



Universidad Autónoma de Zacatecas
"Francisco García Salinas"

Unidad Académica de Estudios Nucleares
Maestría en Ciencias Nucleares



Desarrollo de un método analítico para medir isótopos de Pu en muestras de suelo como desechos radiactivos

Tesis que en cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Nucleares con opción terminal en Ingeniería Nuclear

Presenta

I.Q. Carina Oliva Torres Cortés

Asesores

Dr. Héctor Hernández Mendoza, Dra. Elizabeth Teresita Guzmán Romero

& Dr. Héctor René Vega Carrillo

Zacatecas; Zac., Noviembre 2016



Maestría en Ciencias Nucleares

Unidad Académica de Estudios Nucleares
Universidad Autónoma de Zacatecas

Ciprés No. 10, Frac. La Peñuela, Zacatecas, Zac., 98068 México
Tel. (492) 9239407 ext. 1801 / Fax: (492) 922 70 43



Asunto: Asignación de tema de tesis

I.Q. Carina Oliva Torres Cortés,

Alumna MCN

Presente

En relación a su comunicado, por medio del cual solicita el tema que deberá desarrollar como su tesis de maestría para obtener el grado de Maestro en Ciencias Nucleares, manifiesto lo siguiente.

Con esta fecha, se reunieron los señores Dr. Héctor René Vega Carrillo y el Dr. J. Ignacio Dávila Rangel, responsable del Programa Maestría en Ciencias Nucleares de la Unidad Académica de Estudios Nucleares y estuvieron acordes en fijar a usted el siguiente

TEMA

“Desarrollo de un método analítico para medir isótopos de Pu en muestras de suelo como desechos radiactivos”

Lo que comunico a usted para su conocimiento, manifestándole que para la presentación de la TESIS, esta no deberá ser impresa hasta en tanto no envíe siete copias de la misma, para ser revisada por la comisión que se nombra en su oportunidad para su aprobación, en su caso indicarle las correcciones que fueren pertinentes.

ATENTAMENTE

Zacatecas, Zac., a 15 de mayo de 2010


Dr. J. Ignacio Dávila Rangel
Responsable MCN, UAEN





Maestría en Ciencias Nucleares

Unidad Académica de Estudios Nucleares
Universidad Autónoma de Zacatecas

Ciprés No. 10, Frac. La Peñuela, Zacatecas, Zac., 98068 México
Tel. (492) 9239407 ext. 1801 / Fax: (492) 922 70 43



Of. No. 049/16

Zacatecas, Zac., 23 de noviembre del 2016

**I.Q. Carina Oliva Torres Cortés,
Presente**

La Unidad Académica de Estudios Nucleares de la Universidad Autónoma de Zacatecas a través del Programa de Maestría en Ciencias Nucleares, comunica a Usted que la Comisión revisora integrada por:

Dr. Héctor René Vega Carrillo
Dra. Consuelo Letechipía de León
Dr. Héctor Hernández Mendoza
Dr. Miguel Ángel Salas Luevano
M. en C. Víctor Martín Hernández Dávila

Revisó y aprobó el trabajo de tesis **“Desarrollo de un método analítico para medir isótopos de Pu en muestras de suelo como desechos radiactivos”**.

Por lo que está usted facultado por esta Unidad Académica para imprimirlo y realizar los trámites necesarios ante la Rectoría de la Universidad Autónoma de Zacatecas, para la realización de su Examen de Grado.

Atentamente

uaen
Maestría en
Ciencias
Nucleares

Dr. Fernando Mireles García
Responsable de Posgrado, UAEN

Aprobada por el jurado

Presidente

Vocal

Vocal

Vocal

Vocal

Agradecimientos

Gracias a Dios porque todo lo puede y porque siempre está a mi lado. A mis padres porque son mi principal motor, y son mi mayor orgullo. A mi esposo e hija por su amor, apoyo incondicional y por su paciencia.

Le agradezco al ININ, instituto que me recibió con los brazos abiertos y me brindó lo necesario. Agradezco a SENER por el apoyo financiero obtenido en el proyecto de Laboratorio de Bioensayo y a CONACYT por el apoyo otorgado en el proyecto No. 232762 para la creación del Laboratorio Nacional de Investigación en Forense Nuclear. (LANAFONU). Agradecemos al proyecto TN-508: Desarrollo de nuevos métodos analíticos de investigación en forense nuclear por permitir realizar esta investigación.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas por su apoyo y atención. A la Unidad Académica en Estudios Nucleares, por su labor extraordinario para poder realizar estancias y desarrollo de tesis fuera de la Unidad. A mis asesores Dr. Héctor René Vega Carrillo y al Dr. Héctor Hernández Mendoza por su sabiduría compartida, sus atenciones, su ayuda, su paciencia, no pude haber elegido mejores asesores. A la Dra. Elizabeth Teresita Romero Guzmán quien me apoyó incondicionalmente en todos los aspectos. Gracias a todos los trabajadores del ININ, investigadores, prestadores de servicios, intendencia, capacitación, etc., quienes colaboraron directa o indirectamente en la realización de este trabajo. A mis compañeros de maestría, les agradezco los conocimientos compartidos, donde demostramos todos la solidaridad y el trabajo en equipo. A mis compañeros de laboratorio del ININ, por el hermoso trabajo en equipo, por el aprendizaje que obtuve de ellos y por su amistad.

Gracias a Dios, al Espíritu Santo, a nuestro Señor Jesús y María Santísima por la vida tan maravillosa que me prestaron.

A todos los que han favorecido a la mejora en mi desarrollo espiritual, personal, social y cultural permitiéndome alcanzar mis objetivos derribando todos los obstáculos.

El genio se hace con un 1% de talento y un 99% de trabajo

Albert Einstein

Dedicatoria

A Dios, a mis padres Ma. Guadalupe Cortés Cervantes y Nicolás Torres Acuña, a mi esposo Luis Fernando Andrade Barrios, a mi hija preciosa Lia Fernanda Andrade Torres, a mi familia, a mis asesores Dr. Héctor René Vega Carrillo, Dr. Héctor Hernández Mendoza y la Dra. Elizabeth Teresita Romero Guzmán y a todos mis amigos.

Sé el cambio que quieres ver en el mundo

Mahatma Gandhi

Resumen

El objetivo de este trabajo es optimizar la separación radioquímica de plutonio (Pu) de muestras de suelo catalogadas como desechos radiactivos y determinar su concentración. Las muestras de suelo se prepararon utilizando digestión ácida asistida por microondas; la purificación del Pu se llevó a cabo con resina AG1X8 empleando la Cromatografía de intercambio iónico. Los isótopos de Pu se midieron usando ICP-SFMS. Con el fin de reducir la interferencia debido a la presencia de $^{238}\text{UH}^+$ en las muestras, se utilizó un sistema de eliminación de solventes (Apex). Además, se determinó el límite de detección y de cuantificación de Pu. Se encontró que la eficiencia de recuperación de Pu en las muestras de suelo varía de 70 a 93%. Este trabajo se realizó en el ININ, dentro del LANAFONU, bajo la dirección del Dr. Héctor Hernández Mendoza y el Dr. Héctor René Vega Carrillo y con la supervisión de la Dra. Elizabeth Teresita Romero Guzmán. Una de las desventajas actuales del uso de materiales nucleares y radiactivos es su tráfico ilícito. Para combatir esta desventaja se aplican diversas acciones como la protección física, la contabilidad del material nuclear, las estrategias en seguridad, el diseño de planes de emergencia. Con el interés del CONACyT, la SENER y el ININ se creó el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Forense Nuclear (LANAFONU) para el desarrollo de metodologías radioquímicas, que permiten la cuantificación de radionúclidos de vida media larga en muestras biológicas y ambientales; así como para evaluar la exposición a la radiación causada por la manipulación, manejo y el transporte de material nuclear.

Palabras Clave: *Plutonio, Suelo, Separación Radioquímica, ICP-SFMS, Desechos radiactivos*

Abstract

The aim of this work is to optimize the radiochemical separation of plutonium (Pu) of soil samples classified as radioactive waste and determine their concentration. Soil samples were prepared using acid digestion assisted by microwaves; then, Pu purification was carried out with Pu AG1X8 resin. Pu isotopes were measured using Mass Spectrometry with Magnetic Sector with Inductively Coupled Plasma source (ICP-SFMS). In order to reduce the interference due to the presence of $^{238}\text{UH}^+$ in the samples a desolvation system (Apex) was used. The limit of detection (LOD) of Pu was determined. The efficiency of Pu recovery from soil samples varies from 70 to 93%. This work was done at ININ, within the LANAFONU, under the direction of Dr. Héctor Hernández Mendoza and Dr. Héctor René Vega Carrillo and the supervision of Dr. Elizabeth Teresita Romero Guzman. The illicit traffic of special nuclear materials or radioactive substances are one of the nowadays disadvantages, that are overcome using several strategies such as the physical protections, the nuclear materials accounting, the security strategies and the design of emergency plans. With the interest of CONACYT, the Mexican Energy Secretary and the ININ the National Laboratory in Nuclear Forensics (LANAFONU) was built in order to develop radiochemical methods to measure long half-life radionuclides in biological and environmental samples as well as to evaluate the exposure due to the manipulation and transport on nuclear materials.

Keywords: *Plutonium, Soil, Radiochemical separation, ICP-SFMS, Radioactive waste*

Acrónimos, siglas y abreviaturas

ACS	American Chemical Society
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ALARA	As Low As Reasonably Achievable
ALI	Límite Anual de Incorporación
AMS	Espectrometría de Masas con Aceleradores
As	Espectrometría Alfa
Bq	Bequerelios
c	Velocidad de la luz
CADER	Centro de Almacenamiento de Desechos Radiactivos
CINVESTAV	Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
CL	Centelleo Líquido
CNSNS	Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias
CONACYT	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
cps	cuentas por segundo
CSN	Consejo de Seguridad Nuclear
D	Dosis
DL-50	Dosis Letal, 50%
DTPA	Pentaacetato de dietilentriamina
DVB	Divinilbenceno
E	Dosis efectiva
EC	Captura electrónica
EDE	Máximo Equivalente de Dosis Efectiva
EURATOM	Comunidad Europea de la Energía Atómica
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
fg	Femtogramos
FTA	Análisis por Trazas de Fisión
Gy	Grey
H	Dosis equivalente

HR	Resolución alta
IAEA	Agencia Internacional de Energía Atómica
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
ICP-MS	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma acoplado Inductivamente
ICP-SFMS	Espectrometría de Masas con Sector Magnético con fuente de Plasma acoplado Inductivamente
ICRP	Comisión Internacional de Protección Radiológica
ICRU	Comisión Internacional de Medidas y Unidades Radiológicas
IEC	Comisión Electrotécnica Internacional
ILO	Organización Internacional del Trabajo
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
INAA	Análisis por Activación Neutrónica
ININ	Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
IRPA	Instituto Real de Patrimonio Cultural
ISO	Organización Internacional de Normalización
ISOE	Sistema de Información sobre Exposición Ocupacional
IT	Transición isomérica
keV	Kiloelectrón-Volt
LA-ICP-MS	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma acoplado Inductivamente Ablación Láser
LANAFONU	Laboratorio Nacional de Investigaciones en Forense Nuclear
LR	Resolución baja
MC-ICP-MS	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma acoplado Inductivamente Múltiples Colectores
MDA	Mínima Actividad Detectable
Mev	Megaelectrón-Volt
Mn	Masa del neutrón
Mp	Masa del protón
MR	Resolución media
NCRP	Consejo Nacional de Protección y Medición de Radiación

NEA	Agencia para la Energía Nuclear
NOM	Normas Oficiales Mexicanas
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
PAHO	Organización Panamericana de la Salud
PATRADER	Planta Tratadora de Desechos Radiactivos
PEMEX	Petróleos de México
POE	Personal Ocupacionalmente Expuesto
ppm	Partes por millón
ppt	Partes por trillón
RBE	Eficacia Biológica Relativa
REE	Tierras raras
Rem	Roentgen equivalent man
RF	Radiofrecuencia
RGSR	Reglamento General de Seguridad Radiológica
RIMS	Espectrometría de Masas de Ionización de Resonancia
SEM	Multiplicador de electrones secundarios
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría Nacional de Energía
SEPR	Sociedad Española de Protección Radiológica
SI	Sistema internacional
Sv	Sievert
TIMS	Espectrometría de Masas con Ionización Térmica
UNAM	Universidad Autónoma de México
UNEP	Programa del Medio Ambiente de las Naciones Unidas
UNSCEAR	Comité Científico de las Naciones Unidas sobre los Efectos de las Radiaciones Atómicas
WHO	Organización Mundial de la Salud
XRF	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos –X
Z	Número atómico

Índice general

1. Introducción	1
Problema científico	7
Objetivo general	7
2. Revisión de literatura	9
2.1. Radioactividad y radiación ionizante	9
2.2. Aspectos generales de Seguridad y Protección radiológica y organizaciones principales	13
2.3. Dosimetría y dosimetría interna del Pu	17
2.4. Desechos Radiactivos: procedencia, clasificación, características, tratamiento y disposición final	23
2.5. Antecedentes, protocolo para manipulación de muestras radiactivas que contiene emisores alfa, gamma y beta y aspectos normativos y regulatorios	34
2.6. Antecedentes y química del Pu	47
2.7. Método de separación y purificación: Cromatografía por intercambio iónico	51
2.8. Características generales de la matriz de suelo	56
2.9. Técnicas de análisis	59
3. Materiales y métodos	73
3.1. Reactivos, materiales y equipos, patrones estándar para ICP-SFMS y patrones radiactivos de referencia	73
3.2. Metodología	75
4. Resultados y discusión	84
4.1. Determinación de los isótopos de Pu en las muestras de suelo por ICP-SFMS	86
5. Conclusiones	92
Referencias	93
ANEXO A.	106
ANEXO B.	108
Curriculum Vitae	109

Índice de figuras

Figura 1. ICP-MS y sus componentes	4
Figura 2. Espectro electromagnético	12
Figura 3. Estructura internacional de la protección radiológica	17
Figura 4. Efecto de la radiación ionizante a nivel celular	19
Figura 5. Nueva clasificación por la IAEA 2009a de los desechos radiactivos	26
Figura 6. Penetración de diferentes partículas en distintos medios	35
Figura 7. Mecanismo de interacción de la radiación gama con la materia	37
Figura 8. Elementos transuránicos y su producción con la interacción de neutrones	48
Figura 9. Reactor nuclear TRIGA Mark III, ubicado en el ININ	60
Figura 10. Elementos idóneos para su cuantificación por TIMS	62
Figura 11. LOD S de los elementos cuantificables por ICP-SFMS	65
Figura 12. Sensibilidad del ICP-SFMS usando large pump X Skimmer Sampler y Aridus	65
Figura 13. Tipos de dispositivos de separación de masas dentro del ICP-MS	67
Figura 14. Rango de detección para la combinación entre los detectores de copa de Faraday y SEM en el instrumento Element XR	68
Figura 15. Límites de detección de las técnicas de: ICP-MS, TIMS, RIMS, AMS	70
Figura 16. Secuencia de procesos para la determinación de isótopos de Pu de manera general	76
Figura 17. Imágenes del protocolo de preparación de los patrones de referencia radiactivos	77
Figura 18. Columnas para cromatografía de intercambio iónico	79
Figura 19. Imágenes del precondicionamiento de la resina AG1X8 BioRad	80
Figura 20. Esquema del proceso de separación radioquímica del Pu con resina AG1X8 BioRad	82
Figura 21. Equipo de ICP-SFMS	83
Figura 22. Espectro obtenido por dos modos de medición.	90

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de los desechos radiactivos según IAEA 1994	25
Tabla 2. Principios de la gestión de desechos radiactivos del IAEA	33
Tabla 3. Límite de dosis	45
Tabla 4. Niveles de exclusión	45
Tabla 5. Normas Oficiales Mexicanas en el ámbito nuclear	46
Tabla 6. Agentes redox en la química del Pu	50
Tabla 7. Resinas de intercambio iónico	55
Tabla 8. Interferencias poliatómicas de algunos radioisótopos	71
Tabla 9. Condiciones del método de digestión de la US EPA 3052 modificado	79
Tabla 10. Parámetros de sintonización en los tres modos de medición	85
Tabla 12. Concentraciones de los isótopos ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu, en las muestras M1 y M2. RQ %	87
Tabla 13. Factor de contaminación producido por $^{238}\text{UH}^+$ en ^{239}Pu	88
Tabla 14. LOD y LOQ obtenidos por ICP-SFMS, Apex-ICP-SFMS y Apex-Inter JET-ICP-SFMS para ^{242}Pu	89
Tabla 15. Concentraciones, en Bq g^{-1}, en las M1, M2 y el valor de referencia	89

1. Introducción

En pocos años existirá mayor necesidad de un ambiente energético seguro y sustentable. En todo el mundo, los gobiernos están en la búsqueda de alternativas, de soluciones que brinden la seguridad de su suministro de energía y al mismo tiempo buscan la reducción de las emisiones de carbono para no contribuir al cambio climático. Los Países que tienen un gran conocimiento sobre la energía nuclear han determinado que es la tecnología que puede ofrecer la solución más fiable, rentable e inmediata [Van de Graaff, 2016].

En la actualidad, la energía nuclear suministra aproximadamente el 13% de la energía eléctrica en todo el mundo. Asimismo, se ha comprobado que es la única fuente que tiene el potencial para sustituir a los combustibles fósiles. La generación de energía basada en fósiles en general constituye el 66% de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero. Por otra parte, la energía nuclear tiene baja emisión de carbono, por lo que se convierte en un recurso sustancial para el control de los gases de efecto invernadero y el cambio climático asociado. Sin embargo, existe la controversia sobre el uso de dicha energía, por el cómo se realiza la gestión de los desechos radiactivos, el seguimiento de blindaje, almacenamiento y otros riesgos relacionados con el uso de materiales nucleares, es por ello que la energía nuclear hace que su futuro sea cuestionable [Mazen & Abu-Khader, 2009; Zinkle & Was, 2013; Bailey *et al.*, 2002].

Hoy en día, la tecnología nuclear tiene una gran variedad de aplicaciones y beneficios significativos, como en el sector energético, en la agricultura, en la medicina e investigación entre otros [Aziz *et al.*, 2010; Shi, Collins & Broome *et al.*, 2013].

No obstante, la manipulación y uso del material radiactivo posee la desventaja de generar desechos radiactivos, los cuales no pueden tratarse como los convencionales, ya que son de alto riesgo para el ambiente y la población [Becker, 2005].

El uso de la tecnología nuclear dentro del sector energético indeseablemente genera combustible gastado, por lo que la producción anual de desechos radiactivos es elevada a

nivel mundial. Pandey, Kumar & Purohit [2013], menciona que según los informes de la Asociación Nuclear Mundial, cada año las instalaciones que generan energía nuclear en todo el mundo, producen alrededor de 200,000 m³ de desechos radiactivos de bajo y medio nivel, y aproximadamente 10,000 m³ de desechos de alto nivel, además se estima que cerca del 5% de los ingresos obtenidos de dicha producción de energía se utiliza para la gestión de los desechos radiactivos [Pandey, Kumar & Purohit, 2013].

En relación a los transuránicos como desechos radiactivos, cada tonelada de combustible gastado contiene cerca de 10 kg, de los cuales 0.8 kg son actínidos menores. Por otro lado, las centrales nucleares producen 30 kg de productos de fisión, donde 4 kg son radionúclidos de periodo largo de semidesintegración como es el caso de ²³⁹Pu. Es por ello que la gestión de los desechos radiactivos representa un desafío tecnológico, ambiental y de carácter legal donde toda la sociedad se ve involucrada [Soto & Delepine, 2016; Smith *et al.*, 2008]. Cabe mencionar que existe una amenaza latente sobre el robo, posesión ilegal, el contrabando, o la venta no autorizada de materiales nucleares y radiológicos, específicamente desechos radiactivos, generando una preocupación agobiadora en todo el mundo [Soto & Delepine, 2016; Smith *et al.*, 2008].

Desde la desintegración de la URSS en 1990, el tráfico ilícito de materiales nucleares se ha convertido en una de las actividades ilícitas más preocupante para la seguridad mundial. En consecuencia, por necesidad, surgió la ciencia forense nuclear, la cual es una rama de las ciencias nucleares relativamente joven que tiene varios objetivos como son identificar el posible origen de los materiales nucleares, su uso previsto y edad de dicho material, entre otras aplicaciones que permiten tener mayor control [Langan, Archibald & Lamberti, 2016; Aggarwal, 2016].

Recientemente, la ciencia forense nuclear ha alcanzado un alto grado de madurez y tiene una gran importancia en el ámbito de la no proliferación y la seguridad nuclear, así como obtener la seguridad nuclear basada en la caracterización de material nuclear (huella nuclear), por lo tanto tener control y conocimiento de la procedencia y usos del mismo material. Es por ello, que aquí la ciencia forense nuclear hace y desarrolla métodos apropiados para cuantificar radionúclidos presentes en los materiales nucleares, y en particular de sus isótopos. Un ejemplo claro son los desechos radiactivos precedentes de

una central nuclear (relación $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ o $^{231}\text{Am}/^{233}\text{Am}$), donde la información es importante para su gestión. Además, se requiere en muchos casos sobre gestión de desechos radiactivos, información obtenida en investigaciones de radiaciones ionizantes, desarrollo nuclear y estudios forenses nucleares [Mayer, Wallenius & Fanghanel, 2007; Shi, Collins & Broome, 2013; Desideri *et al.*, 2011].

Los radionúclidos de vida media larga, como son los actínidos son determinados e identificados por técnicas de rutina. Las técnicas más empleadas para medir emisores alfa son la espectrometría alfa (AS, por sus siglas en inglés) y centelleo líquido (CL). Dicha técnicas son relativamente poco costosas y se han utilizado con mayor frecuencia para la determinación de radionúclidos (AS; ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am y CL; isótopos de U y ^{241}Pu) en muestras ambientales. Sin embargo, la relación de $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, es característica para el origen de Pu, y no es posible determinarlas mediante AS. Adicionalmente, el análisis de los emisores alfa requiere un tiempo de medición relativamente largo, en especial para el análisis de muestras ambientales con baja concentración de estos radionúclidos [Maxwell *et al.*, 2014; Vajda, Kyu & Kim, 2010].

En los últimos años, el uso de la Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) ha mostrado ser una técnica muy poderosa para medir actínidos superando a las técnicas radiométricas. Es una técnica analítica instrumental multielemental y versátil que se ha convertido en una herramienta de gran valía en los modernos laboratorios analíticos. Dicha técnica, es la tecnología más reciente (Figura 1) y ofrece un gran potencial como un rápido método de medición ultrasensible, que es fácil de operar y sólo requiere una cantidad mínima de preparación de la muestra [Sánchez, 2013; Jakubowski, 2008; Inn *et al.*, 2001].

Dentro de la técnica de ICP-MS existen varios equipos, es decir, que cuentan con diversas tecnologías, este es el caso de la Espectrometría de Masas con Sector Magnético con Fuente de Plasma acoplado Inductivamente (ICP-SFMS), la cual ha manifestado recientemente ser una técnica analítica excelente para la determinación rápida y altamente sensible de los isótopos de Pu en distintas muestras. Inequívocamente, ICP-SFMS es la técnica preferida para el análisis de rutina debido a su naturaleza de alto rendimiento en la

determinación de isótopos de Pu en niveles bajos (fg), pero no tan precisa y exacta, como lo es la Espectrometría de Ionización Térmica (TIMS), la Espectrometría de Sector Magnético con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente con varios detectores (MC-ICP-MS), Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (RIMS) y Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS). Específicamente el diseño de sector magnético (ICP-SFMS) se utiliza a menudo en estos estudios debido a su alta sensibilidad y bajo fondo. Por otra parte, cabe mencionar que el ICP-MS todavía tiene algunas limitaciones, principalmente las interferencias (poliatómicas e isobáricas) que pueden afectar su rendimiento analítico. [Hernández & Yllera, 2013; Lariviere *et al.*, 2006].

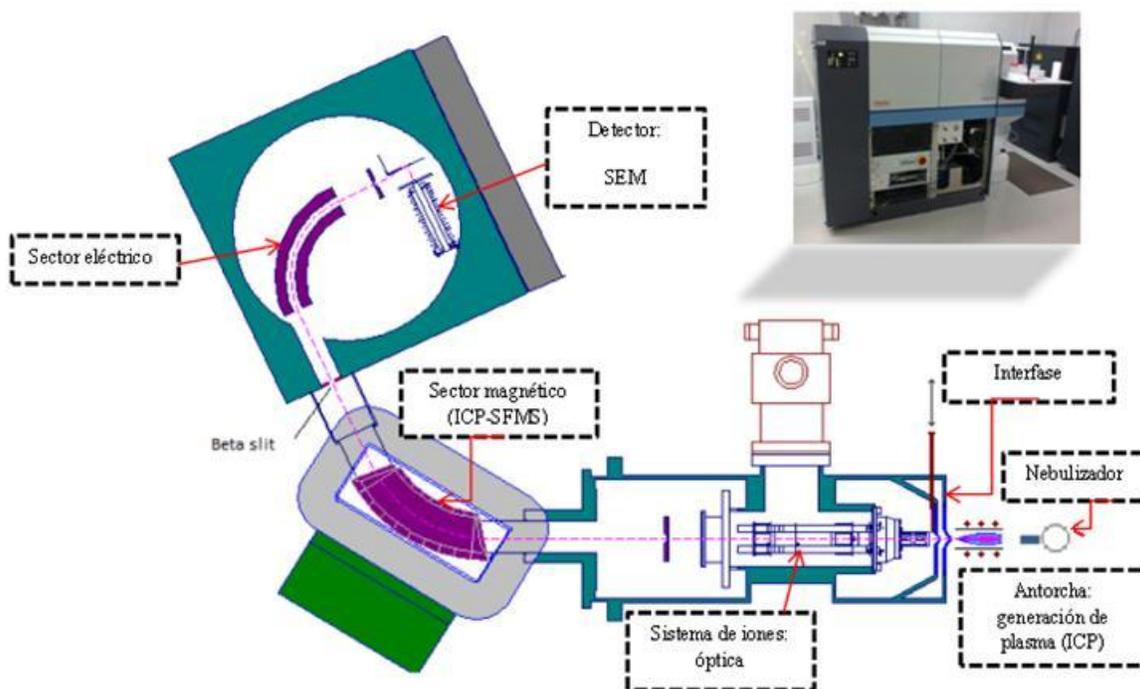


Figura 1. ICP-MS y sus componentes

Dentro de los veinte isótopos del Pu, los más estudiados por su importancia son ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , y ^{242}Pu con vidas medias de 87.74 años, 24,110 años, 6,563 años, 14.4 años y 373,000 años respectivamente. El ^{241}Pu es un emisor beta, mientras que los

otros cuatro son emisores alfa. Los isótopos ^{239}Pu y ^{240}Pu son importantes en estudios ambientales y biológicos por su abundancia relativa y su vida media larga. El análisis de estos isótopos es muy sustancial, ya que genera un efecto ambiental a largo plazo, en especial el isótopo ^{239}Pu [Bu, Cizdziel & Dasher, 2013; Osváth, Vajda Cizdziel & Dasher Molnár, 2009].

El isótopo ^{239}Pu es uno de los radionúclidos que más contribuye al riesgo radiológico. Por esta razón, es de gran importancia la determinación de su concentración, y es necesario realizar controles exhaustivos para garantizar que se cumplen los estándares de seguridad radiológica legalmente establecidos, circunstancia que exige el desarrollo de métodos precisos, exactos y sensibles para su cuantificación [Bu, Cizdziel & Dasher, 2013; Hernández *et al.*, 2014].

Además del Pu, el análisis de los radioisótopos Th, Am, Sr y U en muestras ambientales (como el suelo, la flora, filtros de aire y agua) y en muestras de bioensayo (tales como orina y heces) se realiza con frecuencia en laboratorios de dosimetría interna o laboratorios de bioensayos de instalaciones nucleares, el objetivo de ello es la vigilancia radiológica de rutina y atender los incidentes o emergencias radiológicas [Wang, Chen & Chiu, 2004]. Dicho análisis hoy en día en laboratorios de primer mundo se efectúa mediante ICP-SFMS por las ventajas que ofrece, que se basan en una detección rápida.

Una de las etapas primordiales en el análisis de estos radionúclidos es el tratamiento de muestras, la realización de una digestión a fin de tener los analitos en solución, la cual tiene como fundamento la descomposición de la matriz. En general, se efectúa la digestión húmeda asistida por microondas en recipientes cerrados con ácidos inorgánicos o haciendo una digestión ácida abierta usando vasos de teflón y calentando la muestra por evaporación en una placa calefactora [Truscott *et al.*, 2001].

Sin embargo, todavía es necesario separar los radionúclidos de la matriz, es decir, llevar a cabo una separación radioquímica, debido a que puede contener elementos que pueden producir interferencias poliatómicas y/o isobáricas (^{238}U cuando se quiera determinar ^{239}Pu), dicha separación se puede lograr usando técnicas de elución de columnas secuenciales o cromatografía iónica [Truscott *et al.*, 2001].

El estudio y caracterización de los desechos radiactivos procedentes de centrales nucleares e investigaciones, utilizando Espectrometría de Masas (MS) y técnicas radiométricas se ha tornado a un tema de enorme interés, ya que es muy difícil la cuantificación de radionúclidos de vida media larga, en esta ocasión del ^{239}Pu , esto debido a que se encuentra en pequeñas cantidades en dichos desechos, sin embargo estas pequeñas cantidades representan un riesgo para el ambiente y para la población por ser un isótopo altamente radiotóxico [Silva *et al.*, 2016].

En México no existe una metodología para la cuantificación de emisores alfa en matrices complejas procedentes de desechos radioactivos. No obstante, existe una gran necesidad por parte de la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde de optimizar metodologías novedosas para identificación y cuantificación de estos emisores basándose en MS. Por ello, la finalidad principal de este proyecto es desarrollar una metodología que sea capaz de cuantificar el ^{239}Pu con mejores LOD y LOQ que AS, así como optimizar los procesos radioquímicos de purificación, con el objeto de obtener un método analítico robusto para medir el isótopo de ^{239}Pu en desechos radiactivos.

La determinación precisa de los isótopos de Pu por ICP-SFMS se ve obstaculizada por $^{238}\text{UH}^+$ y $^{238}\text{UH}_2$, si no se hace una previa separación radioquímica los cuales interfieren con los isótopos ^{239}Pu y ^{240}Pu , respectivamente, debido a la presencia de U. Para evitar estos problemas, dos soluciones complementarias se pueden aplicar: la pre-concentración y purificación de la fracción Pu utilizando resinas de cromatografía de iones, y / o la reducción de la formación de hidruros utilizando sistemas de introducción de muestras especiales, tales como micronebulizadores junto con el sistema de desolvatación [Lee *et. al.*, 2015]. Por lo que el objetivo de éste proyecto de tesis es desarrollar un método analítico para determinar isótopos de Pu (en especial ^{239}Pu) en desechos radiactivos con previa separación radioquímica usando ICP-SFMS.

Problema científico

El estudio y caracterización de los desechos radiactivos procedentes de centrales nucleares e investigaciones, utilizando MS y técnicas radiométricas. Estos estudios se han tornado a un tema de enorme interés, ya que es muy difícil la cuantificación de radionúclidos de vida media larga, en esta ocasión de isótopos de Pu, especialmente el ^{239}Pu , esto debido a que se encuentra en pequeñas cantidades en dichos desechos, sin embargo estas pequeñas cantidades son de riesgo para el ambiente y la población por ser un isótopo altamente radiotóxico. En México no existe una metodología para la cuantificación de emisores alfa en matrices complejas procedentes de desechos radiactivos. No obstante, existe una gran necesidad por parte de la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde de optimizar metodologías novedosas para identificación y cuantificación de estos emisores basándose en MS y AS. Por ello, la finalidad principal de este proyecto es desarrollar una metodología que se capaz de cuantificar isótopos de Pu en niveles ultra-traza, así como optimizar los procesos radioquímicos de purificación, con el objeto de obtener un método analítico robusto para medir el isótopos de Pu, especialmente ^{239}Pu en muestras de suelo catalogados como desechos radiactivos.

Objetivo general

Implementar un método analítico para medir isótopos de Pu en muestras de suelo catalogados como desechos radiactivos usando ICP-SFMS.

Objetivos particulares

1. Aplicar los procedimientos normativos para la manipulación de muestras radioactivas que contiene emisores alfa, gamma y beta.
2. Aplicar y establecer un protocolo para la disolución de patrones de referencia certificado de Pu.

3. Mejorar los métodos de mineralización de muestras usando digestiones ácidas con horno de microondas.
4. Optimizar e implementar un método radioquímico para purificar Pu en muestras de suelo.
5. Medir el isótopo de ^{239}Pu mediante la técnica de ICP-SFMS.

2. Revisión de literatura

2.1. Radioactividad y radiación ionizante

2.1.1. Radioactividad. Breve historia y su origen

Los hombres en la historia han sufrido cambios drásticos, como el ascenso del salvajismo primitivo y sedentario hasta la civilización que por hoy ha alcanzado, resaltando que lo más relevante es el desarrollo de la ciencia y la tecnología a través de los años. Las personas de hace alrededor de 2,500 años creían, que el mundo estaba gobernado por dioses con poderes sobrenaturales y omnipotentes. Sin embargo, la ciencia le permitió al hombre tener un conocimiento más cimentado y fiable para la explicación de las propiedades y fenómenos del mundo donde se encuentra [Needham & Pagel, 2015].

Por otra parte, durante mucho tiempo, se le dió poca importancia al conocimiento de la materia, a la forma en que está constituida y a sus componentes. El átomo prácticamente no significaba nada aún a la mayoría de las personas que vivieron hace tan sólo 50 años [Brandan, Perches & Ostrosky, 1987].

A continuación se presenta un breve recuento de acontecimientos que le dieron rumbo a la ciencia y llegó al descubrimiento del fenómeno de la radioactividad:

Demócrito (nació en el año 470 a.C.), fue el hombre pionero en pensar en el átomo. Infirió que la materia que constituía a la naturaleza debía de estar formada por partículas muy pequeñas, indivisibles e invisibles, a las que llamó "átomos" y que consideró indestructibles. De igual manera, supuso que los átomos de cada elemento eran diferentes en tamaño y forma, y en consecuencia esto le daba propiedades disímiles a cada elemento. Sin embargo su manera de pensar, no trascendió en su época. Asimismo, los filósofos griegos no comprobaban experimentalmente sus teorías, sino que por razonamientos sistemáticos obtenían sus conclusiones; y por ello en parte, desaparecieron los escritos de Demócrito y sólo quedaron fragmentos de ellos. Otra de las razones por la cual se desvanecieron dichos escritos fue la teoría de Aristóteles sobre la materia. Aristóteles creía

que la materia estaba formada por sustancias básicas llamadas "elementos": fuego, aire, tierra y agua, que, a diferencia de los átomos, sí se podían ver y se podían sentir. Las ideas de Aristóteles tuvieron más peso que las de Demócrito y gobernaron el conocimiento sobre la materia por casi 2,000 años [Brandan, Perches & Ostrosky, 1987].

Hace un poco más de 100 años, Becquerel descubrió la radiactividad después de que se enteró del descubrimiento por Roentgen de los rayos X en una reunión de la Academia Francesa de la Ciencia. Su descubrimiento en 1896 fue resultado del trabajo realizado por él, su padre y su abuelo en la fosforescencia y fluorescencia. Con el uso de sales de uranio, conocieron las propiedades fosforescentes, para reproducir los rayos Roentgen con la noción equivocada de que eran un fenómeno relacionado. La ardua investigación por Becquerel y otros brillantes científicos, como Ernest Rutherford, donde reveló ágilmente las diferencias en estas radiaciones y condujo a la clasificación de la radiación alfa, beta y gamma y las propiedades de la radioactividad en otras sustancias [Donald, 1996].

El trabajo de Becquerel fue reconocido por Madame Curie, influyendo en la orientación de su tesis hacia el trabajo que condujo al aislamiento del radio (Ra) y la introducción del término radioactividad para describir estos fenómenos. A pesar de que la unidad de radiactividad se denota actualmente como el Becquerel (Bq) en reconocimiento de sus logros, pocas personas, incluso en el campo de la medicina nuclear, son plenamente conscientes de la amplitud y la importancia de su trabajo [Donald, 1996].

Marie Skłodowska-Curie, fue una mujer emprendedora y fiel a la ciencia, nacida en el año de 1867 en Varsovia, Polonia. Pudo viajar a París para 1891, donde obtuvo un grado en física y otro en matemáticas, posteriormente fue acreedora de una beca que le permitió seguir estudiando, enfocándose a las propiedades magnéticas de los aceros, éste proyecto le permitió conocer a quien fue su esposo en 1895, Pierre Curie. Marie cuando conoció a Pierre ya era un científico destacado, realizó estudios sobre propiedades magnéticas, descubrió la piezoelectricidad, estudió la simetría en cristales entre otras hazañas. Sin embargo, Marie Curie estaba fascinada con los misteriosos rayos de Becquerel, por lo que comenzó a investigar qué metales y aleaciones emitían mencionados rayos. Luego analizó

minerales, diseñó un método diferente al que el prof. Becquerel empleó, ella se propuso cuantificar el rayo emitido, basándose en la capacidad de la radiación de ionizar el aire y empleó la balanza de cuarzo piezoeléctrico diseñada por Pierre para medir las corrientes producidas. Como resultado se percataron que existían minerales que producían una radiación más intensa que la del U puroya estudiado por Becquerel. En 1898 descubren dos nuevas sustancias radiactivas: el Po y el Ra, las cuales son más activas que el U. En 1903 recibieron el premio Nobel de física junto Becquerel por el descubrimiento de la radioactividad natural. Años más tarde, Marie Curie tuvo una hija llamada Irene quien fue su legado dentro de la ciencia, al tomar el camino de su madre. Irene contribuyó notablemente al desarrollo de la ciencia en Francia, descubrió la radioactividad artificial junto con su esposo Frederick Joliot-Curie, por lo que ambos recibieron el premio Nobel de Química después de un año de la muerte de Marie Curie [Muñoz, 2013].

Cabe mencionar que los hallazgos de Pierre y Marie Curie en relación a la radiactividad abrieron la puerta a diversas aplicaciones del Ra en la medicina que fueron los antecesores de la braquiterapia moderna. El comportamiento altruista de Pierre y su disposición permitió el descubrimiento de los rayos gamma, que actualmente se aprovecha en la técnica utilizada de radiocirugía con bisturí de rayos gamma [Man *et al.*, 2015].

La radiactividad es el proceso de la desintegración y la transformación de los núcleos atómicos inestables seguidos con la emisión de partículas nucleares y / o radiación electromagnética espontánea. La radiación nuclear y las fuentes de radiactividad (radionúclidos), hoy por hoy se han convertido en una parte fundamental de la vida cotidiana. La cantidad y la calidad de nuestra comida, nuestra salud, bienestar en general, son gracias en gran parte, a las fuentes radiactivas y sus cuantiosas aplicaciones en la medicina, la biología, la agricultura, la industria y la generación de energía eléctrica. En la Figura 2 se muestra el espectro electromagnético donde se observa la clasificación de la radiación [L'Annunziata, 2007; Jha Shengli, 2011]

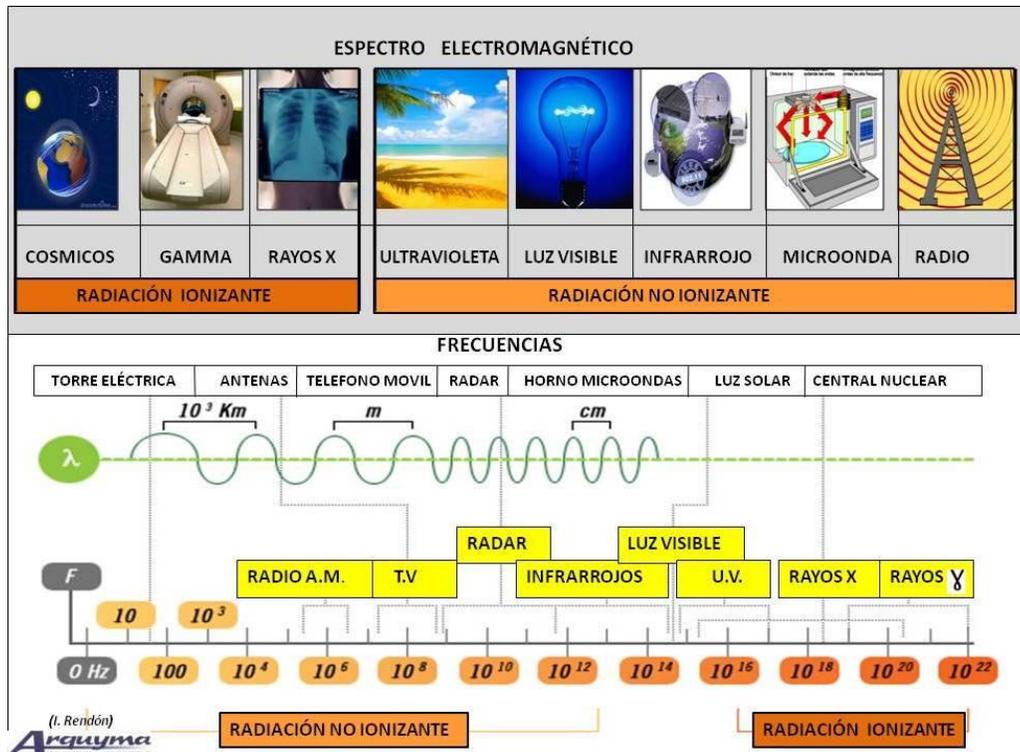


Figura 2. Espectro electromagnético

La radiactividad es un fenómeno natural y las fuentes naturales de radiación son las características del entorno. Como ya se ha venido mencionando, la radiación y sustancias radiactivas tienen muchas aplicaciones benéficas. Sin embargo, la radiación puede traer riesgos para los trabajadores, el público y al medio ambiente, por lo que tienen que ser evaluada y controlada. Las actividades tales como los usos médicos de la radiación, la operación de las instalaciones nucleares, la producción, el transporte y el uso de material radiactivo, y la gestión de los residuos radiactivos deben, por tanto, estar sujetas a las normas de seguridad [IAEA, 2011].

La regulación de la seguridad es una responsabilidad nacional. Sin embargo, los riesgos pueden trascender las fronteras nacionales, y la cooperación internacional sirve para promover y mejorar la seguridad en todo el mundo mediante el intercambio de experiencia y mediante la mejora de las capacidades para controlar los riesgos, para evitar accidentes, para responder a las emergencias y mitigar las consecuencias nocivas. Los Estados tienen la

obligación de diligencia y deber de cuidado, y se espera que cumplan con sus compromisos y obligaciones nacionales e internacionales [IAEA, 2011].

La radiación ionizante puede inducir efectos agudos (por ejemplo, quemaduras) o a largo plazo (por ejemplo, cáncer y enfermedades hereditarias), clasificados también como efectos determinísticos y estocásticos. Las fuentes de radiactividad se utilizan en todo el mundo para muy bastantes y variadas aplicaciones q benefician a la industria, la medicina, la investigación, la agricultura y a la educación. La mejora de los servicios sanitarios, junto con el envejecimiento de la población, ha hecho creciente la utilización de radionúclidos y de radiaciones con fines de diagnóstico y tratamiento. Sin embargo existe la contraparte, por ejemplo la amenaza del terrorismo, los usos potencialmente maliciosos de las fuentes radiactivas, el tráfico ilícito, el efecto gravoso de los costos y el uso generalizado de dispositivos nucleares obligan a las autoridades estatales a tomarse más seriamente la protección y la seguridad frente a la radiación [Shengli, 2011].

2.2. Aspectos generales de Seguridad y Protección radiológica y organizaciones principales

A finales del siglo XIX, se descubrieron fenómenos que provocaron un cambio radical en el desarrollo de la ciencia: la radiactividad y los rayos X, sin embargo, con ello se pusieron en manifiesto los daños producidos por las radiaciones ionizantes. A al mismo tiempo también se identificaron bastos beneficios y además se desarrollaron nuevos procesos tecnológicos, por lo que surgió la necesidad de establecer medidas que garantizaran la protección y seguridad del ser humano, con ello dio origen a la disciplina denominada Protección Radiológica. Al inicio del siglo XX, se publicaron las primeras recomendaciones y regulaciones referentes a la protección contra el empleo de la radiación y se comenzó la creación de las primeras organizaciones encargadas de la protección radiológica [CSN, 2015]. La protección radiológica abarca varias actividades y experiencias, que al paso de los años siguen ampliándose, permitiendo así evoluciones significativas tanto en términos de comprensión científica y en términos de su entorno social [Lazo, 2016].

En el año de 1925, comenzó la inquietud de los involucrados en las sociedades radiológicas de varios países, sobre el tema de la protección radiológica y de quien se haría cargo de las cuestiones de la seguridad radiológica. Con un objetivo en común, se reunieron en Londres y realizaron el Primer Congreso Internacional de Radiología. Posteriormente se organizó otro congreso que se enfocó un poco más en temas de medicina nuclear. Al ver la necesidad y el haber interés de establecer un comité o una sociedad encargada del control de la protección y seguridad radiológica, en 1950, se creó la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP, por sus siglas en inglés) reconocida como la agencia no gubernamental líder para guiar en todos los asuntos de la seguridad radiológica. Además, establecer la filosofía de la protección radiológica fundamentada en los conocimientos científicos sobre los efectos biológicos de las radiaciones ionizantes [Cember & Johnson, 2009; CSN, 2015].

Dentro de la información más relevante de la ICRP, en 1977, hace pública su recomendación Núm. 26 donde establece un sistema de protección radiológica basado en tres principios básicos: justificación, optimización y limitación de dosis, además de cuantificar los efectos estocásticos de la radiación. En la Publicación 60 (publicada en 1990), la Comisión revisó sus recomendaciones y extendió su filosofía a un sistema de protección radiológica, manteniendo los principios fundamentales de protección. Dentro del último principio de la ICRP 26 recomienda un máximo equivalente de dosis efectiva (EDE) de 50 mSv (5,000 mrems) en 1 año para los POE's y se aclaró que este límite debe incluir la suma tanto de la dosis de radiación externa como la interna, ocasionados por radionúclidos depositados en el organismo. Al realizar estudios continuos de los supervivientes japoneses de las bombas atómicas sugirieron que la probabilidad de cáncer mortal radiogénico podría haber sido subestimado. En consecuencia, en la publicación de la ICRP 60, la comisión recomienda un límite en EDE para la exposición ocupacional de 20 mSv (2,000 mrems) como promedio durante un período de 5 años (100 mSv, o 10,000 mrems en 5 años) y dosis máxima en cualquier año de 50 mSv. Para público en general de 1 mSv/año [ICRP, 2007; CSN, 2015; IAEA, 2016].

En la aplicación de los tres principios del sistema de protección radiológica para la protección de los trabajadores, adquiere una mayor importancia el principio de

optimización. La legislación nacional adopta el principio de la optimización de la protección radiológica, mejor conocido por el principio ALARA. ALARA (por sus siglas en inglés) se define como la dosis recibida por los POE's de radiaciones ionizante debe mantenerse tan baja como razonablemente sea posible y siempre por debajo de los límites de dosis establecidos en dicha legislación [CSN, 2015].

Para aplicar este principio es necesario prestar mayor atención a todas las medidas de protección radiológica orientadas a la prevención de la exposición a radiaciones, y éstas se fundamentan en:

- La evaluación del riesgo radiológico asociado a toda actividad que implique el uso de radiaciones ionizantes.
- La clasificación radiológica de los trabajadores involucrados en función del riesgo radiológico inherente al trabajo a desarrollar como parte de esa actividad.
- La clasificación radiológica de los lugares de trabajo en función de los niveles de radiación y de contaminación previsibles como consecuencia de esa actividad.
- La aplicación de normas y medidas de control adecuadas a las distintas categorías de POE's y a los distintos lugares de trabajo [CSN, 2015].

Otras organizaciones que han tomado un papel importante en el desarrollo y seguimiento de la protección y seguridad radiológica, como es el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA por sus siglas en inglés), el cual es un organismo experto de las Naciones Unidas con sede en Viena, Austria que se fundó en 1956 con el fin de promover los usos pacíficos de la energía nuclear, y recomienda normas de seguridad básicas que se apoyan, en la medida posible en la práctica y en las recomendaciones de la ICRP. La Agencia para la Energía Nuclear (NEA, por sus siglas en inglés) que forma parte de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD), que es una organización internacional conformada por 35 países (actualmente) industrializados que cooperan para promover el desarrollo económico entre sus miembros y se originó oficialmente el 30 de septiembre de 1961. En relación a la función de la NEA, es promover el desarrollo de la ciencia, la ingeniería, y los principios legales para el uso seguro y

benéfico de la energía nuclear con fines pacíficos [Cember & Johnson, 2009; OECD, 2016].

A manera de concretar la estructura internacional de la protección radiológica, menciono lo siguiente: el Comité Científico de las Naciones Unidas sobre los Efectos de las Radiaciones Atómicas (UNSCEAR) evalúa lo concerniente a la ciencia aplicada a ésta área, la ICRP utiliza evaluaciones realizadas por el UNSCEAR para desarrollar principios y recomendaciones de protección; el IAEA, la Agencia Europea de Energía Nuclear (precursora de la NEA) y la Comisión Europea (todas éstas creadas alrededor de los años 50), han usado las recomendaciones producidas por la ICRP para desarrollar normas. En relación al ámbito nacional cada país cuenta con sus respectivas autoridades que basándose en las recomendaciones, principios y normas establecidas por las organizaciones internacionales crean sus normas para la regulación dentro de la protección radiológica. En México la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS) regula la seguridad nuclear, radiológica, física y las salvaguardias del uso de la energía nuclear para proteger la salud de la población y el ambiente, así como atender los compromisos internacionales en el uso pacífico de la energía nuclear.

En la Figura 3 [Lazo, 2016] se muestra gráficamente la estructura internacional de la protección radiológica, se detallada el flujo del conocimiento y experiencia en ciencia, principios, normas e implementación de la protección radiológica, mencionando algunas otras organizaciones involucradas, incluyendo dentro de la esfera los valores y factores sociales que coadyuvan en el desarrollo de la protección radiológica [Lazo, 2016; CNSNS, 2016].

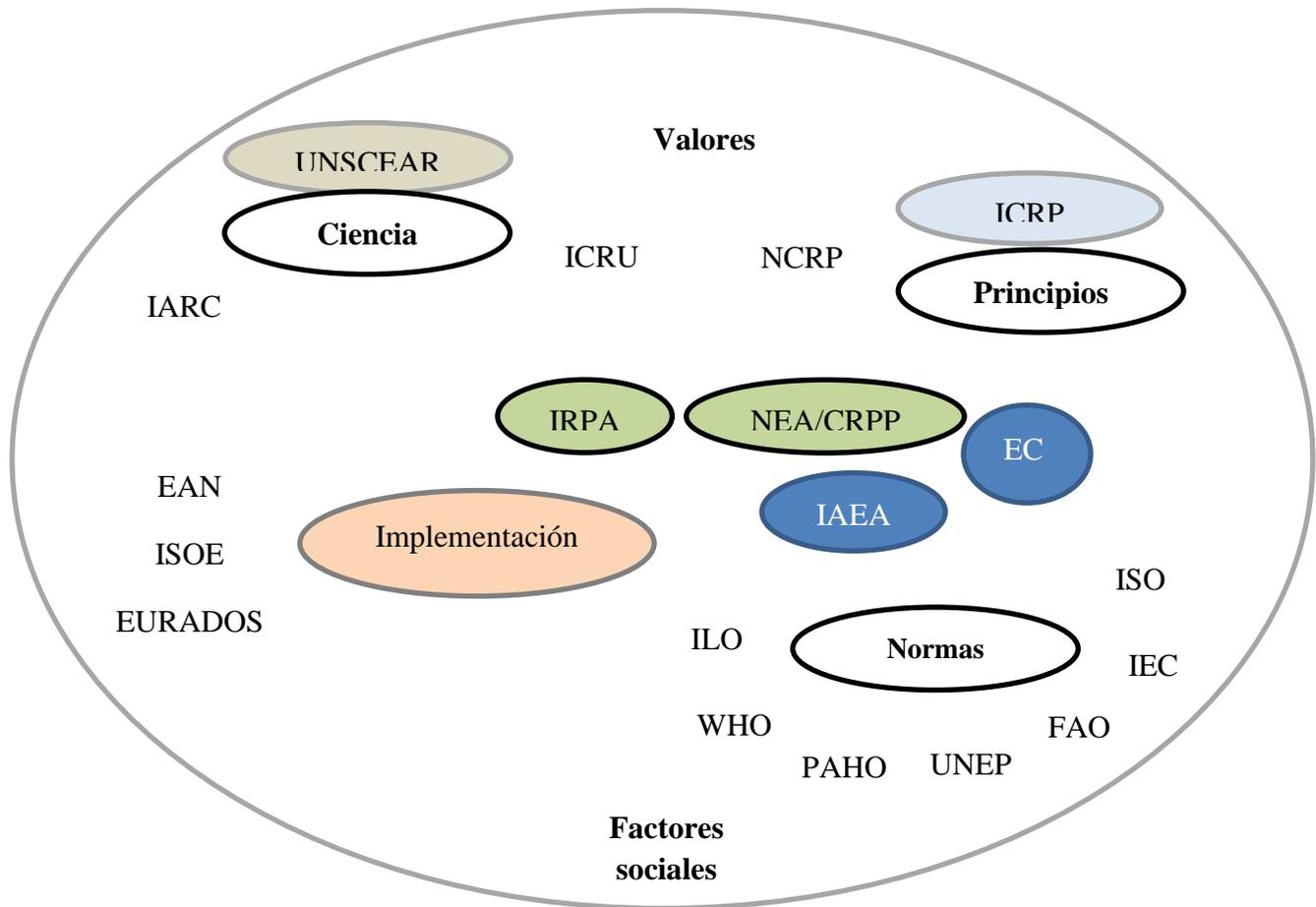


Figura 3. Estructura internacional de la protección radiológica

2.3. Dosimetría y dosimetría interna del Pu

El término dosis se utiliza para describir cuantitativamente el grado de irradiación al que se ha expuesto un ser humano, formalmente se ha establecido la magnitud dosis absorbida (D) como la magnitud dosimétrica fundamental, a continuación se darán a conocer conceptos básicos sobre las magnitudes dosimétricas generales. Aunado a lo anterior, la exposición del individuo a las radiaciones ionizantes le puede producir efectos mortíferos en función de parámetros como la naturaleza de la radiación, la energía depositada en el tejido y la sensibilidad del tejido irradiado, entre otros, por tanto, es

irrefutable la necesidad de cuantificar la radiación recibida para tener un control absoluto y poder gozar de una calidad de vida adecuada [Carranza *et al.*, 2010].

La dosis absorbida de radiación ionizante se define como la energía depositada por unidad de masa, y tiene como unidad del SI el gray (Gy), que es J kg^{-1} . Algunas radiaciones son más dañinas que otras, y en consecuencia pueden causar efectos estocásticos, los cuales se producen en forma aleatoria o natural y no tienen ningún umbral. El concepto de efectos estocásticos se introdujo en 1982 por la ICRP. Además existe otro tipo de efecto aún más letal, los efectos no-estocásticos o determinísticos que tienen un umbral, y después de que superan el nivel umbral de dosis absorbida ocurre la muerte celular. Éste concepto fue adoptado en 1993 por el NCRP. Para cuantificar mencionados efectos, se introdujo una magnitud que tomara en cuenta esto, la dosis equivalente (H) o equivalente de dosis, que se define como la dosis absorbida promediada en un órgano o tejido multiplicada por un factor de ponderación de la radiación. Este factor tiene asignado el valor de 1 para las radiaciones principales usadas en medicina como son fotones y los electrones. Para las partículas alfa e iones pesados, el factor de ponderación de la radiación es 20; para los protones, es 2, y para los neutrones, es una función continua de la energía de los neutrones que inciden en el cuerpo. La unidad de H es el sievert (Sv). Los factores de ponderación de la radiación se detallan en la ICRP en la Publicación 92 [ICRP, 2011; NCRP, 1993; SEPR, 1995].

La probabilidad de daño y las diversas severidades ocasionadas por la exposición a la radiación, son dependientes de los diferentes órganos y tejidos que son irradiados. A la mezcla de la probabilidad de daño y la severidad, se le conoce como detrimento (en la salud), y para reflejar el detrimento combinado de los efectos estocásticos debidos a las dosis equivalentes en todos los órganos y tejidos del cuerpo, la dosis equivalente en cada órgano y tejido se multiplica por su correspondiente factor de ponderación de tejido, y finalmente se suman para dar lugar a la dosis efectiva (E), ya que sigue siendo dosis equivalente es el Sv su unidad. Los factores de ponderación tisulares recomendados vienen establecidos en las recomendaciones del 2007 de la ICRP [ICRP, 2011].

En la Figura 4 se muestran los tipos de efectos de la radiación a nivel celular [Hernández, 2010].

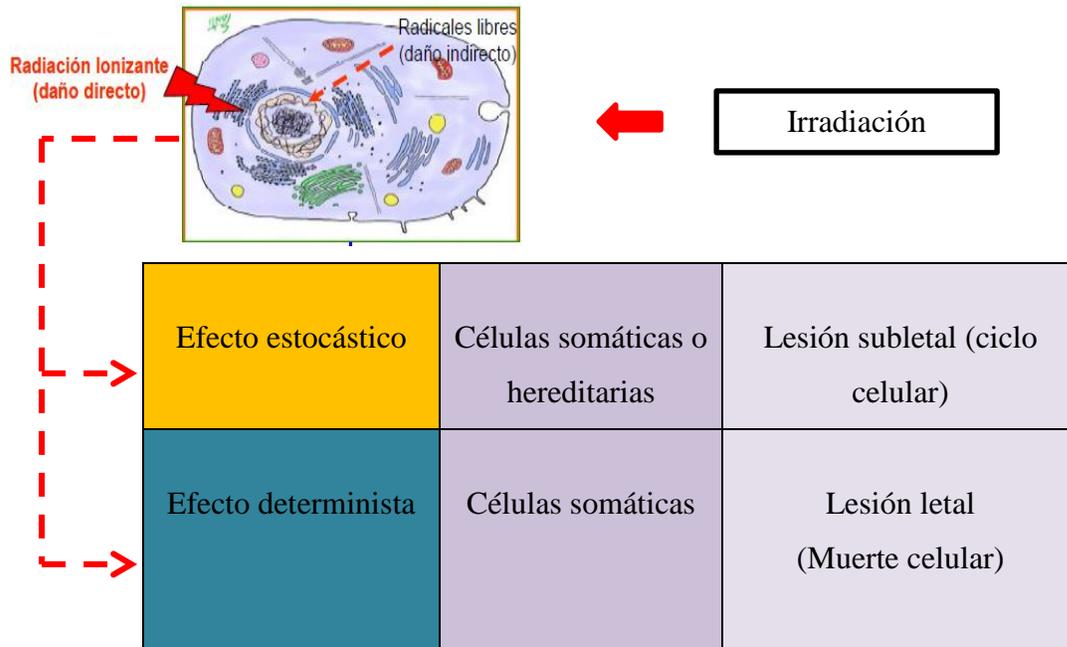


Figura 4. Efecto de la radiación ionizante a nivel celular

Por otra parte, cabe resaltar que el tipo de radiación, es un parteaguas para saber el impacto que tendrá en todos los escenarios, en especial en la salud. En esta ocasión se habla de las partículas alfa que se producen con energías elevadas (alrededor de 3 y 9 MeV), son más densamente ionizantes que otro tipo de radiación y en consecuencia provocan daños biológicos más serios a nivel celular. La exposición a la radiación puede ser externa o interna. La radiación por partículas alfa de fuentes externas al cuerpo no penetra en la capa superior de la piel, ya que su recorrido es muy corto, y por lo tanto habitualmente no supone un riesgo para la salud. Entonces, la mayor preocupación acerca de los efectos que puede ocasionar en la salud, es el daño biológico que pueda sobrevenir una vez que las partículas alfa del Pu se han incorporado en el cuerpo por inhalación, ingestión o heridas. Además todos los radionúclidos emisores alfa tienen largos períodos de semidesintegración física y vida media biológica, lo que alarga su efecto nocivo dentro del cuerpo [Liu *et al.*, 2016].

Después de un tiempo corto del descubrimiento del Pu, se dió a conocer la radiotoxicidad potencial de los isótopos de vida media larga y emisores alfa del Pu, y están mayormente expuestos al Pu, los trabajadores dedicados a la producción de éste elemento, los que están inmersos en el reprocesamiento del combustible nuclear, la clausura y las operaciones de limpieza, y en relación al público en general, está expuesto como resultado de las pruebas de armas nucleares, accidentes nucleares, o vertidos y eliminación de desechos de instalaciones nucleares. La radiación de partículas alfa es el principal riesgo que presume la exposición al Pu, sin dejar a un lado que también el Pu cuenta con emisiones gamma, beta, y neutrones de fisión espontánea. El Pu es capaz de permanecer en el cuerpo durante varias décadas, aumentando el riesgo de cáncer. Recientemente se han visto esfuerzos sin precedentes para lograr una mejor comprensión de los riesgos de cáncer después de la exposición a dosis de radiación menores a 100 mGy [Harbron, 2016].

El monitoreo individual, con el objetivo de evaluar la dosis interna, puede llevarse a cabo por mediciones de actividad del cuerpo y de los órganos (llamadas in Vivo o mediciones directas), por bioensayos (llamados in Vitro o mediciones indirectas), por muestreo ambiental, o por una combinación de éstas. Es más confiable la evaluación de la dosis interna mediante medición indirecta, esto debido a que a la radiación emitida es de baja penetración y es difícil detectar directamente cuando la fuente se encuentra dentro del cuerpo, además el límite de detección en la vigilancia in vivo puede superar al límite anual (ALI) establecido [Cerchietti & Argüelles, 2016].

Para Pu, las muestras de orina son usadas generalmente para la mayoría de las evaluaciones de dosis internas. También es empleado las heces fecales, sin embargo, la recolección de orina es relativamente más fácil en los volúmenes requeridos. En relación a lo anterior, es muy importante que el desarrollo del método analítico sea lo más preciso y exacto haciendo uso de las herramientas y los procedimientos necesarios y adecuados. Los datos analíticos provenientes del método radioquímico (el cual es una de las etapas decisivas) conducen a la toma de decisiones en el plano dosimétrico. La inmediata evaluación de la dosis es substancial y se logra demostrando competencia técnica con estándares, dando información a los trabajadores, estableciendo un historial de cada uno de

ellos, y emitiendo una respuesta frente a situaciones especiales [Liu *et al.*, 2016; Cerchietti & Argüelles, 2016].

El control de la exposición ocupacional y de los riesgos de la incorporación de Pu no ha tenido una marcada evolución, aún es una de las mayores dificultades y uno de retos que debe revolver la práctica de la protección radiológica. La elección de una adecuada técnica de medición depende de varios factores como del tipo de energía emitida por las radiaciones, el comportamiento biocinético del contaminante, el decaimiento radiactivo, la sensibilidad, las posibilidades y conveniencia de la técnica, etc. En particular el monitoreo interno de la incorporación de isótopos de Pu, presenta dos características primordiales: por un lado, su alta radiotoxicidad, dando como resultado límites de incorporación muy bajos, y por otro lado, el conflicto que presenta la detección en el cuerpo humano cuando se incorpora en bajas cantidades [Cerchietti & Argüelles, 2016].

Por otra parte, la búsqueda y estudio de la contaminación ambiental por actínidos, no sólo es importante la evaluación de riesgos en el ser humano y las medidas de protección radiológica, sino también el impacto radiológico que puede ocasionar sobre la flora y la fauna. Cabe mencionar, que se requiere el conocimiento de la química, el comportamiento, la composición isotópica de los materiales nucleares, para así reflejar el origen, el uso y las actividades nucleares en curso, esta información es de gran interés en particular para la ciencia forense nuclear y controles de seguridad nuclear [Konegger-Kappel & Prohaska, 2016].

Es importante tener en cuenta el metabolismo del Pu, ya que en ocasiones algunos radionúclidos sustituyen a elementos esenciales del organismo humano, esto debido a que tienen una química o comportamiento similar en el organismo y los incorpora normalmente sin percatarse que son anomalías. El método de desincorporación más empleado para los actínidos especialmente para el Pu, es la quelación de estos elementos por el DTPA (dietilentriaminopentaacético); los quelantes tienen la capacidad de formar complejos biológicamente eliminables con los radionúclidos y de esta manera pueden ser expulsados por vía urinaria. Cabe mencionar, que los quelantes son útiles para aquellos radionúclidos que están fijamente ligados al Ca. En los huesos, es donde se absorbe el Pu y en el hígado, donde se recoge y se concentra. La absorción del Pu en el cuerpo no es

eficiente cuando se ingiere; sólo el 0.04% del óxido de plutonio se absorbe luego de la ingestión. El Pu absorbido se excreta muy lentamente, contando con una semivida biológica de 200 años. Su recorrido es lentamente a través de las membranas celulares, por lo que la absorción mediante la ingestión y la incorporación a la estructura ósea ocurre espaciosamente. En conclusión, el Pu se torna más peligroso cuando se inhala que cuando se ingiere. El riesgo de cáncer de pulmón aumenta una vez que el total de la dosis equivalente (o más bien dosis efectiva) de Pu inhalado excede de 400 mSv [Morss, Edelstein & Fugere, 2010; Miner & Schonfeld, 1968; Emsley, 2001; U.S. Department of Energy, 2008; Cohen, 1977; Shannon, Schonbeck & McClure, 2004].

La toxicidad del Pu ha llevado a investigadores a realizar estudios arduos de su metabolismo en el organismo animal desde hace tiempo atrás. En el caso de la absorción del Pu en el organismo animal con los resultados obtenidos llegaron a la conclusión de que el sitio de administración se ve afectado en gran medida por el método de administración y el estado de oxidación del Pu, a mayor detalle, encontraron que una solución de PuO_2^{2+} se absorbe con mayor facilidad que el Pu^{3+} enseguida del Pu^{4+} . Asimismo, con la contribución de otros grupos científicos concluyeron que la absorción desde el lugar de la administración está relacionada con la hidrólisis, la solubilidad de Pu y además que la absorción mejora al existir la presencia de un agente complejante [Langham, 1914].

Recientemente, Baimukhanova et al., [2016] han realizado experimentos en cerdos para evaluar el efecto del Pu, el cual representa el mayor riesgo para los seres vivos por su grado de radiotoxicidad y por su alta actividad dentro de la mezcla combustible de los productos de fisión. Esto lo hacen simulando un accidente en un reactor nuclear con combustible mixto (U 80% y Pu 20%). Los resultados obtenidos se podrían escalar probablemente a la dosis de radiación de Pu de emergencia que puedan recibir para varios órganos y tejidos los seres humanos en caso de un accidente en un reactor en funcionamiento. Las conclusiones a las que llegaron fueron las siguientes: las dosis interna del Pu en humanos con una masa de 1 kg expuestos a evaporaciones de combustible nuclear mixto, no superarían los límites permisibles establecidos en las normas de seguridad radiológica para la exposición laboral. Sin embargo, la columna del combustible del núcleo de un reactor nuclear puede alcanzar o hasta superar un peso de 50 toneladas; es

decir, que en caso de haber un accidente y exponerse a productos de fisión del combustible nuclear de dicha masa, las dosis de radiación para el cuerpo humano se incrementarían en varias miles de veces, ocasionando repercusiones adversas [Baimukhanova *et al.*, 2016].

2.4. Desechos Radiactivos: procedencia, clasificación, características, tratamiento y disposición final

La energía nuclear es la única tecnología que produce energía a gran escala y que asume la total responsabilidad de todos sus desechos. La generación y la acumulación de cualquier tipo de desecho, va aumentando proporcionalmente con el desarrollo de la industria, y esto da lugar a un problema difícil de abordar en términos de tecnología existente. Los desechos radiactivos sobresalen por su peligrosidad y por su dificultad de eliminación en corto plazo, por ello y otras cosas, la sociedad tiene una percepción negativa sobre el empleo de la energía nuclear, especialmente por los desechos radioactivos producidos en los reactores nucleares, y por ende esto también se traduce en la búsqueda de alternativas para abordar científica y tecnológicamente el tema de la gestión de desechos [World Nuclear Association, 2015; Muñoz, 2013].

El volumen de los desechos radiactivos producidos por la industria nuclear es más pequeño en comparación con otros desechos generados por otro tipo de industrias. Cada año, las instalaciones de generación de energía nuclear en todo el mundo producen cerca de 200,000 m³ de desechos radiactivos de actividad baja e intermedia, y aproximadamente 10,000 m³ de desechos de alto nivel incluyendo el combustible utilizado. En los países que conforman la OECD, unos 300 millones de toneladas de desechos tóxicos se producen cada año, mientras que la cantidad de desechos radiactivos es solamente de 81,000 m³ por año [World Nuclear Association, 2015].

Los desechos radiactivos se definen como materiales radiactivos desechados y que de momento no tienen una utilidad inmediata, por lo tanto las industrias que utilizan este tipo de material están obligados a gestionar este tipo de desechos. En otras palabras, los desechos radiactivos pueden ser utilizados para otra actividad sin dejar el término de

material radiactivo. Otra definición está dada por la Agencia de Energía Nuclear de la OECD y es la siguiente: "*Toda sustancia para la cual no está prevista ninguna utilización y que contiene radionúclidos en concentración superior a la que las autoridades competentes consideran admisibles en materiales que se van a tirar o que se van a manejar sin control*" [Nagasaki & Nakayama, 2014].

En México, conforme al Reglamento General de Seguridad Radiológica (RGSR), un desecho radiactivo se define como cualquier material que contenga o esté contaminado con radionúclidos, concentraciones o niveles de radiactividad, mayores a las señaladas por la CNSNS en la norma técnica correspondiente y para el cual no se prevé uso alguno [ININ, 2013].

Los desechos radiactivos se generan a partir de usos de la energía nuclear, mayormente en la generación de ésta, así como del empleo de radioisótopos para fines médicos, agrícolas, industriales e investigación. En México, los principales generadores de este tipo de desechos son: la Central Nuclear Laguna Verde ubicada en el Estado de Veracruz, los hospitales de sector público (S. XXI, Juárez de México, etc) y privado, los centros de investigación del sector salud como son los Institutos Nacionales de Cancerología, Epidemiología y Nutrición, además del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Instituciones educativas (UNAM, INP-CINVESTAV entre otras), y asimismo empresas como PEMEX y Altos Hornos de México [Nagasaki & Nakayama 2014; Emeterio, Monrroy & Sotelo, 2012].

La clasificación de desechos radiactivos según el IAEA 1994 (Guía de Seguridad N° 111-G-1.1) es muy similar a la hecha por la Unión Europea, y están muy orientada hacia una solución apropiada y eliminación segura. Dicha clasificación se muestra en la Tabla 1 [Streffler *et al.*, 2011].

Existe una clasificación más reciente de la IAEA 2009a, la cual está plasmada en un gráfico, donde se realiza la clasificación en base al tiempo de vida media del radionúclido y a la actividad del radionúclido (Figura 5) [Streffler *et al.*, 2011].

Tabla 1. Clasificación de los desechos radiactivos según IAEA 1994

Tipo de desecho	Características	Opción de disposición
Desechos exentos	Los niveles de actividad iguales o inferiores a los niveles de dispensa y que se basan en una dosis anual de los miembros del público de menos de 0.01 mSv.	No hay restricciones radiológicas
Desechos de intermedio y bajo nivel	Los niveles de actividad por encima de los niveles de dispensa y de energía térmica por debajo de aproximadamente $2 \text{ kW} / \text{m}^3$	
Desechos de vida corta	Restringidos los radionúclidos de vida media larga (limitación de radionúclidos emisores alfa de hasta $4,000 \text{ Bq} / \text{g}$ en paquetes individuales de desechos para un promedio total de $400 \text{ Bq} / \text{g}$ por paquete de desechos)	Cerca de la superficie o de eliminación geológica
Desechos de vida larga	Las concentraciones de radionúclidos de larga vida que rebasen las limitaciones de los desechos de vida media corta	Eliminación geológica
Desechos de alto nivel	Potencia térmica por arriba de alrededor de $2 \text{ kW} / \text{m}^3$ y las concentraciones de los radionúclidos de larga vida que superan las limitaciones de los residuos de corta duración	Eliminación geológica

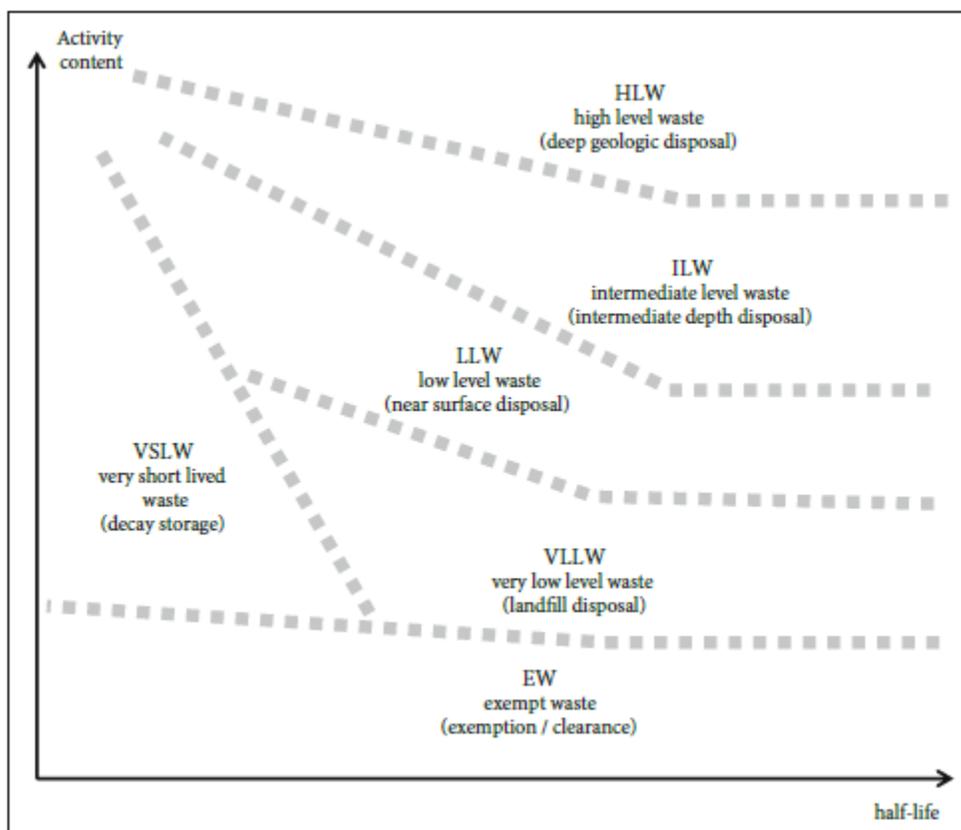


Figura 5. Nueva clasificación por la IAEA 2009a de los desechos radiactivos

En el plano nacional, la norma mexicana que indica si un material se debe de clasificar como desecho radiactivo es la NOM-035-NUCL-2013 [CNSNS, 2013].

De acuerdo a la norma antes mencionada, la clasificación de los desechos radiactivos es la siguiente:

- Nivel alto
- Nivel intermedio
- Nivel bajo
- Mixtos
- Jales de U y Th

La anterior clasificación toma en cuenta la concentración, la actividad y la vida media de los radionúclidos [ININ, 2013].

Cabe mencionar que los desechos de tipo mixtos son aquellos que contienen además desechos peligrosos conforme a la NOM-052-SEMARNAT-2005, y éstos deben ser considerados. Habitualmente los desechos generados por instituciones y empresas dedicadas a la investigación y aplicaciones de radionúclidos, son de nivel bajo y mixto 2013. Las propiedades de los desechos radiactivos son diversas, no sólo es importante las propiedades en cuanto al contenido radiactivo y la concentración de la actividad, sino también las propiedades físicas y químicas de dichos desechos. Unas de las características comunes de todos los desechos radiactivos, es su potencial para representar un peligro para las personas y para el medio ambiente y que los radionúclidos con vidas medias largas tienden a ser emisores alfa y beta, por lo que su manejo es relativamente más fácil, mientras que aquellos que gozan de vidas medias cortas tienden a emitir los más penetrantes, rayos gamma [ININ, 2013; Streffer *et al.*, 2011; World Nuclear Assosation, 2015]. Por lo anteriormente mencionado, este tipo de desechos deben ser tratados con el fin de reducir los riesgos asociados a niveles aceptables o exentos. Dicho peligro da la pauta para sus opciones de manejo y disposición necesarias.

El IAEA es la organización del mundo conocida como "Átomos para la Paz" dentro de las Naciones Unidas. Creada en 1957 como centro mundial para la cooperación en el campo nuclear, la Agencia trabaja con sus Estados miembros para promover el uso seguro y pacífico de la tecnología nuclear. Además está autorizada por su Estatuto a "establecer o adoptar, normas de seguridad para proteger la salud y reducir al mínimo el peligro para la vida y la propiedad. Cuanta con normas de seguridad, las cuales regulan la disposición final de desechos radiactivos con el objetivo de proteger a las personas y al medio ambiente [IAEA, 2016; IAEA, 2012].

Todo tipo de actividades concernidas con los desechos radiactivos generados como consecuencia de la utilización de tecnología nuclear a menudo se conocen colectivamente como "gestión de desechos radiactivos". Este término se maneja en un sentido más amplio que una simple serie de procesos técnicos para convertir los desechos generados en las formas de desecho para almacenamiento y eliminación [Nagasaki & Nakayama, 2014].

Existen dos tipos de eliminación. El primer tipo se basa en sitios de disposición dentro de las áreas donde las personas habitan y supervisan los desechos enterrados allí

hasta que desaparezcan las preocupaciones de seguridad. El segundo tipo se basa en sitios de disposición aisladas de zonas de vida, debido a que el período de tiempo necesario hasta que la radiactividad se reduce lo suficiente es demasiado largo para mantener el seguimiento de los desechos; un ejemplo de esto es el almacenamiento geológico de desechos radiactivos de alto nivel. Para el segundo tipo, se deben desarrollar metodologías para evaluar la seguridad de la eliminación por un período de tiempo tan largo después de su cierre [Nagasaki & Nakayama, 2014].

El almacenamiento geológico, es actualmente considerado como la forma más fiable, factible y técnicamente viable para la eliminación permanente de los desechos radiactivos de alto nivel. El tipo de recipiente que se emplea debe ser resistente a la corrosión. Los agujeros de deposición del túnel, se excavan vertical e horizontalmente en el suelo o en la pared respectivamente. El recipiente se coloca en el centro del orificio de deposición con el material de tampón circundante. Normalmente, el espacio abierto del túnel de la eliminación se rellena con materiales adecuados después de la instalación del frasco [Kwon, Cho & Lee, 2013; Chapman, 2006].

La técnica antes mencionada, se facilita y muestra mejores resultados si los componentes técnicos presentan una mejor integración, dichos componentes se enlistan en seguida:

- Diseño de sistema de eliminación
- Caracterización de lugares potenciales
- Evaluación del rendimiento total del sistema

Sin embargo es necesario el que haya condiciones públicas y políticas favorables para que esto se lleve a cabo satisfactoriamente [OECD & NEA, 1999]

El hablar de la gestión segura de los desechos radiactivos implica un problema de equidad intergeneracional, es decir, el tratamiento, disposición, el cómo gestionar desechos, etc. El surgimiento del problema ya mencionado, incitó a la concepción de ideas reconocidas de gran importancia que fueron publicadas en 1995 por la Agencia Internacional de Energía Atómica (AIEA), un ejemplo de ello son los nueve principios de la gestión de desechos radiactivos (Tabla 2). Estos principios sirven de base para hacer

frente a los niveles de protección contra los desechos radiactivos y sus efectos en las generaciones futuras [Nagasaki & Nakayama, 2014].

El pilar fundamental de estos principios es la consideración ética. El IAEA establece en el Principio 5 que "Los desechos radiactivos se gestionarán de tal manera que no imponga cargas indebidas a las generaciones futuras." Es decir, que la generación actual, que se beneficia de las tecnologías nucleares, debe seguir y prevenir en la protección de las generaciones futuras y el medio ambiente. Donde, el momento y la puesta en práctica de la eliminación de los tipos de desechos individuales pueden depender de factores científicos, técnicos, sociales y económicos, tales como la disponibilidad, aceptabilidad, el estado de desarrollo de sitios adecuados, la disminución de los niveles de radiactividad y la generación de calor durante el almacenamiento, así como en las decisiones sociales sobre la base de estos factores [Nagasaki & Nakayama, 2014].

De acuerdo al glosario de seguridad del IAEA (IAEA 2007) el procesamiento de los desechos nucleares consta de las siguientes etapas: tratamiento previo, tratamiento y acondicionamiento. Las actividades de pre-tratamiento son la colección, la segregación, ajuste químico, y descontaminación de los desechos. Las actividades de tratamiento incluyen la reducción de volumen (por compactación o compresión), la eliminación de la actividad, y el cambio de la composición. El acondicionamiento cubre inmovilización, que resulta en una forma de desechos sólidos (por ejemplo, mediante la vitrificación de residuos líquidos de alta actividad procedentes de la reelaboración o mediante encapsulación de los desechos de baja o media actividad con una lechada de cemento, asfalto, o polímero), envasado de formas de desechos en los contenedores y embalajes en recipientes exteriores o secundarios (llamados sobre embalajes) [Streffler *et al.*, 2011].

El IAEA elabora normas y recomendaciones que suministra un sistema de principios fundamentales que ayudan a mejorar la seguridad, así mismo representa internacionalmente un alto grado de seguridad para proteger a la población y el medio ambiente contra los efectos nocivos de la radiación ionizante. Estas normas se han hecho en relación con todos los tipos de instalaciones y actividades nucleares destinadas a fines pacíficos, así como las medidas protectoras encaminadas a reducir los riesgos radiológicos existentes. Además dicho organismo coadyuva en la elaboración de normas de seguridad

para facilitar la gestión adecuada de los desechos radiactivos. Una de ellas es la guía de seguridad titulada *Classification of Radioactive Waste*, que contiene normas generales para clasificar los desechos radiactivos [IAEA, 2014].

Así mismo, el IAEA en unión con la Convención Conjunta para la Seguridad de los Desechos Radiactivos y la Seguridad del Combustible Nuclear hace las recomendaciones internacionales de seguridad. Las buenas prácticas internacionales recomiendan a los países que precisen, de una manera formal, la política y estrategia para la gestión del combustible gastado y los desechos radiactivos, sin dejar a un lado las fuentes radiactivas selladas en desuso. Estas políticas y estrategias son relevantes, ya que establecen una posición de consenso nacional y los planes para la gestión del combustible gastado y los desechos radiactivos y son evidencias de la preocupación e intención del gobierno por asegurar que el combustible gastado y los desechos radiactivos en el país son gestionados apropiadamente y reciben la atención del Estado [IAEA, 2014].

Dentro del ámbito nacional, la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS) es un órgano desconcentrado de la Secretaría de Energía, que tiene varias funciones, las cuales son asignadas por la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en Materia Nuclear, así mismo responde a compromisos y requerimientos internacionales en las áreas de seguridad nuclear, radiológica y física, así como de salvaguardias [CNSNS, 2016]. Una de las tareas que tiene que realizar la CNSNS es revisar, evaluar y autorizar las bases para el emplazamiento, diseño, construcción, operación, modificación, cese de operaciones, cierre definitivo y desmantelamiento de instalaciones nucleares y radiactivas; así como todo lo relativo a la fabricación, uso, manejo, almacenamiento, reprocesamiento y transporte de materiales y combustibles nucleares, materiales radiactivos y equipos que los contengan; procesamiento, acondicionamiento, vertimiento y almacenamiento de desechos radiactivos, y cualquier disposición que de ellos se haga [CNSNS, 2016].

En México, el responsable de gestionar los desechos radiactivos generados por hospitales, industrias y centros de investigación es la Planta de Tratamiento de Desechos Radiactivos (PATRADER) del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, ubicada en el km-36.5 de la carretera México-Toluca, Ocoyoacac, Estado de México. Las tecnologías aplicadas en la gestión de desechos radiactivos por la PATRADER, se enfocan a disminuir

su volumen para poder ser aislados y confinados en un lugar adecuado, para evitar su dispersión desmedida hacia la biosfera. No obstante, la disposición final de algunos de estos desechos, todavía no ha sido definida, debido a varios factores: falta de equipamiento y personal capacitado para realizar esta complicada tarea, pero mayormente a la ausencia de una política definida de gestión de desechos radiactivos por el gobierno mexicano, quien debe establecer la política nacional a seguir para dar solución a este problema de seguridad ambiental y salud; para salvaguardar a la población, al ambiente y a las generaciones futuras de sus efectos, sin comprometer el uso de las tecnologías que aplican radioactividad para beneficio de la sociedad. Además de existir la planta para el tratamiento de los desechos radiactivos en México, existe el CADER el cual es el Centro de Almacenamiento de Desechos Radiactivos y está ubicado en el municipio de Temascalapa, Estado de México. Este centro inició a operar en 1970, y es donde termina el proceso de gestión de desechos radiactivos en el país de México. Es importante señalar que el CADER sólo recibe desechos sólidos previamente acondicionados [Hernández, 2005].

En México, la gestión apropiada de los desechos radiactivos consta de las siguientes etapas:

1. Recolección de los desechos, en esta etapa se debe tomar en cuenta el tipo, forma y cantidad de los desechos creados, éstos se transportan de la instalación del generador en un vehículo de transporte específico a la planta de tratamiento de desechos radiactivos (PRATADER). Cuando se trata de desechos sólidos, el usuario debe de tener contenedores de plástico en las áreas de trabajo para depositar sus desechos registrando la actividad y tipo de radioisótopo así como los niveles de radiación. Cuando son desechos líquidos, el usuario debe contar con garrafones de plástico de diferentes volúmenes rotulados con la leyenda que manifieste la clase de líquido, el tipo de radioisótopo, actividad, fecha, volumen y usuario. Para llevar a cabo una recolección y/o recepción de desechos radiactivos, es necesario solicitar con anticipación el servicio, éste es registrado y se solicita al generador de desechos copia de su licencia de uso y posesión de material radiactivo expedida por la CNSNS. Una vez colectados los desechos radiactivos son colectados, se verifica rapidez de exposición, radioisótopo, tipo de desecho, cantidad en volumen y

concentración radiactiva. Estos datos se anotan en la hoja de registro, la que firmaran tanto el que entrega los desechos como el que los recibe quedando una copia al generador y el original para el receptor. Una vez recibidos los desechos se colocan en contenedores específicos en el vehículo de transporte y finalmente se trasladan a la PATRADER [ININ, 2015].

2. Caracterización, antes de iniciar cualquier tratamiento de éste tipo de desechos es necesario saber qué radionúclidos y qué cantidad están presentes ya que de esto depende el tipo de tratamiento a que serán sometidos en la planta de tratamiento de desechos radiactivos. A manera de resumen, los desechos sólidos se envían a compactación o descontaminación, los líquidos a precipitación, intercambio iónico o vitrificación y finalmente si existe equipos y/o herramientas contaminados estos se someten a descontaminación [ININ, 2015].
3. Clasificación y segregación para el proceso de tratamiento, en la planta de tratamiento de desechos radiactivos del ININ, desde el punto de vista del tratamiento que se aplica a los desechos radiactivos, se les clasifican en sólidos y líquidos. Asimismo, los sólidos se clasifican en compresibles, incinerables y otros; los líquidos en orgánicos e inorgánicos. Finalmente los desechos sólidos son llevados en transportes (autorizados por la CNSNS) adecuados que garanticen la seguridad física y radiológica, al CADER donde se almacenarán [ININ, 2015].

De manera particular, es de gran importancia el conocer la química del Pu para evaluar el comportamiento potencial de los desechos radiactivos y así saber las condiciones de evacuación geológica que se requieren. Sin embargo, para isótopos de vida media larga, como es el caso del Pu, se prefiere que ocurra la transmutación, la cual consiste en que un isótopo radiactivo de vida larga se puede transformar en otro de vida corta o no radiactivo. Esta transformación se puede llevar a cabo mediante una reacción nuclear, inducida por neutrones, que puede ser por fisión o por captura neutrónica [Haschke & Oversby, 2002; ENRESA, 2001].

Tabla 2. Principios de la gestión de desechos radiactivos del IAEA

Principio 1: La protección de la salud humana	Los desechos radiactivos se gestionarán de tal manera que se garantice un nivel aceptable de protección de la salud humana
Principio 2: protección al medio ambiente	Los desechos radiactivos se gestionarán de tal manera que se provea un nivel aceptable de protección del medio ambiente
Principio 3: La protección más allá de las fronteras nacionales	Los desechos radiactivos se gestionarán de manera que se asegure que los posibles efectos sobre la salud humana y el medio ambiente más allá de las fronteras nacionales se tendrán en cuenta
Principio 4: Protección de las generaciones futuras	Los desechos radiactivos se gestionarán prediciendo los impactos en la salud de las generaciones futuras para que no sean mayor que los niveles pertinentes de impacto que son aceptables hoy
Principio 5: Cargas sobre las generaciones futuras	Los desechos radiactivos se gestionarán de tal manera que no imponga cargas indebidas a las generaciones futuras
Principio 6: Marco jurídico nacional radiactivo	Los desechos radiactivos se dispusieron dentro de un marco jurídico nacional apropiado donde se incluye la asignación clara de responsabilidades y la prestación de las funciones reguladoras independientes
Principio 7: El control de la generación de desechos radiactivos	Generación de desechos radiactivos se mantengan al nivel mínimo
Principio 8: generación de desechos radiactivos y de gestión de las interdependencias	Interdependencias entre todos los pasos en la generación y gestión de desechos radiactivos se tendrán debidamente en cuenta
Principio 9: Seguridad de las instalaciones	La seguridad de las instalaciones de gestión de desechos radiactivos sea adecuada durante su vida

La finalidad de la transmutación es reducir el inventario radiotóxico de dichos desechos de alta actividad, y por ende su riesgo radiológico potencial a largo plazo, y posteriormente realizar su almacenamiento definitivo en una formación geológica [Haschke & Oversby, 2002; ENRESA, 2001].

2.5. Antecedentes, protocolo para manipulación de muestras radiactivas que contiene emisores alfa, gamma y beta y aspectos normativos y regulatorios

2.5.1. Antecedentes

El alto riesgo que representa trabajar con radiación ionizante, hace necesario el establecimiento de medidas que garanticen la protección de los trabajadores expuestos y así mismo proteger al público en general. Esto con el objetivo de prevenir la producción de efectos biológicos no estocásticos (o determinísticos) y reducir la probabilidad de aparición de efectos biológicos estocásticos como consecuencia de las actividades que involucren riesgo de exposición a radiaciones ionizantes [CSN, 2016].

Dentro de la radiación ionizante se encuentran: las partículas alfa, las cuales son núcleos de helio cargados positivamente; poseen una energía elevada y baja capacidad de penetración y éstas pueden ser detenidas por una hoja de papel (Figura 6). En relación a la interacción con la materia, es por medio de la ionización y/o la excitación de los electrones de los orbitales, de esta manera disipa la energía cinética que contienen. Las partículas alfa ceden su energía y se convierten en átomos neutros de helio. Sin embargo, su peligrosidad es de gran importancia, ya que a pesar de no tener un poder de penetración elevado, al ser ingeridas y/o inhaladas, es decir, incorporadas al organismo, son especialmente perjudiciales para las células vivas por su alto poder de ionización. La explicación a ello es que al tener una gran masa éstas no tienen un largo alcance por ello pueden ser detenidas por una simple hoja de papel, pero al obtener altas velocidades que al ser expulsadas del proceso de decaimiento alfa, tienen suficiente energía en una distancia corta para romper los enlaces en la materia o ionizar átomos [EUROfusion, 2016; L'Annunziata, 2016; Magill & Galy, 2005].

La capacidad de penetración de las partículas alfa se representa con la reacción nuclear siguiente:

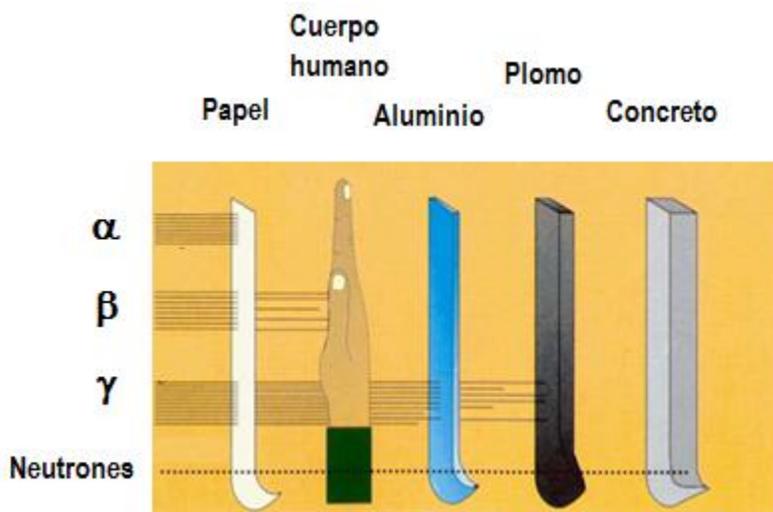
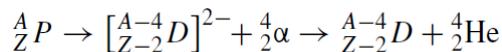


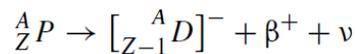
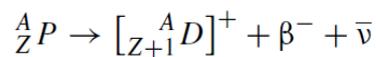
Figura 6. Penetración de diferentes partículas en distintos medios

Es importante saber que las fuentes que contengan partículas alfas o betas de alta energía deben manejarse con cuidado, ya que éstas pueden depositar grandes cantidades de energía en el tejido blando, particularmente en los ojos. Sin embargo, si cualquier radionúclido es ingerido, su energía total es depositada en el tejido blando produciendo un daño serio al tejido afectado. Por ejemplo 3.7×10^2 Bq de partículas alfa de 6 MeV localizada fuera del cuerpo humano produce 0 unidades de DE. Si esta misma cantidad es ingerida, entonces la H alcanzaría una tasa de Dosis Equivalente de 349 rem/hora [Vega-Carrillo, 1998].

Acerca de las partículas beta, un núcleo inestable puede conseguir una configuración más estable emitiendo una partícula beta. En el proceso radiactivo, un neutrón en el núcleo se transforma en un protón y un electrón, además existe otra partícula adyacente llamada antineutrino (emisión β^-) y en caso de emisión de positrones (emisión

β^+) va acompañado con un neutrino. Debido a que este electrón es emitido desde el núcleo del átomo, se le da el nombre de partícula beta para distinguirlo de los electrones que orbitan en el átomo. La energía de este tipo de partículas es alta y tiene un menor peso en comparación de las partículas alfa. Las partículas beta de más baja energía son detenidas por la piel del cuerpo humano, pero al igual que las partículas alfa, al ser incorporadas al organismo pueden provocar daños graves [Henriksen *et al.*, 2013; Nuclear Power, 2016]

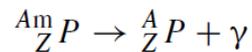
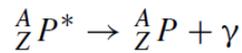
El decaimiento beta negativo y beta positivo se muestran en las reacciones nucleares que a continuación se plasman, respectivamente [Nuclear Power, 2016].



La interacción de las partículas beta con la materia es similar a la interacción de las partículas alfa, es decir, es mediante la ionización y la excitación de los electrones orbitales, sin embargo, las partículas beta son características de otro mecanismo de interacción, que es la dispersión de energía con la producción de Bremsstrahlung, la cual también se le conoce como radiación de frenado, es la radiación electromagnética generada al desacelerar o acelerar una partícula cargada (como es el electrón) [L'Annunziata, 2016].

Los rayos gamma son la forma más energética de luz y tiene longitudes de onda pequeñas. Es por ello que la emisión gamma no es un proceso primario de decaimiento, es decir, va unido al decaimiento ya sea alfa y/o beta. Habitualmente este tipo de radiación nace cuando el producto hija resultante del decaimiento alfa y/o beta se forma en un estado excitado. El paso del estado excitado al estado basal ocurre rápidamente ($<10^{-9}$ s) emitiendo un fotón gamma. A comparación de las partículas alfa y beta que poseen un rango bien definido, los rayos gamma no lo tienen, por lo cual pierden característicamente una fracción de su energía por unidad de distancia a través de la materia. Los rayos gamma tienen una capacidad de penetración bastante amplia y pueden ocasionar daños orgánicos considerables. Las fuentes emisoras gamma necesitan un blindaje pesado (con especificaciones) y manipulación a distancia. Si el tiempo de vida para la emisión gamma excede de aproximadamente un 1×10^{-9} s, el núcleo excitado se define como estado

metaestable o isomérico (indicado por m). El proceso de desintegración de este estado excitado se conoce como una transición isomérica (IT). En la reacción nuclear que se muestra en primera instancia se observa el decaimiento gamma y en la segunda reacción se presenta la transición isomérica [NASA, 2015; Magill & Galy, 2005].



Los mecanismos de interacción de la radiación gamma se mencionan enseguida:

- El efecto fotoeléctrico que predomina a bajas energías (rayos X).
- La dispersión Compton tiene lugar con energía medianas (alrededor de 1 MeV).
- Y a energías mayores se da la producción de pares. En la Figura 7 se describen gráficamente los 3 modos de interacción de la radiación gamma con la materia [Magill & Galy, 2005].

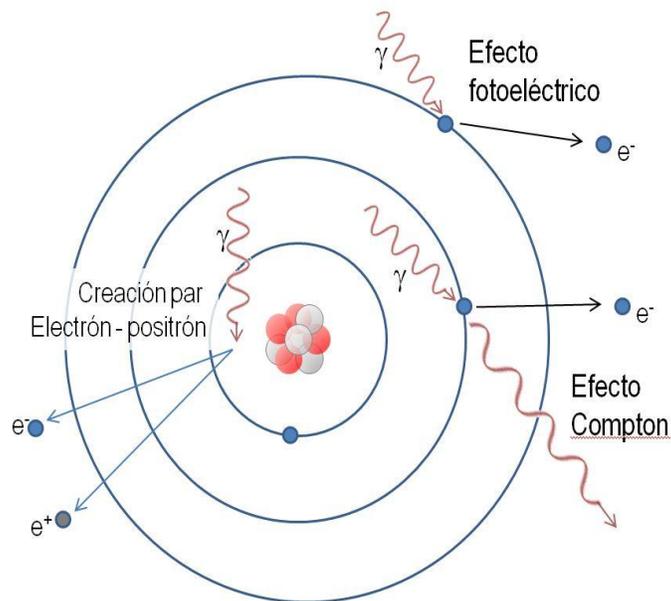


Figura 7. Mecanismo de interacción de la radiación gama con la materia

La salud se ve afectada negativamente por la radiación gamma principalmente causando daños al material genético que puede llegar a provocar cáncer y mutaciones. Sin embargo, los rayos gamma tienen aplicaciones benéficas de irradiación en los equipos médicos y en la esterilización de diversos alimentos [Magill & Galy, 2005].

En relación a los neutrones, éstos no ionizan de manera directa a los átomos, sino que se detectan indirectamente al producirse una partícula cargada o un fotón, que posteriormente se registran con la ayuda de un detector apropiado. La partícula cargada o el fotón es el resultado de una interacción de neutrones con un núcleo. Es importante mencionar, que el neutrón es una partícula con mayor masa que el protón; por lo que el equivalente energético de la diferencia másica entre ambas partículas, es $(M_n - M_p) * c^2 = 782.34 \text{ keV}$, en consecuencia, el neutrón como partícula libre es inestable, transformándose a protón por emisión β^- . Los neutrones al carecer de carga eléctrica aparente, no producen una ionización directa ni radiación de frenado [Tsoulfanidis, 1995].

Los neutrones gozan de una clasificación de acuerdo a su energía, además cabe mencionar que la energía del neutrón influye fuertemente en el tipo de reacción que sufrirá. A continuación se enlista la clasificación de los neutrones:

- a) Neutrones rápidos: son aquellos neutrones de alta energía, cuya energía excede aproximadamente 0.1 MeV.
- b) Neutrones epitérmicos: también llamados neutrones intermedios y neutrones en resonancia, es la región de energía entre los neutrones térmicos y rápidos.
- c) Neutrones térmicos: son aquellos que contienen la misma energía cinética promedio que las moléculas del medio donde se localizan. La energía que se implica la mayoría de las veces en el término neutrones térmicos es 0.025 eV, dicha energía corresponde a neutrones a una temperatura de 293 K [Ortiz-Rodríguez, 2005].

En cuanto a la interacción de los neutrones con la materia, a diferencia de las partículas cargadas, se produce con los núcleos del medio absorbente y no con los electrones. En consecuencia, el proceso predominante de interacción neutrónica, es la producción de reacciones nucleares: de dispersión y de absorción. Al conocer el mecanismo

de la interacción de éstos, la información sobre el neutrón se puede obtener mediante el estudio de los productos de la reacción. A continuación se mencionan los tipos de interacción de los neutrones con la materia [CSN, 2013; Martin, 2006].

Dispersión elástica: el neutrón es dispersado por el núcleo, y éste a su vez recibe una pequeña cantidad de energía que se transforma a energía cinética. Dicho proceso de interacción es el que ocurre principalmente para neutrones con energías del orden de 1 MeV [CSN, 2013; Martin, 2006].

Dispersión inelástica: el neutrón cede una cantidad tal de energía que, además de convertirse en energía cinética del núcleo, lo deja en un estado excitado. Al volver a su estado basal el núcleo, emite fotones y/o se manifiesta por otro proceso de emisión radiactiva. Para que este tipo de reacción ocurra, el neutrón debe gozar de una energía de ≥ 1 MeV [CSN, 2013; Martin, 2006].

Captura neutrónica (n, γ): el neutrón es capturado por el núcleo, pasando éste a un estado excitado. Posteriormente, el núcleo regresa al estado basal emitiendo radiación γ . En general, la sección eficaz para captura neutrónica es inversamente proporcional a la velocidad v (o su equivalente, la energía) del neutrón incidente, por lo cual este proceso de absorción es más probable a bajas energías [CSN, 2013; Martin, 2006].

Reacciones nucleares (n, α), (n, p), ($n, 2n$), : el núcleo captura al neutrón y se emiten posteriormente partículas cargadas. Las reacciones nucleares son más probables para energías del neutrón incidente del orden de unos eV a unos pocos keV [CSN, 2013; Martin, 2006].

Fisión: el neutrón es capturado por un núcleo pesado, el cual pasa a un estado inestable para posteriormente fraccionarse en dos núcleos. El proceso es más probable para energías del orden de 1/40 eV [CSN, 2013; Martin, 2006].

Acerca de los daños de la radiación por neutrones, es muy importante la comprensión de los efectos biológicos que pueden ocasionar los neutrones de alta energía, ya que los seres humanos viven y se desempeñan en entornos de radiación aeroespaciales; la radiación cósmica galáctica (GCR) y radiación de partículas solares tienen componentes

con energías superiores que pueden interactuar con núcleos en las estructuras de la atmósfera y en los vehículos aeroespaciales produciendo neutrones secundarios de alta energía. Es considerado el cuarto lugar de peligrosidad por radiación. La activación por neutrones, o la habilidad de la radiación por neutrones para inducir radiactividad en la mayor parte de las sustancias con que se encuentra, incluyendo el propio tejido corporal de los trabajadores, es la forma más peligrosa de interacción y reacción de los neutrones debido a la alta energía cinética de los neutrones. La protección radiológica contra la radiación por neutrones se basa en el uso de barreras. Los neutrones rebotan repetidamente y son desacelerados (absorbidos) por los núcleos ligeros, de tal forma que es necesaria una gran masa de material rico en nitrógeno. Los neutrones pasan fácilmente a través de la mayor parte de los materiales, pero interactúan lo suficiente como para causar daño biológico. La eficacia biológica relativa (RBE) es un indicador para establecer los criterios de riesgo de radiación y de protección., anteriormente se han hecho estimaciones de RBE para los neutrones a partir de datos de los supervivientes de la bomba atómica, de experimentos con animales utilizando la esperanza de vida, la mortalidad por cáncer sólido, la incidencia de cáncer específico de tejido, daño en el ADN y las mutaciones [Kuhne *et al.*, 2009].

Los neutrones son partículas no cargadas de alta energía que inducen mayor daño en el ADN que los fotones y por lo tanto son más efectivos que los fotones en el control de los tumores radiorresistentes [Seth *et al.*, 2014].

Es importante mencionar que para la protección en frente a los neutrones, es necesario de material de blindaje; ya que los neutrones chocan con el núcleo e imparten energía a ese núcleo, y estos núcleos romperán sus enlaces químicos y viajarán una corta distancia, antes de detenerse. Consecuentemente, en el tejido vivo, los neutrones tienen una alta RBE, y son aproximadamente diez veces más efectivos en causar cáncer o DL-50 en comparación con la exposición equivalente de radiación por fotones o de radiación beta [Hou *et al.*, 2015].

El blindaje tradicional y más comúnmente utilizados son el plomo, el hierro, cera de parafina, y hormigón; estos materiales son eficaces en la protección individual, sin embargo tienen propiedades de un solo blindaje o son de tamaño grande. En consecuencia, estas

sustancias no son idóneas, no cumplen con los requisitos de la protección moderna de equipos y aplicaciones prácticas. Existe otro tipo de material, los metales tradicionales y hormigones, dichos materiales están compuestos de polímeros los cuales presentan ventajas, como es baja densidad, buenas propiedades integrales y curvas de atenuación, propiedades mecánicas excelentes y son de bajo coste. Por lo tanto, los compuestos pueden satisfacer las necesidades de los diferentes campos de radiación de nivel de energía o campos mixtos. Actualmente, el desarrollo de la investigación nuclear y las aplicaciones de la tecnología han permitido el desarrollo de materiales de protección, para fines especiales, y que deben cumplir con las exigencias que se precisan. Regularmente, para obtener un mejor rendimiento de la protección de neutrones, es necesario añadir un absorbente de neutrones y estudios recientes se están enfocando a ello [Hou *et al.*, 2015].

Un aspecto importante en relación a las fuentes emisoras de rayos gamma, y de neutrones, es que producen dosis a todo el cuerpo sin importar si son externas o internas debido a su alta capacidad de penetración. En efecto, es importante mencionar que la forma de interactuar con la materia de las partículas y radiación mencionadas, es diferente, por ello las discrepancias de sus aplicaciones y consecuencias [Vega-Carrillo, 1998].

2.5.2. Protocolo para el manejo de sustancias y material radiactivo

Para poder trabajar con sustancias y material tóxicos, es ineludible el empleo de un laboratorio, lugar equipado para uso práctico-experimental de cualquier índole científico-tecnológico, donde se manipulan una gran diversidad de sustancias peligrosas, por ello se debe evitar el contacto o su ingestión, ya que las consecuencias pueden ser irreversibles, esto lleva a que las instituciones y/o responsables de éstos lugares establezcan normas generales y particulares que ayudan a prevenir accidentes o incidentes, y así mismo a salvaguardar a cada persona dentro del laboratorio [Gil & Rodríguez, 2001].

Toda instalación que use fuentes radiactivas debe tener un responsable habilitado y certificado como POE que deberá instruir a los usuarios sobre el uso seguro del material radiactivo. Es importante resaltar que la utilización de la radiación ionizante o bien de fuentes radiactivas, debe ser con fin de investigación, aplicaciones médicas, producción de

energía, aplicaciones industriales, es decir, acciones justificadas. Se recomienda que sean fuentes selladas, fuentes en las que el material radiactivo no está expuesto sino que está encapsulado en un recinto metálico o de plástico sellado. Es sustancial que las fuentes provengan de un proveedor conocido y licenciado. El sellado de la fuente debe presentar integridad física (sin ranuras o roturas). Con éstas precauciones, las fuentes se pueden manipular con las manos, usando siempre guantes de goma o látex, de preferencia usar doble guantes. El manipuleo de sustancias radiactivas se debe hacer en una caja de guantes o en su defecto en una campana de extracción, empleando papel absorbente por si ocurre derrame, se debe utilizar mascarilla correctamente colocada para evitar la inhalación e ingestión, siempre se debe de portar un dosímetro para su evaluación individual, y sobre todo tener el conocimiento sobre el material con el cual se está trabajando [Gil & Rodríguez, 2001; Benés & Carrera, 2000].

Sin embargo, se debe evitar el contacto innecesario con ellas. Recuerde que la dosis de exposición disminuye con el cuadrado de la distancia a la fuente y aumenta linealmente con el tiempo de exposición y la actividad de la fuente. En consecuencia, se deben mantener las fuentes alejadas y minimizar el tiempo de manipuleo.

Las fuentes de radiación beta o alfa (que no se usan en los experimentos propuestos en este Laboratorio) deben ser usadas con mayor precaución. Por lo tanto, no se debe bajo ningún aspecto tocar dichas áreas activas, ya que además de contaminarse con material radiactivo, se daña la fuente. Jamás arrojar material radiactivo al desagüe. Por ello los desechos se deben colocar en contenedores especiales de acuerdo a la reglamentación local, estos contenedores deben estar correctamente rotulados, fecha, actividad, radionúclido, nombre de quien desechó. En todos los casos, al finalizar el trabajo, se deben lavar cuidadosamente las manos con agua y jabón. Si ocurre un accidente, se rompió una fuente, se produjo un derrame de material radiactivo, etc., se debe avisar inmediatamente al instructor o responsable de la instalación. También la autoridad reguladora local puede ayudar en estas emergencias [CNSNS, 1993; Benés & Carrera, 2000; Vega-Carrillo, 1998].

Es eminente minimizar el tiempo de exposición. Guardar las fuentes en las áreas de depósito apropiadas. Solo sacar el material que va a usar en cada experimento y una vez finalizada la medición retorne el material a su lugar de depósito. Nunca se debe retirar el

material radiactivo del laboratorio correspondiente [CNSNS, 1993; Benés & Carrera, 2000; Vega-Carrillo, 1998].

2.5.3. Aspectos normativos y regulatorios

Por otra parte, la ICRP desde su creación, indicó con justa razón, que las radiaciones ionizantes sólo deben ser empleadas si su utilización está justificada, considerando las ventajas en relación con el deterioro de la salud que pudiera ocasionar [ICRP, 2016].

En cada país, ciudad, provincia o estado puede existir una legislación pertinente para el manipuleo de sustancias radiactivas. Es importante conocer en cada caso cuál es dicha legislación. En ella se incluyen los requisitos necesarios para adquirir, transportar, guardar y manipular este tipo de material. Algunas de las Instituciones reguladoras de la actividad nuclear son:

- Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA)
- Agencia de Energía Nuclear de la OECD (NEA)
- Comunidad Europea de Energía Atómica (EURATOM)
- Canadian Nuclear Safety Commission
- Consejo de Seguridad Nuclear (España)
- Autoridad Regulatoria Nuclear Argentina
- Lawrence Berkeley National Laboratory (California – USA)
- The Berkeley Laboratory Isotopes Project's Exploring the Table of Isotopes
- US Department of Energy Laboratories
- Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency (Australia)
- Direction de la Sureté des Installations nucléaires Health and Safety Executive (Francia)
- Swiss Nuclear Safety Inspectorate (Suiza)
- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (México)
- Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (México)
- Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP)

En la lista anterior se menciona la ICRP, la cual desde 1928 se creó como organismo internacional independiente, que emite recomendaciones y da asesoramiento sobre aspectos relacionados con la protección contra las radiaciones ionizantes. En base a dichas recomendaciones se establecen la reglamentación y normativa por parte de organizaciones internacionales y autoridades locales y nacionales [ICRP, 1990].

A continuación se enlistan los tres principios elementales en que se basan las recomendaciones de la ICRP, recomendaciones plasmadas en ICRP 60:

Justificación: La práctica que implique la exposición a las radiaciones ionizantes debe suponer un beneficio para la sociedad [ICRP, 1990].

Optimización o “Principio ALARA”: El término ALARA corresponde a las siglas en inglés de la expresión "tan bajo como sea razonablemente posible" (As Low As Reasonably Achievable). Todas las exposiciones a la radiación deben ser mantenidas a niveles tan bajos como sea razonablemente posible, teniendo en cuenta factores sociales y económicos [ICRP, 1990].

Límite de dosis: Las dosis de radiación recibida por las personas no deben estar por encima de los límites establecidos en la legislación vigente. La ICRP en sus recomendaciones establecidas en 1990 (ICRP 60) propone cuatro valores límite para todo tipo de situaciones, que se mencionan en la Tabla 3 [ICRP, 1990].

Los valores establecidos en la ICRP 60 hasta ahora son vigentes. Las autoridades oportunas son las únicas competentes de seleccionar los valores y aplicarlos en cada caso determinado. Además, existen límites de dosis y medidas de protección exclusivos para mujeres embarazadas, mujeres en periodo de lactancia y exposiciones especialmente autorizadas [ICRP, 1990].

Tabla 3. Límite de dosis

Dosis efectiva máxima (mSv/año)	Colectivo
100	POE y público en emergencia
20	POE
1	Público en general
0.01	Valor mínimo general

En relación a la protección radiológica, la ICRP además de poner límites de dosis dispone un concepto más: “exclusión”, que determina lo que se supone radiactivo a efectos del sistema de protección radiológica. El propósito es evitar los problemas prácticos, y así la regulación para las fuentes radiactivas con poca afectación en dosis efectiva anual o las fuentes con dificultades de control. En la Tabla 4 se muestran los valores establecidos en Bq g⁻¹ en forma global [CNSNS, 2016].

Tabla 4. Niveles de exclusión

Radionúclidos	Concentración de Actividad (Bq g ⁻¹)
Emisores α artificiales	0.01
Emisores β artificiales	0.1
Origen en la cadena de semidesintegración natural (²³⁸ U y ²³² Th)	1
⁴⁰ K	10

De manera más específica, las medidas de protección radiológica contra las radiaciones ionizantes se enfocan en los siguientes aspectos [CNSNS, 2016]:

- Evaluación anticipada de las condiciones laborales para determinar la naturaleza y magnitud del riesgo radiológico y así tener la certeza para la aplicación del principio de optimización.

- Clasificación de los lugares de trabajo en diferentes zonas, considerando la evaluación de las dosis anuales previstas, el riesgo de dispersión de la contaminación, la probabilidad y magnitud de exposición.
- Clasificación de los trabajadores expuestos en disímiles categorías según sus condiciones de trabajo.
- Seguimiento de las normas, medidas de vigilancia y control relativas a las diferentes zonas y las distintas categorías de trabajadores expuestos (teniendo en cuenta si es necesaria, la vigilancia individual).
- Vigilancia sanitaria.

Al tener el cuidado pertinente y llevando a cabo cada recomendación para el manejo de material radiactivo se puede realizar el trabajo asignado y requerido satisfactoriamente. Con respecto al tema de regulación y normas, existe una diversidad de normas internacionales como nacionales, en el caso de México las normas mostradas en la Tabla 5 son algunas de las que actualmente están vigentes y son generadas para el adecuado uso en el ámbito nuclear [CNSNS, 2016].

Tabla 5. Normas Oficiales Mexicanas en el ámbito nuclear

Clave de la Norma	Descripción
NOM-012-STPS-1999	Condiciones de seguridad e higiene en centros de trabajo donde se produzcan, usen, almacenen o transporten fuentes de radiaciones ionizantes
NOM-002-SSA3-2007	Para organización, funcionamiento e ingeniería sanitaria de los servicios de radioterapia
NOM-001-NUCL-2013	Factores para el cálculo del equivalente de dosis
NOM-002-NUCL-2015	Prueba de fuga y hermeticidad de fuentes selladas
NOM-004-NUCL-2013	Clasificación de los desechos radiactivos
NOM-035-NUCL-2013	Criterio para dispensa de residuos con material radiactivo
NOM-041-NUCL-2013	Límites anuales de incorporación y concentraciones en liberaciones

2.6. Antecedentes y química del Pu

La cuantificación de radionúclidos de vida media larga como el Pu en muestras medioambientales y de bioensayo, es substancial para que los seres humanos y el medio ambiente gocen de una apropiada protección. El Pu se distribuye considerablemente en el medio ambiente como resultado de las pruebas de armas nucleares, principalmente (precipitación o fallout). Otras fuentes de Pu que no se deben dejar a un lado, están relacionadas con derrames accidentales o controlados en las instalaciones de reprocesamiento de combustible nuclear, las centrales nucleares y fábricas de armas. [Cizdziel *et al.*, 2008; Hernández, 2010].

Aproximadamente del 1 al 2% del contenido de Pu mundial en fallout fue emitido en la década de 1980 y ocurrió durante el accidente en la cuarta unidad de la central nuclear de Chernobyl el 26 de abril de 1986 [Konegger-Kappel & Prohaska, 2016].

El Pu de número atómico 94, pertenece al periodo de los actínidos formando parte de los transuránicos, elementos ubicados en la tabla periódica después del U. Las síntesis de los elementos transuránicos han extendido la tabla periódica alrededor de un 18% más allá de los elementos que se encuentran naturalmente [Seaborg & Loveland, 1992].

El término de actínido fue sugerido por Glenn T. Seaborg en 1944 al percatarse de que en la separación de mezclas de iones complejos de los elementos que forman dicho periodo, con ciertos disolventes orgánicos mediante eluciones selectivas, el comportamiento de las mezclas eran similares a las de los lantánidos. Por lo que en el año de 1945 publicó una modificación de la tabla periódica en la que agregó una nueva serie de elementos químicos en seguida del actinio y debajo de los lantánidos, a los que nombró actínidos, proponiendo la existencia de la serie de los transactínidos (elementos con número atómico de 104 a 121) y de los superactínidos (elementos con número atómico 122 a 153). Además, otra clasificación de elementos que se realizó por Seaborg en conjunto con otros investigadores, es el de transuránicos, grupo al que pertenece el Pu, dicho grupo lo conforman todos aquellos elementos de número atómico superior al de U ($Z=92$), sin contar los transactínidos y los superactínidos. Los transuránicos son característicos por ser elementos con isótopos inestables, estos radioisótopos se generan de forma artificial

bombardeando átomos pesados con neutrones, producidos en reactores nucleares, en explosiones nucleares diseñadas especialmente, o con partículas aceleradas hasta altas energías en ciclotrones o aceleradores lineales. En la Figura 8 (Martin, 2006) se muestra la producción de elementos transuránicos por la combinación de interacciones de neutrones, donde se observa el aumento de masa y la transformación radiactiva a los nuevos productos que también pueden ser activados nuevamente por neutrones para producir elementos aún más pesados. Entre los años de 1940 y 1950 Seaborg colaboró en la búsqueda del Pu, Am, Cm, Bk y Cf, por lo que recibió el premio Nobel de Química en 1951 [Val, 2015; Martin, 2006].

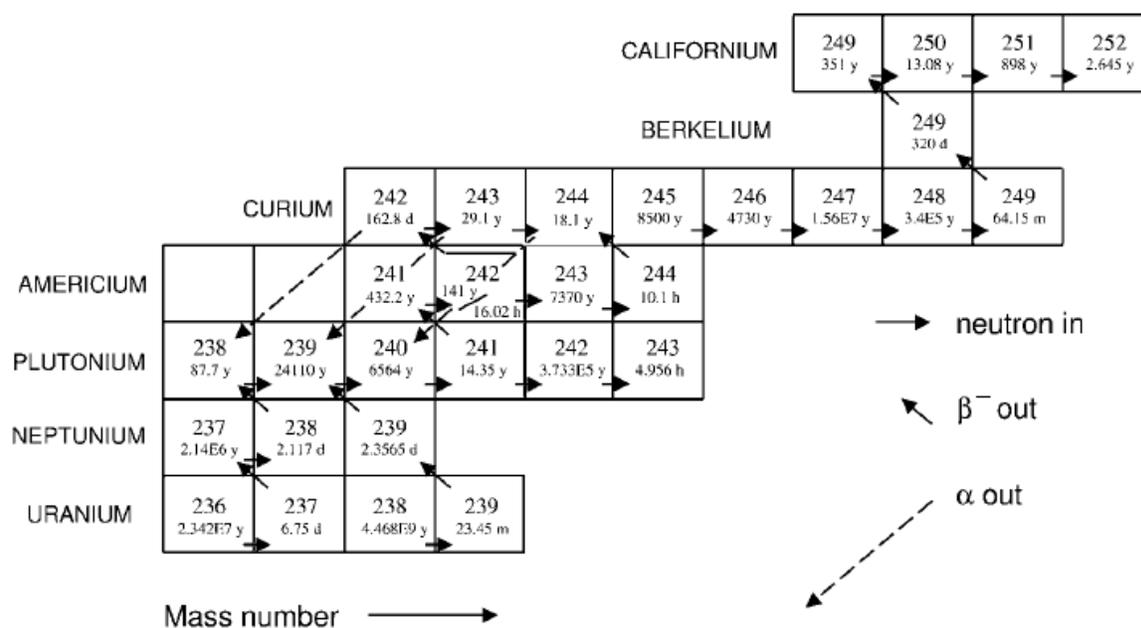
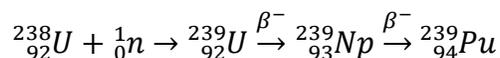


Figura 8. Elementos transuránicos y su producción con la interacción de neutrones

Los actínidos son un grupo de elementos que se caracterizan por el llenado de los orbitales 5f. Los actínidos que se encuentran ubicados entre el actinio y el americio tienen un comportamiento más similar a los lantánidos mayormente en el estado de oxidación trivalente. A su vez, éstos en los estados de oxidación entre trivalente y tetravalente se comportan como elementos de transición y en los estados de oxidación más altos (+V y +VII) se producen como oxocaciones MO^{2+} y MO_2^{2+} [Xu *et al.*, 2013].

El Pu es un elemento antropogénico con propiedades radiactivas. De acuerdo con los datos publicados por Choppin, desde 1945 más de 2×10^{20} Bq de radiactividad han sido liberados a la atmósfera en los ensayos de armas nucleares, mientras que la contribución de la radiactividad por parte de los sistemas de reactores nucleares acumuló un total de 5×10^{18} Bq. El Pu emite partículas alfa y rayos gamma, dichas partículas son núcleos de helio, altamente ionizantes. Por lo tanto, el Pu se considera radiotóxico y representa un alto riesgo para la salud. En los seres humanos, la incorporación de Pu se puede producir por varias vías: intravenosa, por medio de la ingestión y la inhalación, absorción a través de la piel o por heridas, causando graves daños [Cizdziel *et al.*, 2008; Choppin, 2005].

El Pu fue descubierto en 1940 como resultado de la producción y la identificación química del isótopo ^{238}Pu resultante del bombardeo de U con deuterones en el ciclotrón de la Universidad de California (Berkeley) y por el año 1942 por primera vez pudo aislar un compuesto de este elemento. Contiene 20 isótopos, de los cuales el isótopo ^{239}Pu (24,110 años de vida media) es el mayor interés desde el punto de vista estratégico; se utiliza en las evaluaciones dosimétricas del Personal Ocupacionalmente Expuesto (POE) y contribuye al riesgo radiológico. Fue sintetizado a principios de 1941 mediante el bombardeo de U natural con un flujo de neutrones intenso obtenido del mismo ciclotrón (ver reacción siguiente). Por esta razón, es de gran importancia la determinación de su concentración, y se requiere un control exhaustivo para garantizar la seguridad radiológica cumpliendo las normas legalmente establecidas; un hecho que requiere el desarrollo de métodos de cuantificación precisos, exactos y sensibles [Levine & Seaborg, 1951; Seaborg, 1961].



Por otra parte, es de suma importancia conocer la química del Pu para el buen desarrollo de metodologías de purificación, en consecuencia el comportamiento químico del Pu se convierte en uno de los puntos más críticos para su análisis cuantitativo. Cabe mencionar, que el Pu posee una química analítica variada y compleja [Hernández, 2010; Boqué *et al.*, 2002].

El Pu es un metal color gris plateado que al entrar en contacto con el aire se oxida y se torna a un color amarillento. Así mismo, contiene propiedades físicas peculiares: por

ejemplo, un trozo grande de metal de Pu es caliente al tacto (esto por la energía producida por la desintegración alfa) y además existe en seis formas alotrópicas por debajo de su punto de fusión a presión atmosférica. Dichas formas cuentan con características de expansión térmica inusuales que impiden que el metal de Pu puro se use como combustible para reactores. Químicamente, el Pu puede existir en cinco estados de oxidación: +3, +4, +5, +6 y +7, siendo el Pu^{3+} y Pu^{4+} los más estables, al presentar varios estados de oxidación su disolución resulta ciertamente complicada y difícil de caracterizar. En la Tabla 6 se describe cómo se pueden obtener o preparar los diferentes estados de oxidación del Pu. Por otra parte, puede reaccionar directamente con los halógenos, carbono, nitrógeno y silicio [MARLAP, 2004; Héctor, 2010].

Tabla 6. Agentes redox en la química del Pu

Estado de oxidación	Forma	Método de preparación
+3	Pu^{3+}	Disolver el metal del Pu en HCl y se reduce a Pu^{4+} con NH_2OH , N_2H_4 , SO_2 , o por reducción catódica
+4	Pu^{4+}	Se oxida Pu^{3+} con HNO_3 caliente, y el tratamiento del Pu^{3+} o PuO_2^{2+} con NO_2^-
+4	$\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (polímero)	Pu^{4+} con ácido muy diluido caliente, peptización $\text{Pu}(\text{OH})_4$
V	PuO_2^+	Reducir PuO_2^{2+} con una cantidad estequiométrica de I^- o ácido ascórbico; reducción electrolítica PuO_2^{2+}
VI	PuO_2^{2+}	Oxidación de Pu^{4+} con HNO_3 diluido caliente o AgO
VII	PuO_5^{3-}	Oxidar PuO_2^{2+} en álcali con O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ o radiación

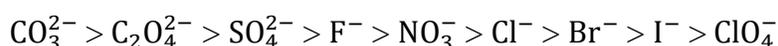
Presenta una gran dificultad el equilibrio del Pu, encontrándose entre los más complicados en radioquímica. En relación a su solubilidad, normalmente son insolubles los hidróxidos, fluoruros, yodatos, fosfatos, carbonatos, oxalatos tanto del Pu^{3+} como el Pu^{4+} . Sin embargo, algunos de éstos se pueden disolver en soluciones y/o mezclas de ácidos. Un

problema que exhibe la química del Pu es la formación de material polimérico (este complica los procedimientos radioquímicos y es difícil de destruir) por hidrólisis en ácido diluido o soluciones neutras [MARLAP, 2004].

En cuanto a la formación de complejos, a continuación se muestra el orden de los iones de Pu que tienden a formar iones complejos [Qiao *et al.*, 2009]:



Además, aniones divalentes tienden a formar complejos aún más fuertes, en comparación con aniones simples, se muestra el orden de combinación con Pu^{4+} :



En general, la complejación de aniones con Pu^{4+} y Pu^{6+} es mayor que con Pu^{3+} y Pu^{5+} , y a manera de resumen, la combinación de reacciones posibles que puede presentar el Pu (dismutación, complejación, hidrólisis) le confiere una química compleja [Hernández, 2010].

Asimismo, al ocurrir la desintegración radiactiva, el isótopo ^{239}Pu emite partículas alfa y puede inducir a la radiólisis, es decir, las partículas alfa reaccionan con las moléculas de H_2O para producir H_2O_2 y radicales libres que son altamente reactivos (p. ej. $\text{H}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$) que, a su vez, pueden causar la reducción del Pu (VI) acuoso [Hernández, 2010].

2.7. Método de separación y purificación: Cromatografía por intercambio iónico

La existente necesidad de la separación de compuestos con el objetivo de identificar, purificar y cuantificar es uno de los grandes retos de la química analítica. Para ello hay una gran diversidad de métodos de separación como la Cromatografía. [Harris, 1992].

La cromatografía es un método físico-químico de separación de mezclas complejas, que se basa en la distribución de los componentes de la mezcla entre dos fases, una fase

estacionaria y una fase móvil. Fue descubierto a principios del siglo XX por el botánico ruso-italiano M. S. Tswett [Tswett, 2003].

En esta este trabajo se hizo uso del método de separación de la cromatografía de intercambio iónico. El intercambio iónico es una operación de separación que se basa en la transferencia de materia fluido-sólido y ha sido definido como el fenómeno científico más antiguo conocido por la humanidad. Desde la escritura de la Biblia se describe un poco dicho fenómeno y en escritos hechos por Aristóteles, sin embargo, la primera alusión realmente científica se atribuye a dos ingleses químicos agrícolas en el año de 1850 [Dyer, 2013].

En el proceso de intercambio iónico ocurre una reacción química en la que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados por iones de igual carga de un fluido. Este proceso consiste en pasar el fluido sobre un intercambiador catiónico y/o aniónico sólido, reemplazando los cationes y/o aniones por el ión hidrógeno (H^+) y/o el ión hidroxilo (OH^-) respectivamente. Las fases estacionarias utilizadas en cromatografía de iones son llamados también intercambiadores de iones. El tipo de fase estacionaria y el método de detección o cuantificación son los aspectos primordiales que pueden afectar a la calidad de la separación [Michalski, 2016].

La producción de intercambiadores de iones fue modificado radicalmente por el descubrimiento de los intercambiadores de resina sintética por B. A. Adams y L. E. Holmes en 1935. La cromatografía por intercambio iónico mediante resinas (principalmente resinas aniónicas) ha tomado mayor interés, por las ventajas que presenta, en especial el bajo costo, por lo que ha tenido bastante aplicación en la separación química y purificación de Pu en muestras medioambientales, debido a la fuerte capacidad de tolerancia para los elementos de matriz en comparación con la resinas de extracción. Los parámetros fundamentales tales como dimensiones de la columna, caudal, el tipo de resina de intercambio iónico y reactivo utilizado para la elución, son una función reproducible de las características del proceso [Dyer, 2013; Cao *et al.*, 2016; Kahn, 2007].

Las resinas de intercambio de iones son pequeñas partículas orgánicas amorfas, son gránulos sólidos solubles. Asimismo son polímeros de alto peso molecular orgánicos de

que al entrar en contacto con un líquido que contiene iones en una solución, se produce el cambio de algunos de sus iones que lo conforman con otros iones. Las resinas de intercambio iónico tienen varios grupos funcionales unidos covalentemente a la red polimérica [Harris, 1992; Luisier *et al.*, 2009; Eun *et al.*, 2009].

Existe una gran variedad de resinas, orgánicas e inorgánicas; el desempeño de las resinas de intercambio orgánicas es muy bueno, sin embargo, están sujetas a la degradación térmica, química y por radiación. Debido a estas desventajas el uso de materiales de intercambio inorgánico para el tratamiento de residuos radiactivos se ha incrementado. A diferencia de las orgánicas, las resinas inorgánicas son resistentes a la radiación, soportan temperaturas elevadas, y son resistentes al ataque químico. La importancia entonces de las resinas de intercambio iónico en esta ocasión reside en su alta eficiencia en la separación de radionúclidos. En general algunos de los problemas que presentan las resinas son, shock térmico, atricción mecánica, shock osmótico, ataque químico, etc. [Stoliker *et al.*, 2013].

En la Tabla 7 se muestra la clasificación más detallada de los intercambiadores iónicos y/o resinas.

Las resinas de intercambio iónico más comúnmente usadas son las reticuladas de poliestireno y divinilbenceno (DVB). Los fabricantes indican el grado de reticulación colocando un número tras una X, que indica el porcentaje de DVB utilizado. Por ejemplo, AG1X8 y AG1X2 son un 8 % y 2 % resinas reticuladas, respectivamente. Al aumentar este porcentaje, los grupos iónicos vienen a una distancia más cercana, lo que provoca un aumento de la selectividad. Sin embargo, el aumento de la reticulación disminuye la velocidad de difusión en la partícula de resina. El valor intermedio de reticulación se encuentra dentro del intervalo de 4 a 8 %, usualmente. En éste trabajo se utilizó la resina AG1X8, la cual el grupo funcional es el amonio cuaternario clasificándose como un intercambiador aniónico de base fuerte (ver la Tabla 7) [MARLAP, 2004].

Sin embargo, es importante que antes de comenzar la separación radioquímica, se ajuste la valencia del Pu a Pu (IV), y en algunos casos a Pu (III) dependiendo del método de separado empleado. Para ello existen diferentes reactivos llamados agentes redox como son NaNO_2 , H_2O_2 , Na_2SO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, y $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ junto con el ácido

ascórbico ($C_6H_8O_6$) . Esto fundamentalmente garantiza una buena separación del Pu obteniendo una alta recuperación química. En este caso, se empleó $NH_2OH \cdot HCl$ para el ajuste de la valencia; si es utilizada para la separación radioquímica una resina de intercambio aniónico como es la AG1X8 la cual es la usada en este trabajo, o una resina de extracción (TEVA y DGA) el estado de valencia de Pu generalmente se convierte a Pu (IV). Además, es indispensable agregar un trazador que nos permita calcular el rendimiento radioquímico y/o recuperación. Para el Pu se utilizan el ^{236}Pu (VI) y ^{242}Pu (IV) [Cao *et al.*, 2016; Qiao *et al.*, 2009].

Habitualmente, las resinas de intercambio de aniones como son AG1X8 y AG MP-1M aíslan adecuadamente al Pu en muestras ambientales, gracias a la gran capacidad que tienen los estados de oxidación más altos del Pu para formar complejos aniónicos. La separación del Pu mediante intercambiadores depende fuertemente de la absorción de Pu (IV) con NO_3^- y la formación de complejos de $Pu(NO_3)_6^{2-}$ en HNO_3 8M. Al colocar la muestra en la columna de intercambio aniónico, la mayor parte de los elementos contenidos en la matriz no pueden formar complejos aniónicos en estas condiciones, por lo tanto siguen su camino libremente, algunos elementos transuránicos, como Am, Sr y U no pueden formar complejos aniónicos con NO_3^- . Además para deshacerse del Fe en las muestras de suelo se realiza un lavado más exhaustivo, es decir, verter mayor cantidad de HNO_3 entre 7-8M y así obtener una mejor separación radioquímica del Pu, posteriormente el Th es removido empleando HCl 9-10M (HCl concentrado). Finalmente, los isótopos del Pu se pueden eluir utilizando alguna de las siguientes soluciones: NH_4I 0.1M -HCl 8.5M, HBr, HCl 0.1M -HF 0.05M, y $NH_2OH \cdot HCl$ 0.1M - HCl 0.5-2M [Qiao *et al.*, 2009].

En relación a la separación radioquímica, Qiao et al. [2009] hace una comparación de procedimientos analíticos empleando diferentes métodos de separación para determinar Pu en diversas muestras ambientales. A grandes rasgos la comparación arroja que el usar el método de separación por cromatografía por extracción es más eficiente que la separación por medio de la cromatografía de intercambio iónico, dando mayores rendimientos radioquímicos, esto debido a que utilizan resinas más selectivas como la TEVA y UTEVA. Sin embargo, los costos de operación son mayores del método de separación por medio de resinas de extracción en comparación a la separación mediante resinas de intercambio

iónico. Por ello se utilizó resinas de intercambio iónico obteniendo buenos rendimientos radioquímicos [Qiao *et al.*, 2009].

Tabla 7. Resinas de intercambio iónico

Tipo de resina	Composición química	Forma comercial	Estabilidad térmica
Intercambiador catiónico tipo ácido fuerte	Grupos sulfónico unidos con copolímero de estireno y divinilbenceno	$R-SO_3^- H^+$	Apropiada hasta 150 °C
Intercambiador catiónico tipo ácido débil	Grupos carboxílico unidos a copolímero de acrílico y divinilbenceno	$R-COO^- Na^+$	Adecuada hasta 100 °C
Intercambiador aniónico tipo base fuerte	Grupos amonio cuaternario unidos a estireno y divinilbenceno	$[R-CH_2N(CH_3)_3]^+ Cl^-$	En la forma de OH^- apropiada hasta 50 °C En la forma de Cl^- y otras, adecuada hasta 150 °C
Intercambiador aniónico tipo base débil	Grupos polialquilamina unidos a copolímero de estireno y divinilbenceno	$[R-NH(R)_2]^+ Cl^-$	No se tiene información bastante; tentativamente limitada a 65 °C

2.8. Características generales de la matriz de suelo

El suelo es una mezcla de aire, agua, microorganismos y sólidos orgánicos e inorgánicos, presentando mayor cantidad de material inorgánico específicamente mineral (la mayoría de los minerales que constituyen el suelo son silicatos o aluminio-silicatos de los elementos básicos: calcio (Ca), potasio (K), sodio (Na) y magnesio (Mg). Por ello es importante estudiar y analizar la composición, propiedades y reacciones químicas de los suelos, en consecuencia existe una rama de la ciencia encargada de dicho estudio: la química del suelo. Aunado a esto, el dinamismo o la interacción entre los componentes del suelo es diferente y dicha interacción es la que determina las propiedades como la textura, la estructura, la porosidad, entre otras [Sparks, 1995; Tan, 2011].

Los componentes minerales incluyen las arcillas que son la de menor tamaño de diámetro, siguiéndole los limos, las arenas que están subdivididas en muy finas, finas, media, gruesa y muy gruesa. Dentro de los minerales se encuentra otra clasificación que es de los minerales primarios y minerales secundarios. Los primarios son los silicatos, formando parte éstos también de los minerales secundarios ya que están presentes en las arcillas, limos, arenas y rocas. Los silicatos son primordialmente formados por un gran porcentaje de sílice o silicio (Si), elemento tetravalente de carga +4, el más abundante en el suelo después del oxígeno (O), constituyendo alrededor del 95 % de la corteza terrestre. Los silicatos además, pueden estar acompañados de otros elementos esencialmente aluminio (Al), Ca, hierro (Fe) y Mg. Los minerales secundarios son las arcillas generalmente, y su importancia radica en que son los que soportan la mayor cantidad de procesos químicos de adsorción y de retención de nutrimentos [Sparks, 1995].

Un aspecto importante para el tratamiento del suelo como es el caso, es que algunos de los minerales son de estructura cristalina y otros no, provocando variaciones en sus propiedades físicas, químicas y físico-químicas. En relación a la estructura cristalina, se encuentran algunos silicatos, y esto provoca que en el proceso de digestión el cual es un proceso analítico decisivo, que consiste en destruir la materia orgánica y poner en solución el material deseado, empleando solventes adecuados y sometiendo a altas temperaturas y presiones, sea entorpecido y no haya una adecuada destrucción y solubilidad de los

componentes y al ocurrir lo anterior afecta directamente a la determinación de los analitos deseados [Pontér *et al.*, 2016].

Por otra parte, existe una gran cantidad de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos en el suelo que son transmitidos por los diferentes componentes del mismo, algunos de estos contaminantes se enlistan a continuación:

- Nitratos
- Fosfatos
- Metales pesados (Cd, Pb, Cr, etc.)
- Químicos orgánicos
- Ácidos inorgánicos
- Radionúclidos (fallout)

En la última posición se encuentran los contaminantes de importancia para este trabajo, más específicamente la contaminación por Pu. La contaminación radiactiva del suelo se originó a partir del desarrollo de la investigación, la producción de armas nucleares, de accidentes de centrales nucleares y la aplicación de isótopos. En relación al Pu en el suelo, después de ser liberado se combina con el principal constituyente del suelo como la montmorillonita, illita y la materia orgánica, causando que sea un trabajo de gran desafío la extracción del Pu. Asimismo cabe mencionar que el PuO_2 es la especie dominante en suelos, especialmente en suelos rocosos [Xu *et al.*, 2016; Francis & Dodge, 2015].

El Pu es uno de los radionúclidos contaminante que más afecta debido a su radiotoxicidad extrema, alta toxicidad química y tiene una vida media larga. Además, después de ser liberado en el medio ambiente por la actividad humana, el Pu puede ser admitido por el organismo humano a través de los tractos alimentario, canal respiratorio, o por heridas, para posteriormente concentrarse en el tejido óseo y los riñones, formando así fuentes de irradiación local e interna [Xu *et al.*, 2016].

En relación al tratamiento y eliminación del Pu de los suelos contaminados, es importante considerar los altos costos y los retos técnicos, por lo que se merece y es necesario desarrollar métodos eficaces para su eliminación con el fin de reducir su

concentración y el volumen del desecho radiactivo y poder ser depositado en el almacenamiento geológico de alto nivel.

El comportamiento químico del Pu es uno de los más complicados de todos los elementos haciendo su extracción completamente difícil por las tecnologías de remediación biológicas o físicas. Una de las tecnologías convencionales es la lixiviación química que puede remediar el suelo contaminado por la disolución, extracción y separación de los núclidos [Xu *et al.*, 2016].

Se utilizan ácidos, agentes redox, agentes complejantes para destruir la combinación del Pu con los constituyentes del suelo, y así obtener la resolución y la separación de la Pu del suelo. Sin embargo, no se debe dejar a un lado impacto ecológico que puede ocasionar. El método aplicado en este trabajo es por medio de la digestión ácida asistida por microondas (y/o puede ser abierta, sin embargo es mayor tiempo de tratamiento). Dicho método es un método que diluye y extrae al Pu del suelo.

Existen varios métodos con diferentes mezclas de ácidos según lo que se desea extraer, para hacer una destrucción total de la matriz de suelo, se utiliza el HF (éste ácido es para la destrucción de silicatos presentes en el suelo) en combinación con otros ácidos, como pueden ser HNO₃, HCl, HClO₄ (se puede ocupar también el H₂O₂), permitiendo así la liberación del radionúclido adsorbido fuertemente en la red cristalina de los minerales. Posterior a la realización de esta extracción se sigue con la purificación y la determinación del radionúclido deseado [Xu *et al.*, 2016; Sethy *et al.*, 2015].

Por otra parte, hablando de cantidades particulares, la concentración promedio del ²³⁹Pu en la superficie del suelo es de aproximadamente 10⁻¹³ g g⁻¹. Las concentraciones de Pu mayores que 10⁻¹² g g⁻¹ se consideran peligrosos cuando se acumulan en el cuerpo humano [Konegger-Kappel & Prohaska, 2016].

2.9. Técnicas de análisis

Actualmente se ha buscado la implementación de otras técnicas para la medición de radioisótopos que presenten más ventajas que la espectrometría alfa (AS), basándose en el desarrollo de protocolos de emergencia radiológica [Hernández, 2010].

La técnica de Análisis por Activación Neutrónica (INAA) fue muy utilizada en los años 70 y 80 para la determinación de los elementos en menores concentraciones, especialmente las tierras raras (REE). Se trata de un método relativamente costoso, ya que requiere disponer de un reactor, y además de ello requiere largos tiempos de enfriamiento previos a las mediciones de las concentraciones elementales. Actualmente, se utiliza como una técnica clave en la caracterización de materiales, especialmente en evaluación de elementos traza en materiales certificados de referencias. En México se cuenta con esta técnica la cual se encuentra en el ININ y ésta formada por un reactor de baja potencia llamado TRIGA Mark III (ver Figura 9) [Sánchez, 2013; ININ, 2016].

La espectrometría por fluorescencia de rayos-X (XRF) es un método no destructivo y relativamente versátil, pues permite analizar elementos mayores y una gran cantidad de trazas. Pero es necesario contar con una cantidad de muestra considerable (varios g), se requiere una doble preparación de la muestra según se trate de analizar elementos mayores o traza y, para la determinación de elementos por debajo de 1 ppm, es aconsejable la pre-concentración de los elementos traza antes del análisis. Esta es ampliamente usada en instalaciones de fabricación de materiales certificados de referencias de origen nuclear y en la caracterización de material nuclear nuevo o gastado. XRF no es una técnica que pueda utilizarse en el análisis de rutina para monitoreo de POEs o en estudios ambientales para determinar radionúclidos de media vida larga a niveles de traza debido a su baja sensibilidad [Sánchez, 2013; Hernández, 2010].

FTA, Análisis por Trazas de Fisión, es un método de datación radiogénica ampliamente usado para datar una variedad de minerales, rocas ígneas, metamórficas, sedimentarias clásicas como también vidrio natural y sintético. El método tiene como principio físico la desintegración radiactiva de un isótopo. El último proceso llamado fisión espontánea (isótopo padre → isótopo hijo), es el utilizado para la datación por FTA. Los

bajos niveles de MDA alcanzables con FTA para Pu, del orden de $\mu\text{Bq}/\text{muestra}$, permiten su uso para la determinación de ^{239}Pu en bioensayo. La FTA es una técnica también costosa, al igual que INAA es necesario contar con un reactor para poder determinar los isótopos de Pu [Hernández, 2010].

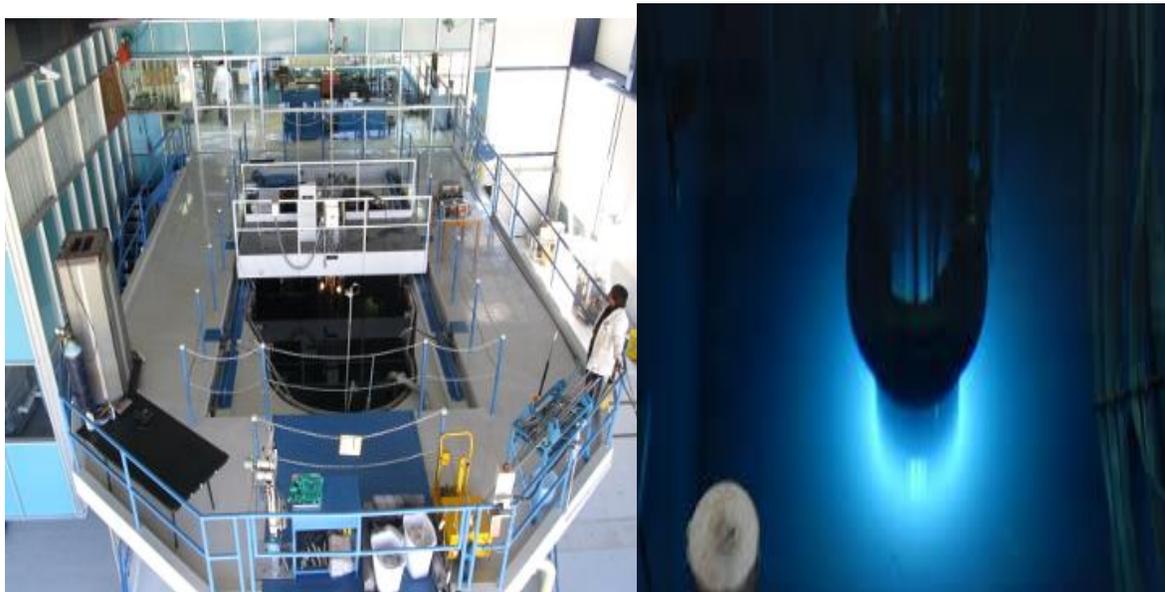


Figura 9. Reactor nuclear TRIGA Mark III, ubicado en el ININ

Actualmente las técnicas de MS como son la ICP-MS, TIMS y la AMS son ampliamente usadas para determinar radionúclidos y en la caracterización de desechos radioactivos, esto es debido a su precisión y sensibilidad para medir radionúclidos de media vida larga. Dentro de la ICP-MS existen una variedad de configuraciones de equipo, y las principales son: basado en cuadrupolo (ICP-QMS), con sector magnético (ICP-SFMS) y sector multicolector (MC-ICP-MS) [Nygren, 2006].

El génesis de la invención de la MS tuvo lugar en el s. XX obteniendo un prominente impacto en la ciencia y tecnología. En sus comienzos se utilizó una combinación de campos eléctricos y magnéticos para la separación de iones de acuerdo a su relación masa-carga (m/z), y como fuente de iones se empleó un plasma a presión reducida. Una de las fuentes de plasmas analíticas con mayor éxito en la espectrometría de masas es el plasma acoplado inductivamente. Este plasma es generado por un electrodo a

presión atmosférica con la descarga de gas (usualmente Ar) por la aplicación de un voltaje a alta frecuencia en una bobina de inducción que se encuentra situada en la parte superior de la antorcha que consta de tres tubos de cuarzo concéntricos [Jakubowski, 2008].

ICP-MS es una técnica analítica instrumental multielemental inorgánica, ofrece información tanto cualitativa como cuantitativa, que se ha convertido en una herramienta universal de gran valía en los modernos laboratorios analíticos. El plus de esta técnica es que puede determinar simultáneamente las concentraciones de varios elementos en una sola medición en el rango de trazas y ultratrazas, además de poder cuantificar isótopos y radioisótopos [Jakubowski, 2008; Sánchez, 2013; Becker, 2003].

En sus inicios, a finales de los 80, dicha técnica comenzó utilizándose en los laboratorios dedicados al análisis de aguas y la contaminación medioambiental. Hoy por hoy, su uso es versátil y se ha extendido a todas las ciencias. Su desarrollo ha sido rápido, apareciendo como las nuevas generaciones de equipos. Por otra parte, ICP-MS es una técnica que cuenta con una alta sensibilidad y rapidez que permite cuantificar concentraciones a lo largo de un rango mínimo de 5 órdenes de magnitud, es decir, desde unos pocos ppt a muchos ppm. Por tanto, esta técnica permite analizar, un gran número de elementos a partir de una pequeña cantidad de muestra ($\ll 1$ g) y en un lapso de tiempo corto, teóricamente hasta 70 elementos con sus respectivos isótopos (estables o radioactivos) o más, ocupando solamente 2 mL de muestra para su análisis en menos de 2 min. Actualmente existe una gran variedad en diseños de ICP-MS con más accesorios, y que están disponibles en la actualidad, sin embargo, comparten muchos componentes similares, tales como nebulizador, cámara de nebulización, antorcha de plasma, y el detector, pero pueden diferir considerablemente en el diseño de la interfase, sistema de enfoque de iones, el dispositivo para la separación de masas, y la cámara de vacío [Jakubowski, 2008; Sánchez, 2013; Thomas, 2004].

TIMS tiene una larga historia en la medida de relaciones isotópicas. El primero en aplicarla fue A.J. Dempster, en 1918. El principio en que se basa es la termoionización, la cual consiste en lo siguiente: cuando un átomo o molécula de un elemento con un potencial de ionización PI (eV) se calienta sobre la superficie de un metal o choca contra esta superficie existe una cierta probabilidad de que se produzca la ionización de la especie. De

manera general puede afirmarse que para compuestos con el primer potencial de ionización bajo, se espera una elevada formación de iones positivos, mientras que para sustancias con elevada afinidad electrónica se producirán corrientes de iones negativos. En ambos casos los iones formados suelen tener una sola carga. Cuentan con una desviación estándar relativa (RSD) tan pequeño como 0.01% o menos, lo que hace TIMS la técnica preferida para el análisis isotópico de Pu y U [Hernández, 2010; Lee *et. al.*, 2015]. En la Figura 10 se muestran los elementos que se pueden analizar por TIMS.

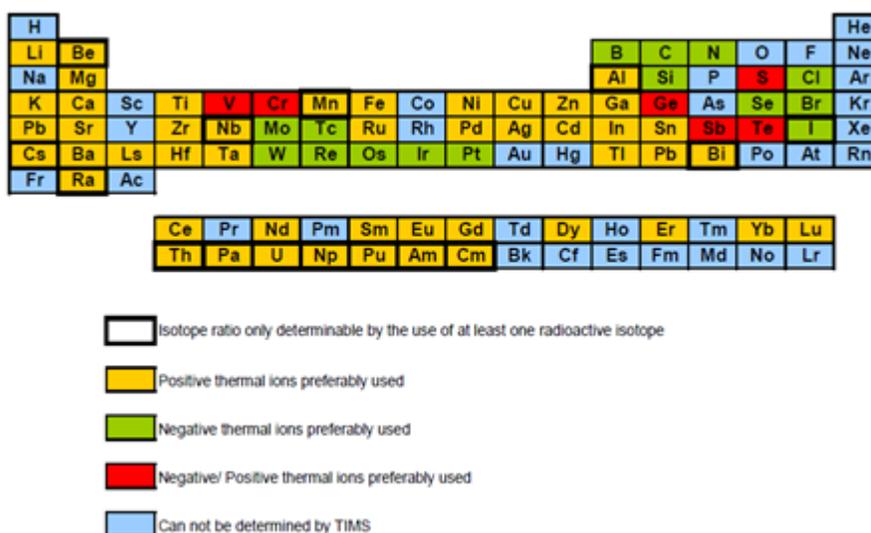


Figura 10. Elementos idóneos para su cuantificación por TIMS

Cabe mencionar que la aplicación de es la datación geológica, actualmente se publicó que la TIMS se considera la técnica más exacta para la determinación de la relación isotópica de Sr-Np-Pb en muestras geológicas [Li *et al.*, 2015].

AMS es sin duda alguna el método más sensible para medir radionúclidos de vida media larga con abundancias isotópicas tan bajas como del orden de 10^{-12} a 10^{-16} . Los principios básicos de la tecnología AMS para poder obtener dichos niveles tan bajos de abundancia isotópica se concentran en los siguientes cuatro puntos:

- Supresión de iones isobáricos nucleares

- Supresión de moléculas iguales en masa
- Proporcionar suficiente sensibilidad
- Procedimiento de normalización fiable [Synal, 2013]

Habitualmente, los radionúclidos pueden ser detectados a través de la radiación emitida en su descomposición o directamente contando los átomos como es en el caso de la espectrometría de masas. La elección del método depende de una variedad de factores. Al igual que en la mayoría de los métodos analíticos, el fondo limita la sensibilidad máxima [Kutschera, 2013].

Históricamente el uso de AMS comenzó mucho antes (1977). En 1939, Louis Álvarez usó el ciclotrón de 60 pulgadas en Berkeley para detectar ^3He en el He (helio), y posteriormente se demostró que el tritio (^3H) es radiactivo mediante el bombardeo de deuterio con deuterones. Este fue un importante descubrimiento porque demostró que ^3He y no tritio fue el isótopo de masa 3 estable, al contrario de lo que en ese momento se creía [Kutschera, 2013].

Casi todas las instalaciones de AMS en el mundo se basan en los aceleradores en tándem, ya que, por una parte, son ideales para mediciones de ^{14}C , y por otra parte, casi todos los elementos forman iones negativos estables y pueden ser producidos fácilmente en las fuentes de pulverización catódica del haz de Ce. La excepción son Be, N, Mg, Ar, Mn, Cr, Zn, Xe, Hg, pero para algunos radionúclidos dentro de este grupo se utilizan moléculas negativas ($^{10}\text{BeO}^-$, $^{53}\text{MnO}^-$). Actualmente se estima que a nivel mundial existen aproximadamente 100 instalaciones AMS. La mitad considerados como aceleradores de tamaño pequeño (tensión terminal de 0.2 a 1.0 MV), una cuarta parte de tamaño mediano (3 MV), y la otra cuarta parte tamaño grande (5-10 MV). Además, existen algunos aceleradores tándem muy grandes (14-25 de MV) que se utilizan para la AMS [Kutschera, 2013].

AMS ha demostrado ser un poderoso método para medir Pu en bajos niveles de concentraciones y de actividad, además de proporciones de isótopos de Pu. Los límites de detección para AMS están por debajo de 1 fg para Pu (equivalente a 2 μBq ^{239}Pu), que puede competir tanto TIMS como con ICP-SFMS, y ciertamente contra AS. El AMS

muestra menos interferencias, efectos de memoria y de matriz, en comparación con las técnicas de rutina ICP-MS [Oughton *et al.*, 2004].

Aunque TIMS y AMS pueden proveer bajos límites de detección, y ambas técnicas proporcionar información precisa de la relación isotópica, el costo de análisis es relativamente alto, consume mucho tiempo de preparación de muestras y la operación es complicada en comparación con ICP-MS, lo que en consecuencia provoca que su aplicación rutinaria para el análisis de radionúclidos en el ambiente sea casi nula [Varga *et al.*, 2007].

Dentro de la técnica analítica ICP-MS, ICP-SFMS ha mostrado estar al nivel de precisión y exactitud de TIMS y AMS para medir radionúclidos de vida media larga, específicamente U, Np, Am, Pu, Cm entre otros. Dicha técnica se ha convertido en una poderosa alternativa para la determinar radionúclidos en muestras ambientales por sus bajos niveles de detección. Sin duda alguna, la ICP-SFMS es la técnica adecuada para el análisis de rutina debido a su alto rendimiento en la determinación de isótopos de Pu en niveles bajos del orden de 4 fg por muestra. En la Figura 11 se exhiben los límites de detección obtenidos por dicha técnica [Hernández, *et al.*, 2014].

ICP-SFMS ofrece una rápida respuesta en situaciones de emergencia, terrorismo nuclear, tráfico ilícito, caracterización de desechos radiactivos y bioensayos. Esta técnica también es llamada Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma acoplado Inductivamente de Alta Resolución (HR-ICP-MS) y apareció en 1989. Dicha técnica incorpora un sistema de discriminación de masas mediante un sector magnético, reemplazando el tradicional cuadrupolo, lo que permite mejorar perceptiblemente los límites de detección (pg L^{-1}) y, con ello, las posibilidades de medida de relaciones isotópicas y de cuantificación, en la Figura 12 se muestran los elementos que pueden ser medidos por ICP-SFMS [Colin & Lin, 1977; Thomas, 2004].

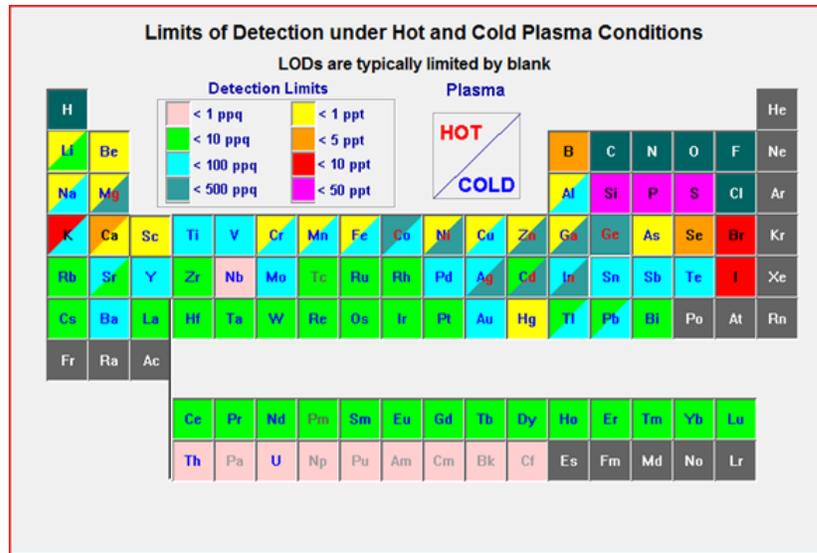


Figura 11. LOD S de los elementos cuantificables por ICP-SFMS

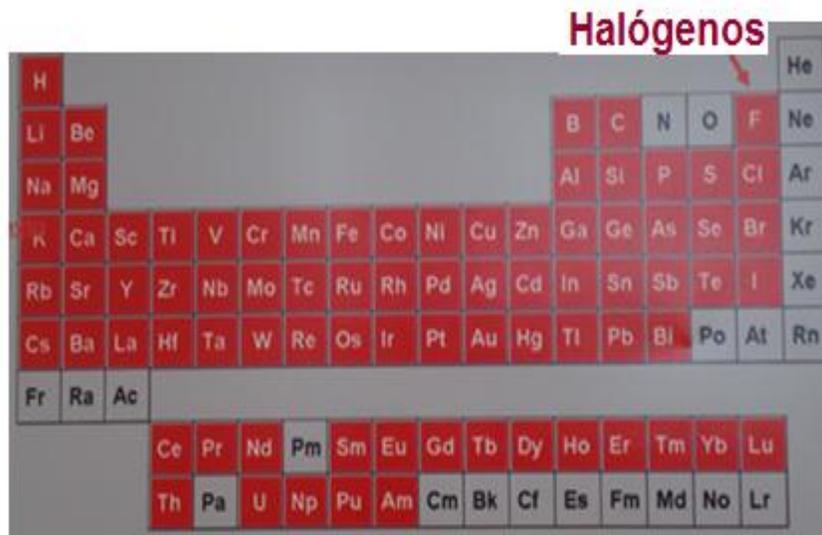


Figura 12. Sensibilidad del ICP-SFMS usando large pump X Skimmer Sampler y Aridus

Cabe mencionar que al adicionar configuraciones al equipo le otorga una mayor sensibilidad, en este caso nos interesa ICP-SFMS ya que será el equipo empleado para el desarrollo del proyecto de tesis. [Sánchez, 2013].

El principio de operación es el siguiente: La muestra debe de estar en forma líquida, teniendo la precaución de que no haya sólidos en la muestra de análisis, ya que no se realizaría la medición correctamente, debido a la obstrucción que ocasionaría en el nebulizador, la muestra en solución es bombeada a 1 mL min^{-1} , comúnmente con una bomba peristáltica en un nebulizador, el cual tiene como función generar un aerosol a partir de la muestra empleando un gas de arrastre de Ar a aproximadamente 1 L min^{-1} , de esta manera dispersa el líquido en pequeñas gotas. Posteriormente el aerosol entra a una cámara de nebulización generalmente concéntrica, que permite que solo las gotas de tamaño adecuado pasen a la zona del plasma que representa sólo el 1-2% de la muestra, descartando las gotas de mayor tamaño que podrían crear problemas analíticos si llegasen a la antorcha. El aerosol fino entonces emerge desde el tubo de salida de la cámara de nebulización y se transporta a la antorcha de plasma a través de un inyector de muestra [Thomas, 2004; Thomas, 2001].

El plasma es la fuente de ionización, se forma por la interacción de un campo magnético intenso (producido por radiofrecuencia (RF) que pasa por una bobina de cobre) en un flujo tangencial de gas (normalmente Ar), a aproximadamente 15 L min^{-1} , éste fluye a través de un tubo de cuarzo concéntrico (antorcha). Esto tiene el efecto de ionización del gas y, cuando se dispersa una fuente de electrones de una chispa de alta tensión, genera una alta temperatura de descarga de plasma ($\approx 10,000 \text{ K}$) en el extremo abierto del tubo. A medida que viaja la muestra a través de las diferentes zonas de calentamiento de la antorcha de plasma, se seca, vaporiza, atomiza, excita y ioniza [Thomas, 2004; Thomas, 2001].

Una vez que los iones son producidos en el plasma, y se dirigen al espectrómetro de masas a través de la región de interfase, que se mantiene a un vacío de 1.2 Torr con una bomba de desbaste mecánico. Esta región de interfase se compone de dos conos metálicos (generalmente de níquel), llamado el cono sampler y cono skimmer, cada uno con un pequeño orificio (0.6-1.2 mm) para permitir que los iones pasen a través de la óptica de

iones, donde son guiados al dispositivo de separación de masas [Thomas, 2004; Thomas, 2001].

Luego de que los iones se han extraído con éxito de la región de interfase, se dirigen a la cámara principal de vacío por una serie de lentes electrostáticas, llamados óptica de iones. El vacío que opera en esta región se mantiene a aproximadamente 10^{-3} Torr con una bomba turbomolecular. Hay muchos diseños diferentes de la región óptica de iones, pero cumplen la misma función, que es enfocar y trasportar el haz de iones electrostáticamente hacia el dispositivo de separación de masas. El haz de iones que contiene todos los analitos y los iones de la matriz salen de la óptica de iones y ahora pasa al corazón del espectrómetro de masas, el dispositivo de separación de masas, que se mantiene a un vacío de aproximadamente 10^{-6} Torr con una segunda bomba turbomolecular. Hay muchos dispositivos de separación de masas diferentes dentro de ICP-MS, todos con sus fortalezas y debilidades. Cuatro de los tipos más comunes son: cuadrupolo, sector magnético, el tiempo de vuelo, y la celda de colisión / reacción. Ver Figura 13 [Thomas, 2004; Thomas, 2001; Becker, 2011].

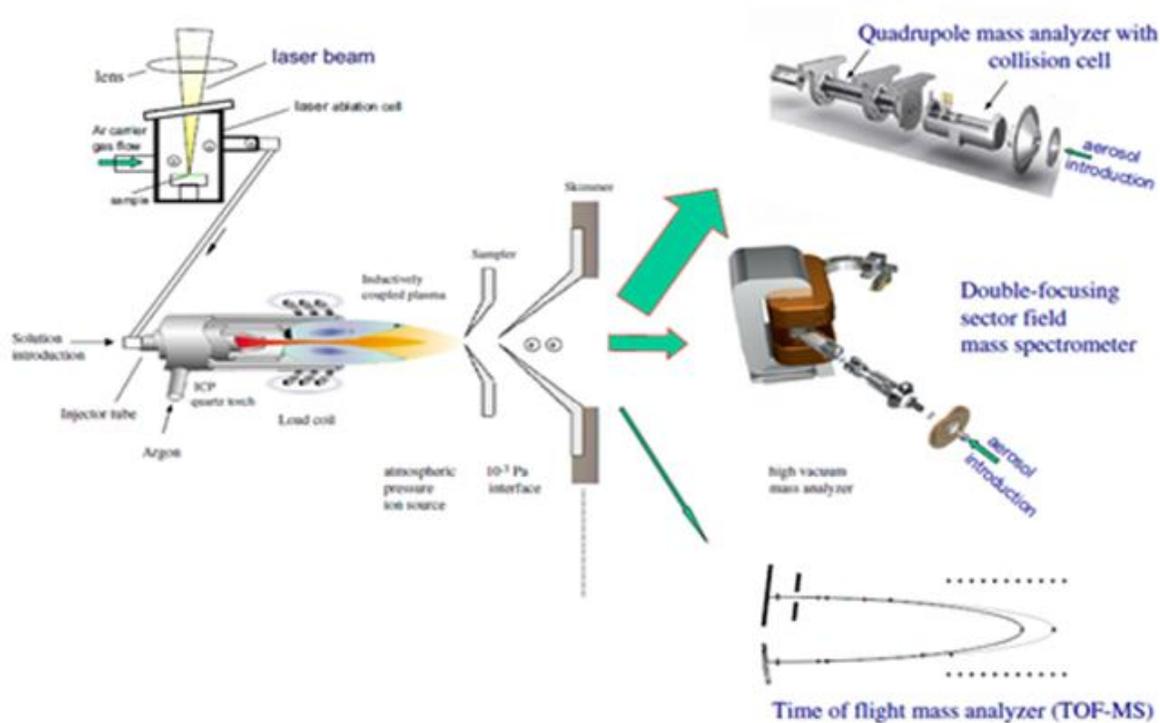


Figura 13. Tipos de dispositivos de separación de masas dentro del ICP-MS

Es importante señalar que el sector magnético además de ofrecer alto poder de resolución, brinda una sensibilidad muy alta combinada con muy bajos niveles de fondo. La transmisión alta de iones en el modo de baja resolución se traduce en las especificaciones de sensibilidad de hasta 1 mil millones de cps (1×10^9 cps) por $\mu\text{g mL}^{-1}$ [Thomas, 2004].

Para finalizar la medición, el proceso concluye en convertir los iones en una señal eléctrica con un detector de iones. El diseño más común usado hoy en día se llama detector dinodo discreto o sistema multiplicador de electrones, que contienen una serie de dinodos de metal a lo largo de la longitud del detector. En este diseño, los iones emergen del filtro de masa, que incidan sobre el primer dinodo y se convierten en electrones. El ICP-SFMS cuenta tres zonas de detección, counting SEM, analog SEM y copa de Faraday (ver Figura 14) [Thomas, 2004].

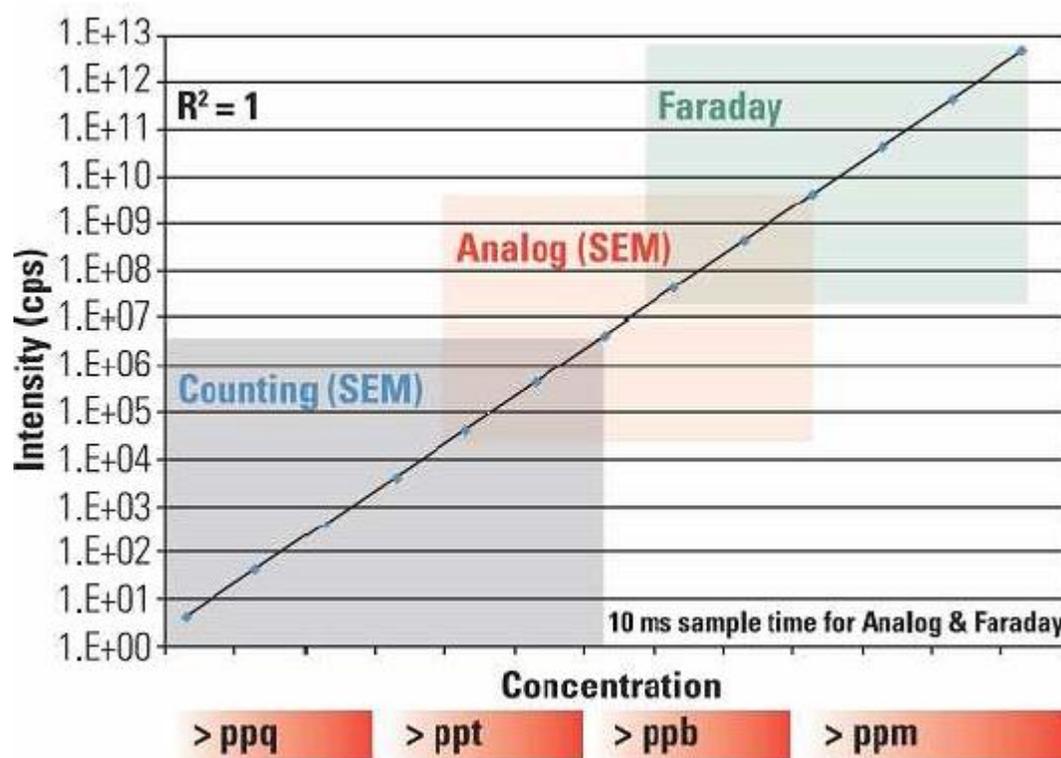


Figura 14. Rango de detección para la combinación entre los detectores de copa de Faraday y SEM en el instrumento Element XR

En 1992 (Walder and Freedman) se dotó a los equipos de alta resolución con sistemas de detección múltiple similares, es decir, mayor número de colectores, a los utilizados previamente en la TIMS. Se trata de los equipos denominados comúnmente tipo MC-ICP-MS que amplían aún más las posibilidades analíticas de la ICP-MS [Sánchez, 2013].

La importancia de la técnica ICP-SFMS es evidente al considerar que aproximadamente el 70 % de los elementos de la tabla periódica tienen varios isótopos y radioisótopos. Por otra parte, los métodos de ICP reportan precisión elevada y bajos límites de detección de manera rápida y simultánea en rangos de concentraciones extensos gracias al elevado rango dinámico lineal de la mayoría de los sistemas de detección. Cabe señalar, que los equipos de ICP-MS no solo se utilizan para muestras en solución o líquidas, ahora mediante el acoplamiento de los sistemas de ablación láser (LA), en los últimos años se ha producido una efectiva revolución en el campo del microanálisis elemental e isotópico de muestras sólidas, por lo que es indudable la abundancia de trabajos que se publican recientemente utilizando datos obtenidos mediante la técnica ICP-MS y técnicas derivantes de ésta, sin embargo, LA-ICP-MS tiene desventajas, como es que difícilmente se obtienen materiales de referencia para realizar un análisis cuantitativo [Sánchez, 2013; Becker, 2003; Lariviere *et al.*, 2006].

Haciendo la comparación entre AMS, TIMS y ICP-SFMS, las dos primeras ofrecen la posibilidad de identificar de forma individual y exacta de ^{240}Pu y ^{239}Pu , sin embargo, los altos costos, la disponibilidad limitada del instrumento y la de preparación de la muestra complicada, consume tiempo y esto provoca la escasa utilización de éstas para estudios ambientales generales. Por lo que ICP-MS se ha convertido en una alternativa aceptada y popular para la determinación de radionúclidos de larga vida a niveles de concentración ultratraza. El diseño de sector magnético (ICP-SFMS) se utiliza a menudo en estos estudios debido a su alta sensibilidad y bajo fondo. La primera aplicación de ICP-SFMS en el análisis de radionúclidos se remonta a la década de 1990. Esta popularidad no es ninguna indicación de su superioridad analítica sobre la instrumentación de espectrometría de masas ultra-sensibles tales como AMS, RIMS o TIMS, sin embargo es más rentable su empleo. En relación a lo anterior, en la Figura 15 se muestran los límites de detección obtenidos de

Tabla 8. Interferencias poliatómicas de algunos radioisótopos

Radioisótopo/ masa atómica en [uma]	Intereferencia poliatómica	Masa atómica en [uma] de las interferencias poliatómicas
$^{79}\text{Se}^+$ (78.91850)	$^{78}\text{Kr}^1\text{H}^+$	78.92821
	$^{78}\text{Se}^1\text{H}^+$	78.92513
	$^{67}\text{Zn}^{12}\text{C}^+$	78.92713
	$^{63}\text{Cu}^1\text{6O}^+$	78.92451
	$^{65}\text{Cu}^1\text{4N}^+$	78.93087
	$^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^+$	78.92609
	$^{44}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$	78.92433
$^{90}\text{Sr}^+$ (89.90774)	$^{89}\text{Y}^1\text{H}^+$	89.91367
	$^{78}\text{Se}^{12}\text{C}^+$	89.91731
	$^{76}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$	89.91731
	$^{74}\text{Se}^{16}\text{O}^+$	89.91609
	$^{50}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$	89.91739
	$^{50}\text{Cr}^{40}\text{Ar}^+$	89.90655
$^{99}\text{Tc}^+$ (98.90700)	$^{98}\text{Ru}^1\text{H}^+$	98.91311
	$^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+$	98.91323
	$^{83}\text{Kr}^1\text{6O}^+$	98.90905
	$^{82}\text{Kr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	98.91622
	$^{40}\text{Ar}_2^{18}\text{O}^1\text{H}^+$	98.93175
129I+ (128.90498)	$^{127}\text{I}^1\text{H}_2^+$	128.9201
$^{137}\text{Cs}^+$ (136.90709)	$^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	136.86840
	$^{121}\text{Sb}^1\text{6O}^+$	136.89873
	$^{136}\text{Ba}^1\text{H}^+$	136.91240
$^{239}\text{Pu}^+$ (239.05216)	$^{238}\text{U}^1\text{H}^+$	239.05861
$^{240}\text{Pu}^+$ (240.05381)	$^{238}\text{U}^1\text{H}_2^+$	240.06674
$^{241}\text{Am}^+$ (241.05682)	$^{206}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+$	240.94329
$^{243}\text{Am}^+$ (243.06138)	$^{208}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+$	242.94517

Hasta en la última década, la mayoría de los estudios de Pu ambiental utilizan técnicas radiométricas, AS o recuento de centelleo líquido (LSC), las cuales están bien

establecidas para la determinación de isótopos de Pu. El principal inconveniente de AS es el rendimiento; tiene un número limitado de detectores y cada muestra se cuenta de forma individual durante un periodo normalmente que dura varios días. La AS, no puede medir individualmente a los isótopos ^{240}Pu y ^{239}Pu , debido a que las energías son similares (5.17 MeV y 5.16 MeV, respectivamente), por lo que los resultados se informan como $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$. Además, presenta bajos niveles de detección en muchas muestras ambientales, esto da lugar a grandes incertidumbres en los resultados. Asimismo, AS requiere de patrones o fuentes de referencia con mayor actividad en comparación con ICP-SFMS y esto hace que haya mayor exposición a la radiación [Lariviere *et al.*, 2006]. Por ello la justificación de emplear ICP-SFMS, además de reiterar las ventajas que ofrece: (1) sencillez de preparación de la muestra, (2) alto rendimiento en los ensayos, (3) una excelente sensibilidad, buena exactitud y precisión, y (4) la disponibilidad generalizada en los laboratorios de todo el mundo. Sin lugar a dudas, ICP-SFMS es la técnica preferida para el análisis de rutina debido a su naturaleza de alto rendimiento en la determinación de Pu isótopos en niveles bajos fg. En México existen pocos equipos ICP-SFMS, uno de ellos se encuentra en el ININ formando parte del LANAFONU laboratorio creado en el año 2014 con la contribución y trabajo del ININ, SENER y CONACYT, con el propósito de combatir las posibles actividades ilícitas en materia nuclear en el territorio nacional, donde se inmiscuye la protección física de materiales nucleares, la contabilidad del material nuclear, detección y respuesta al tráfico nuclear ilícito, la seguridad de fuentes radiactivas y los planes de emergencia [Lee *et. al.*, 2015; ININ, 2016].

3. Materiales y métodos

3.1. Reactivos, materiales y equipos, patrones estándar para ICP-SFMS y patrones radiactivos de referencia

3.1.1. Reactivos

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron adquiridos de la empresa Merck España, de calidad para análisis, ISO, ACS. A continuación se enlistan los reactivos utilizados:

- Ácido nítrico ultrapuro concentrado (HNO_3)
- Ácido nítrico grado reactivo al 70% (HNO_3 70%)
- Ácido clorhídrico grado reactivo al 38% (HCl 38%)
- Ácido clorhídrico ultrapuro concentrado (HCl)
- Peróxido de hidrógeno al 30 % (H_2O_2 30%)
- Solución certificada multi-elementos XXIII (TUNE): Ba, B, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Y, Tl, y U, grado ICP-MS de 1 ng mL^{-1} de cada elemento
- Solución del patrón de referencia de ^{242}Pu
- Agua Milli-Q (agua desionizada)
- Ácido nítrico 8M (HNO_3 8M)
- Ácido clorhídrico 0.5M (HCl 0.5M)
- Clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)
- Resina de intercambio iónico grado analítico, AG1X8 BioRad Laboratories, Inc. Tamaño de partícula correspondiente a una malla de rango de 50-100.
- Solución de ácido nítrico al 5% (HNO_3 5%)
- Solución de ácido nítrico ultrapuro al 2% (HNO_3 2%)
- Ácido fluorhídrico grado reactivo 48-51% (HF 48-51%)
- Fibra de vidrio

3.1.2. Material y equipo

- Placa calefactora Super-Nuova Multi-plate Stirrer and Stirring hot plates Thermo scientific
- Horno de desecación Memmert UF 110
- Campana de extracción Flores Valle
- Lavador de gases Quimipol
- Horno Digestor de Microondas Mars 6
- Mufla FELISA
- ICP-SFMS
- Desolvatador Apex
- Columnas de vidrio con dimensiones: 1cm de ancho, 22 cm de largo
- Soporte de columnas
- Balanza analítica Precisa
- Vasos de precipitados de vidrio y teflón Clase A Pyrex y Kimax (50,100,250 y 1000 mL)
- Micropipetas (0.5-5 mL, 100-1000 μ L, 1-10 mL, 10-100 μ L) eppendorf Research plus
- Probetas Clase A Pyrex y Kimax (25, 50, 250 mL)
- Matraces volumétricos Clase A Pyrex y Kimax (10, 50, 100, 1000, 2000 mL)
- Tubos de polietileno porta-muestras (10 mL)
- Frascos de vidrio de taparrosca (100 mL)
- Piceta
- Pipetas Pasteur de plástico (10 mL)
- Frascos de cellado
- Engargoladora
- Papel fitro de 40 Whatman retención de partículas de 8 μ m.
- Gradillas
- Papel parafilm

3.2. Metodología

3.2.1. Reactivos y soluciones

El estándar de ^{242}Pu fue obtenido del Laboratorio Nacional de Física (NPL, UK). En primer instancia, el patrón se diluyó con HNO_3 al 5% v/v, para obtener una solución de $8.86 \times 10^3 \text{ pg mL}^{-1}$, posterior se realizó otra disolución para obtener una solución stock de concentración $1.33 \times 10^3 \text{ pg mL}^{-1}$ ($191.84 \text{ mBq mL}^{-1}$). Para la calibración de masas del ICP-SFMS se empleó una solución multi-elemental certificada XXIII (Ba, B, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Y, Tl and U) de Merck (Germany). El estándar de U proviene de Spex Industries Inc., se diluyó para obtener una solución stock de concentración $1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$. Las soluciones se prepararon con agua de alta pureza ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtenida de Milli-Q Element A10 Century (Millipore Ibérica, Spain) y HNO_3 ultrapuro que se obtuvo por destilación a sub-ebullición (Duopur, Milestone S.r.l., Italy). En la Figura 16 se muestra el desarrollo experimental de manera general.

3.2.2. Colección de muestra

Las muestras de suelo (M1 y M2) fueron obtenidas del IAEA con objetivo de realizar intercomparaciones de cuantificación de isótopos de Pu para validar métodos analíticos.

3.2.3. Adición de trazador

La adición del trazador es con el fin de evaluar el rendimiento radioquímico, ésta se realizó al comienzo del proceso de preparación de cada una de las muestras para que pase por todo el tratamiento al cual fueron sometidas las muestras.

Los trazadores que se adicionaron fueron, ^{242}Pu como patrón interno, la concentración añadida dependió de las condiciones y necesidades de cada experimento. Para la determinación de las concentraciones de los isótopos de Pu, se añadió 566 pg a cada muestra de suelo. También se adicionó ^{115}In con una concentración de 1 ng mL^{-1} , esto con

el objetivo de comprobar el buen funcionamiento del equipo en relación a la intensidad (en cuentas por segundo cps) dada por los proveedores del equipo ($^{115}\text{In} = 1 \times 10^6$ cps).



Figura 16. Secuencia de procesos para la determinación de isótopos de Pu de manera general

A continuación se describe el protocolo propuesto de dilución del patrón de referencia radiactivo. Dicha propuesta fue una contribución para uso dentro del LANAFONU.

3.2.3.1. Protocolo de preparación de patrón de referencia del ^{242}Pu

La actividad y proceso de preparación de patrones se realizó en el laboratorio del departamento de materiales radiactivos, con la supervisión de la Dra. Fabiola Monroy encargada de dicho departamento perteneciente al ININ. La preparación de los patrones de referencia lo realizó el Dr. Héctor Hernández Mendoza, jefe del departamento de

LANAFONU. En la Figura 17 se muestran algunas imágenes del procedimiento a seguir para la preparación de los patrones de referencia radiactivos (en especial el patrón de referencia del ^{242}Pu).

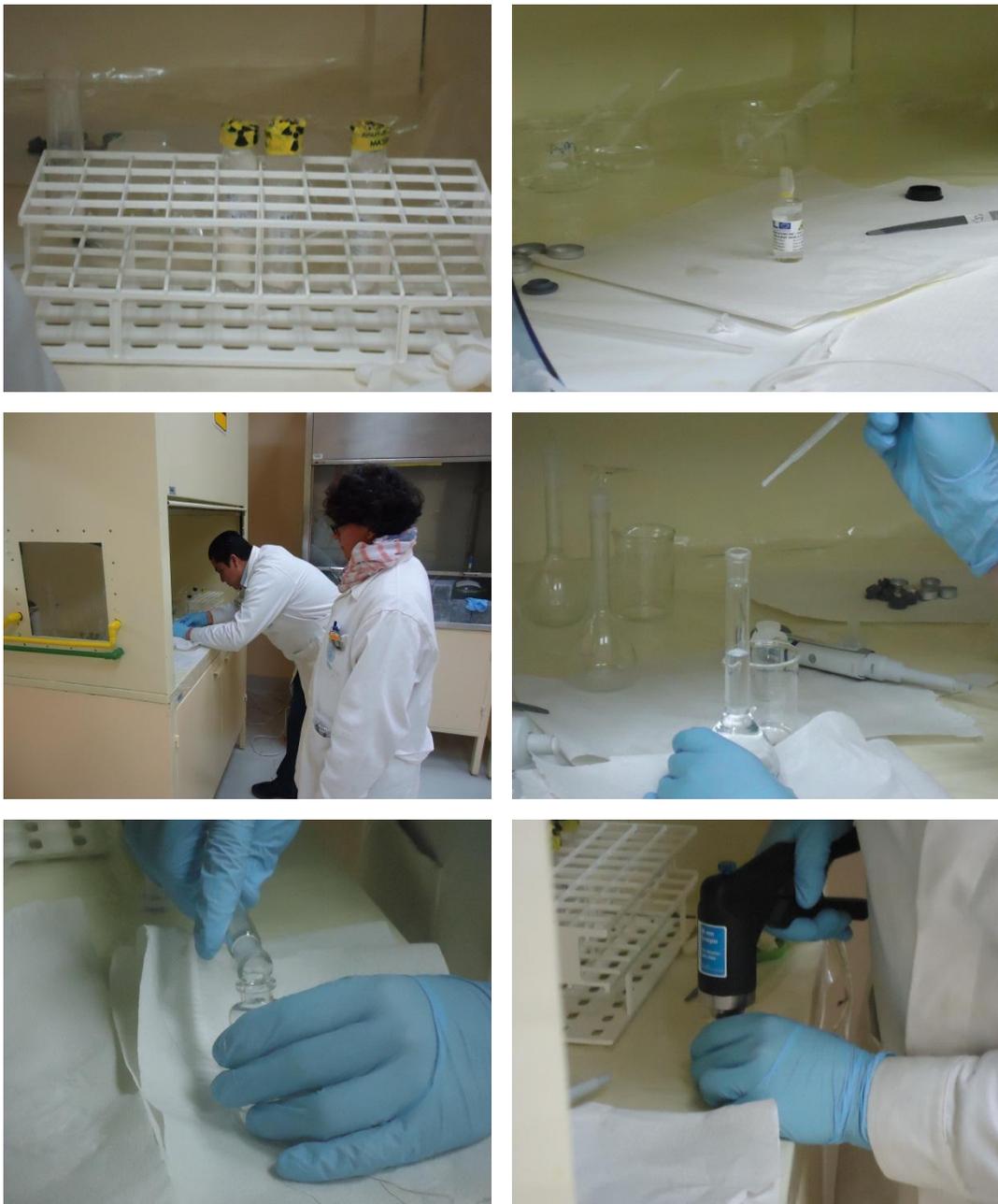


Figura 17. Imágenes del protocolo de preparación de los patrones de referencia radiactivos

En este apartado sólo se hace mención al protocolo realizado para la dilución del patrón de referencia de ^{242}Pu . Además, se realizó la disolución de otros patrones de menor interés para el desarrollo de este proyecto de tesis. Dicho protocolo de los demás patrones se encuentra en el Anexo A.

PLUTONIO-242: El patrón estándar del Plutonio-242 fue obtenido de National Physical Laboratory (NPL) y su referencia R15-20-2010050267-1 contiene una actividad total $12.52 \pm 0.06 \text{ Bq g}^{-1}$. Es considerado para los cálculos de disolución el tiempo de decaimiento y el tiempo de referencia que corresponde a la última calibración de la actividad total del patrón estándar de Plutonio-242.

Tiempo de referencia de Plutonio-242: 01-04-2011 UTC

Tiempo de decaimiento de Plutonio-242: 1.38×10^8 días

El patrón fue disuelto en 100 mL de HNO_3 5% v/v. La actividad total de Plutonio-242 fue de $1278 \pm 6.126 \text{ mBq mL}^{-1}$, que equivale a una concentración de $8.86 \times 10^6 \text{ fg mL}^{-1}$.

3.2.4. Preparación de muestras

3.2.4.1. Suelo

De las muestras de suelo sintético (M1 y M2) fue pesado 0.1 g por triplicado (cabe mencionar que se hicieron varias pruebas para obtener el mejor método) se trazaron con ^{242}Pu e ^{115}In ., posteriormente fueron digeridas de acuerdo al método US EPA 3052 (mezcla de 9 mL de HNO_3 y 3 mL de HF), sin embargo, se realizó modificaciones a dicho método para obtener una mejor mineralización. Las modificaciones sólo fue el aumento del tiempo de digestión aumentándolo a 1 hora de calentamiento (ver la Tabla 9). A continuación se evaporaron las muestras para deshacernos principalmente del HF que es altamente corrosivo y tóxico. Para finalizar, al estar preconcentradas las muestras se llevaron a un volumen de 10 mL para su posterior determinación. Es importante asegurarse de que no halla presencia de sólidos ya que esto afectaría el proceso de medición. En el Anexo B se da información de muestras reales de suelo y muestras de orina de POE del ININ. Sin embargo, los resultados están en proceso de análisis. Esto puede ser el trabajo a futuro.

Tabla 9. Condiciones del método de digestión de la US EPA 3052 modificado

T= 180 °C
P= 290-1800 W
Rampa de calentamiento= 20 min.
Tiempo de digestión= 1 h.

3.2.5. Separación radioquímica

La separación radioquímica se realizó mediante el empleo del método de separación Cromatografía por intercambio iónico. Se utilizó 3 columnas de vidrio con una longitud de 22 cm y de 1cm de diámetro interior (ver Figura 18). A continuación se describe por secciones el procedimiento de la separación radioquímica.

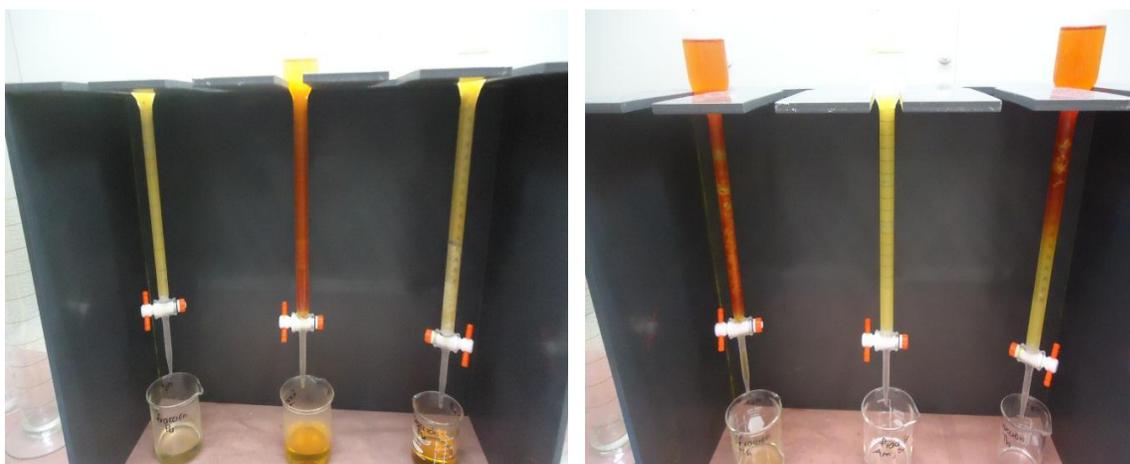


Figura 18. Columnas para cromatografía de intercambio iónico

3.2.5.1. Preacondicionamiento de la resina AG1X8 BioRad

La resina AG1x8 BioRad tiene un tamaño de partícula de 50-100 μm . Ésta actúa como la fase estacionaria y contiene aniones básicos, grupos funcionales de amonio cuaternario unidos a copolímeros de estireno y divinilbenceno.

1. La resina se colocó en un vaso de precipitados de 2 L.
2. Se adicionaron aproximadamente 1.5 L de agua ultrapura o Milli-Q y se mantuvo en agitación constante durante 1h.
3. El paso 2 se realizó 5 veces, es decir, se realizaron 5 lavados.
4. La resina AG1X8 BioRad preacondicionada se mantuvo en medio acuoso hasta su uso.

En la Figura 19 se muestra la resina AG1X8 BioRad y su preacondicionamiento.

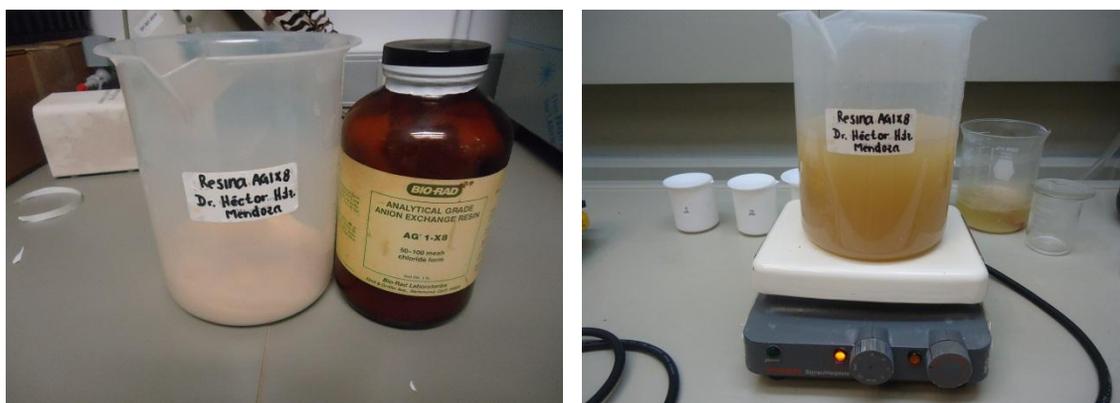


Figura 19. Imágenes del preacondicionamiento de la resina AG1X8 BioRad

3.2.5.2. Acondicionamiento de las resinas AG1X8 BioRad

1. A las columnas previamente rotuladas, se les colocó una cantidad de fibra de vidrio, con el objetivo de retener la carga de resina con la que se rellena la columna, pero sin que ésta obstruya el flujo.
2. Se posicionan en cerrado las válvulas que tienen colocadas en la parte inferior, enseguida se agregó agua Milli-Q hasta el 25% de su capacidad aproximadamente.

3. Posteriormente, se agregó la resina hasta el 75% de la capacidad de la columna (equivalente a 10 g resina en medio acuoso aproximadamente).
4. Para finalizar esta etapa, el acondicionamiento de la resina se realizó, haciendo 16 lavados a la resina con porciones de 15 mL de HNO₃ 8M. El caudal de elución debe establecerse con la válvula de la columna en alrededor de 1 mL min⁻¹.

3.2.5.3. Separación radioquímica de Pu con resina AG1X8

1. Las muestras que se obtuvieron en el proceso de digestión ácida se disolvieron en vasos de precipitados con 30 mL de HNO₃ 8M y se trasladaron e introdujeron a sus respectivas columnas (con la resina anticipadamente acondicionada).
2. Cada vaso de precipitados se lavó con 15 mL de HNO₃ 8M y cada lavado se transfirió a su correspondiente columna cromatográfica. Adicionalmente se añadieron 35 mL del mismo ácido a cada columna, y así obtuvo la fracción eluida correspondiente al U (paso 1 y 2).
3. Enseguida cada columna se lavó 4 veces con fracciones de 15 mL de HNO₃ 8M (esperando a que cada introducción de fracción de ácido haya pasado completamente a través de la columna antes de adicionar más ácido de lavado). Esta segunda fracción correspondió a la elución del Am y del Sr.
4. Posteriormente, se adicionaron 55 mL de HCl concentrado a cada columna y se dejó eluir totalmente. La fracción eluida corresponde al Th.
5. Finalmente, se procedió a la elución de la fracción de Pu. Para ello, se adicionaron sobre la resina entre 0.2 y 0.25 g de NH₂OH·HCl, seguido de 3 fracciones de 15 mL de HCl 0.5 M.
6. Las disoluciones ácidas de Pu purificado, obtenidas durante la separación radioquímica, se evaporaron lentamente a sequedad en la placa calefactora, a 60 °C (la evaporación se lleva a cabo lentamente para evitar proyecciones y pérdida de analito). Para su medición por ICP-SFMS se recuperaron las muestras en 10 mL.

En la Figura 20 se muestra de forma más abstracta el procedimiento de separación de radioquímica.

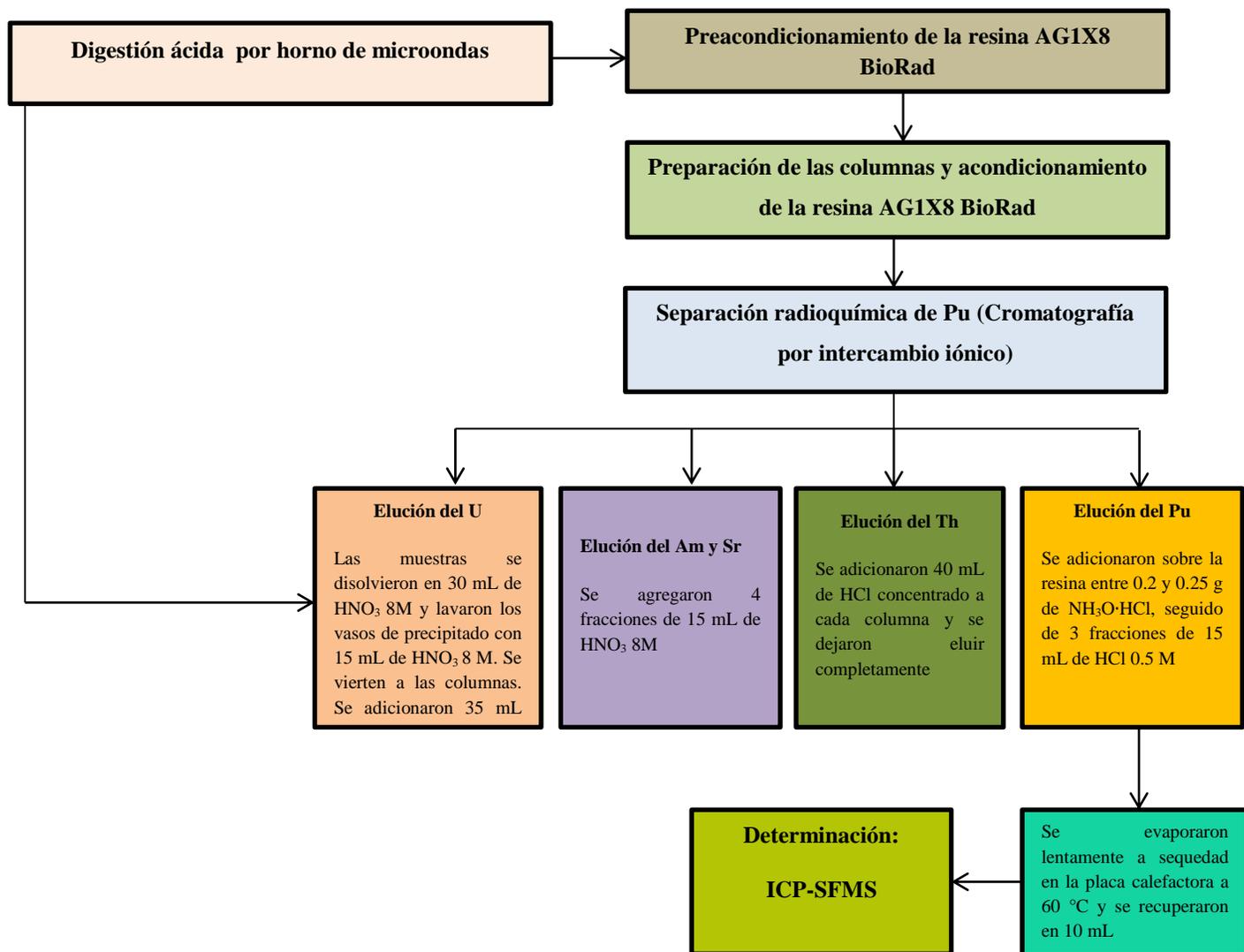


Figura 20. Esquema del proceso de separación radioquímica del Pu con resina AG1X8 BioRad

3.2.6. Instrumentación y determinación

La cuantificación de Pu se llevó a cabo con ICP-SFMS ELEMENT 2/ ELEMENT XR (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany). El sistema de introducción de la muestra que se utilizó es un desolvatador Apex (CETAC Technologies, Inc., USA) con un nebulizador Microflow PFA-100 (Elemental Scientific Inc., USA). Las muestras acuosas se introdujeron en el desolvatador en modo de flujo continuo utilizando un muestreador

automático CETAC ASX-520 (CETAC Technologies, Inc., USA), en la Figura 21 se muestra el equipo.

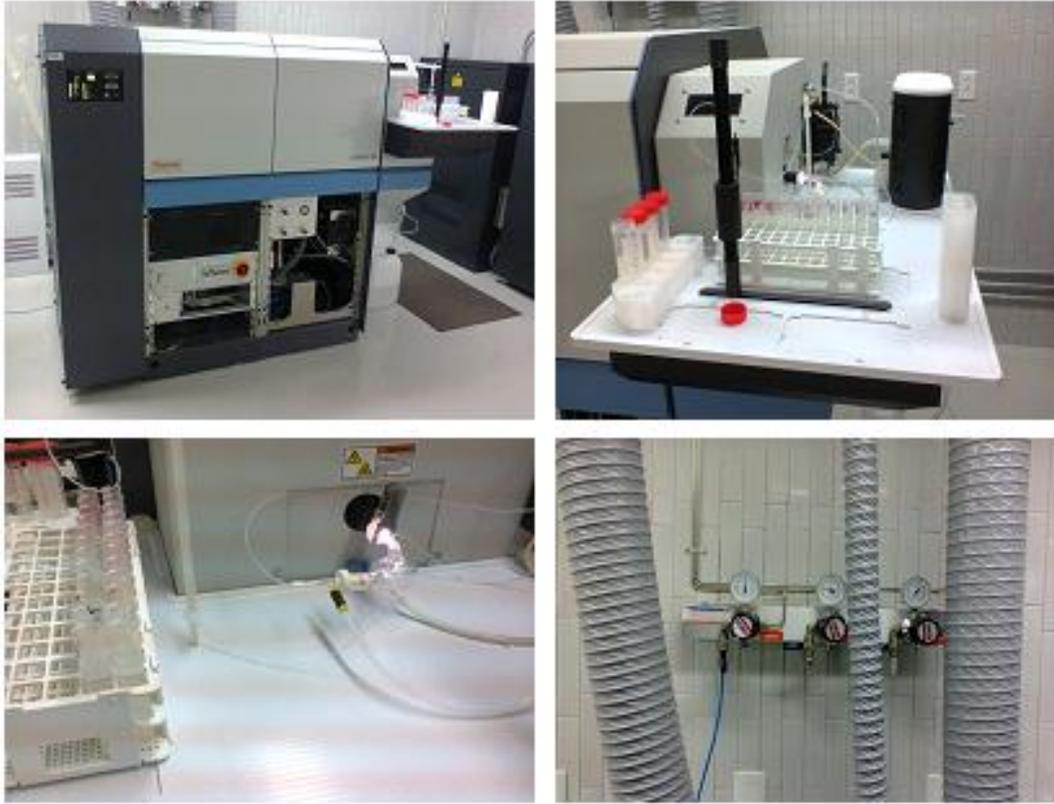


Figura 21. Equipo de ICP-SFMS

4. Resultados y discusión

Dentro de los parámetros calculados y utilizados previamente del ICP-SFMS para el análisis del Pu, se optimizaron las condiciones de medición en modo normal (ICP-SFMS), Apex-ICP-SFMS y Apex-JET Inter-ICP-SFMS. Las pruebas fueron; Calibración de masa en región de masas bajas, medias y altas, pruebas de estabilidad, optimización de la región de masa de interés (Pu y U) y secuencia de análisis. En relación a la calibración de las masas se usó una solución multi-elemental certificada (ver capítulo 3), donde contiene varios elementos a una concentración de 1 ng mL^{-1} , para las masas bajas se tomó en cuenta el ${}^7\text{Li}$, para las masas medias ${}^{115}\text{In}$ y para las masas altas ${}^{238}\text{U}$. La calibración se comprobó en tres modos de resolución, resolución baja (LR), resolución media (MR) y resolución alta (HR), los cuales son especificados por el equipo. Los resultados obtenidos fueron: ${}^7\text{Li}=133,457$, ${}^{115}\text{In}=1,366,112$ y ${}^{238}\text{U}=1,746,707$.

Por otra parte, con la prueba de estabilidad (*stability test*) se midió la precisión en términos de desviación estándar relativa (RSD), midiendo alrededor de 10 minutos una solución de ${}^{115}\text{In}$ con una concentración de 1 ng mL^{-1} . El equipo trae la especificación de la respuesta en cps (1×10^6 cps) para dicha concentración y el criterio de $\text{RSD} < 2\%$. Los resultados obtenidos fueron inferiores al 2%, lo cual es un valor deseado. En la optimización de la región de interés (*mass offset*) de los isótopos de Pu fue considerado el 80 % de integración de la región, resultó apropiado, ya que los límites de detección (LOD) y, por tanto, los límites de cuantificación (LOQ) fueron del orden de pocos fg mL^{-1} , sin embargo, en comparación con datos reportados en la literatura, se podría hacer la medición con una mayor afinidad estableciendo una región de integración más estrecha.

En la Tabla 10 se muestran los parámetros de ajuste para los tres modos de medición por ICP-SFMS, el cambio se refleja principalmente en las posiciones de la antorcha y el flujo del gas de muestra, esto con el fin de detectar y cuantificar el Pu que se encuentra en ultra-trazas. Un parámetro importante es el voltaje del detector multiplicador

Tabla 10. Parámetros de sintonización en los tres modos de medición

Modo de medición Parámetros	Modo Normal	Apex	Apex-Inter JET
Pos. de la antorcha- X [mm]	2.100	2.100	2.400
Pos. de la antorcha-Y [mm]	-1.500	-1.500	-1.300
Pos. de la antorcha-Z [mm]	-6.800	-6.900	-6.900
Potencia del Plasma [W]	1300	1300	1300
Bomba peristáltica [rpm]	11.00	11.00	12.00
Gas frío [L/min]	16.02	16.02	16.02
Detector Faraday [V]	-205.00	-205.00	-205.00
Gas Auxiliar [L/min]	0.80	0.80	1.40
Filtro de la lente [V]	0	0	0
Gas muestra [L/min]	0.993	0.921	0.705
Gas 1 Adicional [L/min]	0	0	0
Extracción [V]	-2000.00	-2000.00	-2000.00
Focalización [V]	-915.30	-915.30	-850.00
Deflección-x [V]	2.00	2.00	1.85
Deflección-y [V]	-0.10	-0.10	1.49
<i>Shape</i> [V]	120.50	120.50	131.00
Rotación de cuadrupolo 1 [V]	-3.64	-3.64	-1.52
Rotación de cuadrupolo 2 [V]	-2.90	-2.90	-1.13
Focalización de cuadrupolo 1 [V]	-3.05	-3.05	-0.67
Focalización de cuadrupolo 2 [V]	0.15	0.15	0.15
VaVb [%]	0.070	0.070	0.070
Focalización <i>offset</i> [%]	2.80	2.80	2.80
<i>Matsuda- plate</i> [V]	60.66	60.66	60.66
SEM deflección [V]	648	648	637
SEM [V]	2500	2500	2310

de electrones (SEM), que debe ser constante y menor de 2800 V para evitar el desgaste y mantener la misma eficiencia del detector.

4.1. Determinación de los isótopos de Pu en las muestras de suelo por ICP-SFMS

En la Tabla 11, se observan las intensidades correspondientes al estándar interno utilizado (^{242}Pu) dadas en cuentas por segundo (cps) con sus respectivas desviaciones estándar, éstas son medidas en baja resolución del equipo (LR=300); en la curva de calibración realizada se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9978. El aumento de órdenes de magnitud en los tres modos de medición se traduce en la obtención de una sensibilidad mayor y por consiguiente una mejor determinación de los isótopos de Pu requeridos.

Tabla 11. Intensidades en la curva de calibración para ^{242}Pu en los tres modos de medición

Modo de medición Secuencia	Modo Normal ^{242}Pu (LR)	Apex ^{242}Pu (LR)	Apex-Inter JET ^{242}Pu (LR)
Blanco 1	46.67 ± 4.80	571.48 ± 52.20	51306.45 ± 2652.30
Blanco 2	3.33 ± 0.90	29.53 ± 9.30	53725.3 ± 34031.70
Estándar 1	5.56 ± 0.00	67.07 ± 13.70	142.35 ± 19.70
Estándar 2	15.19 ± 3.20	133.33 ± 11.50	65.79 ± 26.70
Estándar 3	30.00 ± 5.10	310.29 ± 20.50	635.92 ± 36.80
Estándar 4	38.89 ± 4.90	416.99 ± 75.20	991.86 ± 8.40
Estándar 5	75.93 ± 14.2	513.14 ± 73.80	1285.69 ± 54.60
Estándar 6	163.33 ± 2.90	914.63 ± 95.00	3622.10 ± 159.40
Estándar 7	318.54 ± 21.10	2055.25 ± 191.00	5914.66 ± 326.30
Estándar 8	513.03 ± 39.90	2979.97 ± 166.80	8894.84 ± 569.00
Estándar 9	671.09 ± 30.08	6314.51 ± 358.40	12679.86 ± 625.20

En la Tabla 12 se presentan las concentraciones en pg g^{-1} obtenidas de los isótopos ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu en las muestras de suelo M1 y M2. Sólo se midieron por Apex-Inter JET-ICP-SFMS, ya el Pu se encuentra en pequeñas cantidades y la precisa determinación de los isótopos del Pu por el modo normal ICP-SFMS se ve obstaculizada por las interferencias poliatómicas $^{238}\text{UH}^+$ y $^{238}\text{UH}_2^+$, que interfieren con los isótopos ^{239}Pu y ^{240}Pu , respectivamente, debido a la presencia de U.

Tabla 12. Concentraciones de los isótopos ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , en las muestras M1 y M2.
RQ %

Muestra (n=3)	^{239}Pu (pg g^{-1})	^{240}Pu (pg g^{-1})	^{241}Pu (pg g^{-1})	RQ (%)
M1	711.38±195.92	94.21±27.22	38.88±10.32	82.18±16.85
M2	184.14±41.13	33.75±6.56	14.25±4.60	76.16±2.44

Es de gran importancia la purificación del Pu utilizando un método de separación, como lo fue en este caso por cromatografía en columna con resinas de intercambio iónico BioRad AG1X8, los rendimientos radioquímicos (RQ %) obtenidos se encuentran dentro del rango del 70-93% (Tabla 12), por lo que son buenos, es decir, hubo poca pérdida de Pu durante la separación de intercambio de aniones, este dato es muy importante para ajustar y normalizar la cuantificación del Pu. El objetivo de utilizar los equipos de acoplamiento y el tratamiento químico completo de muestras es para eliminar las interferencias antes mencionadas y obtener los resultados deseados, en relación con lo anterior, el sistema de Apex es un desolvatador para sistemas acuosos, el sistema permite eliminar el agua y preconcentrar las muestras en una fracción de segundos por un gas de arrastre (N_2 de alta pureza). Además la adición de la de la Inter JET, que es una bomba adicional que se puede conectar al equipo para obtener una mayor sensibilidad en comparación con Apex-ICP-SFMS y así mismo evitar interferencias poliatómicas en la ionización por plasma. Es muy importante el tener completamente en solución acuosa las muestras, ya que si existieran sólidos, éstos podrían obstruir el paso en el nebulizador y dañar el equipo y los acoplamientos a él. Y por ende no obtener resultados confiables.

Cabe mencionar que el aumento de la masa de la muestra puede reducir la recuperación de productos químicos debido a las interferencias de iones principales [Harrison *et al.*, 2011].

Se midió el factor de contaminación ($^{238}\text{UH}^+$ contribución en ^{239}Pu) y esto se puede aplicar como un factor de corrección en pruebas de rutina ^{239}Pu en muestras complejas, tales como suelos, sedimentos y muestras biológicas [Chamizo *et al.*, 2008].

En la Tabla 13 muestra los factores de contaminación, éstos se calcularon con varias curvas de calibración de U, la concentración de ^{238}U que se empleó fue de 0.1 a 50 ng mL⁻¹. Los resultados obtenidos para la curva de calibración presentaron buena correlación lineal. Los valores son de $R^2= 0.9999$ para ^{234}U , $R^2= 1$ para ^{235}U , $R^2= 1$ para ^{238}U . Asimismo, se observa que el factor de contaminación disminuye cuando se hacen mediciones con Apex-ICP-SFMS y Apex- Inter JET- ICP-SFMS ya que evita la formación de H^+ .

Tabla 13. Factor de contaminación producido por $^{238}\text{UH}^+$ en ^{239}Pu

ICP-SFMS	Apex-ICP-SFMS	Apex-Inter JET-ICP-SFMS
$(9.08 \pm 0.37) \times 10^{-9}$	$(2.70 \pm 0.03) \times 10^{-9}$	$(6.73 \pm 0.04) \times 10^{-10}$

En la Tabla 14 se reportan el LOD y el LOQ obtenidos en las mediciones de ^{242}Pu por ICP-SFMS, Apex-ICP-SFMS y Apex-JET Inter-ICP-SFMS, mostrando ser buenos, comparándolos con los reportados en la literatura para diferentes técnicas de medición. éstos parámetros analíticos se calcularon de la siguiente manera, $\text{LOD}=3\sigma_b$ y $\text{LOQ}= 10\sigma_b$.

Por otra parte, considerando que ^{242}Pu tiene la misma sensibilidad que ^{239}Pu en ICP-SFMS fue estimado y considerado que los LOD y LOQ son equivalentes a los de ^{242}Pu . Adicionalmente, se calcularon las relaciones isotópicas $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ y

$^{241}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ para conocer la concentración de los isótopos de ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , respectivamente en las muestras de suelo.

Tabla 14. LOD y LOQ obtenidos por ICP-SFMS, Apex-ICP-SFMS y Apex-Inter JET-ICP-SFMS para ^{242}Pu

Modo de medición	LOD (fg mL ⁻¹)	LOQ (fg mL ⁻¹)
ICP-SFMS	8.36 ± 0.04	27.02 ± 0.14
Apex-ICP-SFMS	2.01 ± 0.01	5.63 ± 0.05
Apex-Inter JET-ICP-SFMS	1.70 ± 0.03	5.61 ± 0.08

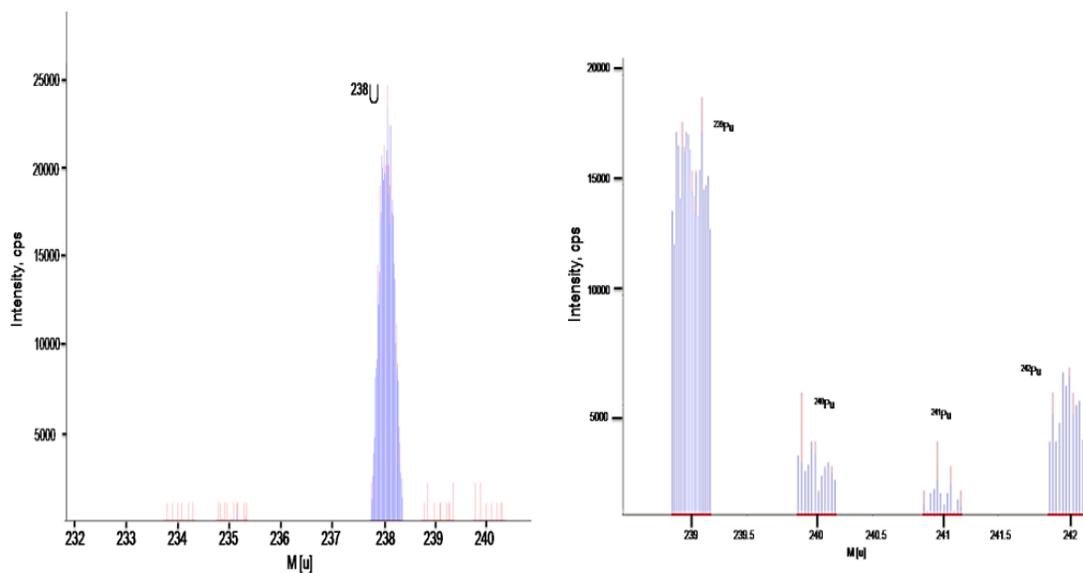
Para verificar que el método de relaciones isotópicas fuese correcto, se obtuvo una muestra de suelo de una intercomparación del IAEA. En la Tabla 15 se muestran las concentraciones en Bq g⁻¹, obtenidas por Apex-Inter JET-ICP-SFMS y los valores de referencia.

Tabla 15. Concentraciones, en Bq g⁻¹, en las M1, M2 y el valor de referencia

Muestra IAEA	RQ (%)	Medido con ICP-SFMS				Valor de referencia $^{239+240}\text{Pu}$
		$^{239+240}\text{Pu}$	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	
Soil-1	82.12± 16.85 7	3.45±0.40	2.33±0.64	1.12±0.32	237.04±62.90	2.70±0.40
Soil-2	6.16± 2.44	1.00±0.13	0.61±0.13	0.40±0.07	86.86±28.03	–

En la Figura 22 se muestran los espectros obtenidos a partir de la medición de los isótopos del Pu. En (a) se exhiben solamente los isótopos del U, ya que este espectro corresponde a las mediciones realizadas sin ningún acoplamiento (modo normal) y sin efectuar la etapa de la separación radioquímica, los isótopos de Pu no pueden ser observados, ya que no se realizó la purificación del Pu (éste viene en pequeñas cantidades)

y se necesita mayor sensibilidad, pudiéndose obtener ésta última con el acoplamiento de accesorios. En (b) se presentan los isótopos de Pu medidos por Apex-Inter JET-ICP-SFMS y además ya aplicada la separación previa del Pu.



a) Isotopos de U por ICP-SFMS

b) Isotopos de Pu medidos por Apex-Inter JET- SFMS

Figura 22. Espectro obtenido por dos modos de medición.

El método en este trabajo es apropiado para la medición de isótopos de Pu en el suelo utilizando Apex-Inter JET-ICP-SFMS, debido a los resultados obtenidos en la optimización del método: una buena linealidad, LOD y LOQ bajos y factores de contaminación similares a los reportados en otros trabajos (10^{-9}).

Es eminente la necesidad de la participación en ejercicios de intercomparación entre laboratorios, sin embargo, esta tarea es exigente debido a que se requiere de control de calidad, pero como resultado se pueden obtener métodos validados. Además, una intercomparación entre laboratorios proporciona una oportunidad para que el laboratorio pueda comparar su rendimiento con otros laboratorios que realizan procedimientos similares, de igual manera se pueden encontrar desviaciones sistemáticas que permite la

existencia de diferencias en resultados reportados. Algunas de las diferencias que normalmente se dan son, en los procedimientos de preparación de muestras, los trazadores utilizados, la mala calibración de los instrumentos, rendimiento individual del personal, etc. En conclusión las intercomparaciones contribuyen para las mejoras significativas en el trabajo de laboratorio [Benedik, 2013].

5. Conclusiones

En este trabajo se determinaron las concentraciones de isótopos de Pu en muestras de suelos sintéticos.

El principal hallazgo fue que el aumento de 30% de la cantidad de reactivo para eluir cada fracción, en relación con el protocolo establecido en el laboratorio, permitió lograr el aumento del rendimiento radioquímico, lo que mejora la eficiencia en la separación del Pu.

El uso de ICP-SFMS con el desolvatador Apex y la bomba inter JET tiene una perspectiva innovadora en el ámbito de la investigación básica, en particular con un enfoque en la determinación de las concentraciones en niveles de sub ultratrazas.

La ICP-SFMS es una técnica multielemental versátil que ofrece ventajas de presión y exactitud si se compara con los resultados de las técnicas radiométricas. Es difícil determinar las condiciones óptimas para poder conseguir la sintonización de las masas (calibración). Al conseguir esto el análisis es rápido.

El desarrollar un método analítico conlleva la evaluación de varios parámetros que permiten asegurar que es adecuado para el análisis de interés y en consecuencia que los resultados obtenidos son fiables y consistentes. Por ello es complejo determinar las condiciones óptimas para validar el método analítico.

Los resultados de LOD y LOQ obtenidos para la medición de isótopos de Pu por los tres modos de medición (ICP-SFMS, Apex-ICP-SFMS y Apex-inter JET-ICP-SFMS) demostraron ser exitosos, ya que están en el orden de los femtogramos por muestra. Finalmente, las concentraciones de los isótopos de Pu se obtuvieron por el sistema de Apex-inter JET-ICP-SFMS que ofrece una mejor sensibilidad.

Referencias

- Aggarwal, S., K., 2016, 'Nuclear forensics: what, why and how?', *Current Science* 110, 782-791.
- Amaral, E., Cruz P., F., González, A., Tellería, D., Zerquera, J., T., Alonso, M., P., Sed, L., J., 2013, 'Políticas y estrategias para la gestión de los desechos radiactivos. Situación actual y perspectiva para América Latina', *IX Latin American IRPA Regional Congress on Radiation Protection and Safety – IRPA*, Código No. 3189, Brazil.
- Aziz, A., Jan, S., Wagar, F., Mohammad, B., Hakim, M., Yawar, W., 2010, 'Selective ion exchange separation of uranium from concomitant impurities in uranium materials and subsequent determination of the impurities by ICP-OES', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 284, 117-121.
- Bailey, R., A., Clark, H., M., Ferris, J., P., Krause, S., Strong R., L., 2002, 'Chemistry of the Environment', 2nd Edition, Academic Press, 687-768.
- Baimukhanova, A., Kim, D., Zhumagulova, R., Tazhigulova, B., Zharaspayeva, G., Azhiyeva, G., 2016, 'Study of the Effect of (U_{0.8}Pu_{0.2})O₂ Uranium-Plutonium Mixed Fuel Fission Products on a Living Organism', *Nuclear Engineering and Technology* 48, 965-974.
- Becker, J., S., 2011, 'Inorganic Mass Spectrometry of Radionuclides', *Handbook of Radioactivity Analysis*. Pág. 837.
- Becker, J., S., 2005, 'Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides', *International Journal of Mass Spectrometry* 242, 183-195.
- Benedik, L., 2013, 'An overview of results obtained in intercomparison exercises for determination of actinides', *Applied Radiation and Isotopes* 81, 10-13.
- Boqué, R., Maroto, A., Riv J., Rius, F., 2002, 'Validation of Analytical methods', *Grasas y Aceites* 53, 128-143.
- Brandan, M., E., Perches, R., Ostrosky, P., 1987, 'El descubrimiento de la radioactividad', 1^{er} edición, México. [Internet]. Consultado el 2 de diciembre de 2015. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/42/htm/sec_5.htm

- Bu, K., Cizdziel, J., V., Dasher, D., 2013, 'Plutonium concentration and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in biota collected from Amchitka Island, Alaska: recent measurements using ICP-SFMS', *Environmental Radioactivity* 124, 29-36.
- Cao, L., Bu, W., Zheng, J., Pan, S., Wang, Z., Uchida, U., 2016, 'Plutonium determination in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry: A review', *Talanta* 151, 30-41.
- Carranza, A., García, T., Vizuet, J., Ruiz M., 2010 'La protección y seguridad radiológica en el ININ', Departamento de Protección Radiológica del ININ, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Pp. 135-136.
- Cember, H. and Johnson, T., E., 2009, 'Introduction to Health Physics', 4th edition, Mc Graw Hill. Pp. 337-342.
- Cerchietti, M., L., Argüelles, M., G., 2016, 'Optimización del método radioquímico para determinar plutonio en muestras biológicas', Laboratorio de Dosimetría Personal y de Área, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.
- Chapman, A., N., 2006, 'Geological Disposal of Radioactive Wastes Concept, Status and Trends' *Journal of Iberian Geology* 32, 7-14.
- Choppin, G., R., 2005, 'Actinide Science: Fundamental and Environmental Aspects', *Nuclear and Radiochemistry Sciences* 6, 1-5.
- Cizdziel, J., V., Ketterer, M., E., Farmer, D., Faller, S., H., Hodge, V., F., 2008, ' 239 , 240 , ^{241}Pu fingerprinting of plutonium in western US soils using ICPMS: solution and laser ablation measurements', *Analytical Bioanalytical Chemistry* 390, 521-530.
- CNSNS, 1993, 'Reglamento general de seguridad radiológica', Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias, 2^a Edición. http://www.cnsns.gob.mx/acerca_cnsns/funciones.php
- CNSNS, 2013, Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias. [Internet]. Consultado el 01 de febrero 2016. http://www.cnsns.gob.mx/acerca_de/marco/otras_disp/nom-035-nucl-2013_7_may_13.pdf
- CNSNS, 2016, 'Misión, Visión y Política de calidad', Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias [Internet]. Consultado el 07 de septiembre 2016. <http://www.cnsns.gob.mx>.

- CNSNS, 2016, Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias. [Internet]. Consultado el 13 de marzo de 2016. http://www.cnsns.gob.mx/acerca_cnsns/marco_normativo/normas_oficiales_mexicanas.php
- Cohen, B., L, 1977, 'Hazards from Plutonium Toxicity', *Health Physics* 32, 359 -379.
- Colin, R. P., Lin Pai, H., 1977, 'Environmental impact of radioactive waste management in the nuclear industry', *Water, Air, and Soil Pollution* 8, 145-163.
- CSN, 2013, 'Curso de supervisores de instalaciones radiactivas (IR) Módulo básico: interacción de la radiación con la materia', Consejo de Seguridad Nuclear, España, [Internet]. Consultado el 06 de agosto 2016. http://csn.ciemat.es/MDCSN/recursos/ficheros_md/764096047_1572009112411.pdf
- CSN, 2015, Consejo de Seguridad Nuclear, España. [Internet]. Consultado el 08 de junio 2015. <https://www.csn.es>
- CSN, 2016, 'Protección radiológica', Consejo de Seguridad Nuclear, España, [Internet]. Consultado el 29 de julio 2016. <http://www.csn.es/proteccion-radiologica>
- Desideri, D., Feduzi, L., Meli, M., A., Roselli, C., 2011, 'Sequential determination of Am, Cm, Pu, Np and U by extraction chromatography' *Microchemical* 97, 264-268.
- Donald, B., M., 1996, 'Becquerel and the Discovery of Radioactivity: Early Concepts', *Seminars in Nuclear Medicine* 26, 145-154.
- Dyer, A., 2013, 'Ion Exchange', University of Salford, Salford, UK, ed. Elsevier, 1-8.
- Emeterio, M., Monroy, G., F., Sotelo, J., O., 2012, 'Gestión de desechos radiactivos en la Planta de Tratamiento de Desechos Radiactivos (Patrader)'. [Internet]. Consultado el 13 de marzo 2016. <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39%20PATRADER.pdf>
- Emsley, J., 2001. 'Plutonium'. *Nature's Building Blocks', An A-Z Guide to the Elements*, Oxford (UK): Oxford University Press. Pp. 324-329.
- ENRESA, 2001, 'IV Jornadas de investigación y desarrollo tecnológico en gestión de residuos radiactivos', publicación técnica, 1, 26.
- Esaka, F, Suzuki, D., Miyamoto Y., Magara M., 2015, 'Plutonium age determination from $^{240}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ ratios in individual particles by ICP-MS without prior chemical separation', *Microchemical* 118, 69-72.

- Eun, H. C., Yang, H. C., Cho, Y. Z., Lee, H. S., 2009, 'Study on a stable destruction method of radioactive waste ion exchange resins', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 281, 585-590.
- EUROfusion, 2016, 'How are alpha particles produced and how dangerous are they?', European Consortium for the Development of Fusion Energy. [Internet]. Consultado el 01 de agosto 2016. <https://www.euro-fusion.org/faq/how-are-alpha-particles-produced-and-how-dangerous-are-they/>
- Francis, A., J., Dodge, C., J., 2015, 'Microbial mobilization of plutonium and other actinides from contaminated soil', *Environmental Radioactivity* 150, 277-285.
- Gil, S., and Rodríguez, E., 2001, 'Normas generales para usar sustancias radiactivas' Física re-Creativa -Prentice Hall – Madrid <http://materias.df.uba.ar/labo5Ba2013c2/files/2003/08/Normas-generales-para-usar-sustancias-radiactivas.pdf>
- Greis, C., Karlsson, S., Düker, A., Pettersson, H., Allard, B., 2008, 'Determination of plutonium in environmental samples with quadrupole ICP-MS', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 275, 55-70.
- Harbron, R., W., 2016, 'What do recent epidemiological studies tell us about the risk of cancer from radiation doses typical of diagnostic radiography?', *Radiography*. DOI: [10.1016/j.radi.2016.08.007](https://doi.org/10.1016/j.radi.2016.08.007)
- Harris, D., C., 1992, 'Métodos Cromatográficos', Análisis químico cuantitativo ed. Iberoamérica. Pp. 637-688.
- Harrison, J., Zawadzki, A., Chisari, R., Wong, H., 2011, 'Separation and measurement of thorium, plutonium, americium, uranium and strontium in environmental matrices', *Environmental Radioactivity* 102, 896-900.
- Haschke, J., M., Oversby, J., M., 2002, 'Plutonium chemistry: a synthesis of experimental data and a quantitative model for plutonium oxide solubility', *Nuclear Materials* 305, 187-201.
- Henriksen, Th., Sagstuen, E., Hole, E., O., Edin, N., J., Malinen, E., Pettersen, E., 2013, 'What is Radioactivity?', *Radiation and Health*, University of Oslo. Pp. 15-17.
- Hernández, H., 2010, 'Desarrollo de nuevas técnicas para determinar actínidos en excretas por espectrometría de masas y técnicas radiométricas', Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. España.

- Hernández, H., Yllera A., 2013, 'A study of the extraction of plutonium from planchets by Aridus-ICP-SFMS' *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 298, 1417-1420.
- Hernández, H., Yllera, A., Chamizo, E., Ketterer, M., E., Solis, C., Chavez, E., Ríos Lugo M., J., Romero E., T., Guzmán F., Dr. Alanis, J. 2014, 'Desarrollo y optimización de métodos analíticos para medir radionúclidos de vida larga por técnica de Espectrometría de Masas de Sector Magnético con Fuente de Plasma acoplado Inductivamente (ICP-SFMS) y Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS)', Proyecto del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, 1-17.
- Hernández, M., E., 2005, Gestión de desechos radiactivos en México, Memorias Química Nuclear, XL Congreso Mexicano de Química. 1-4.
- Hou, X., Roos P., 2008, 'Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples', *Analytica Chimica Acta* 608, 105-139.
- Hou, X., Li, Sh., Chen, Y., Xu, D., Tang W., 2015, 'Preparation of an Ultra-thin, Highly Filled, Neutron-shielding Material', *Materials Science Forum* 815, 616-621.
- IAEA, 2011, 'Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards. General Safety Requirements Part 3'. International Atomic Energy Agency, Interim Edition, Viena, 1-2. [Internet]. Consultado el 29 de noviembre 2015. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/p1531interim_web.pdf
- IAEA, 2012, 'Normas de seguridad del OIEA para la protección de las personas y el medio ambiente. Disposición final de desechos radiactivos', Organismo Internacional de Energía Atómica [Internet]. Consultado 12 de marzo 2016. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/P1449_S_web.pdf
- IAEA, 2014, 'Desechos radiactivos: aceptar el reto', International Agency Energy Atomic Bulletin 55-3, [Internet]. Consultado el 21 de junio 2016. <http://www.iaea.org/bulletin>
- IAEA, 2016, 'Atoms for peace', International Atomic Energy Agency. [Internet]. Consultado el 12 de marzo 2016. <https://www.iaea.org/about>
- IAEA, 2016, 'History', International Atomic Energy Agency [Internet]. Consultado 05 de septiembre 2016. <https://www.iaea.org/about/overview/history>
- ICRP, 2007, 'Las recomendaciones 2007 de la Comisión Internacional de Protección Radiológica', ICRP: Publicación 103, 3-6. [Internet]. Consultado el 04 de septiembre 2016. http://www.icrp.org/docs/p103_spanish.pdf

- ICRP, 2011 'Protección Radiológica en Medicina', International Commission on Radiological Protection, ICRP Publicación 105, 24. <http://www.icrp.org/>
- ICRP, 2016, International Commission on Radiological Protection. <http://www.icrp.org>. [28 de julio 2016].
- ININ, 2013, 'Fundamentos de Protección Radiológica', Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Pag.161.
- ININ, 2015, 'Infográfico del Centro de Almacenamiento de Desecho Radiactivos', Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares <http://www.inin.gob.mx/notasimportantes/info-grafico%20DESECHOS%20RAD%2015ene1.pdf>
- ININ, 2016, 'Reactor Nuclear TRIGA Mark III', Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares <http://www.inin.gob.mx>
- Inn, K., G., W., McCurdy, D., Kuruvilla, L., Bars, N., M., Pietrzak, R., Kaplan, E., Inkret, W., Efurud, W., Rokop, D., Lewis D., Gautier, P., Bell R., R., 2001, 'Intercomparison study of inductively coupled plasma mass spectrometry, thermal ionization mass spectrometry and fission track analysis of μBq quantities of ^{239}Pu in synthetic urine' *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 249, 121-131.
- Jakubowski, N., 2008, 'Analytical plasma ion sources elemental mass spectrometry: where are we coming from- where are we going to', *Analytical Atomic Spectrometry* 23, 673-684.
- Jha, D., K., 2004, 'Radioactivity and radioactive decay', Discovery Publishing House, 1-2.
- Kahn, B., 2007, 'Automated Laboratory and Field Radionuclide Analysis Systems', *Radioanalytical Chemistry*. Springer, Pp. 318-337.
- Konegger-Kappel, S., Prohaska, T., 2016, 'Spatially resolved analysis of plutonium isotopic signatures in environmental particle samples by laser ablation-MC-ICP-MS', *Analytical Bioanalytical Chemistry* 408, 431-440.
- Kuhne, W., W., Gersey, B., B., Wilkins, R., Wu, H., Wender, St., A., George, V. and Dynan' W., S. 2009, 'Biological Effects of High-Energy Neutrons Measured *In Vivo* Using a Vertebrate Model', *Radiation Research* 172, 473-480.
- Kutschera, W., 2013 'Applications of accelerator mass spectrometry', *International Journal of Mass Spectrometry* 349-350, 203-218.

- Kwon, K., Cho, W. J., Lee, J. O., 2013, 'An analysis of the thermal and mechanical behavior of engineered barriers in a high-level radioactive waste repository' *Nuclear Engineering and Technology*, 45, 41-42.
- La manna, L., Buduba, C., Alonso, V., Davel, M., Puentes, C., Irisarri, J., 2007, 'Comparación de métodos analíticos para la determinación de materia orgánica en suelos de la región andino-patagónica: efectos de la vegetación y el tipo de suelo', *Cl. Suelo* 25, 179-188.
- Langan, R. T., Archibald, R. K., Lamberti, V. E., 2016, 'Nuclear forensics analysis with missing data', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 308, 687-692.
- Langham, W., H., 1914, 'Metabolism of plutonium in the rat', United States Atomic Energy Commission, Los Alamos Scientific Laboratory. Pp. 2-5.
- L'Annunziata, M., F., 2007, 'Introduction: Radioactivity and Our Well-Being', *Radioactivity*. Pp. 1-45.
- L'Annunziata, M., F., 2016, 'Alpha Radiation', *Radioactivity: Introduction and History, From the Quantum to Quarks*, 2nd edition, ed. ELSEVIER. Pp. 128-130.
- Lariviere, D., Vivien, F. Taylor, V., F., R. Douglas. Evans R., D., Cornett, R., J., 2006, 'Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry', *Spectrochimical Acta Part B* 61, 877-904.
- Lazo, E., 2016, 'Evolution of the Radiological Protection system and its implementation', *Health Physics* 110, 147-150.
- Lee, C., Suzuki D., Esaka F., Magara, M., Song, K., 2015, 'Ultra-trace analysis of plutonium by thermal ionization mass spectrometry with a continuous heating technique without chemical separation', *Talanta* 141, 92-96.
- Levine, C. A. and Seaborg, G. T., 1951, 'The occurrence of plutonium in nature', *American Chemical Society* 73, 3278-3283.
- Li, Ch., F., Chu, Z., Y., Guo, J., H., Li, Y., L., Yang, Y., H., Li, X., H., 2015, 'A rapid single column separation scheme for high-precision Sr-Nd-Pb isotopic analysis in geological samples using thermal ionization mass spectrometry', *Analytical Methods* 7, 4793-4802.
- Liu, H., Wakeford, R., Riddell, A., O'Hagan, J., MacGregor, D., Agius, R., Wilson, Ch., Peace, M., de Vocht., F., 2016, 'A review of job-exposure matrix methodology for

application to workers exposed to radiation from internally deposited plutonium or other radioactive materials', *Radiological Protection* 36, R1-R22.

Luisier, F., Corcho, Alvarado, J., Steinmann, P., Krachler, M., Froidevaux, P., 2009 'A new method for the determination of plutonium and americium using high pressure microwave digestion and alpha-spectrometry or ICP-SMS', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 281, 425-432.

Magill, J., and Galy, J., 2005, 'Gamma Emission and Isomeric Transition (IT)', *Radioactivity. Radionuclides. Radiation*. Editorial Springer. Pp. 67-72.

Man, K., Sabourin V. M., Gandhi Ch. D., Carmel P. W., Prestigiacomo, Ch. J., 2015, 'Pierre Curie: the anonymous neurosurgical contributor', *Neurosurgery Focus* 39, 1-8.

MARLAP, 2004, 'Separation Techniques' Multi-agency Radiological Laboratory Analytical, 1-154. [Internet]. Consultado el 11 de agosto 2016.

Martin, J., E., 2006, 'Interactions', *Physics for Radiation Protection: A Handbook*, 2nd edition, Wiley-VCH. Pp. 172-187.

Maxwell, S., L., Culligan, B., K., Hutchison, J., B., Utsey, R., C., McAlister, D., R., 2014, 'Rapid determination of actinides in seawater samples', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 300 ,1175-1189.

Mayer, K., Wallenius, M., Fanghanel, T., 2007, 'Nuclear forensic science-From cradle to maturity', *Alloys and Compounds* 445, 50-56.

Mazen, M., Abu-Khader, 2009, 'Recent advances in nuclear power: A review', *Progress in Nuclear Energy* 51, 225-235.

Michalski, R., 2016, 'Principles and Applications of Ion Chromatography, in Application of IC-MS and IC-ICP-MS in Environmental Research', ed. R. Michalski, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA.

Miner, W., N., Schonfeld, F., W., 1968, 'Plutonium', ed. In Clifford A. Hampel. *The Encyclopedia of the Chemical Elements*. New York (NY): Reinhold Book Corporation. Pp. 540-546.

Morss, L., R., Edelstein, N., M., Fuger, J., 2010, 'Plutonium', *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Fourth edition, Springer. Pp. 813-890.

- Muñoz, P., A., 2013, 'Marie Skłodowska-Curie y la radioactividad', *Educación Química*, 24, 224-228.
- Muñoz, D., A., 2013, 'Transporte por difusión de radionúclidos en suelos y arcillas', Doctor en Ciencias, Universidad de Barcelona.
- Nagasaki, S. and Nakayama, S., 2014, 'Radioactive Waste Management', *Radioactive Waste Engineering and Management*. Springer Pp. 1-6.
- NASA, 2015, 'The electromagnetic spectrum', National Aeronautics and Space Administration, [Internet]. Consultado el 17 de mayo 2016. <http://science.hq.nasa.gov/kids/imagers/ems/gamma.html>
- NCRP, 1993, 'Limitations of Exposure to Ionizing Radiation', National Council on Radiation Protection and Measurements, NCRP Report 116, Bethesda, MD, NCRP Publications.
- Needham, J., and Pagel, W., 2015, 'Background to Modern Science', Cambridge University Press. Pp. 7.
- Nuclear Power, 2016, 'Beta particle', [Internet]. Consultado 01 de agosto 2016. <http://www.nuclear-power.net/nuclear-power/reactor-physics/atomic-nuclear-physics/fundamental-particles/beta-particle/>
- Nygren, U., 2006, 'Determination of actinides using ICP-SFMS', Doctor en Ciencias, Luleå, University of Technology.
- OECD and NEA, 1999, 'Geological Disposal of Radioactive Waste: Review of Developments in the Last Decade', *Radioactive Waste Management*, OECD Publishing, Paris.
- OECD, 2016, 'History', Organisation for Economic Co-operation and Development. [Internet]. Consultado el 21 de agosto de 2016. <http://www.oecd.org/about/history/>
- Ortiz-Rodríguez, J., M., 2005, 'Diseño Robusto de Redes Neuronales Artificiales aplicadas en la Espectrometría de Neutrones', Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Zacatecas, 3-4.
- Osváth, Sz., Vajda, N., Molnár, Zs. 2009, 'Development of a complex method for the determination of actinides', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 281, 461-465.

- Oughton, D., H., Skipperud L., L., Fifield, K., Cresswell R., G., Salbua B., Dayc P., 2004, 'Accelerator mass spectrometry measurement of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in Novaya Zemlya and Kara Sea sediments', *Applied Radiation and Isotopes* 61, 249-253.
- Pandey, A., Kumar, A., Purohit, R., 2013, 'Sequencing Closterium moniliferum: Future prospects in nuclear waste disposal', *The Egyptian Journal of Medical Human Genetics* 14, 113-115.
- Pascual -Benés, A., P, Carrera, E., G., 2000, 'NTP 614: Radiaciones ionizantes: normas de protección', Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España e Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, [Internet]. Consultado 28 de julio 2016 http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/601a700/ntp_614.pdf
- Pontér, S., Pallavicini, N., Engström, E., Douglas C. Baxter D., C., Rodushkin' L., 2016, 'Chromium isotope ratio measurements in environmental matrices by MC-ICP-MS' *Analytical Atomic Spectrometry* 31, 1464-1471.
- Qiao, J., Hou, X., Miró, M., Roos, P., 2009, 'Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review' *Analytica Chimica Acta* 652, 66-84.
- Sánchez, M., E., 2013, 'Avances con Espectrometría de Masas con fuente de plasma: análisis simultáneo de elementos mayores y trazas mediante Q-ICP-MS y análisis isotópicos de Sm y Nd mediante HR-MC-ICP-MS. Aplicación en estudios geoquímicos', Doctor en Ciencias Geológicas, Universidad del País Vasco.
- Seaborg, G. T., 1961, El primer reactor nuclear, la producción de plutonio y su extracción por métodos químicos, 15-17. [Internet]. Consultado el 01 de abril 2016. https://www.iaea.org/sites/default/files/04004701517su_es.pdf
- Seaborg, G., T., Loveland, W., D., 1992, 'The Elements Beyond Uranium', *Journal of Chemical Education* 69, A34.
- SEPR, 1995, 'ICRP-60 Recomendaciones 1990 de la Comisión Internacional de Protección Radiológica', Sociedad Española de Protección Radiológica.
- Seth, I., Schwartz, J., L., Stewart, R., D., Emery, R., Joiner, M., C, Tucker J., D., 2014, 'Neutron Exposures in Human Cells: Bystander Effect and Relative Biological Effectiveness', *PLoS ONE* 9, e98947.
- Sethy, N.,K., Sutar, A., K., Rath, P., Jha ,V.,N., Ravi, P.,M., Tripathi, R., M ., 2015, 'A review of radio chemical analysis and estimation of ^{210}Po in soil matrices' *Radiation Research and Applied Sciences* 8, 590 -596.

- Shannon, B., C., Schonbeck, M., F., McClure, D., 2004, 'Lung cancer and internal lung doses among plutonium workers at the Rocky Flats Plant: a case-control study', *American Journal of Epidemiology* 160, 163-172.
- Shengli, N., 2011, 'Protección de los trabajadores frente a la radiación'. Serie Nota Informativa Safework, 1. [Internet]. Consultado el 24 de noviembre 2015. http://www.ilo.org/wcmsp5/groups/public/ed_protect/protrav/safework/documents/publication/wcms_158314.pdf
- Shi, Y., Collins, R., Broome, C., 2013, 'Determination of uranium, thorium and plutonium isotopes by ICP-MS', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 296, 509–515.
- Silva, S., V., R., Picoloto S., Flores E. M., Wagner, R., Pereira dos Santos Richards N., S., Barin J., 2016, 'Evaluation of bromine and iodine content of milk whey proteins combining digestion by microwave-induced combustion and ICP-MS determination' *Food chemistry* 190, 364-367.
- Smith, D., K., Kristo, M., J., Niemeyer, S., Dudder, G., B., 2008, 'Documentation of a model action plan to deter illicit nuclear trafficking', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 276, 415-419.
- Soto, A., Delepine, D., 2016, 'Estudios neutrónicos para la incineración de actínidos en un reactor nuclear rápido enfriado por gas (GFR)', *Acta Universitaria* 26, 39-47.
- Sparks, D., L., 1995, 'Inorganic Soil Components' *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press. Pp. 27-48.
- Stoliker, D. L., Kaviani, N., Kent, D. B., Davis, J. A., 2013, 'Evaluating ion exchange resin efficiency and oxidative capacity for the separation of uranium (IV) and uranium(VI)', *Geochemical Transactions* 14, 1-9.
- Streffer, C., Gethmann, C., F., Kamp, G., Kröger, W., Rehbinder, E., Renn, O., Röhlig, K., J., 2011, 'Radioactive Waste, Technical and Normative Aspect of this disposal', Springer. Pp. 112-129.
- Synal, H., 2013, 'Developments in accelerator mass spectrometry', *International Journal of Mass Spectrometry* 349-350, 192-202.
- Tan, K., H., 2011, 'Definitions and concepts of soil chemistry', *Principles of Soil Chemistry*, four edition, CRC Press.
- Thomas, R., 2001, 'A Beginner's Guide to ICP-MS. Part II: The Sample Introduction System', *Spectroscopy* 16, 56-60.

- Thomas, R., 2004, 'Practical guide to ICP-MS', Marcel Dekker INC., New York Basel.
- Truscott, J., B., Jones, P., Fairman, B., E., Hywel E., 2001, 'Determination of actinide elements at femtogram per gram levels in environmental samples by on-line solid phase extraction and sector-field-inductively coupled plasma-mass spectrometry', *Analytica Chimica Acta* 433, 245-253.
- Tsoufanidis, N., 1995, Neutron Detection and Spectroscopy, *Measurement and Detection of Radiation*. 2nd edition, Taylor & Francis. pp. 467-468.
- Tswett, M., S., 2003, 'On the new form of adsorption phenomena and its application in biochemical analysis', *LCGC North America*. pp. 458-467.
- U.S. Department of Energy, 2008, 'Radiological control technical training', Department of Energy United States of America.
- Vajda, N., Kyu, Kim, C., 2010, 'Determination of ²⁴¹Am isotope: a review of analytical methodology', *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 284, 341-366.
- Val, O., 2015, 'Historia de la evolución de la tabla periódica de los elementos químicos: un ejemplo más de la aplicación del método científico', *Anales de Química* 111, 109-117.
- Van de Graaff, Sh., 2016, 'Understanding the nuclear controversy: An application of cultural theory', *Energy Policy* 97, 50-59.
- Varga, Z., Surányi, G., Vajda, N., Stefánka Z., 2007, 'Determination of plutonium and americium in environmental samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry and alpha spectrometry', *Microchemical Journal* 85, 39 -45.
- Vega-Carrillo, H., R., 1998, 'Manual de procedimientos, Centro Regional de Estudios Nucleares', Publicación MP/TV/0698, 3^a Versión.
- Wang, J.,J., Chen I., J., Chiu J., H., 2004, 'Sequential isotopic determination of plutonium, thorium, americium, strontium and uranium in environmental and bioassay samples' *Applied Radiation and Isotopes* 61, 299-305.
- World Nuclear Association, 2015, 'Radioactive Waste Management'. [Internet]. Consultado el 24 de febrero 2016. <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-wastes/radioactive-waste-management.aspx>

- Xu, H., Zhou, R., Li W., Wang, Y., Han, X., Zhai, X., Tian M., Zhang, R., Jin, Y., Shen, M., Wang, Y., 2016, 'Removal of plutonium from contaminated soil by chemical leaching' *Procedia Environmental Sciences* 31, 392- 400.
- Xu, Y., Qiao, J., Hou, X., & Pan, S., 2013, ' Plutonium isotopes in Chinese soils and its potential application for tracing soil erosion', in Hou X. (Ed.), Abstract Book of the NKS Workshop on Radioanalytical Chemistry, Risø, Roskilde, Denmark, 35, NKS Secretariat. (NKS; No. 290).
- Zinkle S.J., Was, G.S., 2013, 'Materials challenges in nuclear energy', *Acta Materialia* 61, 735–758.

ANEXO A.

Patrones radiactivos de referencia

AMERICIO-243: El patrón estándar del Americio-243 fue obtenido de National Physical Laboratory (NPL) y su referencia R18-00-2012070034-1 contiene una actividad total $1.020 \pm 0.020 \text{ Bq g}^{-1}$. Es considerado para los cálculos de disolución el tiempo de decaimiento y el tiempo de referencia que corresponde a la última calibración de la actividad total del patrón estándar de Americio-243.

Tiempo de referencia de Americio-243: 01-07-2012 UTC

Tiempo de decaimiento de Americio-243: 2.691×10^6 días

El patrón fue disuelto en 100 mL de HNO_3 5% v/v. La actividad total de Americio-243 fue de $104.448 \pm 2.048 \text{ mBq mL}^{-1}$, que equivale a una concentración de $5.159 \times 10^6 \text{ fg mL}^{-1}$.

CURIO-244: El patrón estándar del Curio-244 fue obtenido de National Physical Laboratory (NPL) y su referencia R25-13-E04080019-3 contiene una actividad total $973 \pm 6 \text{ Bq g}^{-1}$. Es considerado para los cálculos de disolución el tiempo de decaimiento y el tiempo de referencia que corresponde a la última calibración de la actividad total del patrón estándar de Curio-244.

Tiempo de referencia de Curio -244: 01-05-1999 UTC

Tiempo de decaimiento de Curio-244: 6,615 días

El patrón fue disuelto en 100 mL de HNO_3 5% v/v. La actividad total de Curio-244 fue de $5258.324 \pm 32.425 \text{ mBq mL}^{-1}$, que equivale a una concentración de 1760 fg mL^{-1} .

URANIO-232: El patrón estándar del Uranio -232 fue obtenido de National Physical Laboratory (NPL) y su referencia R20-00-2011070382-1 contiene una actividad total $1.039 \pm 0.010 \text{ Bq g}^{-1}$. Es considerado para los cálculos de disolución el tiempo de decaimiento y el tiempo de referencia que corresponde a la última calibración de la actividad total del patrón estándar de Uranio-232.

Tiempo de referencia de Uranio-232: 01-06-2011 UTC

Tiempo de decaimiento de Uranio-232: 26,280 días

El patrón fue disuelto en 100 mL de HNO₃ 5% v/v. La actividad total de Uranio-232 fue de 101.612 ± 0.998 mBq mL⁻¹, que equivale a una concentración de 128 fg mL⁻¹.

ANEXO B.

Tratamiento de muestras reales de suelo y de muestras de orina de Trabajadores Ocupacionalmente Expuestos (POEs).

Las muestras (MR1, MR2 y MR3) reales se proporcionaron por el departamento de desechos radiactivos del ININ sin ninguna información adicional.

En relación a las muestras de orina fueron proporcionadas por el departamento del Protección Radiológica, y pertenecen a Trabajadores Ocupacionalmente Expuestos (POEs). Algunas de las muestras se les agregó como patrón interno U natural para la cuantificación de isótopos de U, como trabajo extra. Las muestras que se trazaron con U natural, ^{242}Pu e ^{115}In se recuperaron en 10 mL y de éstas disoluciones se tomó 1 mL y se aforaron a 100 mL, de ésta manera están listas para su medición. Las muestras que fueron trazadas con ^{242}Pu e ^{115}In se recuperaron en 10 mL para su determinación por ICP-SFMS.

Aun no se han analizado por fallas en el equipo, por lo que esto queda como trabajo a futuro.

Curriculum Vitae

DATOS GENERALES



I.Q. Carina Oliva Torres Cortés
C. Buena vista # 2
Col. Centro
Morelos, Zac.
Buzón-e: carioli_32907@hotmail.com

EDUCACIÓN Y FORMACIÓN

Maestría (2014-2016)

Universidad Autónoma de Zacatecas
Unidad Académica de Estudios Nucleares
Maestría en Ciencias Nucleares con orientación en Ingeniería Nuclear

Licenciatura (2008-2012)

Universidad Autónoma de Zacatecas
Unidad Académica de Ciencias Químicas
Programa de Ingeniería Química

Educación media superior (2005-2008)

COBAEZ

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

Estancia de investigación en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
De mayo de 2015 a mayo 2016.

CURSOS Y SEMINARIOS

Curso “Theory and applications of critical fluids in engineering” (40 h) en el 2010.

Curso de protección civil de primeros auxilios básicos, búsqueda y rescate, rutas de evacuación y combate contra incendios en el 2011.

4° Foro para productores de Chile y 1^{er} Festival del Chile, del 27 al 29 de nov. de 2014.

Curso Entrenamiento de ICP-MS, 2016.

Curso Capacitación en preparación de muestras para su análisis por ICP-MS mediante digestión abierta y por microondas en equipo Mars 6. 2016.

Introducción a los Métodos Monte Carlo y al código MCNP (40 h) del 15 al 21 de abril de 2015.

Protección radiológica, nivel Personal Ocupacionalmente Expuesto (40 h) del 30 de nov. a 4 de dic. de 2015.

Taller para el avance de los proyectos de investigación (40 h) del 17 de junio al 5 de julio de 2016.

Mathematica (R) para las Ciencias Nucleares (50 h) del 17 de junio al 5 de julio 2016.

EXPERIENCIA

IZEA

Aplicador de exámenes para adultos por 6 meses

IDIOMAS

Inglés 60% (Hablar, Leer y Escribir)

PRODUCTIVIDAD CIENTÍFICA

Artículos publicados

1. C. O. Torres-Cortés, H. Hernández-Mendoza, H. R. Vega-Carrillo, E. T. Romero-Guzmán. (2015). *Un método preliminar para medir isótopos de Pu usando Apex-*

- ICP-SFMS. Memorias del XXV Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN. pp. 1-5.
2. C. O. Torres-Cortés, H. Hernández-Mendoza, H. R. Vega-Carrillo, E. T. Romero – Guzmán. (2016). *Radiochemical Separation and Measurement by Mass Spectrometry with Magnetic Sector with Inductively Coupled Plasma source (ICP-SFMS) of Plutonium Isotopes in Soil Samples*. Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications **4**(1): 139-148.
 3. C. O. Torres-Cortés, H. Hernández-Mendoza, H. R. Vega-Carrillo, E. T. Romero-Guzmán. (2016). *Desarrollo de un método analítico para la determinación directa de isótopos de Uranio en muestras de orina de Personal Ocupacionalmente Expuesto (POE) usando ICP-SFMS*. Memorias del XXVII Congreso anual de la Sociedad Nuclear Mexicana/XV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Seguridad Radiológica. pp. 1-11.
 4. C. O. Torres-Cortés, H. Hernández-Mendoza, H. R. Vega-Carrillo, E. T. Romero-Guzmán. (2016). *Determinación de Pu en muestras de suelo*. Proceedings of the ISSSD 2016. **Volumen 2**: 23-41.

Trabajos presentados en congresos

1. C. O. Torres-Cortés, H. Hernández-Mendoza, H. R. Vega-Carrillo, E. T. Romero – Guzmán. *Un método preliminar para medir isótopos de Pu usando Apex-ICP-SFMS*. XXV Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN. 8 a 10 de Diciembre de 2015, Ocoyoacac, Estado de México.
2. C. O. Torres-Cortés, H. Hernández-Mendoza, H. R. Vega-Carrillo, E. T. Romero – Guzmán. *Radiochemical Separation and Measurement by Mass Spectrometry with Magnetic Sector with Inductively Coupled Plasma source (ICP-SFMS) of Plutonium Isotopes in Soil Samples*. XII International Symposium on Radiation Physics. 6 al 8 de Abril de 2016, Puebla, Pue.
3. C. O. Torres-Cortés, H. Hernández-Mendoza, H. R. Vega-Carrillo, E. T. Romero – Guzmán. *Desarrollo de un método analítico para la determinación directa de isótopos de Uranio en muestras de orina de Personal Ocupacionalmente Expuesto (POE) usando ICP-SFMS*. XXVII Congreso Anual de la Sociedad Nuclear Mexicana/XV Congreso Nacional de la Sociedad Nuclear Mexicana de Seguridad Radiológica. 3 al 6 de Julio de 2016. Villahermosa, Tab.
4. C. O. Torres-Cortés, H. Hernández-Mendoza, H. R. Vega-Carrillo, E. T. Romero – Guzmán. *Determinación de Pu en muestras de suelo*. XVI International Symposium on Solid State Dosimetry (ISSSD 2016). 24 al 28 de Septiembre de 2016. Tuxtla Guitierrez, Chis.