

Desarrollo de un método analítico para la caracterización isotópica de los suelos

Analytical Method for the Isotopic Characterization of Soils

MSc. Rita Sibello-Hernández¹, Dra. María Letizia-Cozzella¹, Lic. Mario Mariani^{III}, Dra. Nadia Cogliati^{IV},
Dr. Sandro Spezia^V, Dr. Enzo Trivellone^{II}
rita@ceac.cu; letizia.cozzella@enea.it 

¹Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cienfuegos, Cuba; ^{II}Istituto Nazionale di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti, ENEA Casaccia, Roma, Italy; ^{III}Divisione Ambiente e Territorio, CESI S.p.A., Piacenza, Italy; ^{IV}Dipartimento di Energia, Sezione di Ingegneria Nucleare, CeSNEF, Politecnico di Milano, Milano, Italy; ^VThermo Fisher Scientific, Strada Rivoltana, Milano, Italy

● Resumen

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método analítico que permitiera determinar la composición isotópica de diferentes elementos en muestras de suelos y dilucidar la existencia o no de contaminación. El método utilizado en la digestión de las muestras fue el EPA 3050B, el cual permitió determinar las concentraciones de algunos metales y del uranio y el torio. Para elementos con concentraciones aún más bajas como el plutonio y el radio, fue necesario un tratamiento posterior a la mineralización por EPA. La técnica de medición utilizada fue la espectrometría de masa con cuadrupolo y plasma inducido asociado (ICP-MS). Los resultados de los análisis ejecutados en dos laboratorios demostraron una buena correspondencia. Este método permitió hacer la caracterización isotópica deseada y se demostró que los suelos estudiados no presentan ningún tipo de contaminación local y que la presencia del plutonio-239 es debida a las precipitaciones radioactivas globales.

Palabras clave: determinación isotópica, emisores alfa, radionucleidos, ICP-MS, contaminación en suelos.

● Abstract

The aim of this work was to develop an analytical method in order to determine the isotopic composition of different elements in soil samples and to determine the existence of contamination. The method used in the digestion of the samples was the EPA 3050B, and some metal concentration were determined including uranium and thorium. For elements with even lower concentrations such as plutonium and radium a treatment after mineralization by EPA, was necessary. The measurement technique used was mass spectrometry with quadrupole and plasma induced associated (ICP-MS). Results of the analysis performed in two laboratories showed a good correspondence. This method allowed to perform the isotopic characterization of studied soils and results showed that the studied soils do not present any local pollution and that the presence of plutonium-239, is due to global fallout.

Keywords: isotopic determination, alpha emitter, radionuclides, ICP-MS, soil contamination.

● Introducción

Con frecuencia se hace necesario la determinación de las concentraciones de algunos elementos químicos en las muestras de suelo, ya sea relacionado directamente con la caracterización del suelo y sus

potencialidades para el desarrollo agrícola, o con fines investigativos sobre diferentes procesos ambientales o de vigilancia y control de la contaminación, por lo que el objetivo principal de esta investigación fue desarrollar un método que permitiera determinar los niveles de diferentes elementos en el

suelo y analizar su distribución isotópica a distintas profundidades del perfil. Este estudio se realizó tanto en suelos cultivados como en suelos vírgenes, con la intención de detectar cualquier contaminación y determinar la posibilidad de uso de los isótopos determinados como trazadores de los procesos ambientales. El método desarrollado fue el 3050B, que consiste en una digestión fuertemente ácida con HNO_3 y H_2O_2 , en líneas generales. Este método de digestión posibilitó la caracterización de algunos metales en los suelos analizados.

Para la cuantificación de los isótopos que de manera habitual se encuentran en concentraciones aun más bajas fue necesario hacer una digestión superior partiendo de una mayor cantidad de muestra y realizando su preconcentración. En todos los casos se utilizó la medición por ICP-MS. El método fue validado comparando los resultados obtenidos en diferentes laboratorios.

El método desarrollado posibilitó la realización del estudio, se cuantificaron cantidades trazas de varios elementos de interés, entre ellos isótopos radioactivos emisores alfa, como por ejemplo el Pu-239 y algunos

metales, entre ellos metales pesados. Los resultados obtenidos corroboran la ausencia de contaminación local y la presencia de algunos contaminantes en concentraciones que se corresponden únicamente a los lugares contaminados por las precipitaciones globales. Estos valores pueden ser considerados como valores de referencia para la región de América Central y la zona del Caribe.

● Materiales y métodos

Para evaluar las diferencias hipotéticas, se tomaron muestras de suelo con diferentes usos: (un suelo cultivado y otro virgen); también para evaluar la distribución de los elementos analizados se tomaron muestras a diferentes profundidades del suelo, en la microcuenca de Barajagua, perteneciente a la cuenca del Hanabanilla en la Sierra de Escambray, localizada en la región Centro-Sur de Cuba (figura 1). Se tomaron muestras del suelo superficial (0-5 cm) y en la profundidad a los 5-10 cm. También se tomaron perfiles de suelo de una profundidad de 30 cm, para conocer las concentraciones existentes en todo el perfil.



Fig. 1 Barajagua, municipio Cumanayagua, provincial de Cienfuegos.

La digestión de las muestras se realizó de acuerdo con lo descrito en el método EPA 3050B, específicamente según el procedimiento para la preparación de las muestras de sedimentos, aguas residuales y suelos para el posterior análisis por espectrometría de masa con plasma inducido (ICP-MS). Este método no es de digestión total para la mayoría de las muestras, y se basa en una digestión fuertemente ácida que puede disolver a casi todos los elementos que pudieran convertirse en "medioambientalmente disponibles". Este método, por lo común no disuelve a los elementos encerrados en las estructuras de silicatos; estos elementos por lo general tampoco son móviles en el ambiente.

Una alícuota de 0,5 g de cada muestra de suelo, previamente secado y tamizado por 2 mm, se mineralizó de acuerdo con lo descrito en el método EPA 3050B (*Acid digestion of sediments, sludges and soils*), en *beakers* de teflón. A cada alícuota de suelo se le adicionó 10 mL de una solución 1:1 de HNO₃, se mezcló bien y se tapó con un vidrio reloj, luego se colocó en plancha de calentamiento a una temperatura de 95 °C ± 5 °C por un tiempo de 10 a 15 min sin hervir. Se dejó enfriar la muestra y se le adicionó 5 mL de HNO₃ concentrado, se tapó y se volvió a colocar en la plancha de calentamiento por 30 min.

La presencia de vapores pardos indica la oxidación de la muestra por el HNO₃. Este paso se continuó repitiendo una y otra vez hasta que cesaron los vapores pardos, lo cual indica que la reacción se ha completado. Luego se dejó evaporar la solución hasta aproximadamente 5 mL; sin llegar a hervir y a una temperatura de 95 °C ± 5 °C por 2 h, manteniendo siempre que la solución cubriera el fondo del beaker. Luego la muestra se llevó a volumen mínimo y se trató

con pequeñas alícuotas de H₂O₂, cuidando que no ocurrieran pérdidas por la efervescencia de la reacción.

Este ataque para reducir al mínimo el residuo se alternó con HNO_{3(c)} y con HF_(c), hasta lograr la menor cantidad de residuo posible y se secó en la plancha de calentamiento a 95 °C ± 5 °C. El residuo obtenido por este método se diluyó en 100 mL de agua bidestilada y se filtró, se volvió a secar y se disolvió en 100 mL de agua acidulada al 1 % con HNO_{3(c)}. Finalmente se midió por Q-ICP-MS.

Para facilitar la cuantificación de los radionucleidos menos concentrados y validar los resultados obtenidos, alícuotas de 7 g de cada muestra de suelo, cuidadosamente pesadas, se mineralizaron con 25 mL de HNO_{3(c)} y 5 mL de H₂O_{2(c)} a una temperatura de 150 °C por 3 h con agitación constante. Posteriormente se llevó a sequedad. El residuo seco se atacó con pequeñas cantidades de HNO_{3(c)} y con HF_(c), hasta lograr la menor cantidad de residuo posible y se secó en la plancha de calentamiento. Por último, el residuo obtenido por este método se diluyó en 100 mL de agua bidestilada y se filtró; se volvió a secar y se disolvió en 100 mL de agua acidulada al 1 % con HNO_{3(c)} y se analizó por Q-ICP-MS.

Para comparar y validar los resultados, los análisis de las muestras se realizaron en dos laboratorios diferentes, BAS-ION-IRP (Unidad de Radioprotección), ENEA Casaccia, Roma, y en el Laboratorio de Radioquímica del Politécnico de Milano, equipados ambos con Q-ICP-MS, manufacturados por la Thermo Fisher Scientific. En la tabla 1 se presentan los parámetros operacionales fijados para las mediciones de las muestras.

TABLA 1. PARÁMETROS OPERACIONALES DEL ICP-MS PARA LA EJECUCIÓN DE LOS ANÁLISIS

Instrumento	Q-ICP-MS X Series II	Q-ICP-MS X Series
Reducción de interferencias	CCT Celda de Colisión (He:H ₂ 92:8 v/v; 3,5 mL/min)	
Interfase	Conos de níquel (tipo Xt)	Conos de níquel
Potencia RF	1 400 W	1 340W
Flujo de gas del Nebulizador	0,85 L/min	0,99 L/min
Nebulizador	Vidrio Concéntrico	Burgener Miramist
Flujo de la muestra	0,8 mL/min	0,75 mL/min
Flujo del gas auxiliar	0,7 L/min	0,99 L/min
Flujo del gas de enfriamiento	14 L/min	14 L/min
Tiempo de residencia	10 ms	30 ms
Corridas	100	50
Tiempo de adquisición del espectro	3' 10"	2' 50"

Todas las soluciones se prepararon usando reactivos de grado analítico (Carlo Erba, Fluka, Rudi Pont) y agua ultrapura (18,2 MW cm⁻¹ a 25 °C) (Arium 611 UV Sartorius). Se usaron los siguientes reactivos analíticos: ácido nítrico 70 %, ácido fluorhídrico 50 %, y peróxido de hidrógeno. Las soluciones "multielementales" (10 µg/mL) fueron suministradas por Inorganic Ventures, las cuales se diluyeron en H₂O/HNO₃ (1 % v/v) hasta concentraciones apropiadas. El ²²⁶Ra se determinó directamente por comparación con una curva de calibración preparada con una solución standard certificada (Amersham-GRG 513) de ²²⁶Ra (3,29 E-11 g mL⁻¹).

Las mediciones de ²³⁹Pu por ICP-MS se obtuvieron por comparaciones con la medición directa del material certificado de ²⁴²Pu (National Physical Laboratory) y corrigiendo la formación de hidruro de uranio (U²³⁸H⁺) con masa 239, que tiene lugar durante la operación standard.

● Resultados

La determinación de los contenidos de los metales se realizó por el laboratorio de radioquímica del Politécnico de Milano. En la figura 2 se representan los resultados obtenidos en las muestras.

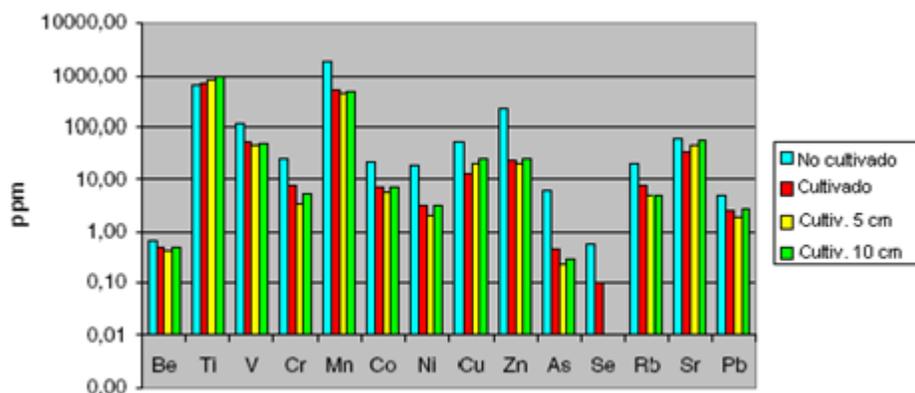


Fig. 2 Caracterización general referida a los metales en suelos cultivados y no cultivados, en todo el perfil (30 cm de profundidad), y a 5 y 10 cm de profundidad del suelo cultivado.

La distribución de los elementos en los suelos cultivados y no cultivados es significativamente diferente. De forma general, las concentraciones de los diversos elementos en todo el perfil (30 cm de profundidad) son mayores en los suelos no cultivados que en los cultivados. Esta disminución de los contenidos de los metales estudiados pudiera estar relacionada con las pérdidas de suelo debido a los procesos erosivos que tienden a ser mayores en los suelos cultivados. Asimismo, se observa una

homogeneidad en la distribución de los metales a los 5 y 10 cm de profundidad en los suelos cultivados. Esto pudiera explicarse debido a la homogenización del suelo que tiene lugar durante el laboreo.

Los resultados obtenidos para los suelos no cultivados están en buena correspondencia con los valores reportados en la literatura, determinados por análisis de activación neutrónica /1, 2/ (figura 3).

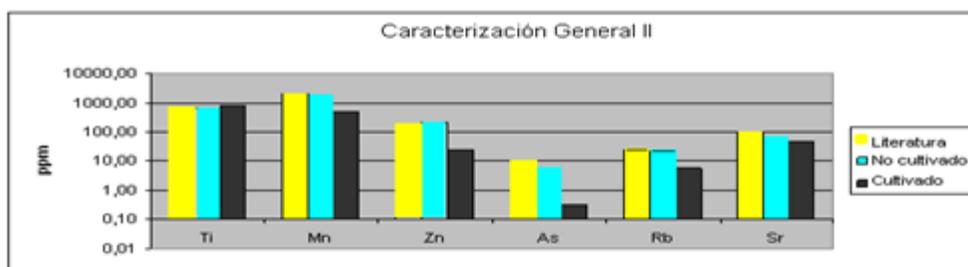


Fig. 3 Comparación entre la caracterización general realizada en esta investigación y la reportada por la literatura para algunos analitos.

Estos valores confirman la eficacia del método analítico desarrollado, sentando las bases para la preparación de un banco de datos referido a los contenidos de metales en el suelo, lo cual pudiera ser objetivo de futuras investigaciones sustentando indirectamente las condiciones analíticas para la determinación de cantidades trazas de algunos elementos para los cuales es difícil establecer una comparación.

Uranio, torio y radio

En la tabla 2 se reportan los resultados para el Th, U, Ra y el Pu, obtenidos por ambos laboratorios.

Para facilitar la comparación, los valores promedios de los diferentes elementos, así como los valores reportados en la literatura /1, 2/, son mostrados en las figuras 4 y 5. Los valores están en el rango entre 1 µg/g para el U, de 3-4 µg/g para el Th y de $1-3 \cdot 10^{-6}$ µg/g para el Ra.

Como se esperaba, las concentraciones de estos elementos están en buena correspondencia con los valores de la literatura /1, 2/, y no dependen ni del cultivo ni de la profundidad del muestreo /3, 4/.

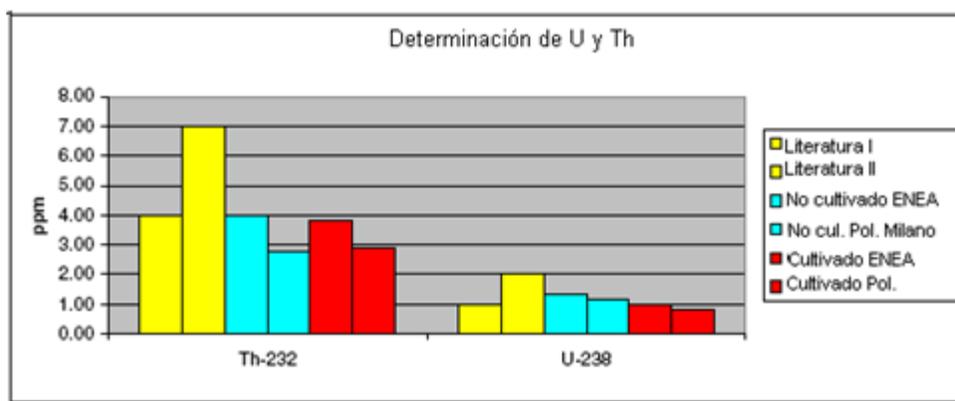


Fig. 4 Comparación de los resultados obtenidos para el Th y el U por ambos laboratorios con los valores reportados en la literatura /1, 2/.

TABLA 2. CONCENTRACIONES DE Th, U, Ra Y Pu DETERMINADOS POR ICP-MS POR AMBOS LABORATORIOS

		Th 232		U 238		U235	226Ra		239Pu		
		ENEA	POLIMI	ENEA	POLIMI	ENEA	ENEA	POLIMI	ENEA	POLIMI	
		µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	
NO CULTIVADO	Perfil completo	A	7,14E+00	4,78E+00	1,05E+00	8,75E-01	7,52E-03	2,07E-06	4,01E-06	1,12E-07	1,41E-07
	5. cm	B	2,58E+00	1,86E+00	9,76E-01	8,22E-01	7,01E-03	2,78E-07	2,28E-06	1,14E-07	3,01E-07
	10. cm	C	2,22E+00	1,71E+00	2,03E+00	1,83E+00	1,42E-02	5,83E-07	2,30E-06	9,45E-07	2,04E-07
CULTIVADO	Perfil completo	a	4,38E+00	3,63E+00	1,00E+00	1,00E+00	7,14E-02	2,24E-06	3,09E-06	5,35E-08	1,84E-08
		b	3,06E+00	2,24E+00	1,05E+00	8,65E-01	7,50E-03	9,89E-07	2,06E-06	2,47E-07	9,32E-08
		c	4,09E+00	2,97E+00	8,59E-01	7,27E-01	6,12E-03	9,22E-06	1,84E-06	9,09E-08	2,65E-08
		d	3,08E+00	2,51E+00	7,76E-01	6,63E-01	5,45E-03	2,07E-06	1,98E-06	8,03E-08	2,11E-08
	5. cm	a	3,56E+00	2,85E+00	9,92E-01	8,34E-01	7,04E-03	2,11E-06	9,02E-07	3,31E-07	1,09E-07
		b	4,41E+00	3,22E+00	1,14E+00	9,01E-01	8,22E-03	1,24E-06	1,46E-06	7,55E-08	3,12E-08
		c	4,09E+00	3,02E+00	9,66E-01	8,03E-01	6,84E-03	1,41E-07	1,20E-06	1,77E-07	2,30E-08
	10. cm	a	2,80E+00	2,16E+00	8,87E-01	7,76E-01	6,30E-03	2,12E-07	1,40E-06	8,20E-08	2,13E-08
		b	3,27E+00	2,78E+00	7,78E-01	6,94E-01	5,56E-03	1,41E-06	1,87E-06	4,55E-08	1,86E-08
		c	5,24E+00	3,74E+00	1,13E+00	9,15E-01	8,04E-03	1,10E-06	1,15E-06	3,30E-07	2,52E-08

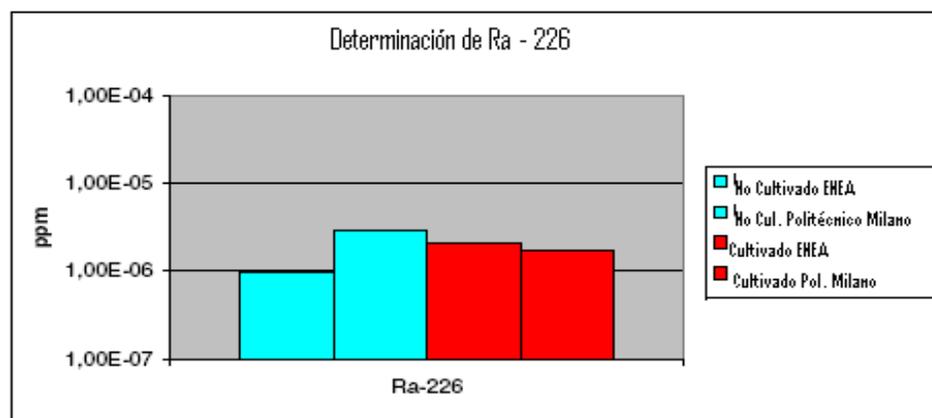


Fig. 5 Concentraciones de ²²⁶Ra determinadas por ambos laboratorios.

Las concentraciones de ^{238}U , ^{232}Th y ^{226}Ra en los fertilizantes fosfatados son de importancia crítica, ya que estos radionucleidos pueden llegar hasta el hombre por diferentes vías y constituyen un riesgo potencial para su salud /5/.

La proporción natural entre los isótopos del uranio /6, 7/ y la ausencia del isótopo del ^{236}U confirman la carencia total de actividades humanas relacionadas con la producción de radioisótopos y en particular de los elementos transuránicos.

Plutonio

Las determinaciones cuantitativas de ^{239}Pu por ICP-MS son obtenidas por comparación con las

mediciones directas del ^{242}Pu /8/. Debido a que la resolución instrumental del Q-ICP-MS no fue suficiente para eliminar la interferencia isobárica $^{238}\text{UH}/^{239}\text{Pu}$, fue necesario hacer una evaluación preliminar de la tasa de formación del hidruro de uranio ^{238}UH , usando soluciones con incrementos de la concentración a partir de una solución Standard de ^{238}U /9, 10/.

Los resultados reportados en la figura 6, muestran una buena correspondencia entre los resultados obtenidos por ambos laboratorios y confirman que la presencia de Pu en el área de estudio se debe únicamente a las precipitaciones radioactivas globales.

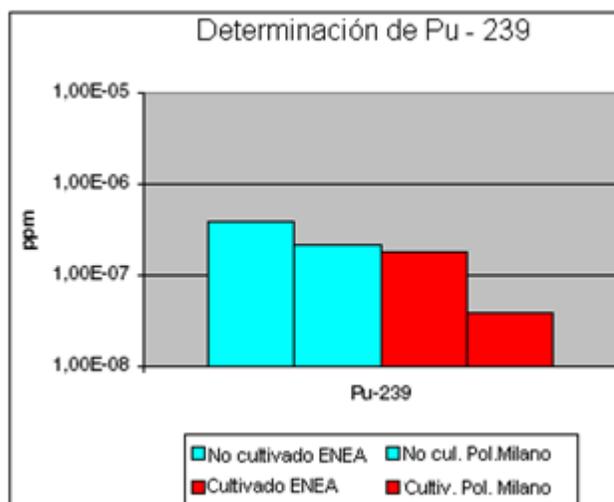


Fig. 6 Determinación de las concentraciones de ^{239}Pu en los suelos cultivados y no cultivados por ambos laboratorios.

El método utilizado en este estudio satisfizo el principal objetivo de la investigación, relacionado con la caracterización de elementos trazas presentes en el suelo y disponer de un método fácil, factible desde el punto de vista económico, y recomendable para el análisis ambiental /11/.

Se determinaron las concentraciones de diferentes radionucleidos y metales, incluyendo metales pesados y micronutrientes. Los valores encontrados corroboran la ausencia de cualquier tipo de contaminación local. Los valores de elementos tóxicos para la salud como el As, el Cr y el Pb, muestran concentraciones muy por debajo de las concentraciones consideradas como contaminantes para usos agrícolas.



Conclusiones

Se desarrolló un método analítico que permite determinar concentraciones a niveles trazas de varios elementos. Se cuantificaron los niveles de concentración de algunos radionucleidos emisores alfa de interés, entre ellos el Pu-239. El conocimiento de la distribución radioisotópica de estos elementos tiene gran importancia no solo desde el punto de vista radiológico para evaluar las deposiciones radioactivas globales, sino que sirven de herramienta para la interpretación de procesos ambientales en el suelo.

Se pudo determinar las concentraciones trazas de otros elementos como son los metales pesados, de gran interés por el peligro que representan debido a su gran toxicidad.

Con este estudio se pudo comprobar que los suelos estudiados están libres de contaminación y la presencia de elementos resultantes de la actividad antrópica está en concentraciones características para los lugares que han sido afectados únicamente por las precipitaciones radioactivas globales.

El método desarrollado permite la evaluación de un gran número de elementos y un gran número de muestras, lo cual es recomendable para los análisis de tipo ambiental. Los niveles de fondo determinados en esta investigación pueden ser considerados como valores de referencia.

Agradecimientos

A Mirko Da Ros y a Marco Giola por su ayuda en la actividad experimental.



Bibliografía

1. DIAZ RIZO, O.; GRIFFITH MARTÍNEZ, J. "Neutron activation analysis of final molasses from Cuban sugar industry". *Radioanal. Nucl. Chem, Letter.* 1996, vol. 5, no. 213, p. 377.
2. CAPOTE RODRÍGUEZ, G., *et al.* "Neutron activation analysis of Cuban soils". *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998, vol. 1-2, no. 237, p. 159.
3. PERIANEZ, R.; MARTÍNEZ AGUIRRE, A. "Uranium and Thorium Concentrations in an Estuary Affected by Phosphate Fertilizer Processing. Experimental Results and a Modeling Study". *J. Environ. Radioactiv.* 1998, vol. 35, no. 3, p. 281.
4. NOUR KHALIFA, Ahmed.; ABDEL GABAR MOHAMED, El- Arabi. "Natural Radioactivity in Farm Soil and Phosphate Fertilizer and its Environmental Implications in Qena Governorate, Upper Egypt". *J. Environ. Radioactiv.* 2005, vol. 84, no. 51, p. 51-64.
5. WACKER, J., *et al.* "New Advances in Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP – MS) for Routine Measurements in the Nuclear Industry". *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001, vol. 249, no. 1, p. 103.
6. BECKER SABINE, J. "Recent Developments in Isotope Analysis by Advanced Mass Spectrometric techniques". *J. Anal. At. Spectrom.* 2005, vol. 20, no. 11, p. 1173.
7. CHIAPPINI, Remo, TAILLADE, Jean-Michel, BRÉBION, Sophie. "Development of a High Sensitivity Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer for Actinide Measurement in the Femtogram Range". *J. Anal. At. Spectrom.* 1996, vol. 11, p. 497-503.
8. TRUSCOTT, J. B.; JONES, P.; FAIRMAN, B. E.; EVANS E. H. "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". *Anal. Chim. Acta.* 2001, vol. 433, no. 2, p. 245–253.
9. WETZEL WILLIAM, C.; HIEFTJE, G.M. "Overcoming Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Via Gas-Flow Modulation". *J. Anal. At. Spectrom.* 2006, vol. 21, p. 1367-1376.