

Resina MnO₂

UGM 08 - Madrid

09/05/08

Panorámica

- § Dependencia del pH de D_w
- § Cinética
- § Capacidad / cantidad de resina
- § Interferencias
- § Índice de flujo
- § Aplicaciones

Información sobre la resina MnO_2

Bill Burnett et al:

Uso de agua desionizada, agua de mar y agua subterránea

§ Estudio con variación de

- pH
- Cinética
- Proporción de masa de resina frente a volumen de solución
- Salinidad
- Índices de flujo

§ Uso de ^{133}Ba como homólogo de Ra

Josue Moreno (Universidad Técnica de Munich):

§ Valores D_w de los radionuclídeos naturales

§ Capacidades

§ Interferencias

Dependencia del pH

Experimentos

- § Batch experiments
- § 5 ml de fase acuosa y 100 mg de resina MnO_2 o
10 ml de fase acuosa y 25 mg de resina MnO_2
- § Ajuste de pH con HCl o NaOH
- § Agitación magnética, 60 minutos, a temperatura ambiente
- § Separación de fases mediante filtrado (poros de 0,1 μm)

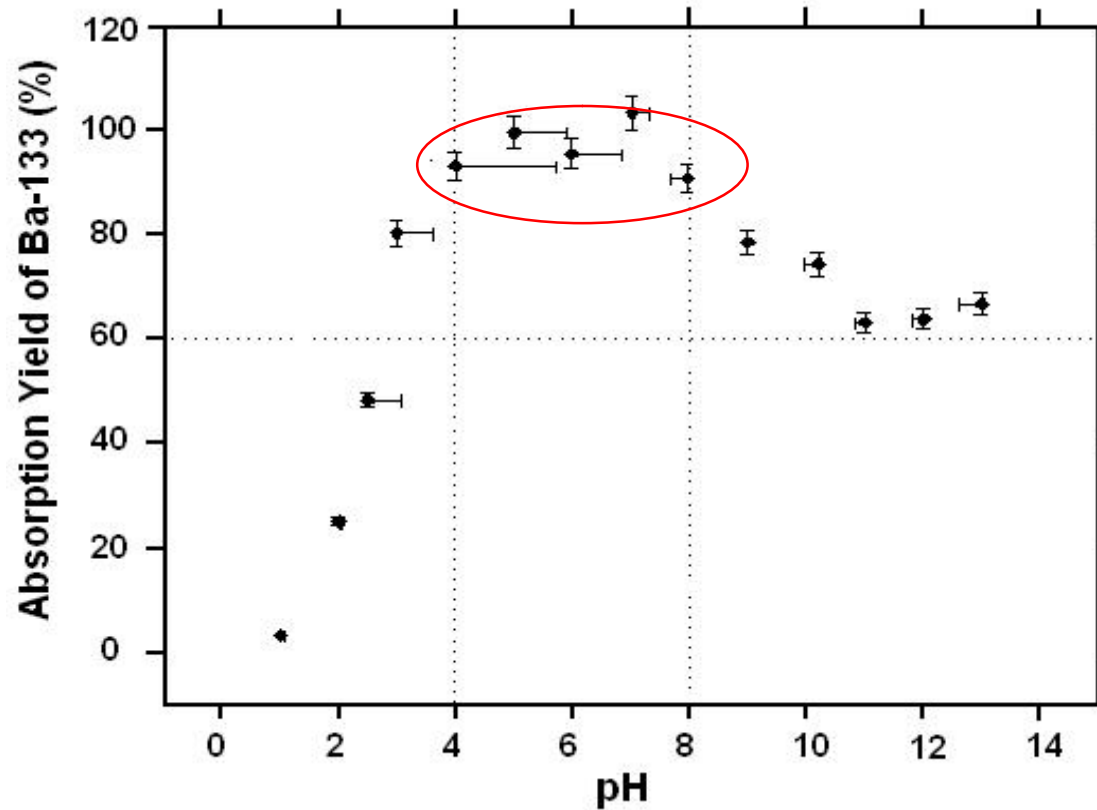
Observación

- § Intensa variación del pH en la fase acuosa

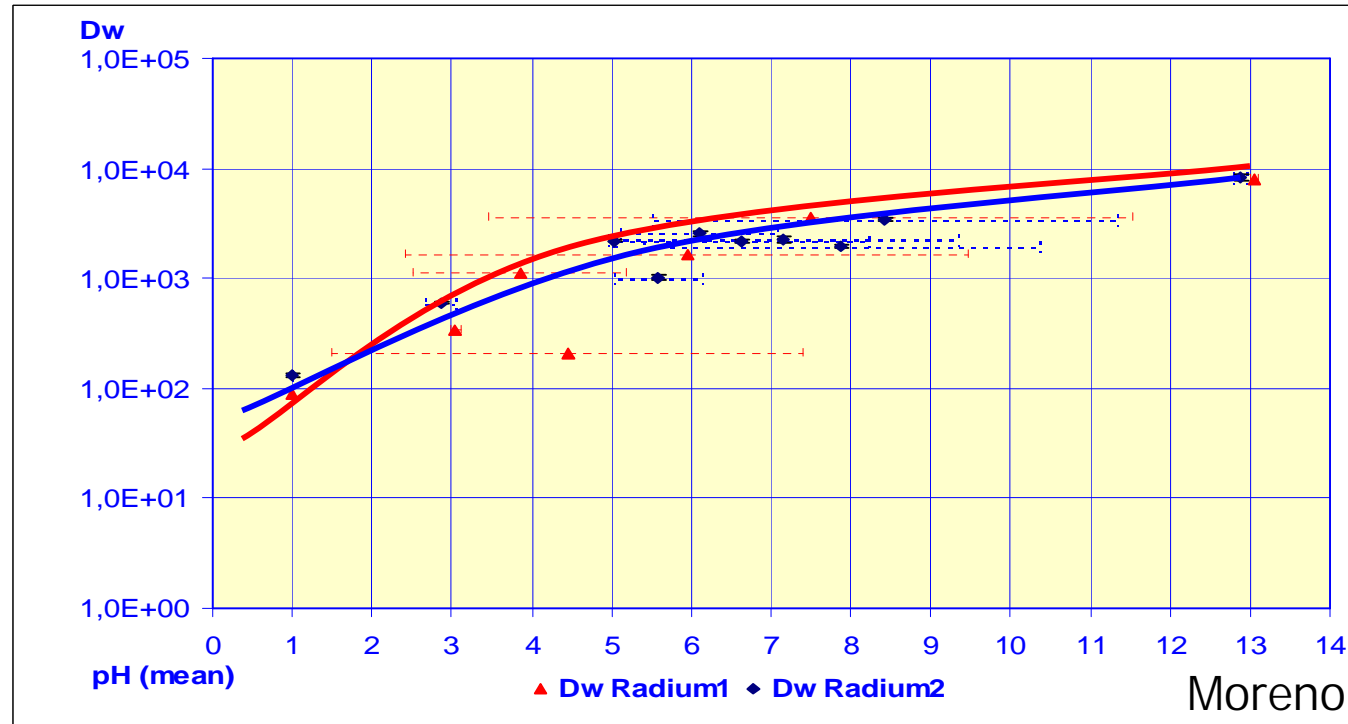
Medición

- § MnO_2 filtrada por medio de espectrometría gamma o LSC (tras la elución de resina)
- § Fase acuosa mediante espectrometría gamma o LSC

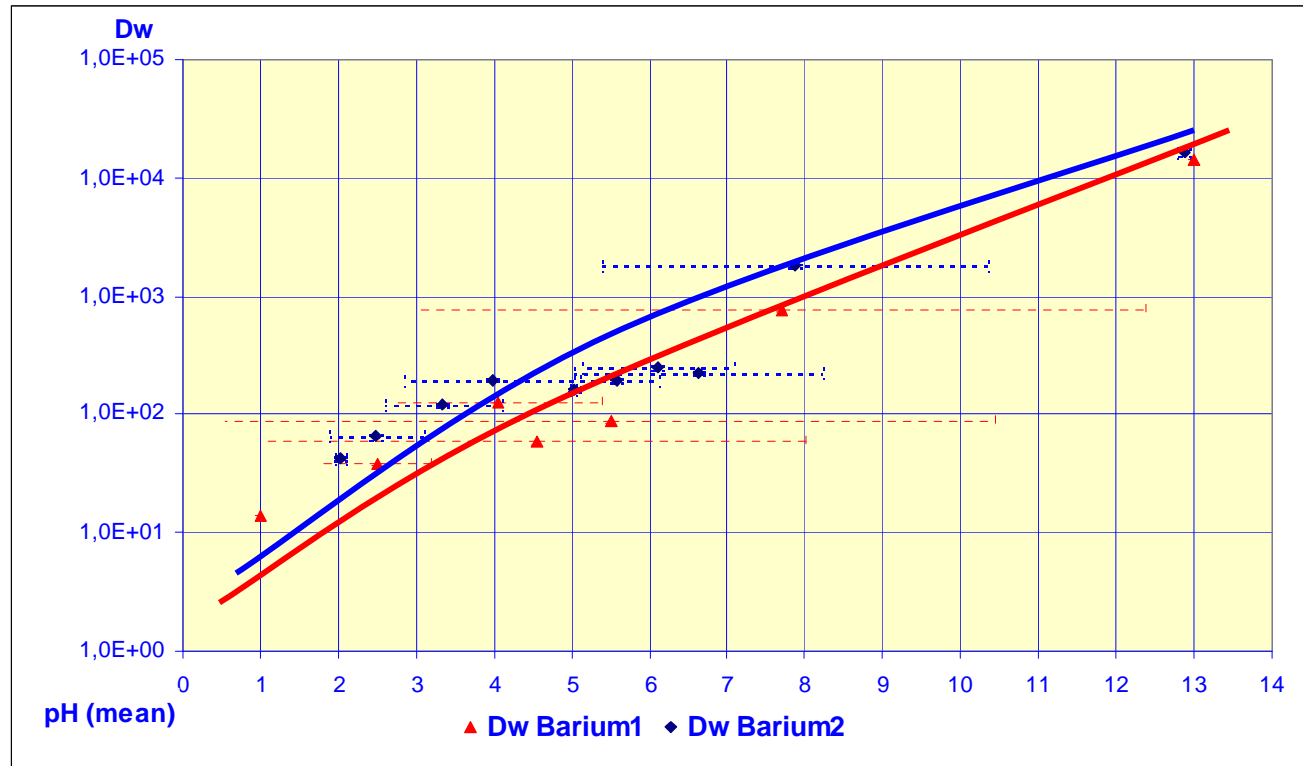
Dependencia del pH: Ba-133



Burnett et al.

D_w - Ra-226

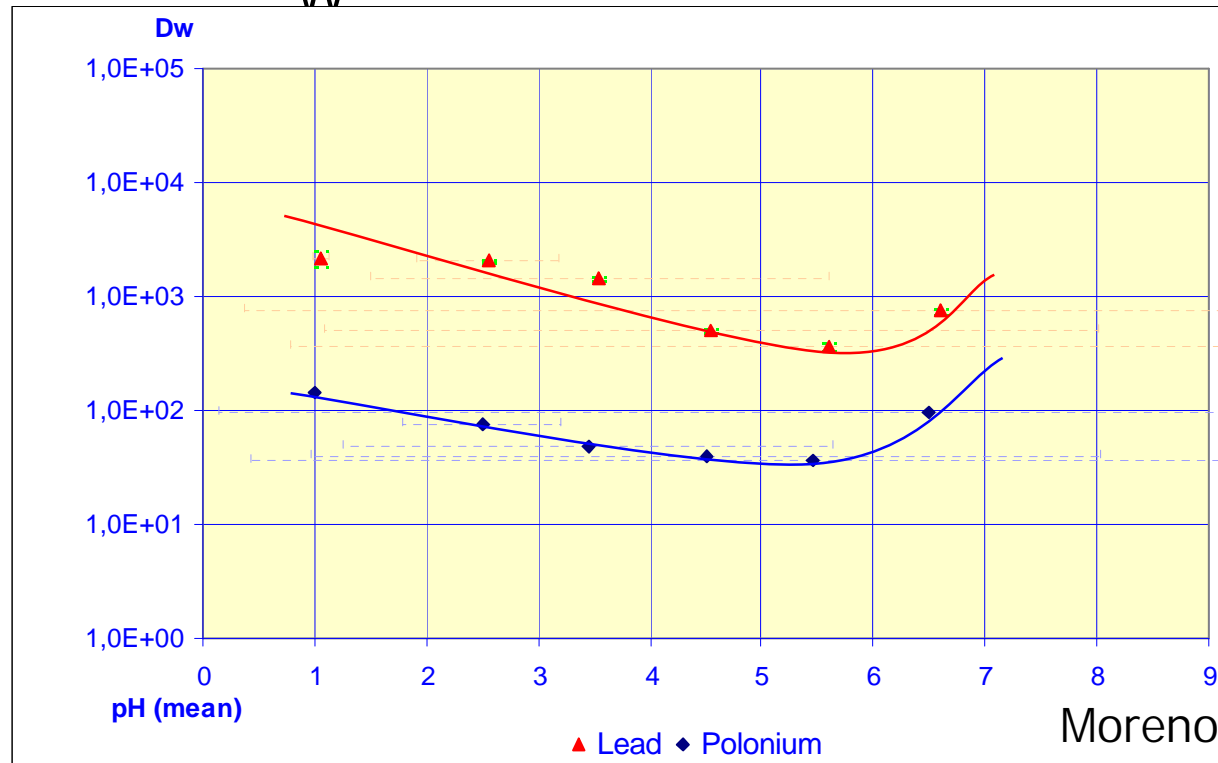
- § Elevada retención a lo largo de todo el intervalo de pH
- § Absorción de radio superior al 99% para $\text{pH} > 3$

D_w - Ba-133

Moreno

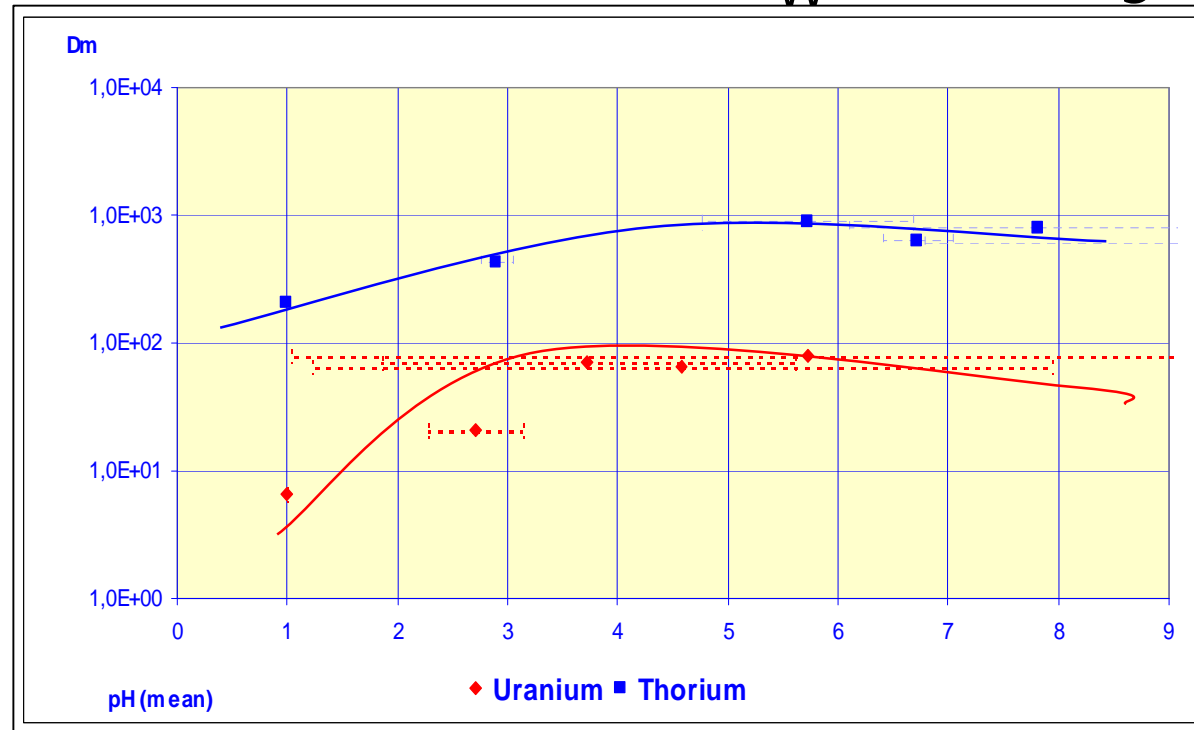
- § Elevada retención general por encima de pH 4
- § Absorción de bario superior al 99% para pH > 5

D_w - Pb-210/ Po-210



- § Pb: elevados valores D_w ($500 > D_w > 1000$)
- § Po: se comporta de forma similar al Pb
- § $D_w(\text{Po})$ menor en general (factor 10)

D_w - Th y U



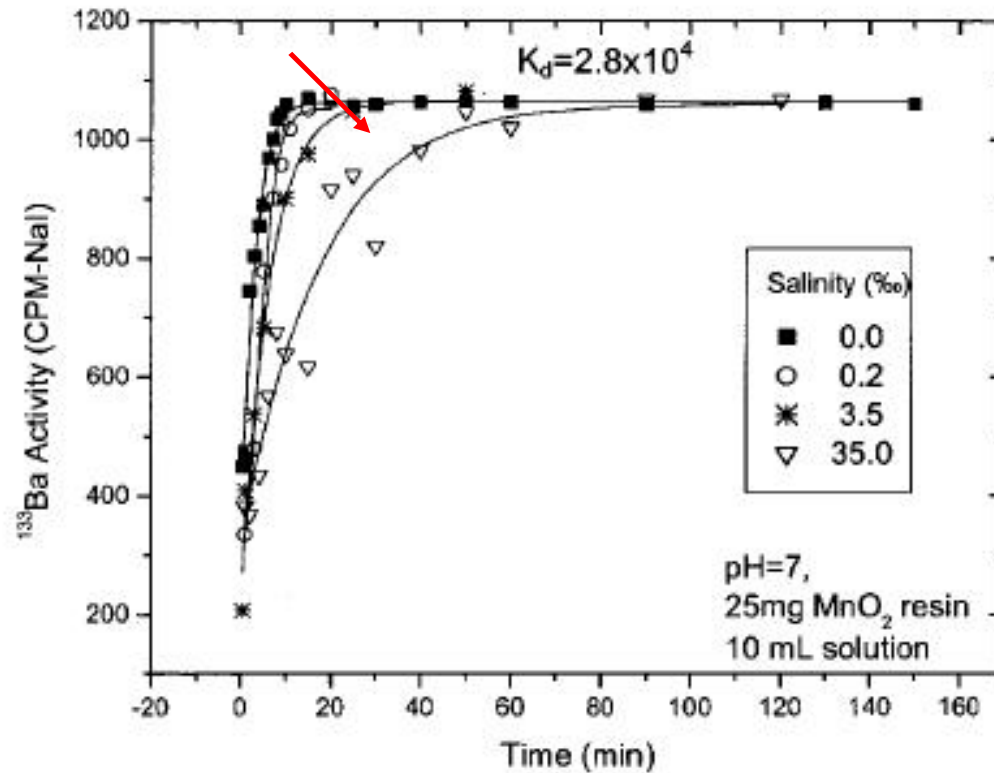
Moreno

- § U: bastante buena retención en el intervalo de pH cercano al neutro ($D_w \bullet 100$)
- § Th: muy buena retención en general $300 < D_w < 1000$

Cinética

- § Muestras de agua de 10 ml mezcladas con Ba-133 (0, 0,2, 3,5 y 35‰ de salinidad)
- § 25 mg de resina MnO₂
- § Agitador magnético
- § pH = 7,0
- § Contacto de 1,0 a 90 minutos
- § Medición de MnO₂ filtrada en contador gamma NaI tipo pozo

Cinética



Burnett et al.

§ La cinética de captación depende de la salinidad

Homología Ba/Ra

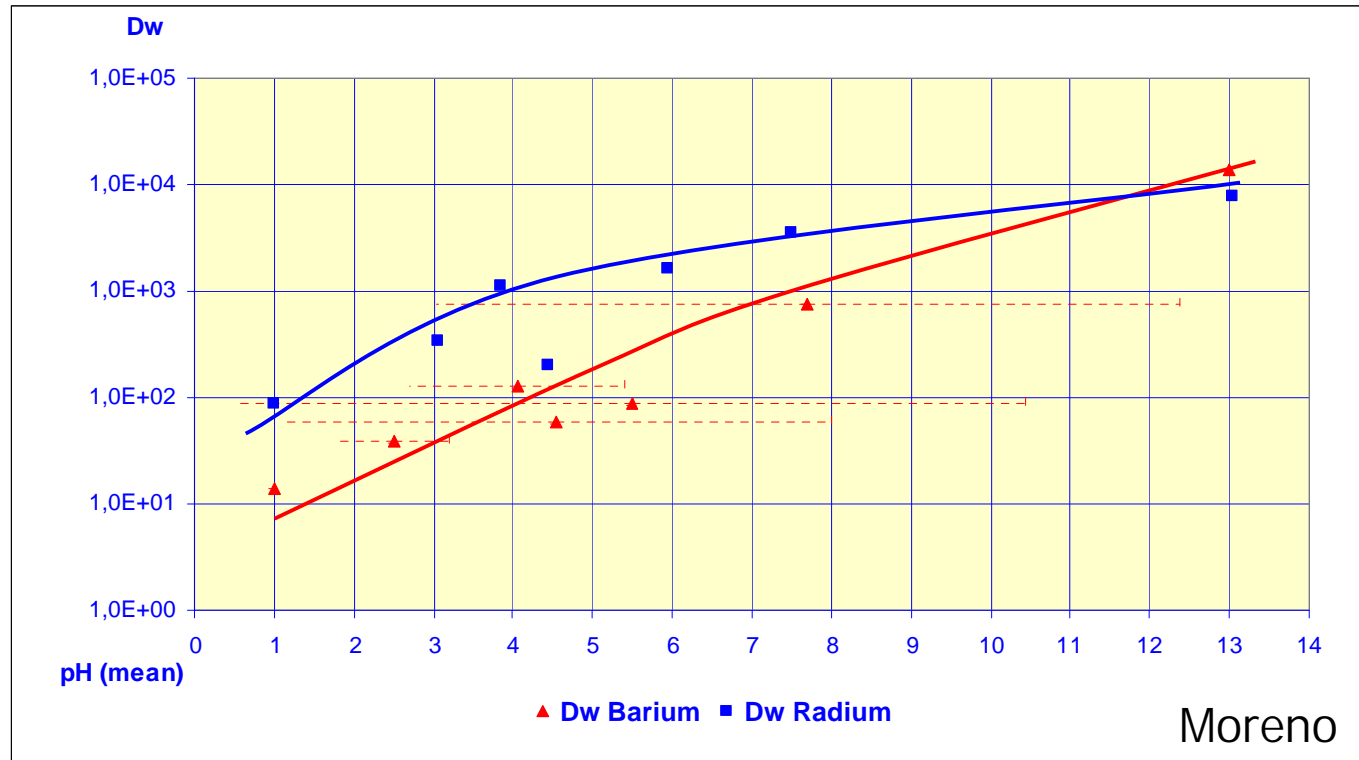
§ « Batch experiments »

- Solución de 100 mg de MnO_2 / 5 ml

§ Columna

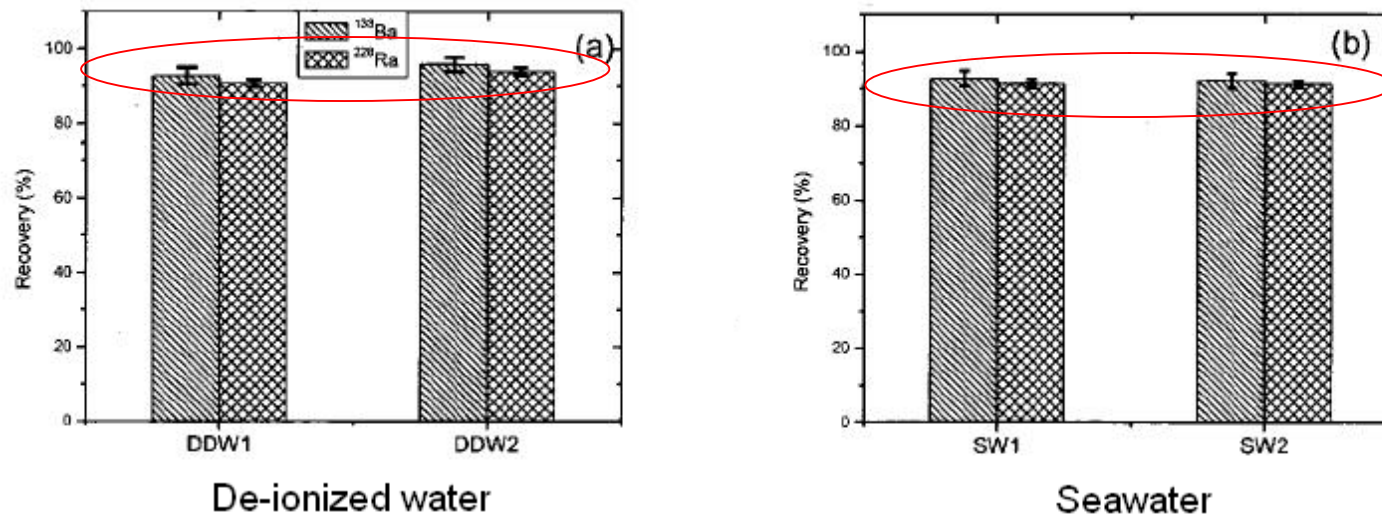
- 1 g de resina MnO_2
- Geometría: $\varnothing_i = 0,9$ cm, $H = 6,5$ cm
- Muestras de agua: agua de mar sintética y agua desionizada

Homología Ba/Ra – “batch”



- § Elevada retención (>99%) en ambos casos para valores de pH superiores a 5
- § Buena correspondencia entre Ra y Ba para los valores de pH > 6-7
- § Desviación considerable para pH bajo

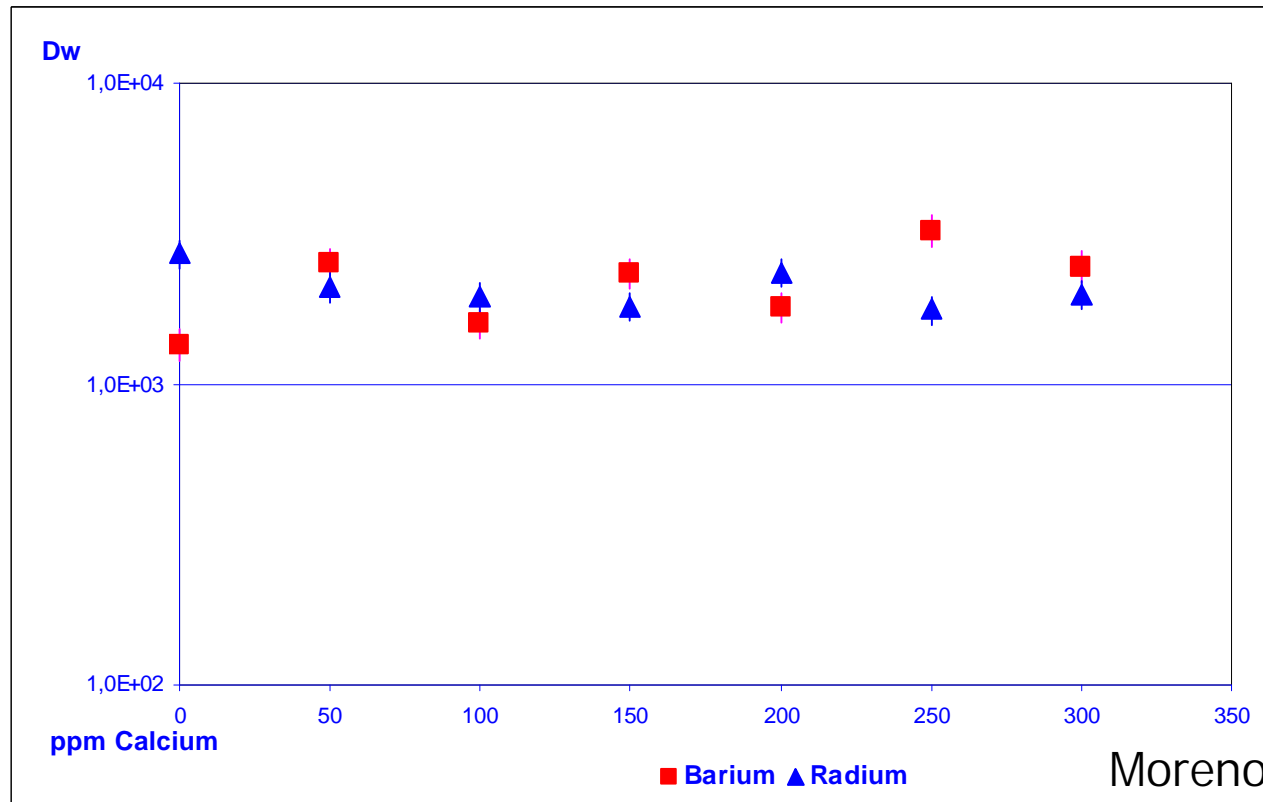
Representación en columnas de la homología Ba/Ra



Burnett et al.

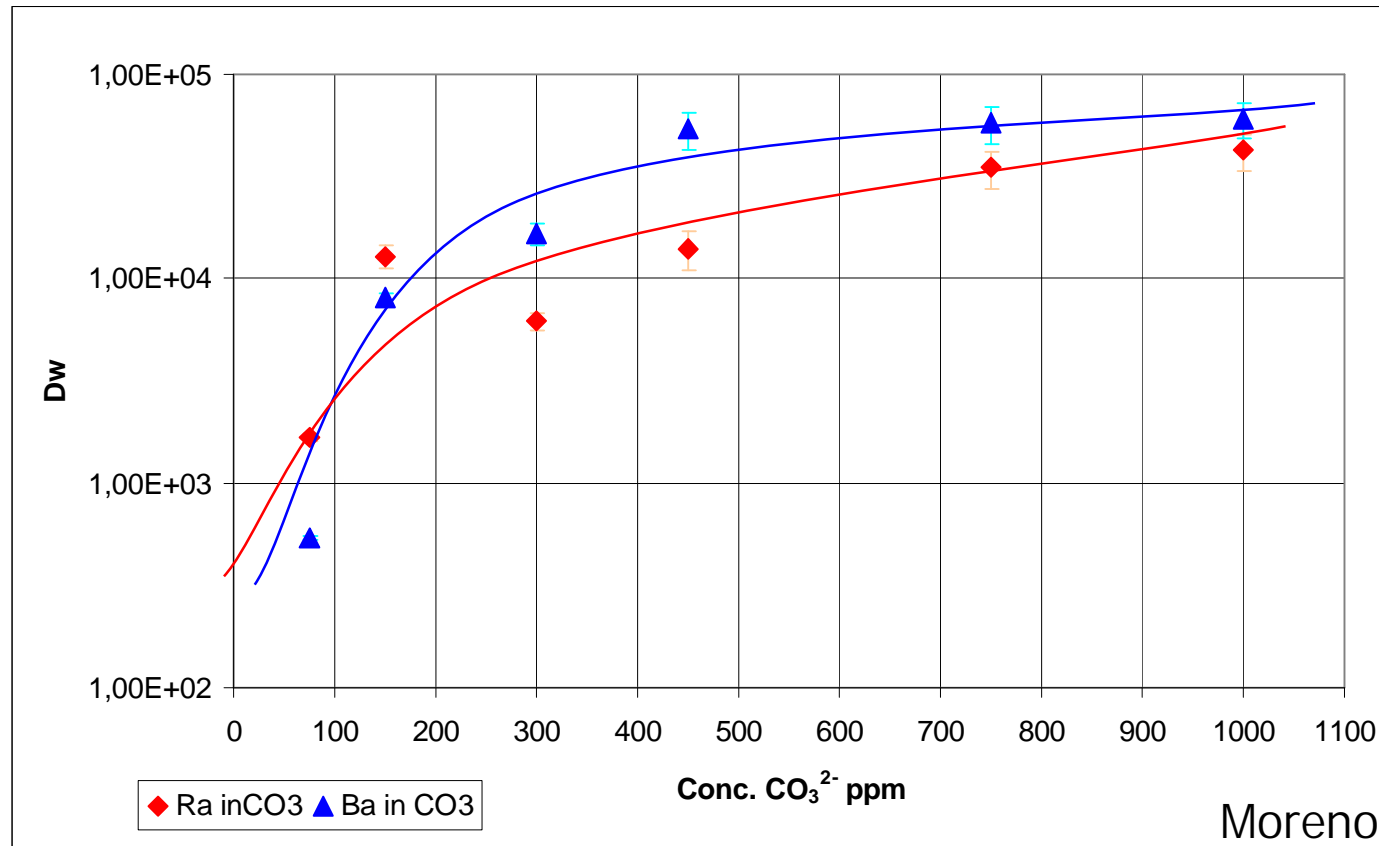
- § Buena correspondencia entre las recuperaciones de Ba y Ra para agua desionizada y de mar
- § Recuperaciones $> 90\%$ para ambas matrices

Interferencias - Ca



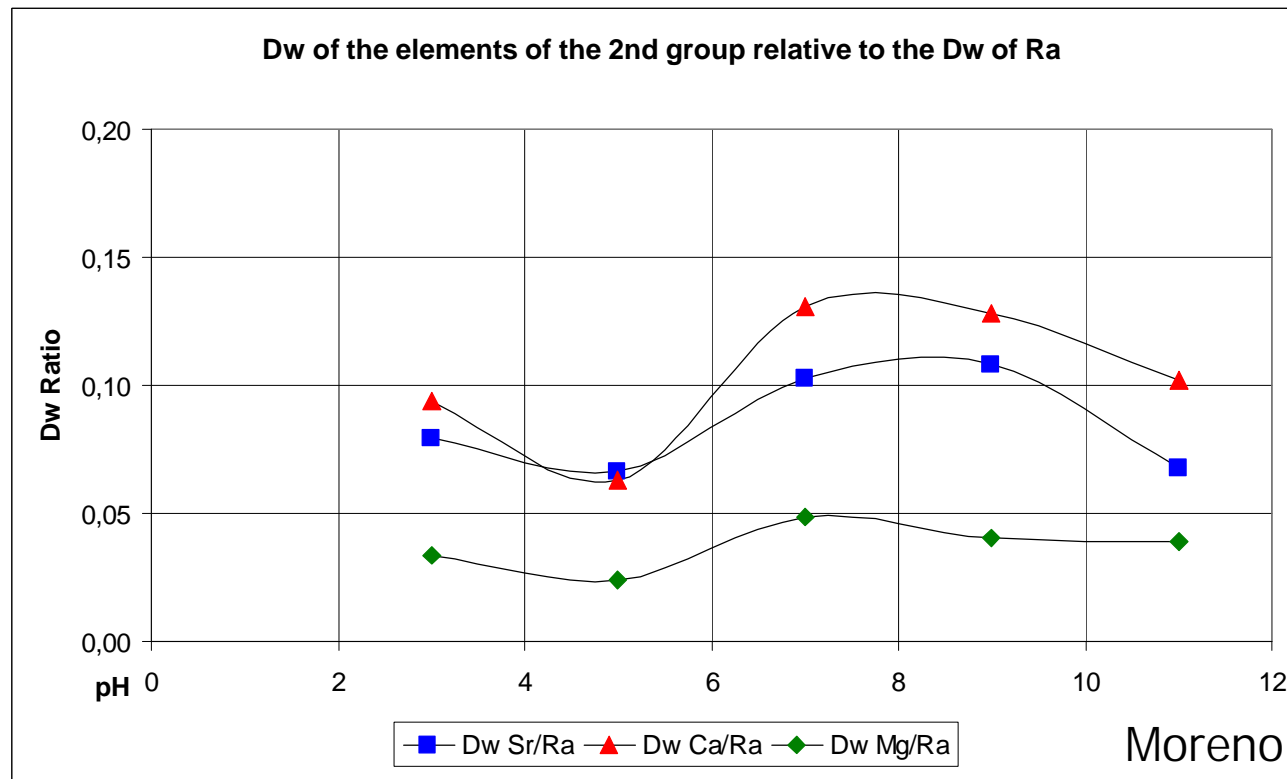
No se observaron interferencias en las retenciones de Ba y Ra (D_w) para ≤ 300 ppm de [Ca]

Interferencias - carbonato



- § Incremento de valores D_w a medida que aumenta la concentración de carbonato
- § Incremento de concentración de carbonato en función del incremento de pH

Selectividad sobre otros alcalinos térreos



- § Buena selectividad en general para Ra, superior a la de Sr, Ca y Mg
- § Sr y Ca se comportan de forma similar

Capacidades

Elemento	Ba	Ba (300 ppm de Ca)	Pb	Th
Capacidad [mg/g de resina]	~ 10	~ 10	~ 9	~ 1,0
Valor pH (medio)	5,6	4,5	6,5	5,2

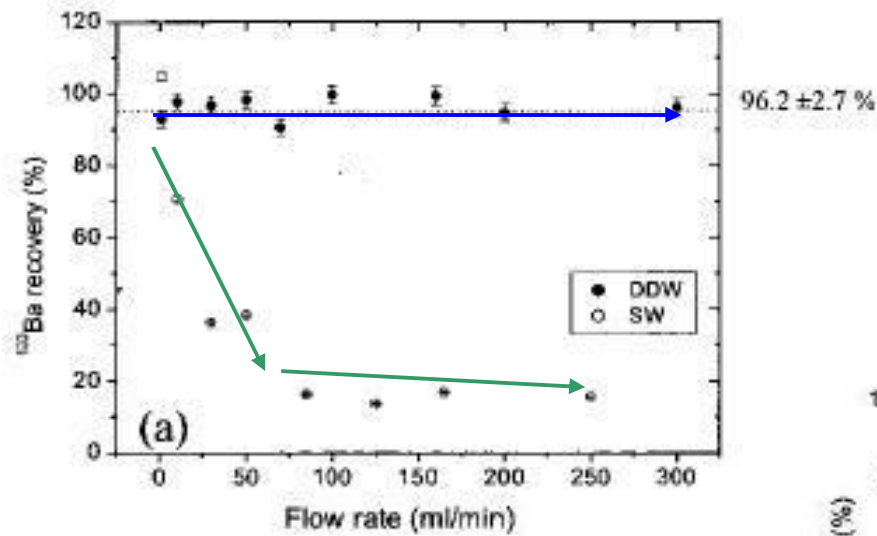
- § Capacidades del orden de 1 mg/g (Th) a 10 mg/g (Ba)
- § A los valores de pH indicados
- § Las capacidades pueden diferir si se utilizan otros valores de pH

Índice de flujo

- § 1,0 l de agua de muestra mezclada con ^{133}Ba y ^{228}Ra
- § Cartucho de resina MnO_2 de 1,0 g
- § pH = 7,0
- § Bomba peristáltica, índice de flujo 0 -300 ml/min
- § Muestras: desionizada y agua de mar

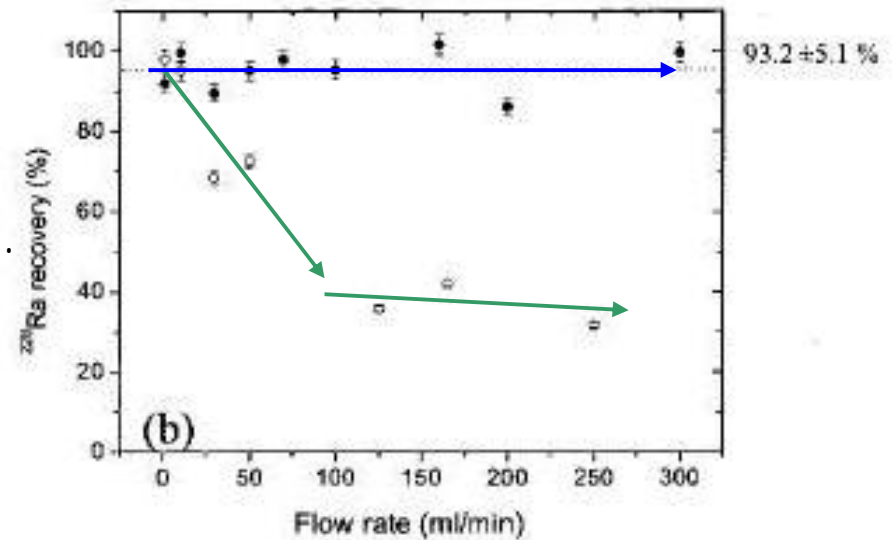
Índices de flujo - Resultados

^{133}Ba



- agua desionizada
- agua de mar

^{228}Ra

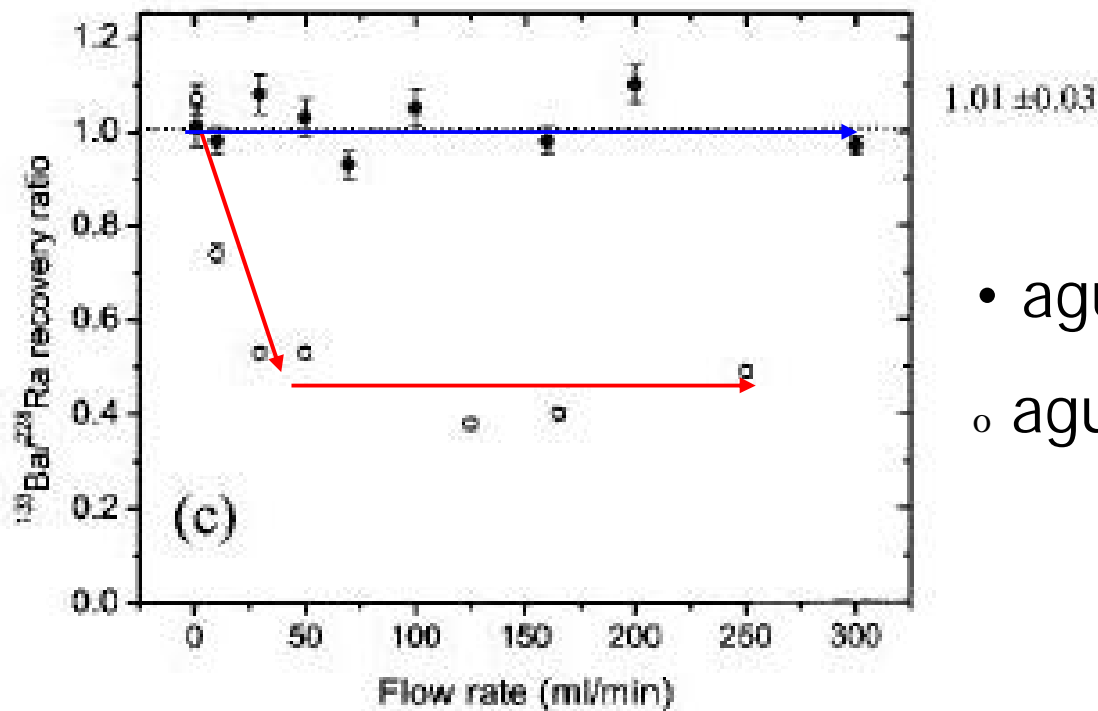


Burnett et al.

∅ Problemas: índices de flujo para el agua de mar

Índices de flujo – resultados:

$^{133}\text{Ba}/^{228}\text{Ra}$



- agua desionizada
- agua de mar

Burnett et al.

Resumen

- Características observadas I -

- § D_w muy alta (~ 1000) para Ra, Ba, Th y Pb
- § La cinética de captación de Ba y Ra depende de la salinidad
- § Buena correspondencia Ba/Ra para $\text{pH} > 6$
- § Ca y CO_3^{2-} no interfieren en la captación de Ba/Ra

Resumen

- Características observadas II -

- § Buena selectividad de Ra, superior a la de Sr, Ca y Mg
- § Capacidades entre 1 mg/g (Th) y 10 mg/g (Ba)
- § Los índices de flujo se deben mantener a $< 20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, sobre todo en muestras de alta salinidad, a fin de garantizar:
 - Alta producción
 - Homología Ba/Ra

Aplicaciones

- § Ra-226/8 • procedimiento actualizado de proyección en dos columnas
 - MnO₂/DGA
 - Muestras de agua ricas en Ca
 - Determinación de la producción de Ac mediante gravimetría (CeF₃)

- § Preconcentración de Ba y Ra en muestras de agua de 5 l para espectrometría gamma

Nuevo método Ra-226/8

§ Por qué un nuevo método

- Mayor interés en isótopos de Ra (directiva europea sobre DW)
- Los métodos actuales son largos y lentos o requieren prolongados periodos de crecimiento

§ Ventajas del nuevo método

- La resina MnO₂ absorbe elevadas cantidades de Ra, Ba y otros radionuclídeos naturales en soluciones de pH neutro
- Rápida preconcentración en grandes muestras de agua
- Captación selectiva / intensa y separación de Ac y otros actínidos en la resina DGA

Procedimiento Ra-226/8

Ø Método con uso de dos resinas

- Resina MnO₂ para la preconcentración y eliminación de Ca
- Resina DGA normal para la separación de Ac/Ce y Ra/Ba

§ Cargar muestra (0,5 – 1 l, pH 7) en 1 g de MnO₂

§ Bañar la resina MnO₂ en 15 ml 5 M H₂O₂ con 1,5% de HCl

§ Añadir el agitador Ce (10 mg de Ce)

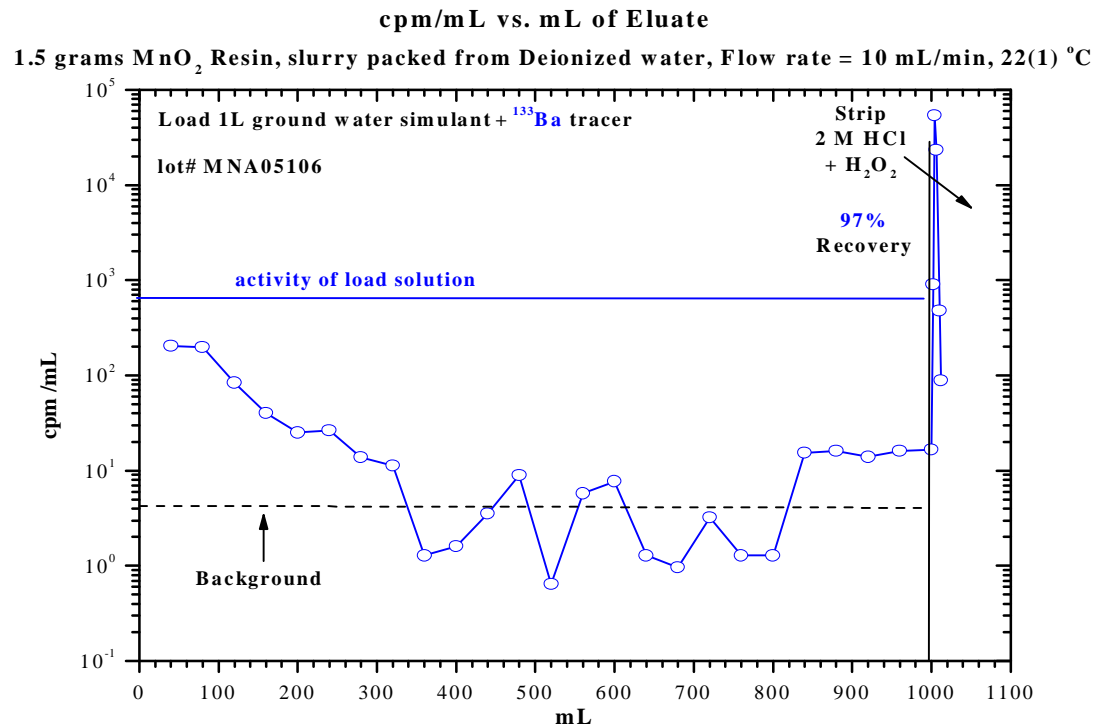
§ Dejar transcurrir > 30 h para el crecimiento de Ac-228

§ Cargar la solución bañada en DGA normal (2 ml)

Procedimiento Ra-226/8

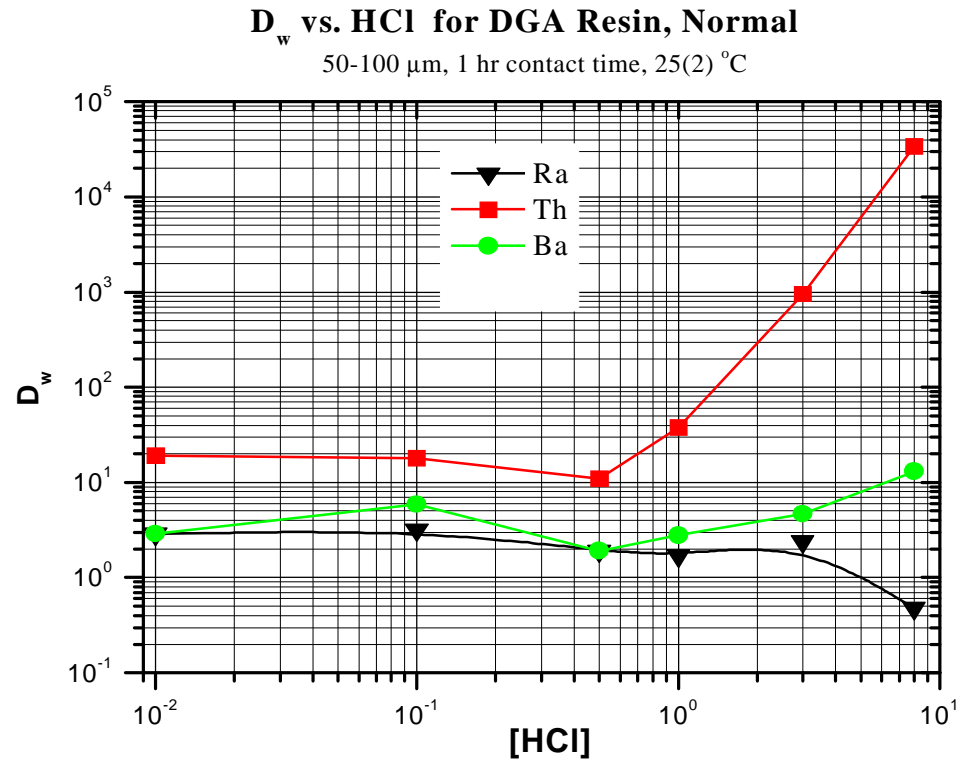
- § DGA: Retención de U, Th y Ac-228, admisión de Ra y Ba
- § Recoger la carga del baño de + 5 mL 5 M con HCl para Ra-226 y Ba-133
 - Microprecipitación con BaSO₄
 - Producción mediante espectrometría g (Ba-133)
 - Ra-226 (y otros isótopos que emiten α) mediante espectrometría α
- § Eliminar Ac-228 de la resina DGA utilizando 15 mL 2 M con HCl
 - Microprecipitación con CeF₃
 - Recuento proporcional de gas
 - Determinación de producción de Ac en la resina DGA por medio de gravimetría
 - Producción de preconcentración mediante Ba-133

Preconcentración de Ra/Ba en la resina MnO_2



§ Perfil de elución de Ba-133, 1,5 g de resina MnO_2 mezclada con 1 l de agua subterránea

Perfiles de retención - I

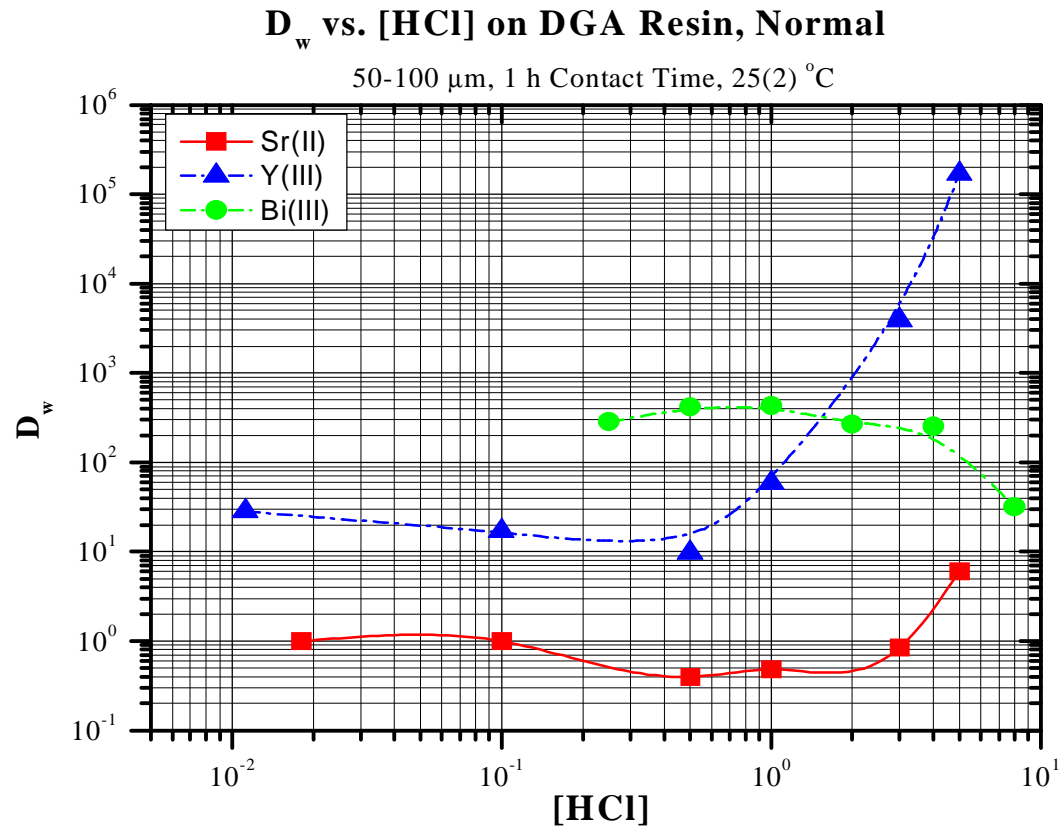


§ Retención de Ra, Th y Ba en DGA, Normal con HCl

§ Intensa captación de Th con elevadas concentraciones de HCl

§ Ba y Ra reflejan escasa captación

Perfiles de retención - II

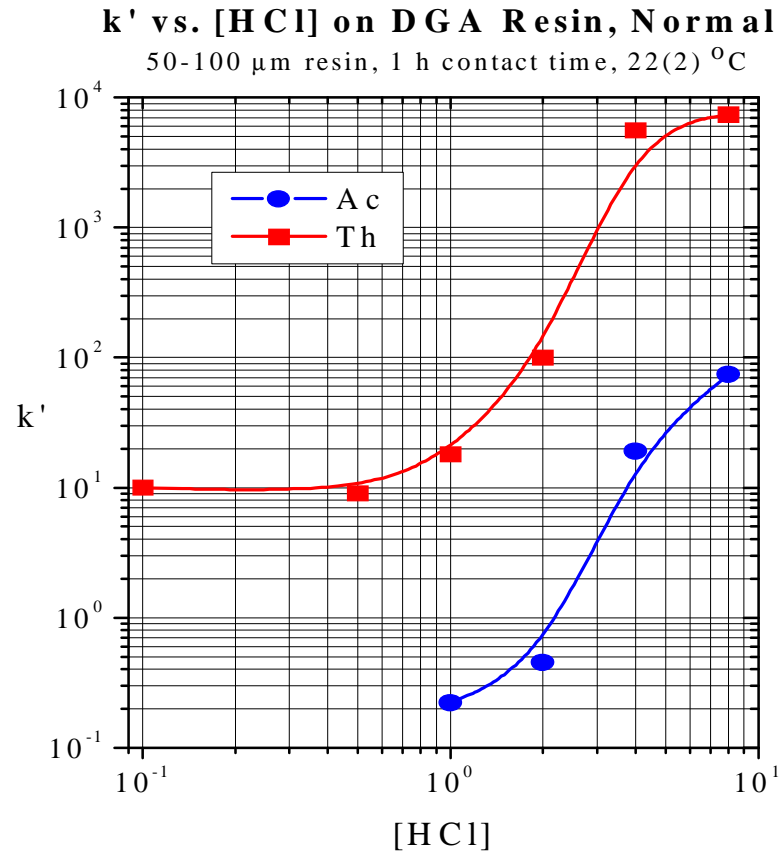


§ Retención de Sr, Y y Bi en DGA, Normal con HCl

§ Y y Bi reflejan una elevada capacidad de captación en concentraciones altas de HCl

§ Posibles interferencias, debido a la similitud química con respecto a Ac

Perfiles de retención - III



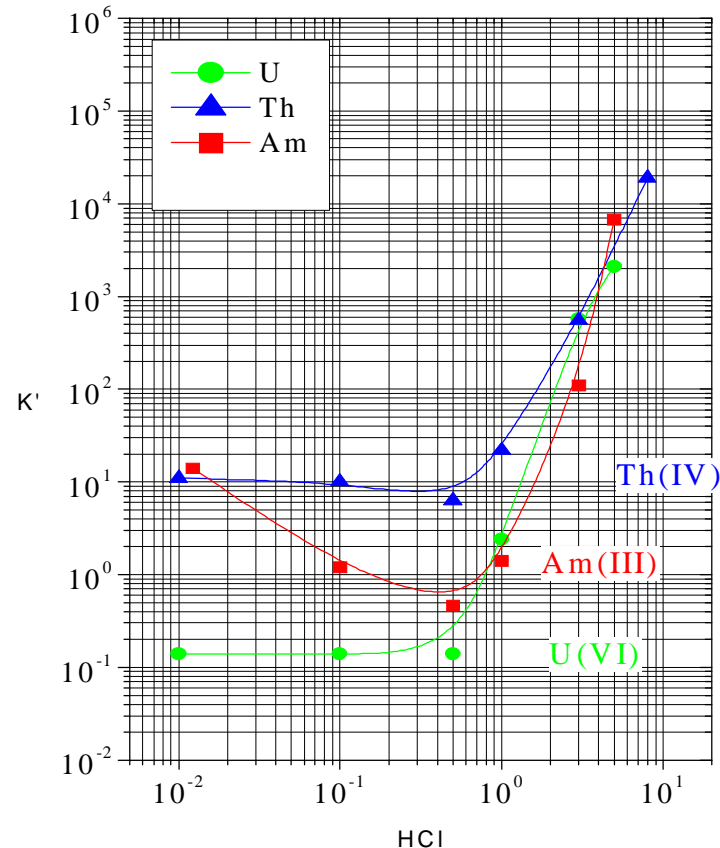
§ Retención de Ac y Th en resina DGA, Normal con HCl

§ Ac elevada retención sólo para elevados índices de HCl, considerablemente inferior a la de Th

§ Th: buena retención en general, en especial para índices elevados de HCl

Perfiles de retención - IV

K' frente a resina DGA, normal con HCl



§ Retención de U, Th y Am en resina DGA, Normal con HCl

§ Muy similar para índices elevados de HCl (> 2M HCl)

Medición de Ba-133, Ac-228 y Ra

§ Ac-228

- Preparación de la muestra de Ac-228 por medio de una microprecipitación de fluoruro de cerio
- Recuento en GPC

§ Ra y Ba-133

- Preparación de muestra mediante microprecipitación de sulfato de bario
- Recuento de Ba-133 mediante espectrometría gamma
- Recuento de isótopos de Ra mediante espectrometría alfa

Estudio de descontaminación

- § Selectividad de la resina DGA
- § Se estudió la descontaminación de emisores alfa y beta comunes, como Pb/Bi, Th y Sr/Y
- § 500 ml de agua del grifo mezclada con emisores alfa y beta
- § Las muestras se procesaron utilizando el método completo

Se añadió interferencia	Factor de descontaminación Fracción de Ac
Th-228/U-232	>303
Pb-210/Bi-210	>1542
Sr-90/Y-90	>1208

∅ Muy buena descontaminación en general con respecto a elementos que podrían interferir

∅ ¿También para Y-90 y Bi-210 • MnO₂?

Datos sobre el rendimiento de los métodos

Replicado núm.	Rendimiento de Ba-133	rendimiento de Ra-228	Ratio de rendimiento Ba/Ra	% de desviación del rendimiento	Rendimiento de Ra-226*
1	89	86	1,04	3,4	106
2	76	74	1,03	2,6	93
3	83	77	1,08	7,2	100
Media	83	79	1,05	4,8	99.7
SD	7	6	0,12	0,5	7
RSD / %	8,4	7,6	11,3	11,3	7,0

*Corrección de
la producción

Datos sobre el rendimiento de los métodos

§ Buena correspondencia entre el rendimiento de Ba-133 y lo de Ra-228

– Margen de error general del orden del 5% • ¿Separación de Ac-228 en la resina DGA?

∅ El margen de error no es significativo si se consideran determinadas incertidumbres

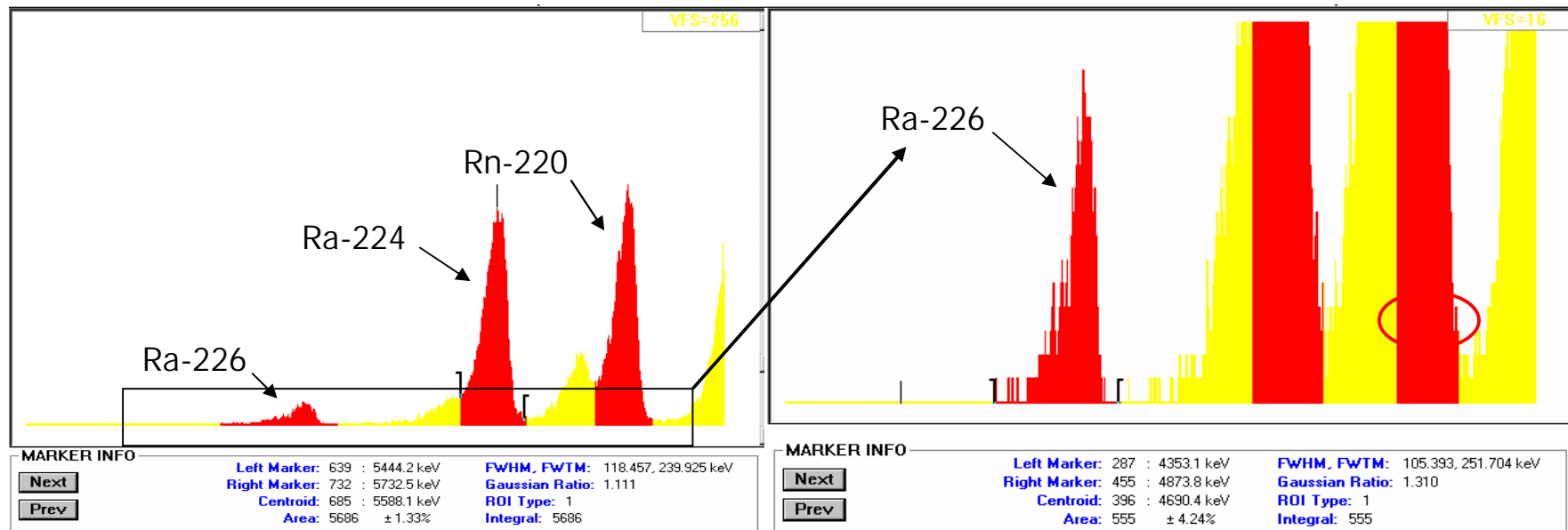
∅ Corrección con rendimiento de Ce para mejorar el método

– Ba-133 es también el estándar interno para Ra-228/Ac-228

§ El rendimiento corregido de Ra-226 indica ausencia de error

§ Desviación relativa estándar (N=3) del orden del 7 – 8 %

Espectrometría alfa: Microprecipitación



1 l de agua del grifo mezclada (Ca • 500 ppm)

Preconcentración de Ba/Ra para espectrometría γ

- § Interés especial: determinación de Ra-228
- § Muestras de agua de 5 l, pH 7
- § Ba-133 como estándar interno
- § 3g de resina MnO₂
- § Agitación durante la noche a temperatura ambiente
- § Filtración, secado del filtro
- § Espectrometría gamma tras 48 h de crecimiento (Ac-228)

Preconcentración de Ba/Ra para espectrometría γ

- § Producción de Ba-133 ~ 80%
- § Más rápido y con menores requisitos de intervención que los métodos de evaporación y precipitación
- § Mejor reproductibilidad de la prep. de origen para muestras ricas en Ca
- § DL_{Ra-228} (t = 4h, 20% ef. rel.) = 60 mBq.L⁻¹ (*por medio de Ac-228, 911 keV*)
- § No hay error significativo (material de referencia):

Actividad determinada A(Ra-228) / Bq.L-1	Incertidumbre U_c (Ra-228) / Bq.L-1	Actividad de referencia A(Ra-228) / Bq.L-1	Incertidumbre U_c (Ra-228) / Bq.L-1	valor t
9,875	0,593	9,264	0,742	0,6

- § ¿Extensivo a la determinación de Pb-210 por medio de la espectrometría γ ?

Resumen - Aplicaciones -

Primeras pruebas y resultados para aplicaciones:

§ Ra-226/8 mediante el método de dos columnas

- Excelentes factores de descontaminación para posibles interferencias
- No hay error significativo

§ Determinación de Ra-228 mediante espectrometría γ

- Buena producción
- Aplicación a volúmenes mayores
- Menores cantidades de MnO₂