

Aplicación de un método de separación química y de la espectrometría de masa para la determinación de radio-226 en aguas superficiales

Applying a Method of Chemical Separation and Mass Spectrometry for the Determination of Radium-226 in Surface Water

MSc. Rita Y. Sibello-Hernández,¹ Dra. C. Maria Letizia Cozzella,^{II} Lic. Aniel Guillén Arruebarrena^I
rita@ceac.cu, letizia.cozzella@enea.it, aniel@ceac.cu 

^ICentro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cienfuegos, Cuba; ^{II}Istituto Nazionale di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti, Roma, Italy

● Resumen

El radio-226 (²²⁶Ra) es un radionúclido natural, emisor alfa, con período de semidesintegración de 1 622 años, que se origina a partir del uranio-238 (²³⁸U). Su presencia en agua potable constituye uno de los mayores peligros radiológicos, por lo que requiere constante monitoreo. Las técnicas analíticas usadas en la determinación de ²²⁶Ra generalmente necesitan el establecimiento del equilibrio secular y/o de separaciones tediosas de otros elementos. El objetivo principal del presente trabajo es demostrar la eficiencia y rapidez de un método de preconcentración y separación del ²²⁶Ra en muestras de aguas naturales, usando la coprecipitación del radio con MnO₂ y su purificación mediante el intercambio catiónico con la resina Dowex 50WX8. La técnica de medición fue la espectrometría de masa con cuadrupolo y plasma inducido asociado ICP-Q-MS. Se preconcentró el radio cien veces y se determinó que el ²²⁶Ra se encuentra en el rango de 0,010 a 0,219 pg/L en los ríos estudiados.

Palabras clave: radio-226; intercambio iónico; ICP-MS.

● Abstract

Radium-226 (²²⁶Ra) is a naturally occurring radionuclide, alpha emitter with half-life of 1 622 years originating from uranium-238 (²³⁸U). Its presence in drinking water is a major radiological hazards, which requires constant monitoring. The analytical techniques used in the determination of ²²⁶Ra generally require the stablishment of secular equilibrium and/or tedious separation of other elements. The main objective of this paper is to demonstrate the efficiency and speed of a method of preconcentration and separation of ²²⁶Ra in natural water samples using coprecipitation with MnO₂ radius and purification by cation exchange resin Dowex 50WX8. Measurement technique was Quadrupole Mass Spectrometry and associated induced plasma ICP-Q-MS. The ²²⁶Ra values obtained are in the range of 0,010-0,219 pg/L in natural waters analyzed.

Keywords: radium, extraction chromatography, mass spectrometry.

● Introducción

El radio-226 (^{226}Ra) es un radionúclido natural que se origina a partir de la serie de desintegración del uranio-238 (^{238}U). Es también un emisor alfa y tiene un período de semidesintegración de 1 622 años. Se utiliza como radiotrazador en la datación de sedimentos y en la interpretación de los flujos y procesos de mezcla de las descargas de aguas submarinas /1-3/. La presencia de radio en agua potable constituye uno de los mayores peligros radiológicos, por lo que requiere de constante monitoreo. Por esta razón los gobiernos de todo el mundo han reforzado las regulaciones de las concentraciones de radionúclidos en agua potable, lo que requiere la determinación de ^{226}Ra y ^{228}Ra .

Para la determinación de ^{226}Ra en muestras ambientales han sido utilizadas varias técnicas analíticas: de emanación, espectrometría gamma, centelleo líquido, espectrometría alfa, TIMS y espectrometría de masa con plasma inducido (ICP-MS). Todas ellas, con excepción de las técnicas sensibles a la masa (TIMS y la ICP-MS), necesitan el establecimiento del equilibrio secular y/o de separaciones tediosas del ^{226}Ra de otros elementos radiogénicos y estables /1/.

La determinación de ^{226}Ra con espectrometría alfa en minerales de uranio y muestras biológicas resulta complicada, debido a que es necesario separar previamente el ^{226}Ra antes del análisis. La muestra debe ser medida por varias horas. Por otro lado, el uso de la espectrometría gamma es limitada, a causa de la sobreposición del espectro del uranio-235 (^{235}U).

La espectrometría de masa resulta ventajosa para la determinación del ^{226}Ra en las muestras que contienen altas concentraciones de ^{235}U , tales como muestras biológicas y minerales, recolectadas en regiones de minas de uranio, porque el ^{235}U no interfiere con las mediciones de ^{226}Ra . Constituye una técnica rápida y confiable, sin embargo, estudios previos han mostrado que la determinación directa se ve afectada por varias interferencias poliatómicas y por la sobrecarga del plasma.

En muestras biológicas se espera la interferencia de bario (Ba) y estroncio (Sr), elementos que suelen

encontrarse en altas concentraciones; mientras que en los minerales de uranio las interferencias de Ba, Sr, cerio (Ce), lanthano (La) y neodimio (Nd) están dadas por concentraciones de estos elementos que van desde unos pocos microgramos por gramos ($\mu\text{g g}^{-1}$) a varios miligramos por gramos (mg g^{-1}).

Con el objetivo de vencer los problemas mencionados anteriormente, durante la determinación directa del ^{226}Ra , se han investigado nuevos instrumentos para diferenciar la señal del ^{226}Ra de las interferencias poliatómicas. Sin embargo, el uso de estos instrumentos en un modo de alta resolución reduce la sensibilidad, lo que ocasiona mayores límites de detección que el espectrómetro de masa con plasma inducido asociado y cuadrupolo (ICP-Q-MS), empleado con previa extracción selectiva del ^{226}Ra /1, 4/.

Los bajos contenidos de los isótopos de radio en muchas aguas naturales hacen que se necesiten grandes volúmenes de muestra para el análisis. Un paso inicial en la determinación del radio es su preconcentración. Un método que ha sido satisfactoriamente aplicado para la preconcentración de los actínidos y del radio es la coprecipitación con el dióxido de manganeso (MnO_2), el cual constituye el sorbente más fuerte del radio /3, 5, 6/. Los mecanismos dominantes en el proceso de sorción son la sorción química y la específica. Las cantidades de radio que se absorben no dependen de la actividad del radio, ni de su especiación química, ni del tipo de agua, ni del pH cuando este es superior a 3,6 /6/. Otro método utilizado en la preconcentración del radio en muestras de agua es el intercambio catiónico /7, 8/.

En el presente trabajo, el objetivo principal fue demostrar la eficiencia y rapidez de un método de preconcentración y separación del ^{226}Ra de todos los elementos que pudieran interferir, en muestras de aguas naturales, usando la coprecipitación del radio con MnO_2 y su purificación mediante el intercambio catiónico con la resina Dowex 50WX8.

Finalmente, el ^{226}Ra fue analizado por espectrometría de masa con cuadrupolo y plasma inducido asociado ICP-Q-MS. El método de separación y medición utilizado en esta investigación logra preconcentrar el radio cien veces, lo que posibilitó

la determinación de sus niveles de concentración en las aguas superficiales y evidenció una buena reproducibilidad, que permitió la estandarización del rendimiento químico. Los valores de ^{226}Ra obtenidos de la aplicación de este método a las aguas de los ríos que tributan a la bahía de Cienfuegos se encuentran en el rango de 0,010 a 0,219 pg/L. El método descrito es de fácil aplicación y relativa rapidez.

• Materiales y métodos

Área de estudio

Las muestras de agua fueron recolectadas desde los ríos que tributan a la bahía de Cienfuegos. En la tabla 1 se presentan los datos de los puntos de muestreo y las características de las muestras en el momento de su recolección.

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS NATURALES DE LAS AGUAS SUPERFICIALES EN EL MOMENTO DE RECOLECCIÓN

Punto de Muestreo	Hora	Temp [°C]	Salin. [p.p.t]	Cond. [μS]	pH	P. Redox [mV]
Arimao-Cooperativa	9:35 am	28,4	0,2	328,8	7,78	58,8
Arimao Pte Ctera R. Luna-Guanaroca	10:10 am	27,6	0,2	428,0	7,67	52,5
Caonao en Ctera R. Luna	10:30 am	27,1	0,2	436,5	7,69	53,9
Caonao en Ctera Cemento	11:00 am	27,1	0,2	472,9	8,01	65,3
Salado en Ctera Rodas	11:45 am	27,0	0,2	436,5	7,83	74,4
Damují en Abreus	12:25 am	27,8	0,2	313,9	7,61	65,3
Damují en Vial	1:10 pm	27,8	0,2	381,2	7,62	56,6
Salado-Vial	1:35 pm	27,2	0,2	407,0	7,43	58,2

El agua utilizada en la preparación de las soluciones fue bidestilada con un bidestilador (Sartorius AG 37070, Germany). Los reactivos utilizados fueron: permanganato de potasio (KMnO_4), puro para análisis (Carlo Erba, Italy); cloruro de manganeso (MnCl_2), grado analítico (Analar, BDH Chemicals Ltd Poole England); hidróxido de amonio (NH_4OH) 32% (RG) distribuido por la Clean Consult International; cloruro de calcio (CaCl_2), puro, de la Carlo Erba Reagent, Italy; nitrito de sodio (NaNO_2), Baker Analyzed, R. Reagent, Holland; cloruro de potasio (KCl) y sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), ambos GPR, de la BDH Laboratory Supplies Poole,

England; ácido clorhídrico (HCl) 36-38% y ácido nítrico (HNO_3) 69-70%, ambos de la Baker, Holland.

También fue utilizada una solución estándar de ^{226}Ra , en medio clorhídrico, de una concentración de 192,4 Bq/g; (197,52 Bq/mL), provista por la Amersham International p.l.c, la cual se usó para estandarizar el rendimiento químico del método desarrollado y en la elaboración de la curva de calibración empleada durante la medición por espectrometría de masa. Para la preparación de las soluciones finales a medir en el espectrómetro de masa se utilizó el HNO_3 doblemente destilado PPB/teflon grade 70% (Sigma Aldrich).

Equipamiento

Todas las mediciones se realizaron por medio de un espectrómetro de masa con cuadrupolo y plasma inducido asociado Q-ICP-MS, del tipo Thermo Elemental X Series. En la tabla 2 se muestran los parámetros instrumentales óptimos empleados durante la medición.

TABLA 2. PARÁMETROS INSTRUMENTALES ÓPTIMOS UTILIZADOS EN LAS MEDICIONES

Potencia del plasma: 1 310 W	Flujo de la muestra: 100 µL/min
Flujo del gas del plasma: 13,0 L/min	Tiempo muerto: 35 ns
Flujo del gas auxiliar: 1,01 L/min	Flujo del gas nebulizador: 0,98 L/min
Flujo del gas del nebulizador: 0,92 L/min	Cámara de rocío: Lecho de cuarzo a una temperatura de +2 °C
Llama: pieza simple de cuarzo	Muestreador: Standard de Ni de alta sensibilidad (orificio de 1,0 mm de diámetro)
Adquisición de datos: Contador de pulsos, colectados por una PC asociada al instrumento antes de transferirlo a la computadora del usuario	Rendija: Cónica Standard de Ni (orificio de 0,7 mm de diámetro)
Puntos por picos: 1	Tipo de nebulizador: Buergener Miramist

Por medio de estos parámetros operacionales se determinó el límite de detección del instrumento . Para ello se aplicó la siguiente ecuación /9/:

$$DLI = 3\sigma B \quad (1)$$

donde:

DLI: límite de detección del instrumento (espectrómetro de masa).

σB : desviación estándar de los valores de las mediciones de diez muestras "blanco" de agua ultrapura acidificadas al 1% con HNO₃ doblemente destilado PPB/ teflón grade 70%. El valor del DLI calculado fue de 2,16 pg/L.

Coprecipitación del ²²⁶Ra con MnO₂

Las muestras de aguas naturales recolectadas en los ríos que tributan a la bahía de Cienfuegos, Cuba: Arimao, Caonao, Salado y Damují, fueron llevadas al Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, donde se realizó la preconcentración del ²²⁶Ra con MnO₂.

Primeramente las muestras fueron filtradas por una membrana de dos micras, con lo que se eliminaron los residuos de plantas, microorganismos y el material particulado. El volumen tomado por muestra fue de 4 L. Cada muestra se aciduló con HNO₃ (c) hasta lograr un pH~2, con el objetivo de evitar la adhesión del Ra a las paredes del recipiente.

Las muestras se dejaron reposar por una noche. Posteriormente a cada muestra se le agregó 2 mL de una solución de KMnO₄ [0,06 g/mL]. Se llevó el pH de las muestras a ~8,9 con NH₄OH (32%) y seguidamente se les adicionó 4 mL de una solución de MnCl₂ [0,098 g/mL]. Las muestras fueron agitadas constantemente alrededor de una hora con ayuda de un agitador magnético; luego se dejaron reposar por una noche y finalmente se filtraron al vacío con papel de filtro cualitativo Whatman 1. Los filtros con el precipitado se secaron al aire y se conservaron con cuidado en pequeñas bolsas de polietileno.

Separación del ^{226}Ra por intercambio catiónico

Preparación de la columna de intercambio

Las columnas usadas fueron de polietileno, con filtros en la parte inferior, que sirvieron de base para el lecho de resina. Las dimensiones de las columnas de intercambio fueron de 9 cm de longitud y 0,8 cm de ancho. La resina utilizada fue del tipo catiónico, Dowex AG-50W-X8 (100-200mesh) de la (Bio-Rad, Richmond, CA), la cual fue previamente acondicionada antes de ser usada, como se expone a continuación. En cada columna se utilizó alrededor de 1,5 mL de resina acondicionada.

Acondicionamiento de la resina

Se procedió a acondicionar una cantidad suficiente de resina catiónica Dowex AG-50W-X8, aproximadamente 500 mL. La resina fue cuidadosamente lavada con agua bidestilada para eliminar cualquier tipo de suciedad, repitiendo el lavado tantas veces como fue necesario, en este caso dos o tres veces fue suficiente. El agua del lavado fue decantada; luego se cubrió la resina con agua bidestilada y se dejó reposar toda una noche. Posteriormente se decantó el agua y se cubrió la resina con HCL 9 M, se agitó con ayuda de un agitador magnético por una hora, y después se dejó reposar por toda una noche. La resina así acondicionada estuvo lista para ser usada.

Purificación del Ra usando el intercambio catiónico

Los filtros con los precipitados se incineraron en una mufla a 500 °C por un tiempo de 24 h, aproximadamente. Después de dejar enfriar las cenizas obtenidas de cada filtro a temperatura ambiente, fueron disueltas en 5 mL de una solución 9M de HCl. La solución obtenida en cada caso, se pasó por la columna de intercambio iónico que contenía resina Dowex AG-50W-X8, previamente acondicionada. Posteriormente se pasaron 5 mL de 0,01M EDTA por la columna, con el objetivo de eluir los elementos Ca, Mg, Sr y las tierras raras, que aumentan indeseablemente el residuo salino en la solución, que debe ser inyectada en el espectrómetro

de masa para la medición. Seguidamente se pasó por la columna 3 mL de HCl 1M, con el objetivo de eliminar las trazas de EDTA. Finalmente, el radio fue eluido desde la columna con 8 mL HCl 6M y seguidamente con 5 mL HNO_3 4M.

Las soluciones eluidas desde la columna, contenedoras del radio, fueron recolectadas en un beaker de teflón tarado previamente. Los beakers con las soluciones se ubicaron en una plancha de calentamiento a una temperatura de 180 °C aproximadamente, llevándolos a sequedad. Los residuos salinos a esta temperatura fueron atacados con HNO_3 doblemente destilado y con H_2O_2 , con el objetivo de reducirlos al mínimo posible. Por último se llevaron otra vez a sequedad, se disolvieron en un volumen mínimo de HNO_3 doblemente destilado y nuevamente portados a seco. Se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se determinó el peso de los residuos salinos en cada caso.

Para la preparación de las soluciones para ser inyectadas en el espectrómetro de masa para la medición, los residuos salinos fueron disueltos en agua acidulada al 1 %, con HNO_3 doblemente destilado, logrando una concentración de residuo de 1 mg/mL en cada solución correspondiente a cada muestra. Las soluciones así preparadas fueron medidas en un espectrómetro de masa con cuadrupolo y plasma inducido asociado (Q-ICP-MS)-X-Series.

Estandarización del rendimiento químico

Para evaluar la eficiencia del método utilizado para la preconcentración y determinación del ^{226}Ra en muestras de aguas naturales, se simuló la composición de las aguas de los ríos de la provincia de Cienfuegos, disolviendo sales de CaCl_2 ; KCl; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y NaNO_2 en agua bidestilada. En total fueron preparadas once muestras de agua simulada; tres de ellas se dejaron sin marcar, con el objetivo que sirvieran de blanco, y el resto fue marcado con una solución standard de ^{226}Ra , de una actividad específica de 192,4 Bq/g. Con las muestras así preparadas se procedió a la preconcentración del ^{226}Ra , primero con la coprecipitación con el MnO_2 , y posteriormente realizando su purificación por intercambio catiónico, de igual forma como se procedió con las muestras reales y como ha sido descrito anteriormente.

Por lo común, para la determinación del rendimiento químico en los análisis de ^{226}Ra , se emplea como trazante el bario-133 (^{133}Ba), por la semejanza de sus propiedades químicas, sin embargo, como no se poseía ninguna solución de este isótopo, el rendimiento químico del método fue estimado como se describió en el epígrafe.

● Resultados

En la tabla 3 se muestran los porcentajes de recuperación del ^{226}Ra , por medio de la aplicación del método descrito a las muestras simuladas y el coeficiente de variación en cada caso. Los resultados obtenidos demuestran una buena reproducibilidad del método, lo cual es ventajoso para la estandarización del rendimiento químico de las muestras de aguas naturales

analizadas. El valor medio obtenido, 51,53%, fue considerado como el rendimiento químico del método para la determinación del ^{226}Ra en aguas naturales.

En la tabla 4 se presentan las concentraciones de ^{226}Ra en las aguas de los ríos analizados, una vez aplicado el método de preconcentración descrito en el presente trabajo, cuantificadas en un espectrómetro de masa del tipo Thermo X-Series con cuadrupolo y plasma inducido asociado.

El límite de detección calculado fue de 2,16 pg/L. Tras aplicar el método de preconcentración descrito, se concentraron cien veces los niveles de radio existentes en las aguas naturales, los que superaron el DLI, por tanto, se pudo realizar la medición del ^{226}Ra .

TABLA 3. RESULTADOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO DEL MÉTODO

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
RQ [%]	57,30	42,31	61,53	47,92	42,79	42,10	58,58	59,73
CV [%]	1,74	2,21	2,33	1,40	2,17	2,25	1,94	2,10

TABLA 4. CONCENTRACIONES DE ^{226}Ra EN AGUAS NATURALES DETERMINADAS POR ICP-MS CON CUADRUPOLO, DESPUÉS DE HABERLES APLICADO EL MÉTODO DE PRECONCENTRACIÓN PRESENTADO EN ESTE TRABAJO

Punto de muestreo	Concentración de ^{226}Ra en aguas de ríos [pg/L]
Arimao-Cooperativa	0,042 ± 0,008
Arimao Pte Ctera R. Luna-Guanaroca	0,187 ± 0,032
Caonao en Ctera R. Luna	0,046 ± 0,011
Caonao en Ctera Cemento	0,028 ± 0,008
Salado en Ctera Rodas	0,028 ± 0,005
Damují en Abreus	0,018 ± 0,008
Damují en Vial	0,028 ± 0,008
Salado-Vial	0,049 ± 0,011

El DLI calculado, 2,16 pg/L, es comparable con el reportado en /7/, 1,9 pg/L, para el que se empleó un espectrómetro de masa con plasma inducido asociado de alta resolución y un nebulizador V-slit. La preconcentración del ^{226}Ra , lograda a partir de 4 L de muestras naturales, y el rendimiento químico, para el que se emplearon 1,5 mL de resina, pudieran mejorarse si se aumenta el volumen inicial de las muestras y la cantidad de resina.



Conclusiones

El método de preconcentración del ^{226}Ra desarrollado en el presente trabajo combina la coprecipitación del ^{226}Ra con el MnO_2 y el intercambio catiónico.

Los resultados obtenidos demuestran que se logra una preconcentración del ^{226}Ra en cien veces, lo que posibilita la cuantificación de sus concentraciones en aguas naturales.

El método descrito es de fácil aplicación y relativa rapidez. Los resultados demuestran que las concentraciones de ^{226}Ra en las aguas de los ríos que tributan a la bahía de Cienfuegos se hallan en el intervalo de 0,010 a 0,219 pg/L.

Dichos resultados, inéditos hasta entonces, contribuirán a explicar problemas ambientales en este ecosistema a otros investigadores.



Bibliografía

- LARIVIÈRE, D.; EPOV, V. N.; EVANS, R. D.; CORNETT, R. J. "Determination of Radium-226 in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Sequential Selective Extraction". *J. Anal. At. Spectrom.* 2003, 18, p. 338-343.
- MOORE, W. S. "Radium Isotopes as Tracers of Submarine Groundwater Discharge in Sicily". *J. Continental Shelf Research.* 2006, 26, p. 852-861.
- NOUR, S.; EL-SHARKAWY, A.; BURNET, W. C.; HORWITZ, E. P. "Radium-228 Determination of Natural Waters Via Concentration on Manganese Dioxide and Separation Using Diphenyl Ion Exchange Resin". *Applied Radiation and Isotopes.* 2004, 61, p. 1173-1178.
- JOANNON, S.; PIN, Ch. "Ultra-Trace Determination of ^{226}Ra in Thermal Waters by High Sensitivity Quadrupole ICP-Mass Spectrometry Following Selective Extraction and Concentration Using Radium-Specific Membrane Disk". *J. Anal. At. Spectrom.* 2001, 16, p. 32-37.
- LAROSA, J. J.; BURNET, W. C.; LEE, S. H.; GASTAUD, J.; POVINEC, P. P. "Separation of Actinides, Cesium and Strontium from Marine Samples Using Extraction Chromatography and Sorbents". *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001, 3, 248, p. 765-770.
- KOULOOURIS, G. "Dynamic Studies on Sorption Characteristics of ^{226}Ra on Manganese Dioxide". *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1995, 193, 2, p. 269-279.
- PARK, Ch. J.; OH, P. J.; KIM, H. Y.; LEE, D. S. "Determination of ^{226}Ra in Mineral Waters by High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Sample Preparation by Cation Change". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 1999, 14, p. 223-227.
- VANGA, G.; COZZELLA, M. L.; BATTISTI, P. "Caratterizzazione del ^{226}Ra in matrici di natura biologica e ambientale mediante spettrometria di massa a plasma induttivamente accoppiato (ICP-MS)". Informe inédito. Casaccia, Italia: ENEA. RT/2007/BAS-ION-IRP.
- NELMS, S. M. *ICP Mass Spectrometry Handbook*. Oxford: Blackwell Publishing, 2005. p. 148. ISBN: 1-4051-0916-5.