



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



XIII JORNADAS DE CALIDAD EN EL CONTROL DE LA RADIATIVIDAD AMBIENTAL

Metodología rápida para la determinación secuencial de Pu y Am en muestras ambientales

Yeray Pallás Tamarit

Laboratorio de Radiactividad Ambiental (LRA) | Universitat Politècnica de València

INTRODUCCIÓN

VIGILANCIA EFICAZ



Creciente complejidad panorama nuclear

- Procesos de desmantelamiento
- Posibilidad incidentes radiológicos



Determinación precisa de elementos transuránicos en muestras ambientales

- Evaluar posible contaminación de forma rápida y fiable
- Apoyar toma decisiones en situaciones de emergencia y desmantelamiento



Laboratorio de Radiactividad Ambiental

- Plan de Vigilancia Radiológica Ambiental (PVRA-IN)
- Plan de Vigilancia Radiológica ante Emergencias (PVRE)

Proyecto con Agencia Valenciana de Seguridad y Respuesta a las Emergencias

Análisis	Matrices			
	Aire	Agua	Biota	Suelo
H-3	✓	✓	X	X
C-14	✓	✓	X	X
Fe-55	✓	✓	✓	✓
Ni-63	✓	✓	✓	✓
Sr-89, Sr-90	✓	✓	✓	✓
Ra-226, Ra-228	X	✓	✓	X
Pb-210	X	✓	✓	X
Uranio	✓	✓	✓	✓
Th-230	X	✓	✓	X
Pu-238, Pu-239+240	✓	✓	✓	✓
Am-241 y Cm-244	X	✓	✓	✓
I-131	✓	✓	✓	X
Alfa total	✓	✓	✓	X
Beta total	✓	✓	X	X
Beta resto	X	✓	X	X
Espectrometría gamma	✓	✓	✓	✓
✓ Análisis PVRA	✓ Nuevos análisis (PVRADES)	X Análisis no solicitados		

OBJETIVOS

Desarrollo y optimización de una metodología rápida para la determinación secuencial de plutonio y americio en muestras ambientales, orientada a mejorar la eficiencia analítica y a fortalecer la capacidad de respuesta ante situaciones de emergencia radiológica y procesos de desmantelamiento nuclear.

METODOLOGÍA

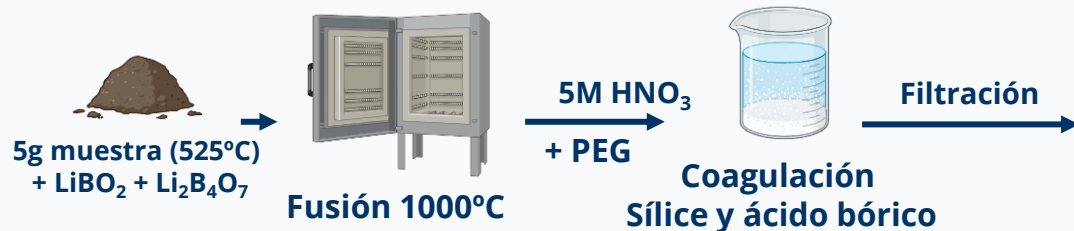
PROCEDIMIENTO: PRETRATAMIENTO DE MUESTRA

AGUA



t = 5 min

SUELO



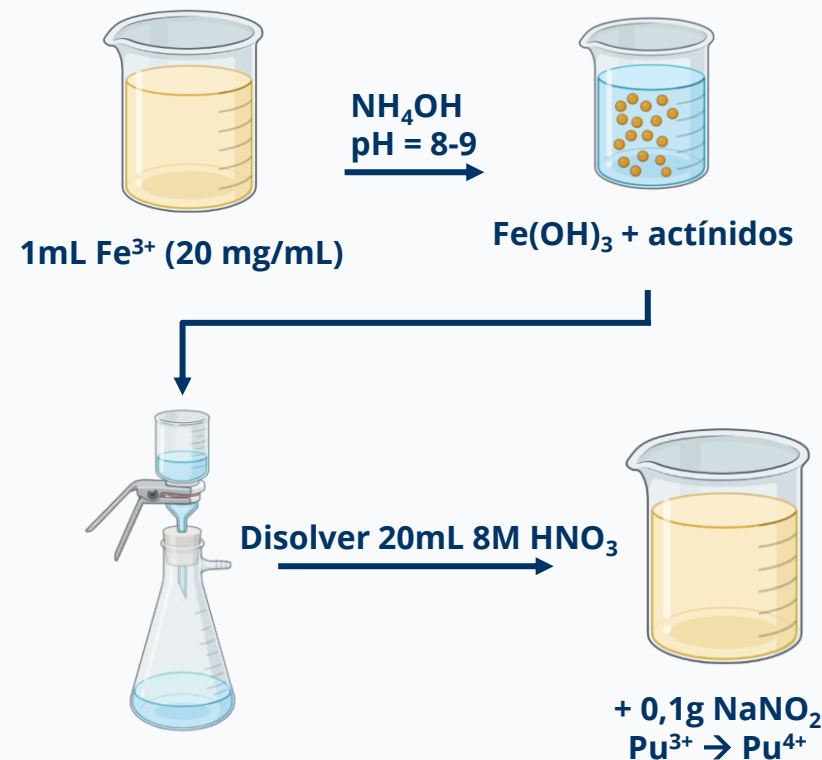
t = 4-5 h

BIOTA



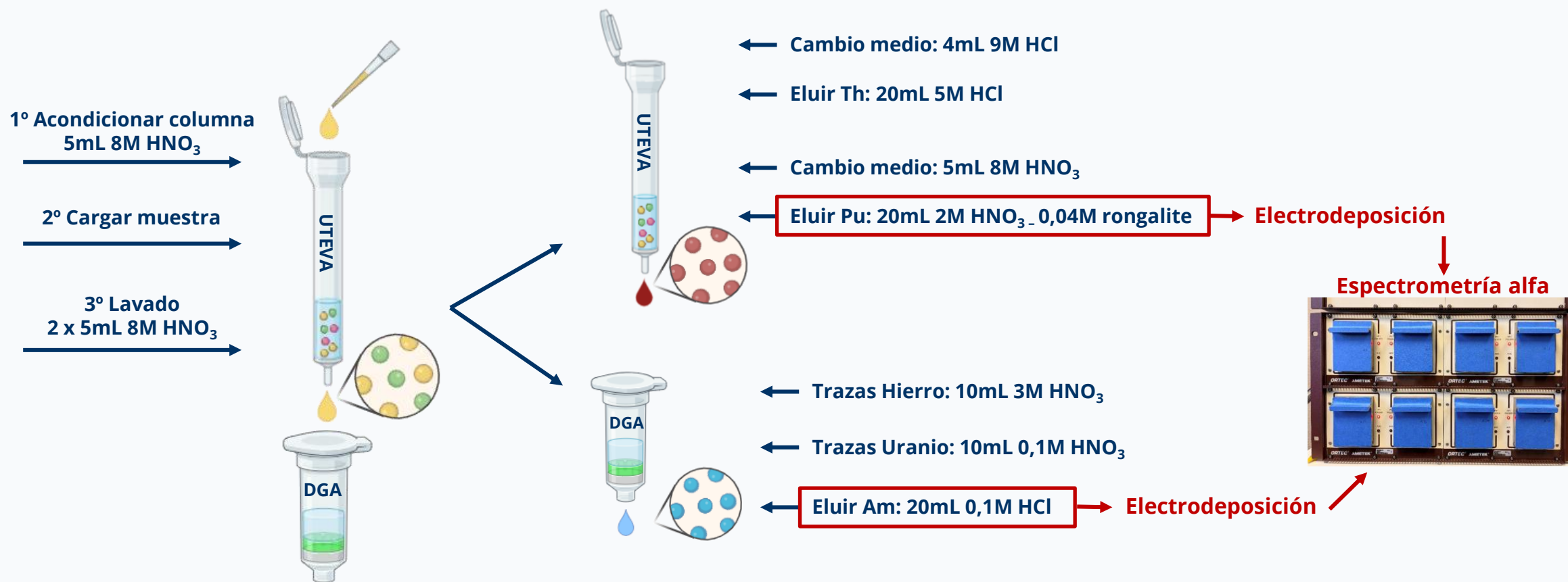
t = 4-5 h

t = 1-2 h



PROCEDIMIENTO: SEPARACIÓN RADIOQUÍMICA

MÉTODO
INICIAL LRA



PROCEDIMIENTO

1º Acondicionar columna
5mL 8M HNO_3

2º Cargar muestra

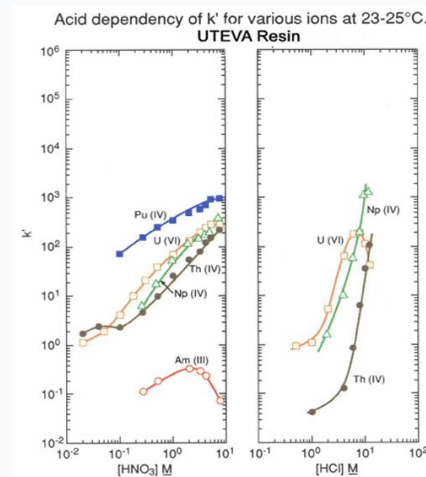
3º Lavado
2 x 5mL 8M HNO_3



Resina UTEVA

Dipentil pentilfosfato

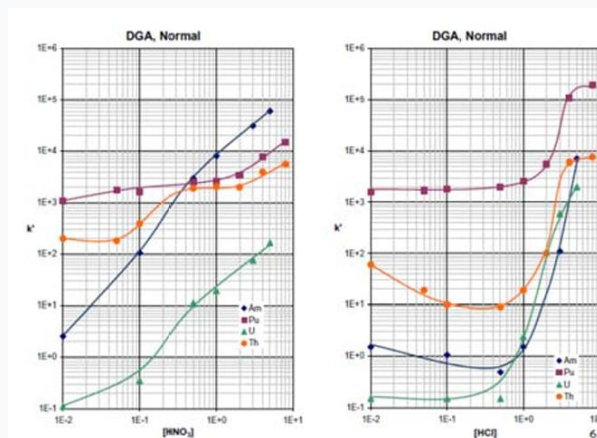
- Alta afinidad por el **Uranio**.
- Retención de actínidos tetravalentes (Np, Th y Pu).



Resina DGA

N, N, N', N'-tetraoctildiglicolamida

A diferencia de otras resinas, presenta un **alto factor de retención (k')** a altas concentraciones de ácido para el **Americio**.



MÉTODO INICIAL LRA

Electrodeposición

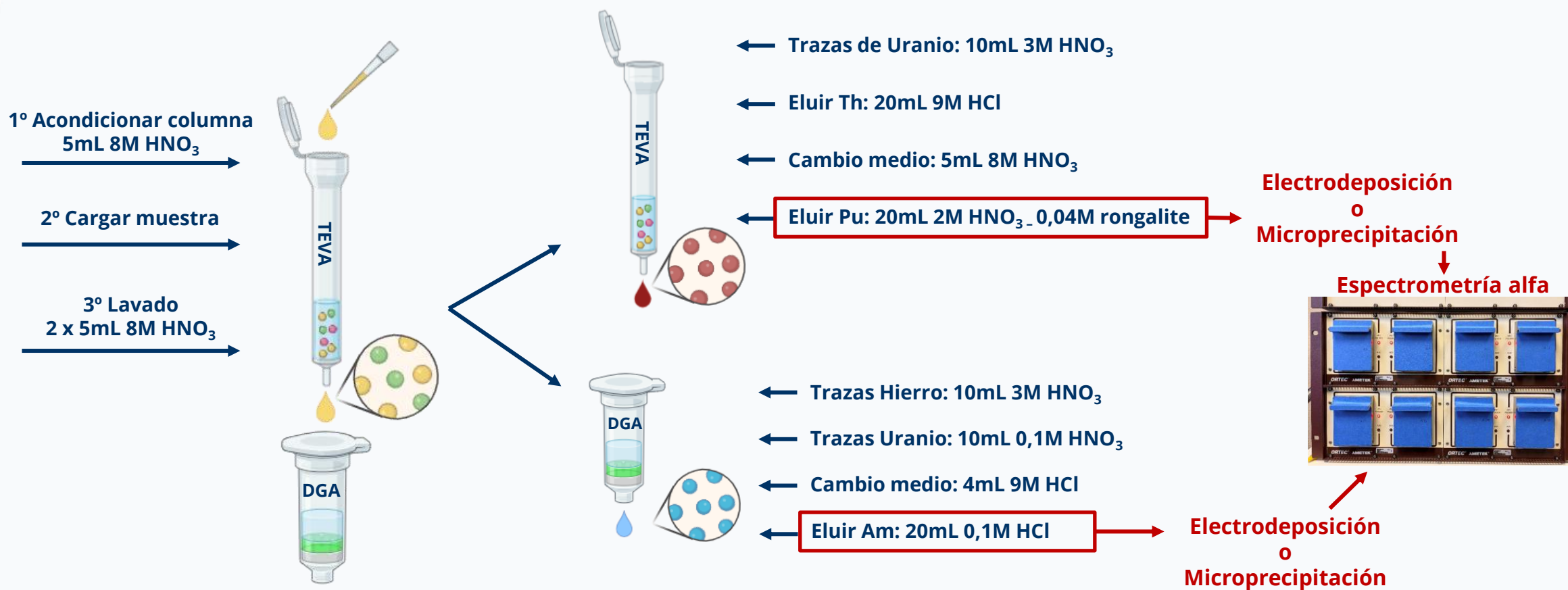
Espectrometría alfa



$t_{\text{medida}} = 300.000 \text{ s}$

PROCEDIMIENTO: SEPARACIÓN RADIOQUÍMICA

**NUEVO
PROTOCOLO**



PROCEDIMIENTO

ANÁLISIS

NUEVO PROTOCOLO

1º Acondicionar columna
5mL 8M HNO_3

2º Cargar muestra

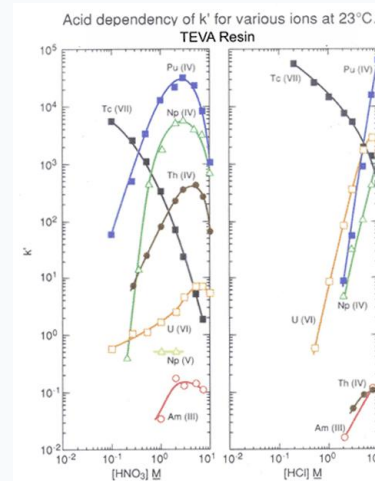
3º Lavado
2 x 5mL 8M HNO_3



Resina TEVA

Sal de amonio cuaternaria (Aliquat 336)

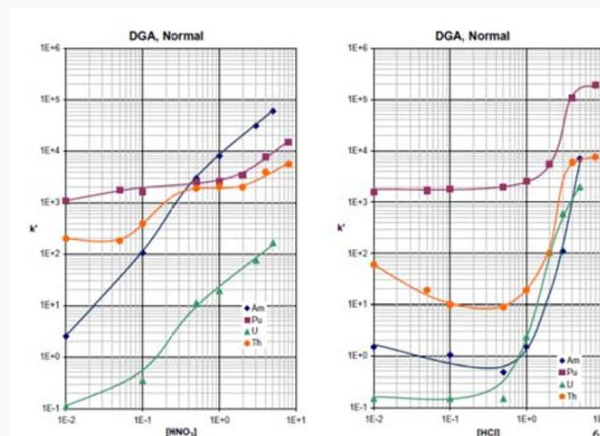
- **Actínidos tetravalentes.**
- Retención selectiva de Tecnecio (Tc).



Resina DGA

N, N, N', N'-tetraoctildiglicolamida)

A diferencia de otras resinas, presenta un **alto factor de retención (k')** a altas concentraciones de ácido para el **Americio**.



Electrodeposición
Microprecipitación

Espectrometría alfa



$t_{\text{medida}} = 300.000 \text{ s}$

RESULTADOS

PUESTA A PUNTO

Optimización Separación Radioquímica							
Tipo de muestra	Radioisótopo	A _{ref} (Bq/mL)	u (k=2)	Columnas	Deposición en plancheta	RQ(%)	u-RQ (%)
Agua 1	Pu-242	0,152	0,0011	UTEVA+DGA	Electrodeposición	54,7	3,5
	Am-243	0,0166	0,0011	UTEVA+DGA	Electrodeposición	31,0	4,0
Agua 2	Pu-242	0,152	0,0011	TEVA+DGA	Electrodeposición	82,4	4,6
	Am-243	0,0166	0,0011	TEVA+DGA	Electrodeposición	51,6	5,5
Agua 3	Pu-242	0,152	0,0011	TEVA+DGA	Microprecipitación	98,7	5,1
	Am-243	0,0166	0,0011	TEVA+DGA	Microprecipitación	100,0	9,7

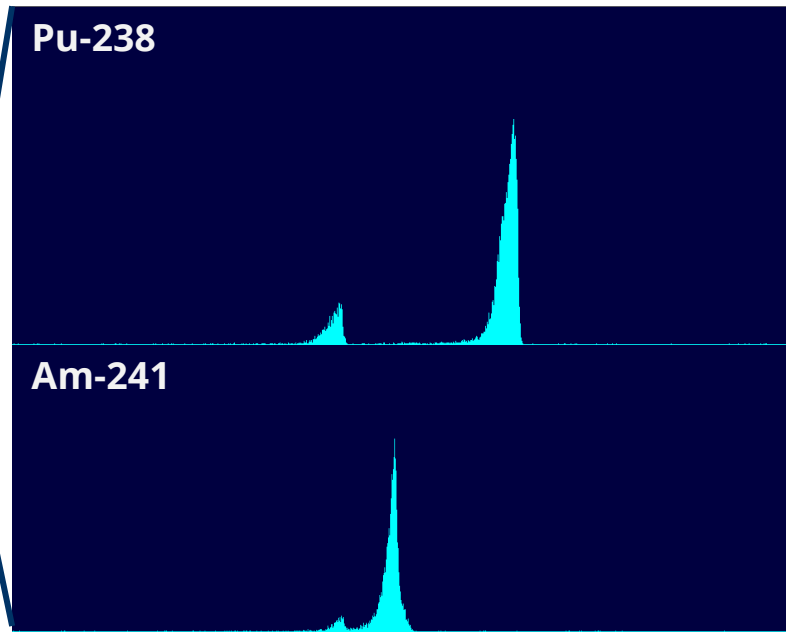
Interferencias de Uranio en la fracción de Plutonio

PUESTA A PUNTO

Optimización Separación Radioquímica							
Tipo de muestra	Radioisótopo	A _{ref} (Bq/mL)	u (k=2)	Columnas	Deposición en plancheta	RQ(%)	u-RQ (%)
Agua 1	Pu-242	0,152	0,0011	UTEVA+DGA	Electrodeposición	54,7	3,5
	Am-243	0,0166	0,0011	UTEVA+DGA	Electrodeposición	31,0	4,0
Agua 2	Pu-242	0,152	0,0011	TEVA+DGA	Electrodeposición	82,4	4,6
	Am-243	0,0166	0,0011	TEVA+DGA	Electrodeposición	51,6	5,5
Agua 3	Pu-242	0,152	0,0011	TEVA+DGA	Microprecipitación	98,7	5,1
	Am-243	0,0166	0,0011	TEVA+DGA	Microprecipitación	100,0	9,7

Interferencias de Uranio en la fracción de Plutonio

Selectividad y Repetibilidad								
Tipo de muestra	Radioisótopo	A _{ref} (Bq/mL)	u (k=2)	A _{lab} (Bq/kg)	RSD _{A_{lab}} (%)	Sesgo (%)	RQ(%)	RSD _{RQ} (%)
Aguas fortificadas	U-232 interferente	0,0542	0,0048	-	-	-	-	-
	Pu-238	0,2010	0,0009	0,1885	5	-6,2	100,0	5
	Am-241	0,2295	0,0053	0,2099	0,3	-8,5	82,8	22



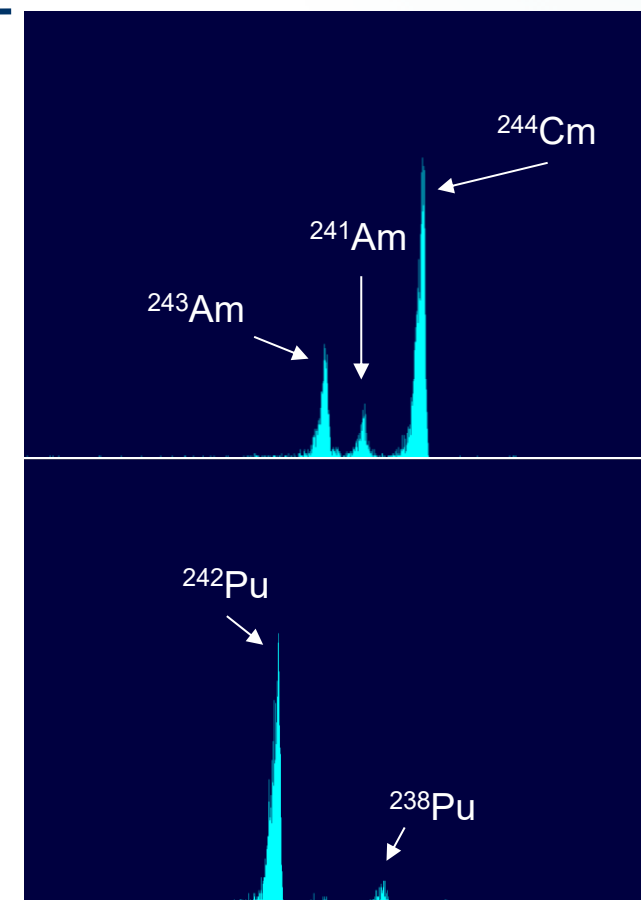
VALIDACIÓN - AGUA

Muestra	Intercomparación	Radioisótopo	A _{ref} (Bq/kg)	u (k=2)
Agua	CSN 2011	U-234	0,246	0,044
		U-238	0,244	0,044
		Pu-238	0,293	0,104
		Am-241	0,243	0,088
Agua	CSN 2019	Th-230	0,051	0,004
		Pu-238	0,189	0,012
		Am-241	0,159	0,010
Agua	CSN 2024	Th-230	0,178	0,005
		U-234	0,149	0,016
		U-235	0,009	0,0004
		U-238	0,149	0,008
		Pu-238	0,115	0,006
		Am-241	0,225	0,035
		Cm-244	1,660	0,440

Promedio

$$RQ_{Pu}(\%) = 97 \pm 7$$

$$RQ_{Am}(\%) = 74 \pm 3$$



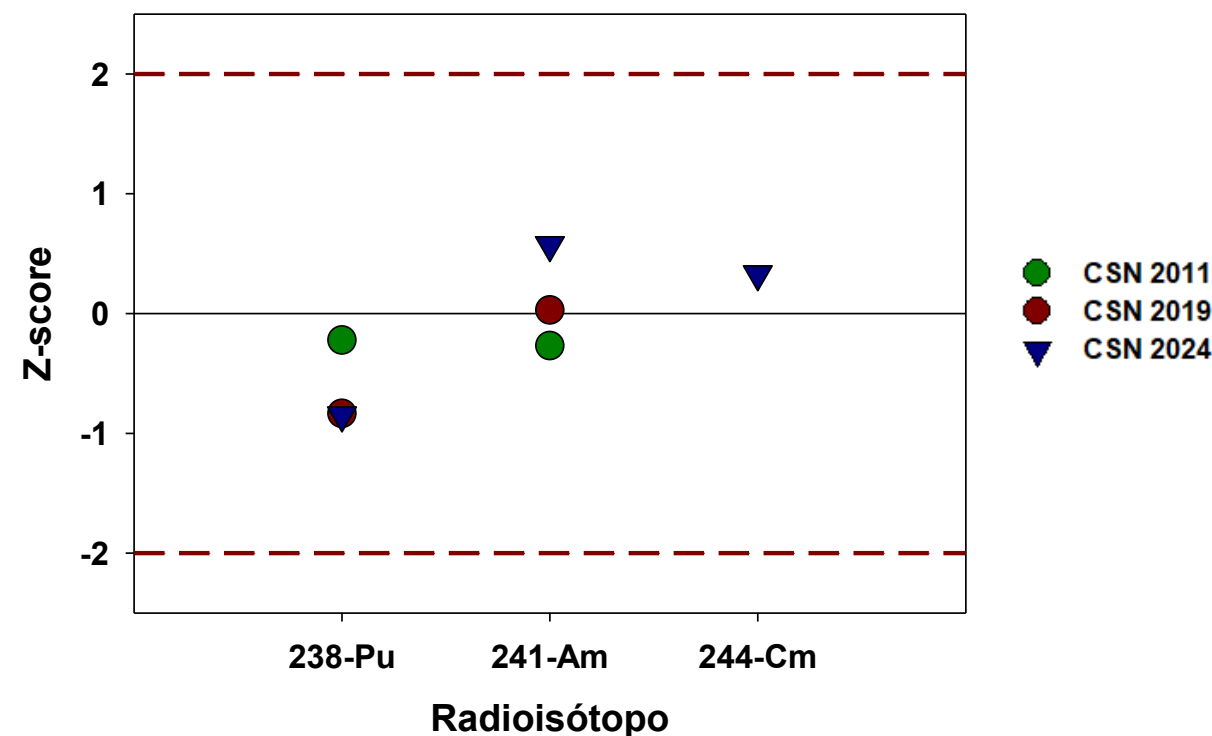
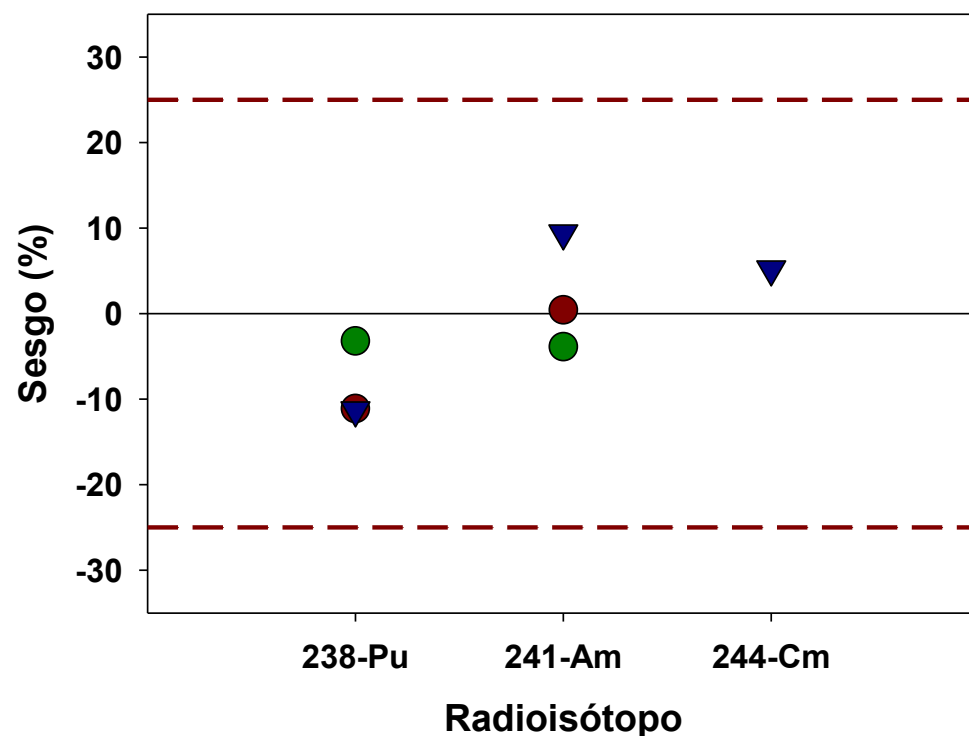
VALIDACIÓN - AGUA

$$Sesgo = \frac{|\bar{X} - X_{ref}|}{X_{ref}} * 100 \quad Z_{score} = \frac{A_{lab} - A_{ref}}{\sigma_p \cdot A_{ref}}$$

$LD_{ISO11929} (^{241}\text{Am}) = 0,001 - 0,05 \text{ Bq/L}$

$LD_{ISO11929} (^{238}\text{Pu}) = 0,004 - 0,01 \text{ Bq/L}$

$LD_{ISO11929} (^{244}\text{Cm}) = 0,0065 \text{ Bq/L}$



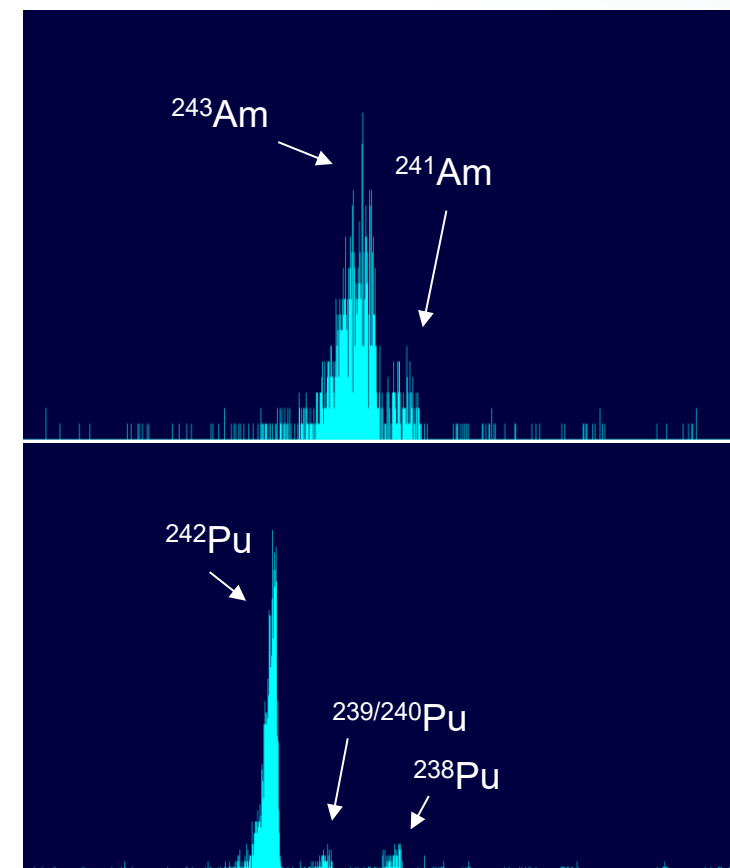
VALIDACIÓN – SUELOS

Muestra	Intercomparación	Radioisótopo	A _{ref} (Bq/kg)	u (k=2)
Suelo	CSN 1998	Pu-239/240	0,669	0,067
		Am-241	1,04	0,1
Suelo	IAEA 2015	U-234	46,2	2,3
		U-238	46,4	2,5
		Pu-239/240	2,70	0,4
		Am-241	1,20	0,05
Suelo	CSN 2016	Pu-239/240	0,78	0,08
		Pu-238	0,55	0,04
		Am-241	0,82	0,08
Sedimento	CSN 2025	Th-228	32,2	3,8
		Th-230	25,0	4,7
		Th-232	33,0	3,1
		U-234	23,3	2,9
		U-235	0,98	0,33
		U-238	23,3	3,4
		Pu-239/240	0,254	0,068
		Pu-238	0,331	0,014
		Am-241	0,50	0,02

Promedio

$$RQ_{Pu}(\%) = 51 \pm 2$$

$$RQ_{Am}(\%) = 81 \pm 5$$



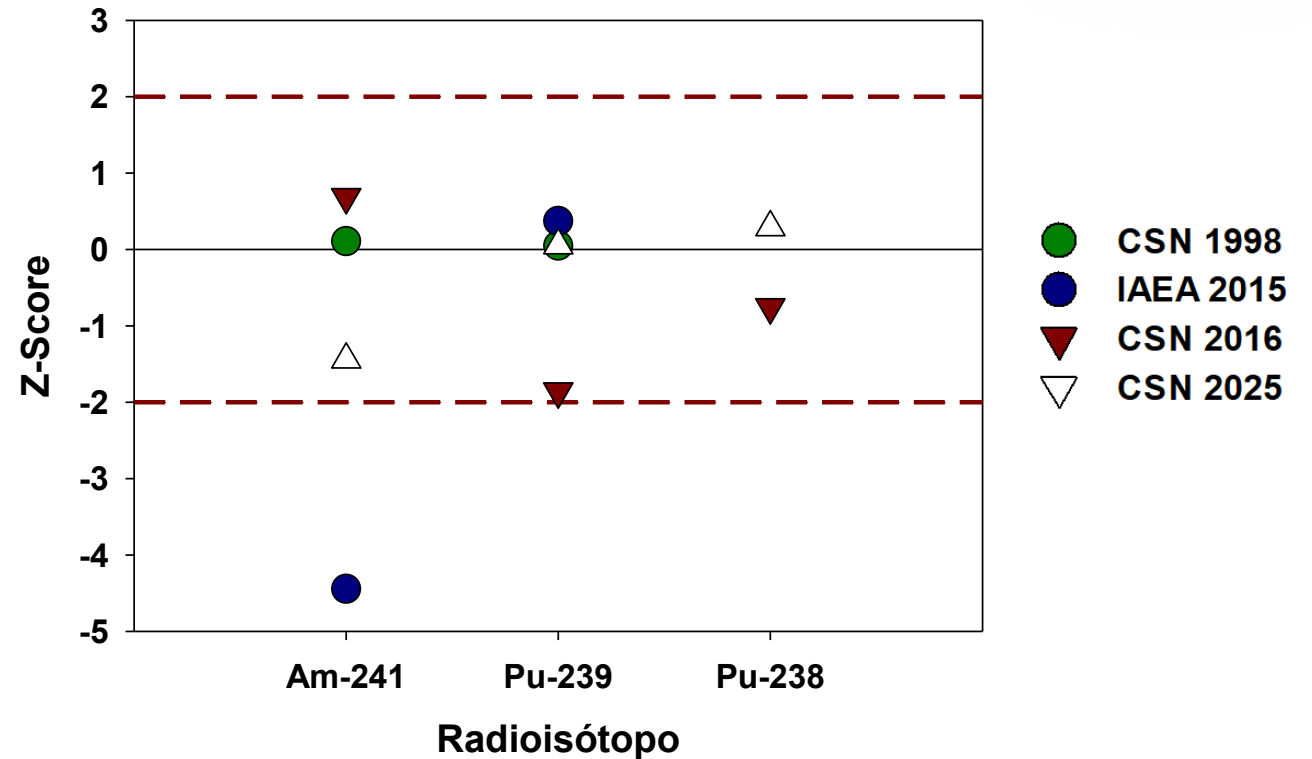
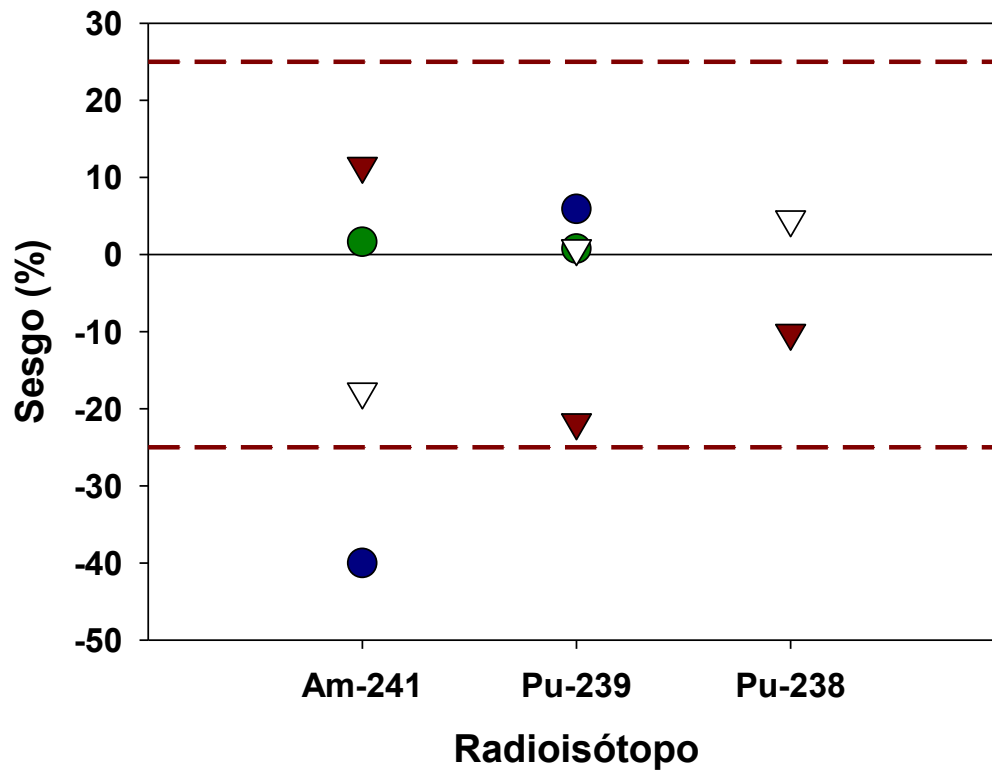
VALIDACIÓN - SUELOS

$$Sesgo = \frac{|\bar{X} - X_{ref}|}{X_{ref}} * 100 \quad Z_{score} = \frac{A_{lab} - A_{ref}}{\sigma_p \cdot A_{ref}}$$

$LD_{ISO11929} (^{241}\text{Am}) = 0,04 - 0,17 \text{ Bq/kg}$

$LD_{ISO11929} (^{238}\text{Pu}) = 0,03 - 0,14 \text{ Bq/kg}$

$LD_{ISO11929} (^{239}\text{Pu}) = 0,03 - 0,22 \text{ Bq/kg}$

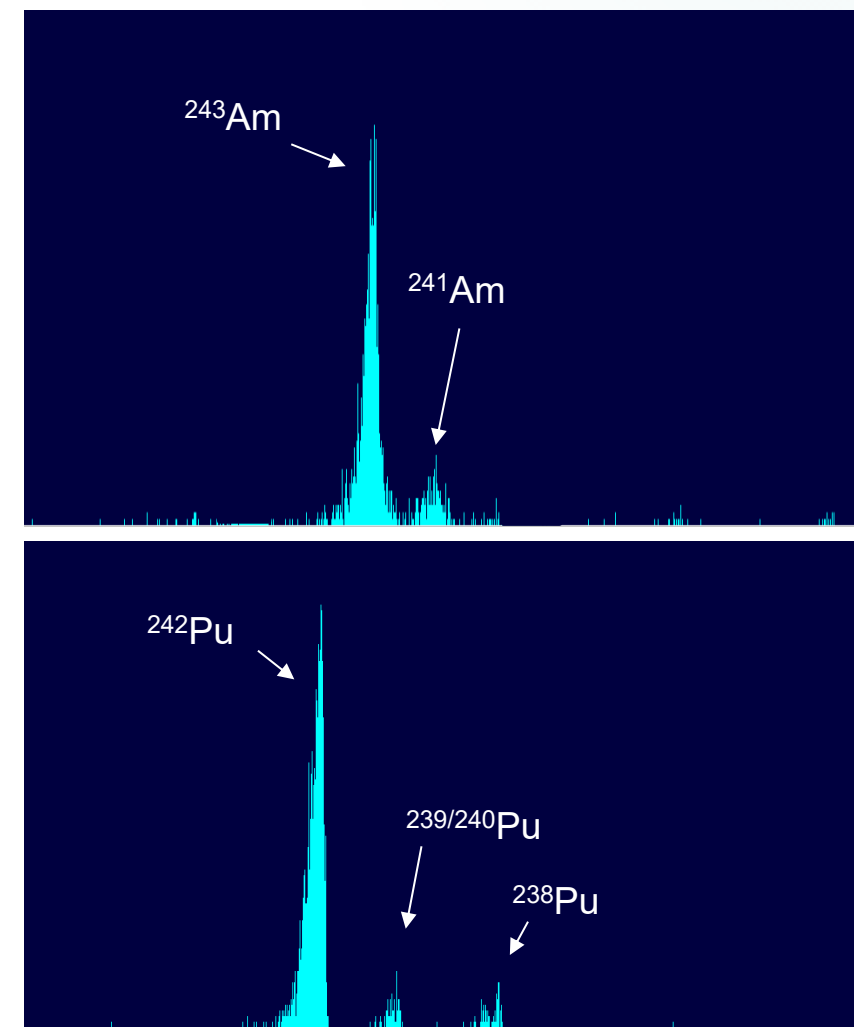


VALIDACIÓN - BIOTA

Muestra	Intercomparación	Radioisótopo	A _{ref} (Bq/kg)	u (k=2)
Ceniza romero	Muestra fortificada	Pu-238	0,019	0,00085
		Am-241	0,023	0,0053
Ceniza césped	Muestra fortificada	Pu-238	0,019	0,00085
		Am-241	0,023	0,0053
Ceniza pino	Muestra fortificada	Pu-238	0,019	0,00085
		Am-241	0,023	0,0053
Ceniza alimentos	CSN 2023	Th-230	0,98	0,55
		U-234	1,45	0,29
		U-235	0,056	0,02
		U-238	1,21	0,17
		Pu-239/240	0,433	0,034
		Pu-238	0,434	0,034
		Am-241	0,496	0,039

$$RQ_{Pu}(\%) = 94 \pm 6$$

$$RQ_{Am}(\%) = 100 \pm 10$$



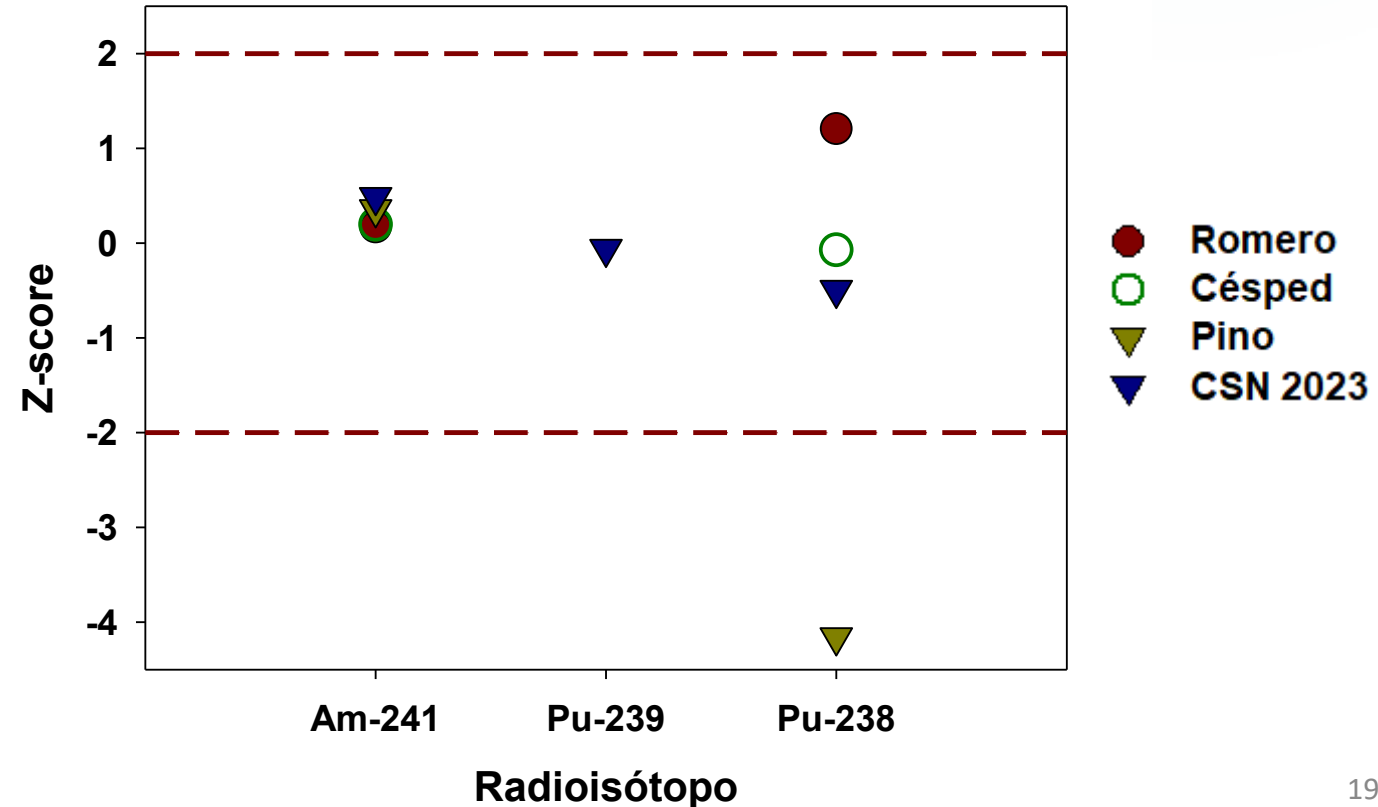
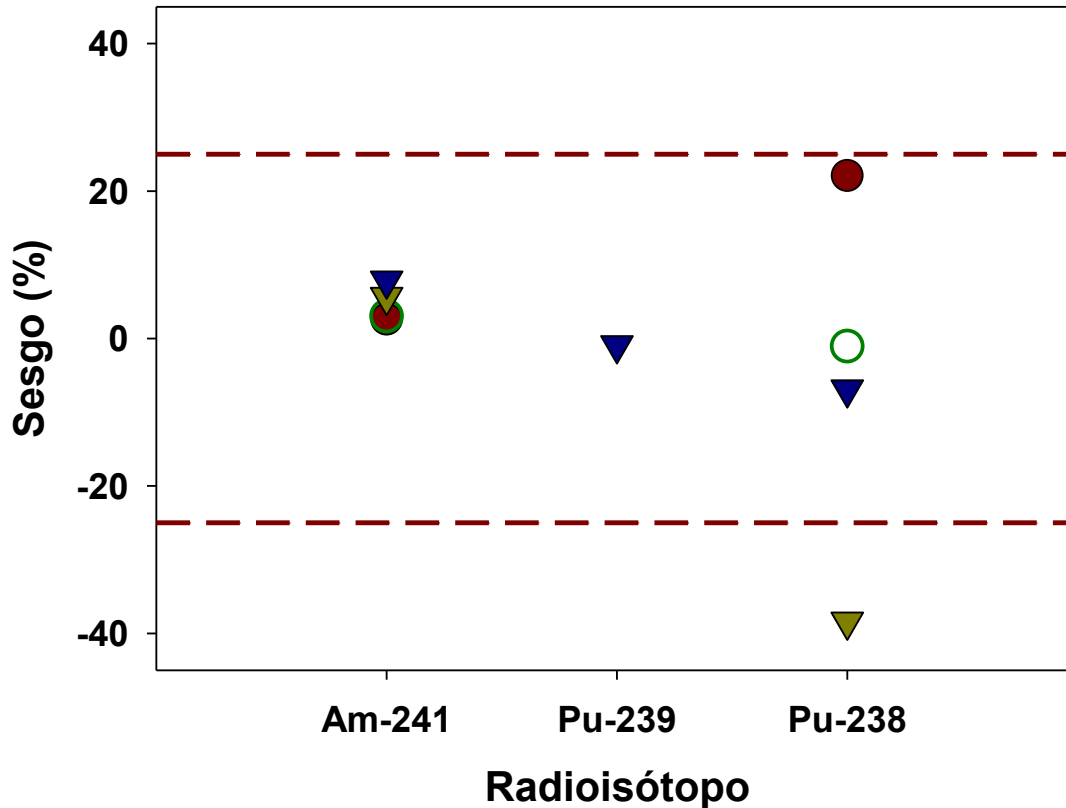
VALIDACIÓN - BIOTA

$$Sesgo = \frac{|\bar{X} - X_{ref}|}{X_{ref}} * 100 \quad Z_{score} = \frac{A_{lab} - A_{ref}}{\sigma_p \cdot A_{ref}}$$

$LD_{ISO11929} (^{241}\text{Am}) = 0,05 \text{ Bq/kg}$

$LD_{ISO11929} (^{238}\text{Pu}) = 0,07 \text{ Bq/kg}$

$LD_{ISO11929} (^{239}\text{Pu}) = 0,05 \text{ Bq/kg}$



CONCLUSIONES

La evaluación del sesgo demuestra que el método presenta resultados muy consistentes frente a los valores de referencia.

El análisis de Z-score confirma que el método funciona satisfactoriamente para la cuantificación de ^{238}Pu , $^{239/240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{244}Cm en matrices ambientales, cumpliendo con los estándares de calidad internacionales.

Se ha desarrollado un método rápido y eficiente para el análisis de plutonio, americio y curio. Con un tiempo total de entre 6-8 horas, mucho más rápido que los métodos convencionales.

¿Preguntas?

Yeray Pallás Tamarit

Laboratorio de Radiactividad Ambiental | Universitat Politècnica de València

Agradecimientos

Caracterización radiológica de materiales complejos (CIAICO/2024/254), Desarrollo y validación de procedimientos de análisis para la vigilancia radiológica en desmantelamiento y gestión de residuos (PID2024-156584OB-I00), Plan de Vigilancia Radiológica en Emergencias, Ayuda UPV Predoctoral Subprograma 2 y Cátedra de Seguridad Nuclear y Protección Radiológica de la UPV.