, basic figures to obtain the RCF, in spite of some high statistical variation, even when detection times were as large as possible. So, this paper describes how one cation exchanger resin allows separating isobars from IA and IIA columns of Periodic Table, corresponding to alkaline and earthy-alkaline metals, to establish only atoms number of radioactive contaminant ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$. In order to obtain this result by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), it becomes necessary the previous separation of natural isotope ^{137}Ba (11.23% of natural Ba), to count only ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ atoms with much lower statistical variation than that of radioactive detection.

2. Experimental

As cation exchanger was used AMP-PAN cesium resin, ammonium molybdo-phosphate (AMP), embedded in an organic matrix of polyacrylnitrile (PAN), produced by Triskem International Laboratory in Rennes, France (**Figure 1**). Also possible was to elaborate either zirconium antimonate or zirconium vanadate as cation exchangers [4] [5], but the efficiency proof performed with the first one to obtain 97% - 99% in the final basic solution from a ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ acid

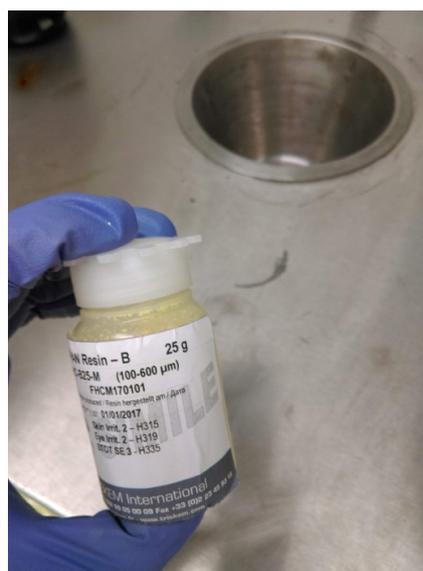


Figure 1. Triskem International AMP-PAN (ammonium molybdo phosphate embedded in polyacrylnitrile) resin cation exchanger.

solution with known radioactivity was satisfactory enough, obtained by comparing counts per hour from the acid solution and resin after it trapped the radioactive ^{137}Cs from the initial solution (**Figure 2**), with counts obtained in the final basic solution (97% of ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ in solution previously filtrated twice in the resin) (**Figure 3**). To do it, 1 gram of resin was conditioned in 10 ml of 10^{-5} M HCl, and put in the filtration plastic tube as compacted as possible. Then it was filtered through it 20 ml of solution pH = 1.5 (^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$, 10 Becquerel). Then the final recovery was performed by 10 ml, 5M NH_4Cl , pH = 9.5 solution. When this basic solution was detected, it was found 97% of counts produced by ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ acid solution previously filtered. Nevertheless, it should be considered for this separation, that transient equilibrium established between ^{137}Cs - $\text{Ba}^{137\text{m}}$ represents one extreme case of different half lives for radioactive parent and daughter, since $t_{1/2}(^{137}\text{Cs}) = 30.07$ years, while $t_{1/2}(^{137\text{m}}\text{Ba}) = 2.55$ minutes. As a consequence, the proportion between both decay constants is as great as:

$$\lambda_1(^{137}\text{Cs}) = 0.693/30.07 \times 365 \times 24 \times 60 = 4.385 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1} \text{ and}$$


Figure 2. AMP-PAN filtration columns to trap ^{137}Cs from acid solution and exchange it into a basic solution.



Figure 3. Activity detection of ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ standard acid solution before filtration, and after recovery of radioactive pair in basic solution.

$\lambda_2 (^{137m}\text{Ba}) = 0.693/2.55 = 0.272 \text{ min}^{-1}$. Therefore, the difference between the larger one $\lambda_2(^{137m}\text{Ba})$ and the smaller one $\lambda_1(^{137}\text{Cs})$ is negligible: $0.272 - 4.385 \times 10^{-8} = 0.27199$, while the quotient between the larger and the smaller one is very great: $0.272/4.385 \times 10^{-8} = 6.203 \times 10^6$. So, when this radioactive pair is separated, their radioactive equilibrium ($A_1 = A_2$, $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$, where $\lambda_2 \gg \lambda_1$ and $N_1 \gg N_2$), is recovered in only 3.68 minutes. In this way, if the equation proposed by G. R. Choppin [6], to evaluate either number of daughter or parent nucleus in radioactive equilibrium, as a function of λ_1 and λ_2 , when half lives of both are in a relation from days to hours (not so great as years to minutes), may be simplified, since the difference $\lambda_2 - \lambda_1$ is negligible ($0.272 - 4.385 \times 10^{-8} = 0.27199$), and we can consider that:

$$N_2 = \lambda_1 N_1 / (\lambda_2 - \lambda_1) \text{ is the same that } N_2 = \lambda_1 N_1 / \lambda_2 \text{ and } N_1 = N_2 \lambda_2 / \lambda_1$$

As a matter of fact, it is possible to use for this case the simpler equation of radioactive father and daughter in equilibrium: $A_1 = A_2$, $N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2$, $N_1 = N_2 \lambda_2 / \lambda_1$, where $\lambda_2 / \lambda_1 = K$ (constant value). It means that constant value K is equal to quotient $t_{1/2(1)} / t_{1/2(2)} = 0.272 / 4.358 \times 10^{-8} = 6.241 \times 10^6$.

So, if a number of nucleus are counted by mass number, for the isobaric pair ^{137}Cs - ^{137m}Ba , will be obtained some number R , sum of $N_1 + N_2 = R$, where N_2 may be replaced by its value $N_2 = \lambda_1 N_1 / \lambda_2$, and in such a case $N_1 + \lambda_1 N_1 / \lambda_2 = R$, and $N_1 (1 + \lambda_1 / \lambda_2) = R$. But if it is considered that $1 + 6.241 \times 10^6$ is equal to 6.241×10^6 for our purpose, then $N_1 = R / 6.241 \times 10^6$, which means number of ^{137}Cs atoms, while $R - N_1 = N_2$, ^{137m}Ba number of daughter atoms in all cases. Therefore, if it is related the atoms number of radioactive contaminant ^{137}Cs , with atoms number of natural radioactive ^{40}K , in order to evaluate the intensity of radioactive contamination in marine sediments, we have to consider that in the extremely remote case the activity of contaminant ^{137}Cs could reach up that of natural ^{40}K , the meaning of that unlikely but possible event, should be 2.35 single atoms of ^{137}Cs related to 1×10^8 atoms of natural ^{40}K , because:

$t_{1/2} (^{137}\text{Cs}) \ll t_{1/2} (^{40}\text{K})$ and $\lambda_1 (^{137}\text{Cs}) \gg \lambda_2 (^{40}\text{K})$. Consequently, if $A_1 (^{137}\text{Cs}) = A_2 (^{40}\text{K})$, then $N_1 \lambda_1 (^{137}\text{Cs}) = N_2 \lambda_2 (^{40}\text{K})$ and

$$\begin{aligned} N_1 (^{137}\text{Cs}) / N_2 (^{40}\text{K}) &= \lambda_2 (^{40}\text{K}) / \lambda_1 (^{137}\text{Cs}) = t_{1/2} (^{137}\text{Cs}) / t_{1/2} (^{40}\text{K}) \\ &= 30.07 \text{ years} / 1.28 \times 10^9 \text{ years} = 2.35 \times 10^{-8} = 2.35 / 10^8 \end{aligned}$$

Time calculation to get the radioactive equilibrium between parent ^{137}Cs (valence 1), and daughter ^{137m}Ba (valence 2), after their separation by using ion exchange resins.

After recovery with a very basic solution (pH = 9.5) the ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30.17$ years), from the exchange resin, it is estimated the necessary time to get up the radioactive equilibrium with her daughter ^{137m}Ba ($t_{1/2} = 2.55$ m). So, if it is named N_1 the number of parent atoms and N_2 the number of daughter atoms, λ_1 and λ_2 decay constants for parent and daughter respectively, at time zero the sample has only N_1 and no N_2 , but the time starts and N_2 begins to grow up, according the next equation:

$$N_2 = (N_1 - N_1 e^{-\lambda_1 t}) e^{-\lambda_2 t} = N_1 e^{-\lambda_2 t} - N_1 e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t} = N_1 (e^{-\lambda_2 t} - e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t})$$

where the time function $f(t) = e^{-\lambda_2 t} - e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t}$ determines the daughter $^{137\text{m}}\text{Ba}$ growing up by the parent ^{137}Cs decaying, and the first derivative $f'(t)$ equal 0 means the time when N_2 stops growing and gets the equilibrium with parent, that is to say $N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2$ and radioactive equilibrium $A_1 = A_2$:

$$f'(t) = -\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} + (\lambda_1 + \lambda_2) e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t} = 0$$

$$\lambda_2 e^{-\lambda_2 t} = (\lambda_1 + \lambda_2) e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t}$$

$$\lambda_2 / (\lambda_1 + \lambda_2) = e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)t} / e^{-\lambda_2 t} = e^{-\lambda_1 t} = 1 / e^{\lambda_1 t}$$

$$e^{\lambda_1 t} = (\lambda_1 + \lambda_2) / \lambda_2 = \lambda_1 / \lambda_2 + 1$$

$$\lambda_1 t = \ln(\lambda_1 / \lambda_2 + 1)$$

$$t = \ln(\lambda_1 / \lambda_2 + 1) / \lambda_1$$

Therefore:

$$\lambda_1 = 0.693 / 30.17 \times 365 \times 24 \times 60 = 4.37 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1}$$

$$\lambda_2 = 0.693 / 2.55 = 0.272 \text{ min}^{-1}$$

$$t = \ln(1 + 4.37 \times 10^{-8} / 0.272) / 4.37 \times 10^{-8} = 3.68 \text{ min}$$

3. Results

Due to great difference between both radioisotopes: contaminant (^{137}Cs , $t_{1/2} = 30.17$ years) and natural (^{40}K , $t_{1/2} = 1.28 \times 10^9$ years), their decay constants are much greater for the minor half life (^{137}Cs , $\lambda_1 = 0.693 / 30.17 = 2.297 \times 10^{-2} \text{ years}^{-1}$) than that of much greater half life (^{40}K , $\lambda_2 = 0.693 / 1.28 \times 10^9 = 5.414 \times 10^{-10} \text{ years}^{-1}$). Therefore, for a given number of nucleus, the radioactivity of contaminant ^{137}Cs should be much greater than that of natural ^{40}K for a factor equal to 4.243×10^7 times. But fortunately, this has not been the case for any sample examined till now, where the RCF has not surpassed 11.4% [7]. But this light contamination also implies the continue production of $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ($t_{1/2} = 2.55 \text{ m}$), γ rays emitter, which decays by isomeric transition to ^{237}Ba , in mass not appreciable to surpass the natural percentage (11.23%) of this isotope in natural elementary Ba found in marine sediment samples, which could happens with much more appreciable contamination by radioactive ^{137}Cs . So, to get the contamination by ^{137}Cs in terms of mass percentage related to one gram of marine sediments, once separated natural Ba and $^{137\text{m}}\text{Ba}$ from contaminant ^{137}Cs by capture the ^{137}Cs from the cation exchanger, after 3.68 minutes radioactivity from parent ^{137}Cs and daughter $^{137\text{m}}\text{Ba}$ get the radioactive equilibrium in which $A_1(^{137}\text{Cs}) = A_2(^{137\text{m}}\text{Ba})$. But $N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2$ implies that $N_1(^{137}\text{Cs}) = \lambda_2 N_2(^{137\text{m}}\text{Ba}) / \lambda_1$, and ICP-MS gives us the counts per second obtained only from $^{137\text{m}}\text{Ba}$ nucleus previously separated of natural ^{137}Ba , and so $^{137}\text{Cs} = ^{137\text{m}}\text{Ba} \times t_{1/2}(^{137}\text{Cs}) / t_{1/2}(^{137\text{m}}\text{Ba})$, both half lives expressed in minutes. Therefore, when number of ^{137}Cs atoms is compared with Avogadro's number (6.02×10^{23} atoms) for the molecular weight of it (137 g), we

Table 1. Mass of contaminant ^{137}Cs in Cuban marine sediments, obtained by mass spectrometry.

Sample From	Sample Weight (grams).	$^{137\text{m}}\text{Ba}$ count/sec. (mass. spect.)	^{137}Cs Atoms number	^{39}K c/sec. (mas.spect.)	^{40}K Atoms number	$\text{pg}^{137}\text{Cs/g. sample}$
Nautico	1.0644	5.98×10^4	3.7×10^{11}	7.03×10^7	8.92×10^3	79.
Guanabo	1.0103	2.90×10^4	1.8×10^{11}	7.63×10^7	9.68×10^3	41
Bibijagua	1.0227	4.17×10^4	2.6×10^{11}	1.36×10^8	1.72×10^4	58
Batabano	1.0168	3.10×10^4	1.92×10^{11}	5.75×10^7	7.30×10^3	43

obtain the weight of contaminant ^{137}Cs present in determined mass of sediment sample, per gram when divided by the weight sample. Even when elementary K is separated in the exchanger resin together with ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$, and also present in the basic final solution with radioisotope ^{40}K , it is not possible to obtain the number of ^{40}K atoms by ICP-MS, because gaseous ^{40}Ar mass is used to form the necessary plasma where bivalent cations $^{137\text{m}}\text{Ba}$ are counted by second. Nevertheless, it is quite possible to count ^{39}K atoms, which have one constant proportion in elementary K equal to 93.22%, and comparing this figure with that of ^{40}K (0.0118%), it is obtained the number of ^{40}K atoms present in the weight of marine sediments treated, and responsible of the natural radioactivity in the marine sediment sample. So, **Table 1** shows the results obtained in four samples of Cuban marine sediments, previously detected for ^{137}Cs radioactive contamination, in order to compare it with natural ^{40}K radioactivity [7], and at present using mass spectrometry instead disintegrations by time units.

4. Conclusion

Even when cation exchanger AMP-PAN results highly efficient to separate ^{137}Cs from the marine sediments, and it shows to separate also elementary K, since the characteristic 1.46 Mev peak of ^{40}K appears in the final basic solution filtered by the resin, the number of ^{39}K detected by mass spectrometry as counts per second appears to be lower than that obtained by ^{40}K radioactive detection at known efficiency, comparing 0.0118% as isotope abundance of ^{40}K with 93% of ^{39}K . It seems to demonstrate that only a fraction of K much more abundant that contaminant Cs present in the sediment, appears in the final basic solution filtered in the resin. On the other hand, ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ mass separation results 97% - 99% efficient, and it allows to calculate directly the mass of contaminant ^{137}Cs in atoms number as well as ^{137}Cs (10^{-12} g) (picograms) per gram of sample.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

References

- [1] Becker, J.S. (2005) Recent Developments in Isotope Analysis by Advanced Mass

- Spectrometry Techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **20**, 1173-1184. <https://doi.org/10.1039/b508895j>
- [2] Navarrete, J.M. and Müller, G. (2010) Natural Radioactivity and Radioactive Contamination in Sea Water. *Radioactive Contamination Research Developments*, Nova Science Pub, **8**, 270-274.
- [3] Navarrete, J.M., Espinosa, G., Müller, G., Golzarri, J.I., Zúñiga, M.A. and Camacho, M. (2013) Marine Sediments as a Radioactive Pollution Repository in the World. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **299**, 843-847. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2707-4>
- [4] Roy, K., Pal, D.K., Basu, S., Nayak, D. and Lahiri, S. (2002) Synthesis of a New Exchanger, Zirconium Vanadate, and Its Application to the Separation of Barium and Cesium Radionuclides at Tracer Levels. *Applied Radiation and Isotopes*, **57**, 471-474. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(02\)00136-7](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(02)00136-7)
- [5] El-Khouli, S.H., Attalah, M.F. and Allan, K.F. (2013) Studies on Separation of Cs/Ba and Zn/Cu Binary Mixtures on Zirconium Antimonate as Ion Exchanger. *Russian in Radiokhimiya*, **55/5**, 407-412. <https://doi.org/10.1134/S1066362213050068>
- [6] Choppin, G.R. and Rydberg, J. (1980) Nuclear Chemistry, Theory and Applications. Pergamon Press, 70.
- [7] García Batlle, M. and Navarrete, M. (2018) Marine Sediments as Fundamental Repository of Radioactive Contaminants in Aquatic Ecosystems. *Sedimentation Engineering*, IntechOpen, 173-186. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72053>

Bibliografía

- [1] *Understanding Radiation*. Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency. <https://www.arpsa.gov.au/understandingradiation/what-is-radiation/ionising-radiation/alpha-particles>.
- [2] H.J. Arnikar. *Essentials of Nuclear Chemistry*. 4 ed. Editorial New Age International Publishers. Estados Unidos de América. Nueva Delhi. 1995.
- [3] J.M. Navarrete, L. Cabrera. *Introducción al estudio de los radioisótopos*. 2 ed. Facultad de Química, UNAM. 1993.
- [4] W.D. Loveland, D.J. Morrissey. *Modern Nuclear Chemistry*. Editorial Wiley. Estados Unidos de América. 2005.
- [5] J.R. Campel, R. Camaras. *Las radiaciones II. El manejo de las radiaciones nucleares*. La ciencia para todos. 94. SEP/Fondo de Cultura Económica. México.
- [6] N. Tsoulfanidis. *Measurement and detection of radiation*. Segunda Edición. Taylor Francis. Estados Unidos de América. 1995.
- [7] M.S. Snow, D. Snyder. *¹³⁵Cs/¹³⁷Cs isotopic composition of environmental samples across Europe: Environmental transport and source term emission applications*. Journal of Environmental Radioactivity. 151, 258-263 (2016).
- [8] J.M. Navarrete, G. Espinosa, G. Müller. *Natural Radioactivity and radioactive contamination in sea water*. Radioactive Contamination Research Developments, Nova Science Pub. 8, 270-274 (2010).
- [9] M. García, J.M. Navarrete. *Marine sediments as fundamental repository of radioactive contaminants in aquatic ecosystems*. Sedimentation Engineering, IntechOpen. 1:10, 173-186 (2018).
- [10] J.M. Navarrete, G. Espinosa, G. Müller et al. *Marine sediments as a radioactive pollution repository in the world*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 299, 843-847 (2013).

- [11] J.M. Navarrete, M. Zúñiga et al. *Radioactive Contamination Factor (RCF) obtained by comparing contaminant radioactivity (^{137}Cs) with Natural radioactivity (^{40}K) in marine sediments taken up from mexican sea waters*. Journal of Nuclear Science and Technology. 4, 158-162 (2014).
- [12] Ken Buesseler, Minhan Dai, Michio Aoyama, et al. *Fukushima Daiichi-Derived Radionuclides in the Ocean: Transport, Fate, and Impacts*. Annual Review of Marine Science. 9, 173-203 (2017).
- [13] Ha M, Ju YS, Lee WJ, et al. *Cesium-137 Contaminated Roads and Health Problems in Residents: an Epidemiological Investigation in Seoul 2011*. J Korean Med Sci. 33(9): e58 (2018).
- [14] US EPA. *Cesium Radiation Protection*. 3 June 2012. Archived form the original on 6 September 2015. Retrieved 4 March 2015.
- [15] S. Duysembaev, et al. *Determination of Cs-137 concentration in some environmental samples around the Semipalatinsk nuclear test site in the Republic of Kazakhstan*. Annual Research Review in Biology. 15(4), 1-8 (2017).
- [16] N. Lavi, F. Goopi and Z. Alfassi. *On the measurement of ^{40}K in natural and synthetic materials by the method of high resolution γ ray spectrometry*. Radiation Measurements. 38, 139-143 (2004).
- [17] A. Malonda, C. Grau. *Half-life determination of ^{40}K by LSC*. Applied Radiation and Isotopes. 56(1-2), 153-156 (2002).
- [18] M.A. Hammed, P.W. Gray. *Analytical peak fitting for gamma ray spectrum analysis with Ge detectors*. Nuclear instruments and methods in Physics Research Section A: Acelerators, spectrometers, detectors and associated equipment. 334:2, 543-550 (1993).
- [19] Y.J. Wang, B.E. Patt. *The use of HgI_2 photodetectors combined with scintillators for gamma ray spectroscopy*. Nuclear instruments and methods in Physics Research Section A: Acelerators, spectrometers, detectors and associated equipment. 353:3, 50-54 (1994).
- [20] *Ion-exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research*. ACC Publications. 48:1, 388-398 (2009).
- [21] K. Roy, D.K. Pal, S. Basu, D. Nayak. *Synthesis of a new exchanger, zirconium vanadate, and its application to the separation of barium and cesium radionuclides at tracer levels*. Radioactivity Applied Radiation and Isotopes, 57, 471-474 (2002).
- [22] S.H. El-Khouli, M.F. Attalah and K.F. Allan. *Studies on Separation of Cs/Ba and Zn/Cu Binary Mixtures on Zirconium Antimonate as Ion Exchanger*. Russian in Radiokhimiya. 55:5, 407-412 (2013).

- [23] B.C. Russell, I.W. Croudace and P.E. Warwick. *Determination of ^{135}Cs and ^{137}Cs in environmental samples: A review*. Analytica Chimica Acta. 890, 7-20 (2015).
- [24] S.M. Pike, K.O. Buesseler, et al. *Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 26(1), 369-374 (2012).
- [25] J. Sneddon, M. Vincent. *ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: application to oysters*. Analytical Letters, 41:8, 1291-1303.
- [26] S. Sakao, H. Uchida. *Determination of trace elements in shellfish tissue samples by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta. 382:1, 215-223 (1999).
- [27] J.S. Becker, H.J. Dietze. *Determination of long-lived radionuclides by double focusing sector field ICP mass spectrometry*. Advances in Mass Spectrometry. 14, 681-689 (1998).
- [28] J.S. Becker. *Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometry techniques*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 20, 1173-1184 (2005).