



Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



CUANTIFICACIÓN DE H-3 Y C-14 EN DESECHOS RADIATIVOS TRATADOS

F. Monroy-Guzmán, E. Quintero Ponce, J. Anguiano Arévalo

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Carretera México-Toluca S/N, 52, Edo. de México.

fabiola.monroy@inin.gob.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló una metodología de cuantificación de H-3 y C-14 contenidos en desechos líquidos orgánicos radioactivos absorbidos en suelos. La metodología se basa primeramente en la recuperación de los líquidos radioactivos de su matriz sólida mediante una extracción por solventes. El thinner fue seleccionado para ello, dado su bajo costo, accesibilidad, y buen rendimiento de remoción de los desechos radioactivos. Los líquidos recuperados fueron cuantificados mediante centelleo líquido, para ello se realizaron curvas de calibración para H-3 y C-14 en el medio de remoción para establecer el efecto extintor de éste. Los desechos líquidos orgánicos radioactivos recuperados únicamente contienen H-3 cuyas actividades promedio son de 41 Bq/g de suelo.

1. INTRODUCCIÓN

El tritio (H-3) y el carbono-14 son radioisótopos emisores beta puros de bajas energías, 18 y 157 keV respectivamente, cuya detección y cuantificación se lleva a cabo mediante centelleo líquido. En esta técnica el radioisótopo se incorpora directamente al material centelleador, el cual está constituido por una mezcla de solventes orgánicos (tolueno, xileno), materiales centelleadores (naftaleno, difeniloxazol, etc.) y agentes surfactantes [HOR-74, ROC-80, ROS-91]. Esto significa que las muestras a cuantificar deben estar en forma líquida para poder ser mezcladas con los líquidos de centelleo.

Desechos radioactivos contaminados con H-3 y C-14, gestionados por el ININ, requieren la cuantificación de ambos radioisótopos con el fin de realizar su caracterización radiológica. Se trata de líquidos orgánicos radioactivos generados por hospitales y centros de investigación en México durante la época de los 80's y 90's, absorbidos en tierras (LORAT) y almacenados en el CADER [LIZ-09]. En el Laboratorio de Investigación de Desechos Radiactivos del ININ, se ha desarrollado una metodología de recuperación de los desechos líquidos orgánicos radioactivos absorbidos en tierras, basada en la técnica de extracción por solventes [MON-10,11]. En este trabajo se aplica dicha metodología para recuperar los líquidos orgánicos radioactivos contenidos en los LORAT y se desarrolla el método de cuantificación para el H-3 y/o C-14 contenidos en estos desechos.





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012
47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



2. METODOLOGÍA

2.1 Cuantificación de H-3 y C-14

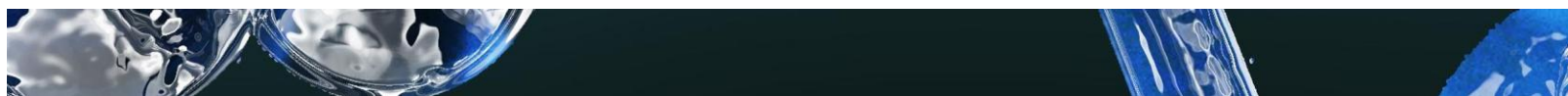
La eficiencia de conteo para la cuantificación de H-3 y C-14 depende directamente del medio en el que se encuentre la muestra [HOR-74, ROS-91], por lo que se llevaron a cabo curvas de calibración para H-3 y C-14, utilizando estándares radiactivos de Packard de ambos radioisótopos, con actividades específicas de 58.38 Bq/g y 128.875 Bq/g respectivamente. Para ello se adicionaron a viales especiales para centelleo líquido: 2mL del trazador radiactivo, 15 mL de líquido de centelleo INSTAL GEL®XF, y cantidades variables de tetracloruro de carbono, utilizado como extintor.

El efecto de la concentración del solvente (thinner) utilizado en la recuperación de los desechos líquidos orgánicos contaminados absorbidos en tierra del CADER, sobre los espectros beta y su eficiencia de conteo, también fue estudiado en este trabajo; para ello se prepararon viales de centelleo con tres diferentes volúmenes de thinner: 2, 4 y 6 mL, conteniendo cada uno de éstos 2mL del trazador radiactivo y 15 mL de INSTAL GEL®XF. Por otra parte, dado que los desechos radiactivos del CADER pueden contener uno o más radioisótopos, se prepararon estándares de calibración marcados con H-3 y C-14 a diferentes proporciones, a fin de establecer la metodología de cuantificación de ambos radioisótopos contenidos en una misma muestra.

Todas las actividades de H-3 y C-14 fueron determinadas en un Contador de Centelleo Líquido marca Beckman, modelo LS 6000LL, en un intervalo de operación de 5 keV a 6 MeV, a un tiempo de conteo de 3600 segundos.

2.2 Cuantificación de H-3 y C-14 en los LORA

La metodología de recuperación y cuantificación del H-3 y C-14 mediante centelleo líquido se aplicó a los LORA; se llevaron a cabo tres series de experimentos, en la primera se estudió el método de extracción (dinámico o estático), en el segundo la masa de los LORA (serie 2) y en una tercera serie se varió el tipo de solvente de extracción (serie 3). El objetivo de esta última serie fue comparar los resultados obtenidos en trabajos previos con materiales estándar, por lo que los solventes elegidos fueron aquellos utilizados en dichos estudios [MON-10,11].





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



3. RESULTADOS

3.1 Curvas de calibración

La figura 1 presenta los espectros beta de los patrones de H-3 y C-14 en función de la concentración del extintor. En los espectros están marcadas dos zonas fundamentales, en la de menor energía (izquierda “A”) se encuentra fundamentalmente el H-3, en tanto que en el caso del C-14, su espectro abarca tanto la zona del tritio como la “B” o de mayor energía. A medida que la concentración del extintor aumenta, el espectro se desplaza hacia menores energías y el ancho del pico disminuye, siendo más evidente este comportamiento en el caso del C-14, que incluso puede su espectro trasladarse totalmente hacia la zona del tritio [HOR-74]. El corrimiento de los estos espectros se relacionan con la eficiencia de conteo, dada por la ecuación (1). A partir de la eficiencia de conteo y el desplazamiento de los espectros, cuantificado mediante la relación de áreas de la zonas “A” y “B” en el caso del C-14 y del desplazamiento del máximo del espectro en el caso del H-3, se trazan curvas de calibración que permiten determinar la actividad de una muestra desconocida.

$$\varepsilon = \frac{\text{CPM}}{\text{DPM}}(100) \quad (1)$$

donde “cpm” son las cuentas por minutos suministradas por el contador de centelleo y “dpm” la actividad en desintegraciones por minuto.

Las curvas de calibración para H-3 y C-14 determinadas bajo las condiciones de experimentales de este trabajo, se presentan en la figura 2 y las expresiones matemáticas que representan ambas curvas se presentan en la tabla 1.





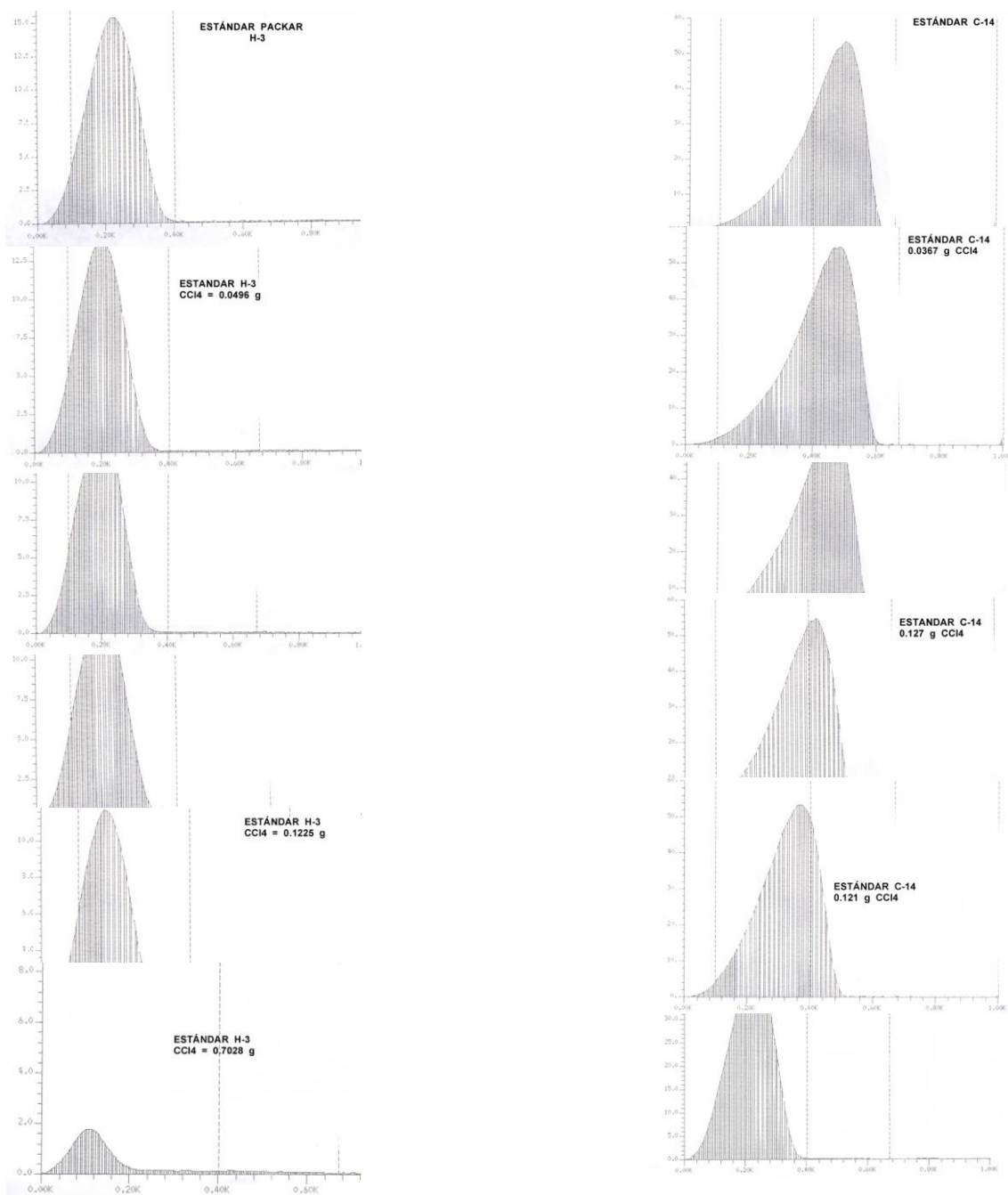
Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



(A)

(B)

Figura 1. Espectros beta de H-3 (A) y C-14 (B) en función de la masa del extintor.





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México

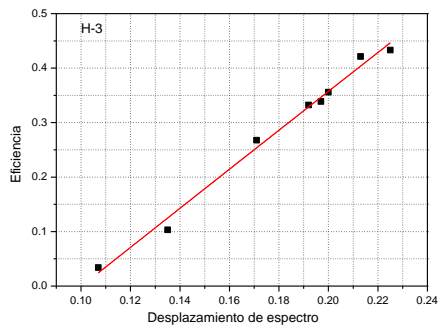
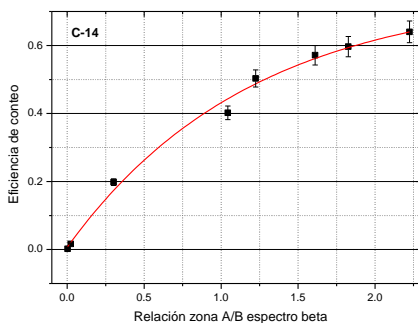


Tabla 1. Expresión matemática de curvas de calibración para C-14 y H-3, donde “x” es la relación A/B en el caso del C-14 y el desplazamiento del máximo del pico en el caso del H-3.

| RADIOISÓTOPO | EXPRESIÓN MATEMÁTICA |
|--------------|---|
| C-14 | $\varepsilon = 0.74993 - 0.7502e^{\left(-\frac{x}{1.15762}\right)}$ |
| H-3 | $\varepsilon = -0.35827 + 3.57787 * x$ |

Tabla 1. Expresión matemática de curvas de calibración para C-14 y H-3, donde “x” es la relación A/B en el caso del C-14 y el desplazamiento del máximo del pico en el caso del H-3.

3.2 Efecto del solvente en la eficiencia de conteo

Las figuras 3 y 4 muestran el efecto de la concentración de thinner en el desplazamiento de los espectros beta de H-3 y C-14. Es evidente que el thinner tiene un efecto extintor importante en la cuantificación de H-3 y C-14. Un aumento de la concentración de thinner provoca el desplazamiento de los espectros hacia regiones de baja energía y la deformación del espectro continuo de las partículas beta hacia espectros más estrechos, tal y como ocurre cuando se adiciona un agente extintor como el CCl_4 en el caso de las curvas de calibración presentadas en la sección 3.1. De acuerdo a estos resultados es posible cuantificar la concentración de una muestra desconocida utilizando tanto las curvas de calibración presentadas en la figura 2, como las generadas en este estudio.





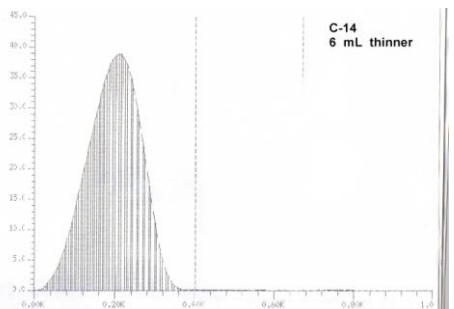
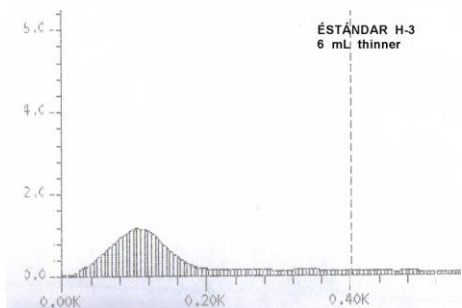
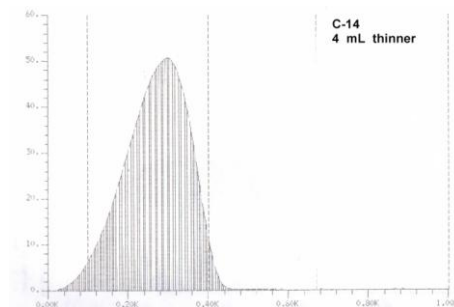
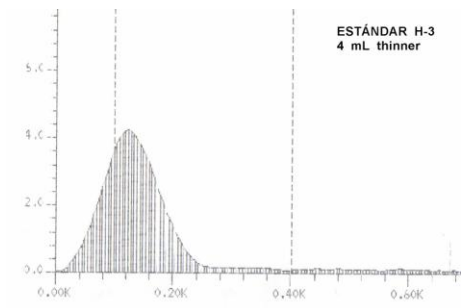
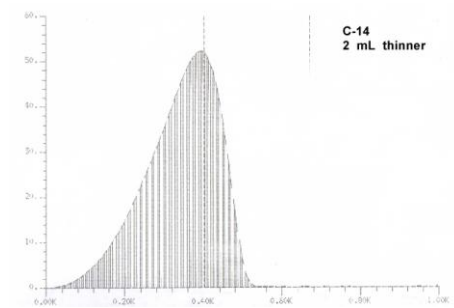
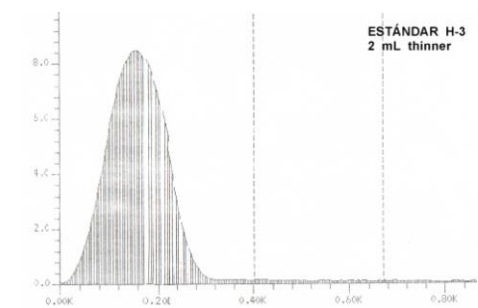
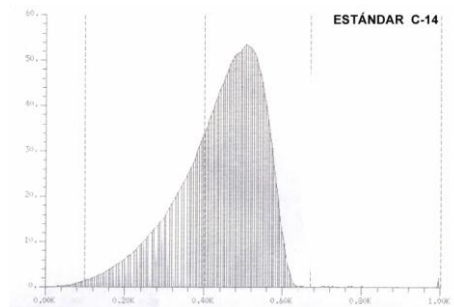
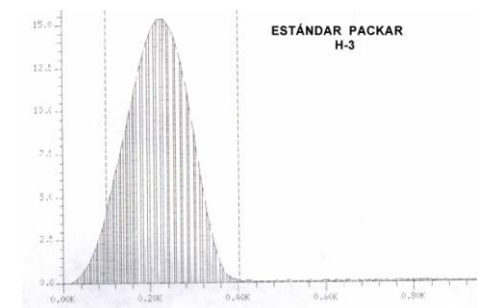
Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



(A)

(B)

Figura 3. Espectros beta de H-3 (A) y C-14 (B) en función del volumen de thinner.





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México

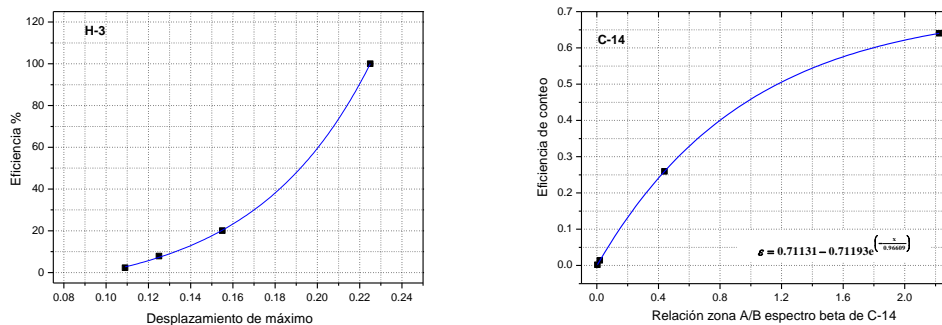


Figura 4. Eficiencia de conteo contra desplazamiento de máximo de pico (H-3) y relación de zonas A/B (C-14) en función del volumen de thinner.

3.2 Cuantificación de H-3 y C-14 removidos de los LORA

En la tabla 2 se muestran los resultados de la cuantificación de los líquidos orgánicos radiactivos recuperados de los LORA, en función del tipo de solvente extractante y del método de extracción utilizado para la remoción de los líquidos absorbidos en el suelo, y de la masa de los LORA. Todas las muestras de los LORA únicamente contienen H-3. Utilizando como método extractivo el proceso estático “batch” sólo se recupera el 60% del H-3, adicionalmente se tiene la desventaja de la dificultad en la manipulación del sólido una vez tratado, que debe ser primeramente secado en una estufa por varias horas para recuperarlo, por lo que se eligió como método extractivo el proceso dinámico, que se lleva a cabo en columnas cromatográficas. El método dinámico permite remover los líquidos orgánicos radiactivos en un menor volumen y recuperar el sólido seco, ya tratado, únicamente haciendo pasar un flujo de aire a través de la columna.

No existe un efecto en la eficiencia de remoción de los líquidos orgánicos radiactivos de los LORA al ser tratadas diferentes masas de éstos, como se puede apreciar en las actividades específicas obtenidas de H-3 de la serie 2 (tabla 2) así como en los espectros beta de la Figura 5, los cuales son muy semejantes entre sí. En promedio se remueven 41 Bq/g de LORA, empleándose 1 mL de líquido recupera/g de LORA. La remoción de H-3, de los líquidos orgánicos radiactivos contenidos en los LORA depende estrechamente del solvente de extracción utilizado (Ver tabla 2 y figura 5). Se extrae actividades de H-3 de 43 Bq/g de LORA aplicando thinner en la columna, y únicamente 2.1 Bq/g de LORA usando diisopropil éter. La tierra del CADER adsorbe al H-3 cuando es tratado con éter etílico y diisopropil éter.



Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012
47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA
27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



| MÉTODO | LORA (g) | SOLVENTE | LÍQUIDO | | | | H-3 Bq/g | |
|----------------|-------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------|------------------------------|-------------|-------|
| | | | INSTAGEL (g) | THINNER (g) | RECUPERADO (g) | DESPLAZAMIENTO EFICIENCIA | | |
| SERIE 1 | | | | | | | | |
| Dinámico | 6.9383 | THINNER | 10.7189 | 6.2871 | 20.80 | 0.117 | 0.1222 | 38.51 |
| Estático | 10.5592 | THINNER | 10.085 | 9.337 | | 0.107 | 0.0403 | 21.23 |
| Estático | 11.4354 | THINNER | 9.5507 | 9.159 | | 0.108 | 0.0485 | 17.49 |
| SERIE 2 | | | | | | | | |
| Dinámico | 3.0681 | THINNER | 13.8747 | 3.4283 | | 0.134 | 0.2615 | 39.93 |
| Dinámico | 5.0355 | THINNER | 13.9095 | 5.2202 | 15.86 | 0.125 | 0.1878 | 37.15 |
| Dinámico | 5.9734 | THINNER | 14.4202 | 7.4325 | 15.71 | 0.184 | 0.6711 | 42.02 |
| Dinámico | 8.0674 | THINNER | 14.6251 | 6.6971 | 15.60 | 0.197 | 0.7776 | 43.98 |
| Dinámico | 21.8365 | THINNER | 7.7673 | 21.951 | | 0.107 | 0.0403 | 41.06 |
| SERIE 3 | | | | | | | | |
| Dinámico | 5.8767 | THINNER | 14.3540 | 7.7837 | 17.26 | 0.216 | 0.9332 | 43.68 |
| Dinámico | 4.7070 | ETER ETÍLICO | 15.7512 | 8.0109 | 19.52 | 0.219 | 0.9578 | 10.95 |
| Dinámico | 4.1520 | DIISOPROPIL ETER | 14.9729 | 9.728 | 2.49 | 0.217 | 0.9414 | 2.10 |

Tabla 2. Cuantificación de H-3 y C-14 en desechos radiactivos de líquidos orgánicos absorbidos en suelo (LORA).





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México

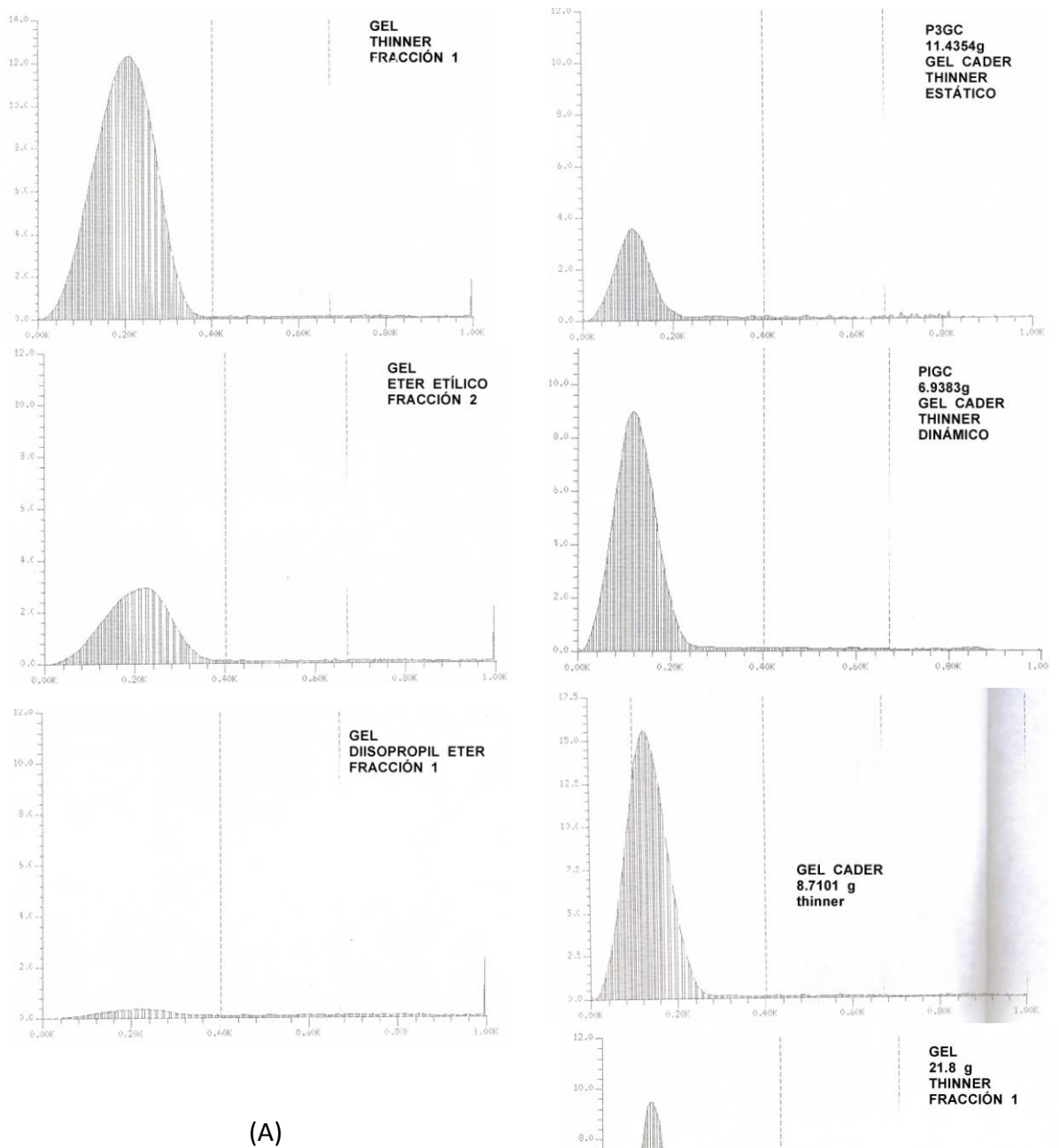


Figura 5. Espectros beta de líquidos orgánicos removidos de los LORA, en función del solvente de extracción (A), de la masa de los LORA y del tipo de método de extracción (B).





Memorias

Sección Química Nuclear

30° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, CLAQ – 2012

47° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA

27 al 31 de octubre de 2012, Cancún Quintana Roo, México



4. CONCLUSIONES

El thinner tiene un efecto extintor importante en la cuantificación de H-3 y C-14 mediante centelleo líquido, por tanto es imperativo realizar curvas de calibración para cada radioisótopo, dado que la remoción de los líquidos orgánicos radiactivos de los LORA es realizada mediante una extracción con thinner. Los LORA únicamente contienen H-3, con una actividad específica promedio de 41 Bq/g de LORA. La tierra del CADER adsorbe al H-3 cuando los LORA son tratados con éter etílico o diisopropil éter. El método de extracción más adecuado para el tratamiento de los LORA es el dinámico, pues genera un menor volumen de líquido orgánico radiactivo removido y facilita el secado de la tierra tratada.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo financiero del OIEA, proyecto 15878 “Re-Conditioning of Organic Liquid Wastes Adsorbed into Clay” y la ayuda para la recolección de muestras de suelo a los técnicos del CADER Juan Morales Morales, Juan Herón Mejía y Gregorio Aguirre Castañeda.

REFERENCIAS

- [Liz-09] Lizcano Cabrera, D. Inventario de envases con desechos sólidos, líquidos y material contaminado. 30 marzo 2009. ININ. Depto. Desechos Radiactivos.
- [HOR-74] Horrocks, D.L. Applications of Liquid Scintillation Counting. Academic Press, New York, 1974.
- [MON-10] Monroy-Guzmán F., Rivero I., Emeterio Hernández M., López Malpica I. Z., Jiménez Bravo T. S., Sánchez Manjarrez D.A. “Preparación y caracterización de mezclas de líquidos de centelleo-arcillas. *XLV Congreso Mexicano de Química, SQM*, 1-24, 2010. www.quimicanuclear.org.
- [MON-11] Monroy-Guzmán, F., Jacobo Cruz, Y., López Malpica, I. Z., Jiménez Bravo, T. S., Rivero Espejel, I. A., Anguiano Arévalo, J., Emeterio Hernández M.. Recuperación de Suelos Contaminados por Líquidos de Centelleo. *XLVI Congreso Mexicano de Química, SQM*, 1-16, 2011, www.quimicanuclear.org
- [ROC-80] Roché-Farmer, L. Study of alternative methods for the management of liquid scintillation counting wastes. NUREG-0656, USA, Nuclear Regulatory Commission, 1980.
- [ROS-91] Ross, H., Noakes, J.E., Spaulding, J.D., Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators. Lewis, ed., USA, 1991.
- [TRS-402] Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications. Technical Reports Series No. 402, IAEA, Vienna, 2001.

