

ANALISIS DE TRAZAS DE ELEMENTOS METALICOS POR
ACTIVACION NEUTRONICA

Doris Esquivel**, Liliana Eguren* y Eduardo Montoya**

INTRODUCCION

Las tierras raras (TR) son un grupo homogéneo de elementos metálicos que ocupan el grupo IIIB en la Tabla Periódica, es decir del lantano al lutecio. itrio y escandio se incluyen en las TR por sus propiedades químicas similares y su coexistencia en la naturaleza.

Su uso industrial abarca campos tan diversos como metalurgia, vidrio, iluminación, electrónica, materiales cerámicos, químicos, magnéticos, nucleares y otros, por lo que hay una necesidad creciente de contar con adecuadas técnicas analíticas de apoyo a la prospección, evaluación y aprovechamiento de estos elementos en los recursos minerales.

Existen varias técnicas para la determinación de TR en suelos, rocas y minerales; las más utilizadas son espectrometría de masas, espectrometría de plasma, fluorescencia de rayos X y análisis por activación neutrónica (AAN), este último es un método para determinar el contenido elemental de la muestra por irradiación con neutrones, creando formas radiactivas de los elementos en la muestra. Entre sus principales ventajas se puede citar el ser un análisis no destructivo, de alta sensibilidad, es rápida y se pueden analizar simultánea-

* Pontificia Universidad Católica del Perú. Sección Química.

** Instituto Peruano de Energía Nuclear. Centro de Investigación 'RACSO'.

mente varios elementos, se utilizan pequeñas cantidades de material para el análisis, se eliminan problemas de contaminación de las muestras por manipulaciones y uso de reactivos durante el proceso analítico [1].

Otra ventaja del método de AAN es que está basado en leyes físicas rigurosamente establecidas, ya que los fenómenos radiactivos están entre los procesos naturales que han sido más estudiados en el mundo. La desintegración radiactiva es un fenómeno estadístico, cada núcleo tiene una probabilidad de desintegración por unidad de tiempo, el número de núcleos que se desintegra por segundo es proporcional a λ y al número de núcleos N excitados:

$$dN/dt = -\lambda N \quad N = N_0 e^{-\lambda t}$$

“ N_0 ” es el número de núcleos excitados al instante $t=0$.

Si se considera una reacción de tipo $A^{(n,\alpha)} B$ (incluida la (n,γ)) se tiene que la ecuación general de la activación es[2]:

$$A_t = m \sigma \phi N \Theta (1 - e^{-\lambda_{Bi} t}) / M \quad 1$$

donde m : masa del elemento irradiado

σ : sección eficaz

ϕ : flujo neutrónico

Θ : abundancia isotópica

N : número de Avogadro

M : peso atómico del elemento irradiado

Esta ecuación (1) es utilizada en el método absoluto para cuantificar un elemento, pero este método tiene aplicación restringida debido a que el flujo no siempre es constante y a que algunos parámetros nucleares no se conocen con precisión. Es más frecuente usar el método comparativo, en el cual un estándar y la muestra son irradiados simultáneamente bajo las mismas condiciones. Aplicando la ecuación general de activación a la muestra y al estándar, se tiene:

$$A_m / A_{std} = m_{cm} / m_{cstd}$$

donde: m_{cm} : masa del elemento a analizar en la muestra

m_{cstd} : masa del elemento a analizar en el estándar

A_{std} : actividad del estándar

A_m : actividad de la muestra

despejando m_{cm} se obtiene:

$$m_{cm} = (A_m/A_{std})m_{std}$$

La mejor fuente de neutrones es el reactor nuclear, el cual opera en base a reacciones de fisión en cadena.

Los reactores de investigación normalmente operan a niveles de potencia en el rango de 100 KW-20 MW y producen flujo de neutrones térmicos de 10^{12} a 10^{14} $cm^{-2} s^{-1}$.

En un reactor la muestra es irradiada. Los neutrones térmicos y epitérmicos, inducen las reacciones de captura, no así los neutrones de altas energías.

Como parte de un ejercicio internacional de calidad analítica auspiciada por el Organismo Internacional de Energía Atómica(OIEA) en el marco de los Acuerdos Regionales de Cooperación para América Latina (ARCAL), se analizó como muestra problema un sedimento de composición certificada que para fines del ejercicio fue denominada GEOL, los detalles experimentales se darán a continuación.

PARTE EXPERIMENTAL

Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la División de Química del CENTRO NUCLEAR RACSO (IPEN), todas las irradiaciones se realizaron en el reactor RP-10, a un flujo de $7,8 \cdot 10^{13}$ $n/cm^2 s$. Como estándares de comparación se emplearon las de la United States Geological Survey (USGS): AGV-1, GSP-1, G-2 y como muestras de control analítico las del National Institut for Metalurgy of Sudafrica: NIM-L, NIM-S. Todas las muestras irradiadas se contaron por espectrometría gamma, empleando un detector de Germanio Hiperpuro Ge(Hp) Canberra con 1,8 KeV de resolución para el fotopico de 1332,5 KeV de Co-60 y 12% de eficiencia relativa, éste estuvo acoplado a un analizador multicanal Canberra S35 plus, mediante un amplificador Canberra 2020.

Con la muestra homogenizada, se procedió al llenado en ampollas de cuarzo; el mismo procedimiento se siguió con los estándares de comparación y patrones de U y Th para hacer las correcciones respectivas en caso necesario. Las once ampollas de cuarzo se sellaron y se colocaron en un envase (can)

de aluminio, éste se cerró herméticamente. Una vez irradiada la muestra se abrió el can y se trasladaron las ampollas a un blindaje. Después de una semana las muestras se traspasaron a cápsulas de polietileno previamente pesadas y se inició las mediciones. Se realizaron cuatro mediciones, el intervalo entre cada medición fue de una semana. El tiempo de contaje fue de 3600 s en todos los casos.

Los isótopos empleados y sus respectivos parámetros nucleares se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Métodos usados y datos nucleares de radionucleidos empleados [3].

elemento	grupo de medición	nucleido medido	$t_{1/2}$	energía medida (KeV)	nucleido interferente energía (KeV)	pico usado (corrección)
Sm	(1)	^{153}Sm	46,80h	103,1	^{239}Np (103,7) ^{233}Pa (103,9)	^{239}Np (277,6) ^{233}Pa (311,9)
Lu	(1)	^{177}Lu	6,71d	208,4	^{239}Np (209,8)	^{239}Np (277,6)
U	(1)	^{239}Np	2,40d	228,2 277,6		
Na	(1)	^{24}Na	15,00h	1368,6		
La	(1)	^{140}La	40,30h	815,8 1596,2		
Co	(3)	^{60}Co	5,30a	1332,5		
Ce	(2)	^{141}Ce	32,50d	145,5		
Eu	(3)	^{152}Eu	12,40a	1408,1		
Sc	(3)	^{46}Sc	83,80d	889,3		
Cr	(3)	^{51}Cr	27,70d	320,1	^{233}Pa (311,9)	
Hf	(3)	^{181}Hf	42,50d	482,2		
Rb	(3)	^{86}Rb	18,65d	1076,6		
Nd	(2)	^{147}Nd	11,00d	531,0		
Tb	(3)	^{160}Tb	72,30d	876,4		
Ba	(3)	^{131}Ba	11,50d	496,3		
Th	(3)	^{233}Pa	27,00d	311,9 340,5		
Fe	(3)	^{50}Fe	44,60d	1099,2 1291,6		
Cs	(3)	^{134}Cs	2,10a	795,8		
Sr	(3)	^{85}Sr	65,20d	513,9		
Ta	(3)	^{182}Ta	115,00d	1221,4		
Zn	(3)	^{65}Zn	244,00d	1115,5	^{46}Sc (1120,5) ^{152}Eu (1112,1)	

- (1) primera medición
(2) segunda medición
(3) tercera medición

- Primera medición: se determinó los siguientes elementos: La, Lu, Na, Sm, U.
- Segunda medición: se midieron los elementos Ce y Nd.
- Tercera medición: se determinó Ba, Cr, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Sr, Ta, Th y Zn.
- Cuarta medición: se midieron los elementos: Ba, Cr, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th y Zn.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos para los materiales de control analítico se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de las muestras de control analítico NIM-L y NIM-S (mg/kg)

elemento	NIM-L		NIM-S	
	conc. observada	conc. referencial	conc. observada	conc. referencial
Ce	263,8	228 ± 11	8,9	11,2 ± 0,14
Eu	1,29	1,09 ± 0,02	0,3	0,27 ± 0,01
La	218	210 ± 3	5,2	4,58 ± 0,28
Lu	0,48	0,52 ± 0,03	0,017	0,02 ± 0,02
Sm	2,4	5,37 ± 0,06	1,3	1,27 ± 0,03

En la Tabla 3 se presentan los resultados finales del análisis de la muestra GEOL.

Tabla 3. Análisis de la muestra geológica: GEOL (mg/kg, salvo indicación)

elemento	concentración	desviación estándar	elemento	concentración	desviación estándar
Ba	730,00	58,00	Nd	< 12	
Ce	25,20	3,40	Rb	44,00	0,90
Co	17,20	0,80	Sb	175,00	5,00
Cr	97,80	0,60	Sm	3,40	0,50
Cs	3,80	0,80	Sc	14,40	0,04
Eu	1,01	0,03	Sr	173,00	8,80
Fe	46,00*	0,70	Ta	0,60	0,03
Hf	3,25	0,07	Tb	0,51	0,05
La	16,90	0,98	Th	3,80	0,02
Lu	0,25	0,04	U	2,63	0,40
Na	31,00*	1,00	Zn	1107,00	337,00

*concentración expresada en g/Kg

En la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos para la muestra problema, por los grupos de los diversos países participantes: Argentina, Brasil, Chile, Finlandia, y Perú mediante análisis por activación neutrónica. Los valores certificados corresponden a la recomendación del Organismo Internacional de Energía Atómica.

DISCUSION DE RESULTADOS

Como se señala en la Tabla 1, el ^{239}Np y el ^{233}Pa interfieren en la determinación del Sm y Lu, por lo cual se debe hacer correcciones.

Se debe tener en cuenta las interferencias que ocurren en algunos casos por la existencia de actividades altas de nucleidos vecinos al que se está midiendo y en otros por superposición parcial o total de los picos, como es el caso del zinc y el escandio, cuyas energías son 1115 KeV y 1120 KeV respectivamente; éstos son llamados picos complejos y se requiere de programas especializados para resolverlos.

Los elementos Sm, Ce que se encuentran a bajas energías pueden estar muy pobremente definidos en relación al fondo.

Tabla 4. Comparación de los resultados obtenidos en el análisis de la muestra GEOL (mg/kg, salvo indicación)

elemento	Lab 1 [4]	Lab 2 [5]	Lab 3 [6]	Lab 4 [7]	este laboratorio	Valores certificados
Ba	960,0 ± 93,0	-	-	822,0 ±154,0	730,0 ± 58,0	-
Ce	30,0 ± 6,0	-	33,0 ± 2,0	29,7 ± 0,5	25,2 ± 3,4	-
Co	19,1 ± 0,4	21,0 ± 2,0	19,0 ± 4,0	19,7 ± 4,47	17,2 ± 0,8	17,5 ± 1,1
Cr	-	-	115,0 ± 9,0	343,0	97,8 ± 0,6	113,0 ± 8,0
Cs	1,9 ± 0,4	-	2,6 ± 0,2	3,1	3,8 ± 0,8	-
Eu	0,9 ± 0,02	1,1 ± 0,1	0,9 ±0,09	1,0 ± 0,02	1,0 ± 0,03	-
Fe*	50,4 ± 0,1	47,0 ± 3,0	47,0 ± 0,2	46,5 ± 5,5	46,0 ± 0,7	48,7 ± 0,8
Hf	-	-	3,8 ± 0,3	-	3,3 ± 0,07	-
La	16,6 ± 0,45	19,1 ± 4,5	18,1 ± 0,5	16,8 ± 0,05	16,9 ± 0,98	-
Lu	0,6 ± 0,14	-	<0,3	0,2 ± 2,5	0,25 ± 0,04	-
Na*	28,0 ± 2,0	31,0 ± 2,0	33,6 ±0,03	32,5 ± 0,5	31,0 ± 1,0	32,7 ±0,08
Rb	-	44,0 ± 4,0	54,0 ±10,0	45,7	44,0 ± 0,9	-
Sb	190,0 ± 30,0	189,0 ±14,0	163,0 ± 8,0	179,0 ± 4,5	175,0 ± 5,0	171,0 ±14,0
Sc	13,1 ± 0,3	13,0 ± 1,0	14,8 ± 0,4	18,2 ± 2,5	14,4 ± 0,04	-
Sm	3,6 ± 0,1	-	3,3 ± 0,1	4,3 ± 0,08	3,4 ± 0,5	-
Sr	-	-	-	-	173,0 ± 8,8	-
Ta	-	-	0,6 ± 0,3	1,2	0,6 ± 0,03	-
Tb	-	-	0,5 ± 0,1	1,3 ±0,005	0,5 ± 0,05	-
Th	-	4,5 ± 0,6	4,4 ± 0,2	3,5 ± 0,8	3,8 ± 0,02	-
U	-	17,0 ± 3,0	2,9 ±0,09	3,4 ± 0,48	2,6 ± 0,4	-
Zn	850,0 ± 17,0	1003,0 ±43,0	-	618,0 ±156,0	1107,0 ± 337,0	824,0 ±22,0

* concentración expresada en g/Kg

Para la determinación del ^{140}La , se escoge el pico de 1596 KeV por estar libre de interferencias.

El Ce se mide después de dos semanas de irradiación, para evitar la posible interferencia del ^{175}Yb , que tiene un tiempo de desintegración corto (4d).

Se determinó el ^{147}Nd por el pico de 531 KeV ya que el de 91,1 KeV está en una zona donde puede haber muchas interferencias.

En el caso del ^{153}Sm , éste debe ser medido en la primera semana ya que el ^{153}Gd (103,2 KeV) puede interferir a partir de los 12 días de desintegración debido al período de semidesintegración más largo de este último.

El Eu se determinó con el ^{152}Eu , debido a que el $^{152\text{m}}\text{Eu}$ tiene un período muy corto.

La única posibilidad para el terbio es ^{160}Tb . Se observa una ligera distorsión en el pico de 879 KeV, debido a la presencia del escandio (889 KeV).

En el caso del rubidio hay una ligera interferencia debido al hierro (1099 KeV) pues el contenido de éste es mayor del 2%.

En el caso del cromo, el pico no es muy bien definido por la región de energía en que se encuentra.

El flujo es un factor importante y una fuente de error puede ser la variación de éste por la geometría de irradiación.

Una fuente de error se encuentra también en las variaciones en las estadísticas de conteo.

CONCLUSIONES

Los resultados, obtenidos para el cobalto, hierro, sodio y antimonio, comparados con respecto a los valores certificados son muy buenos, así como también para el europio, lantano, lutecio, escandio, samario, hafnio, torio, uranio, tántalo, terbio, cerio y cesio, ya que se encuentran dentro del mismo rango de los resultados obtenidos por los diferentes países participantes en el ejercicio de intercomparación. No se ha obtenido buenos resultados para el bario, zinc, y cromo.

El análisis por activación neutrónica es posible emplearlo para el análisis de elementos trazas, aun en muestras que presentan abundancia de uno de ellos, siempre y cuando no se interfieran en energía ni en tiempo de vida media. Es una técnica analítica adecuada para el apoyo a la prospección, evaluación y aprovechamiento de estos elementos en los recursos minerales.

BIBLIOGRAFIA

1. Marques, P.S. y Vasconcellos, M.B.A. (sin fecha de publicación) Publicación del Instituto Astronómico e Geofísico da USP -Instituto de Pesquisas Energeticas y Nucleares.
2. Travesi, A. (1975) **Análisis por Activación Neutrónica** J.E.N., Madrid, p.7.
3. Erdtmann, G. (1976) **Neutron Activation Tables**, Verlag Chemie Weinheim, New York.
4. Guido, O. (1990) Desarrollo de métodos de determinación de micronutrientes para la evaluación del estado nutricional de algunas leguminosas cultivadas en la República Argentina. Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires.
5. Aguirre, M. et al (1990), Informe referente a la validación de la calidad de los análisis - Laboratorio de Radioquímica del IPEN Sao Paulo - Brasil.
6. Gras, N. (1990) Informe Técnicas analíticas Nucleares, Comisión Chilena de Energía Nuclear.
7. Vanska, L. (1990) Reporte de análisis Finlandia