

## DETERMINACION DE Al, Si, Fe y Mg EN DIFERENTES MATERIALES CON NEUTRONES DE 14 MeV

Bertha López, Carmen Poma, Ricardo Espinosa.  
*Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apt. 1687, Lima - Perú*

*Recibido 10 Octubre de 1988*

### Abstract

*A method using 14 MeV Neutron Activation Analysis was developed for non-destructive determination of Si, Al, Fe and Mg in powder materials such as, minerals, coals, catalyst, glass batches, etc.*

*For the simultaneous analysis of Al and Si samples were irradiated 5 min in a fast neutron flux of approximately  $10^9$  n/cm<sup>2</sup> and counted for 5 min after 1.5 min decay time. Fe and Mg were simultaneously determined irradiating 20 to 30 min in a home-made rotatory system for irradiation and measuring for 30 min after the decay of Mg-27.*

*The induced activities were measured using High Resolution Gamma Spectrometry with a intrinsic Germanium detector.*

*The accuracy, precision and detection limits obtained are discussed as well as the analytical results for different types of samples.*

### Resumen

*Se ha desarrollado un método para el análisis de Si, Al, Fe y Mg en diferentes materiales como minerales, carbones, catalizadores, mezclas para fabricar vidrios y en general todo material en polvo, empleando la técnica de análisis por activación con neutrones de 14 MeV. El método es completamente instrumental, no requiriendo tratamiento químico.*

*Para la determinación simultánea de Al y Si las muestras son irradiadas durante 5 min bajo un flujo de neutrones rápidos de aproximadamente  $10^9$  n/cm<sup>2</sup>s, decaen por 1.5 min y son contadas durante 5 min. Los elementos Fe y Mg fueron simultáneamente determinados irradiando las muestras de 20 a 30 min en un sistema rotatorio de irradiación, diseñado en el laboratorio, y midiéndolas durante 30 min después de permitir el decaimiento del Mg-27.*

*Las actividades inducidas se miden por espectrometría gamma de alta resolución empleando un detector de Germanio Hiperpuro.*

*Se presentan los resultados obtenidos del análisis de materiales de referencia y diferentes tipos de muestras. Se discuten la exactitud, precisión y límites de detección del método.*

## 1. Introducción

Los elementos Al, Si, Fe y Mg se encuentran presentes, a concentraciones mayores y menores, en numerosos materiales de importancia industrial tales como minerales, carbones, vidrios, catalizadores, etc. El análisis de estos elementos es importante ya que permite una caracterización química completa del material, lo cual es de utilidad para el balance de materia en procesos químicos, el control de calidad y la evaluación de materias primas. Numerosos autores han reportado el empleo del análisis por activación, empleando neutrones de 14 MeV producidos con un generador de neutrones, para el análisis de Al, Si, Fe y Mg en diferentes materiales (1-4).

La técnica presenta, en comparación a las técnicas convencionalmente aplicadas para estos análisis (gravimetría, volumetría, absorción atómica, fluorescencia de rayos X, colorimetría), las ventajas de ser no-destructiva, muy rápida y simple y de alcanzar una precisión y exactitud comparables.

Adicionalmente, el análisis por activación con neutrones de 14 MeV presenta pocas interferencias debido a que, a diferencia de las irradiaciones con neutrones térmicos, los neutrones rápidos inducen reacciones (n, 2n), (n,  $\alpha$ ) y (n, p) que sólo activan a determinados elementos.

El presente trabajo propone un nuevo esquema experimental para el análisis de estos elementos, haciendo uso de una irradiación corta y una larga, y muestra su aplicación al análisis de diferentes tipos de materiales.

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Equipamiento

Las muestras fueron irradiadas en un generador de neutrones de 14 MeV, fabricado por la firma AID (Grenoble-Francia) modelo J-25.

Los neutrones de 14 MeV se producen bombardeando con deuterones acelerados hasta una energía de 150 KeV, un blanco de titanio tritiado de 30mm de área activa y 4 Ci de actividad, obteniéndose un flujo de neutrones rápidos de aproximadamente  $10^9$  n/cm<sup>2</sup> s en la región adyacente al blanco.

Los neutrones son emitidos isotrópicamente y son quasi-mono-energéticos, de modo que se elimina un cierto número de reacciones parásitas.

Para las irradiaciones cortas las muestras son enviadas a la posición de irradiación desde el laboratorio de mediciones anexo al generador mediante un sistema de transferencia neumática, modelo SPT-10 de la misma firma, cuyo tiempo de transferencia es de tres segundos. Una entrada tangencial de aire permite su rotación frente al blanco durante la irradiación.

Para las irradiaciones largas se empleó un sistema rotatorio de irradiación colocado adyacente al blanco tritiado; este dispositivo, diseñado en el laboratorio, permite el análisis de elementos que producen radioisótopos de vida media larga evitando el consumo innecesario del blanco tritiado. Se puede irradiar hasta doce muestras simultáneamente, las cuales rotan frente al blanco y sobre su propio eje.

El sistema de contaje empleado en el presente trabajo se encuentra en el laboratorio de mediciones y está constituido por un detector de Germanio Hiperpu-ro (Princeton Gamma-Tech) con una eficiencia de 12 o/o y una resolución de 1.9 KeV para el pico de 1332 KeV del Co-60. El detector está asociado a una analizador multicanal Canberra serie 40 de 4096 canales con interface a una computadora Professional - 350 de la Digital Equipment Corporation.

El rendimiento neutrónico del generador es monitoreado durante la irradiación mediante un contador de BF<sub>3</sub>.

## 2.2 Metodología

La determinación de Si, Al, Fe y Mg por activación con neutrones de 14 MeV se funda en las reacciones nucleares, cuyas características se muestran en la Tabla 1 (5).

TABLA 1. Características de las reacciones-nucleares del Si, Al, Fe, Mg.

ELEMENTO	REACCION	ABUNDANCIA ISOTOPICA (o/o)	PERIODO	SECCION EFICAZ (mb)	ENERGIA EN KeV (INTENSIDAD EN o/o)
Si	<sup>28</sup> Si (n,p) <sup>28</sup> Al	92.2	2.246 m	230	1778.8 (100)
Al	<sup>27</sup> Al (n,p) <sup>27</sup> Mg	100	9.45 m	75	843.8(72), 1014.4 (28)
Fe	<sup>56</sup> Fe (n,p) <sup>56</sup> Mn	91.7	2.852 h	103	846.6(99), 1811.2 (30)
Mg	<sup>24</sup> Mg(n,p) <sup>24</sup> Na	78.99	15.02 h	190	1369.6 (100), 2754.1 (100)

Para la determinación de Al existe la reacción interferente <sup>30</sup>Si (n, α)<sup>27</sup>Mg con una sección eficaz de 70 mb y para la determinación de Mg existe la reacción interferente <sup>27</sup>Al (n, α)<sup>24</sup>Na con una sección eficaz de 116 mb.

El análisis simultáneo de Si y Al se realiza mediante una irradiación corta; las muestras, con un peso aproximado de 0.5g, son encapsuladas en portamuestras de polietileno, se irradian una a una por 5 min, se dejan decaer 1.5 min, y se miden por 5 min.

Como las muestras no son irradiadas simultáneamente, las variaciones de flujo durante cada irradiación se corrigen grabando la historia de la irradiación en la primera mitad de la memoria del multicanal y empleando un programa que calcula el factor de corrección tomando en cuenta la vida media del radioisótopo producido.

Para la determinación simultánea de Fe y Mg, se empleó una irradiación larga; las muestras con un peso aproximado de 1.5 g, son encapsuladas en portamuestras de polietileno e irradiadas de 20 a 30 min, conjuntamente con los patrones, en el sistema rotatorio de irradiación. Después de dejarlos decaer por 1.5 h, para permitir que el Mg-27 desaparezca, se miden por 30 min. En ambos casos los espectros obtenidos son tratados mediante un programa de cálculo que evalúa las áreas de los picos por el método del área total.

Los patrones fueron preparados a partir de sus respectivos óxidos calidad pureza analítica.

### 3. Resultado y Discusión

El silicio no presenta interferencia y se detecta por el fotopico de 1778 KeV proveniente del Al-28.

La medición de aluminio se realiza empleando el fotopico de 1014.4 KeV del Mg-27 ya que el fotopico de 843.8 KeV, de mayor intensidad, se superpone al fotopico de 846.6 KeV proveniente del Mn-56. Previamente, al área de este fotopico se le restó la contribución del Si, debido a la reacción secundaria  $^{30}\text{Si}(n, \alpha)^{27}\text{Mg}$ , determinando inicialmente la concentración de silicio en la muestra.

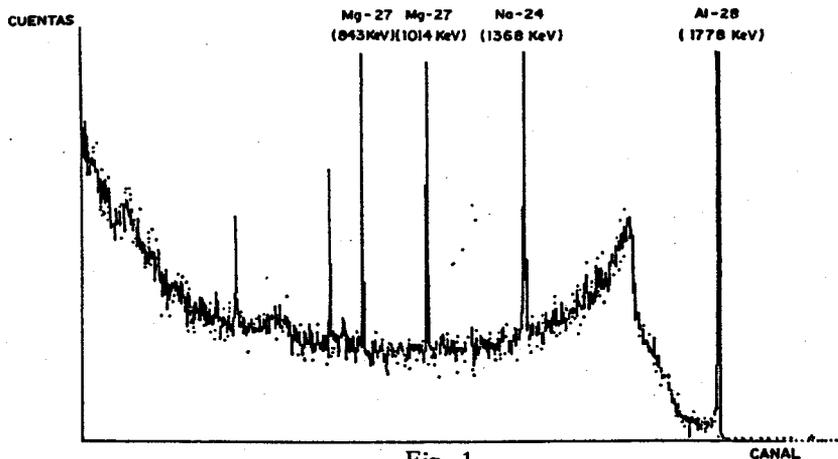


Fig. 1

Para el hierro se emplea el fotopico de 846.6KeV del Mn-56 que no presenta ninguna interferencia una vez decaído el Mg-27.

El magnesio fue detectado por el fotopico de 1369.6KeV del Na-24, restándose la contribución del aluminio, proveniente de la reacción nuclear  $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ , empleando la concentración del aluminio ya determinada. La Fig. 1 muestra el espectro obtenido al irradiar el material de referencia Soil-5 del OIEA.

Para el caso del Si, se estudió la reproducibilidad del método irradiando cinco veces el patrón de  $\text{SiO}_2$  en las mismas condiciones; se obtuvo una desviación standard relativa de 1.6 o/o lo cual indica una muy buena reproducibilidad (Tabla 2).

**TABLA 2.— Reproducibilidad del método para Si (Muestra: 0.56g de  $\text{SiO}_2$ )**

IRRADIACION	ACTIVIDAD ESPECIFICA (cp5' /mgSi)*
1	0.137
2	0.137
3	0.137
4	0.135
5	0.141
$\bar{x}$	0.137 ± 0.002
$\frac{\sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} \times 100$	1.59 o/o

\* corregida por variaciones de flujo.

La verificación de la exactitud del método se llevó a cabo analizando los materiales de referencia AGV - 1, GSP - 1 y G-2 del USGS y el SOIL-5 del OIEA. La Tabla 3 muestra los resultados, observándose una excelente concordancia de los valores obtenidos con los certificados. Los resultados son de un solo análisis y los errores se basan en la estadística de conteo.

**TABLA 3.— Concentraciones medidas y certificadas de Si, Al, Fe y Mg en materiales de referencia del USGS y OIEA.**

Material de Referencia	Si (o/o)		Al (o/o)		Fe (o/o)		Mg (o/o)	
	MED	CERT.	MED.	CERT.	MED.	CERT.	MED.	CERT.
AGV-1	27.5 ± 0.3	27.6	10.2 ± 1.0	9.14	—	—	—	—
GSP-1	33.3 ± 0.3	31.5	8.3 ± 0.4	8.07	—	—	—	—
G-2	33.0 ± 0.3	32.3	7.4 ± 0.6	8.15	—	—	—	—
SOIL-5	—	—	—	—	4.80 ± 0.35	4.85	1.4 ± 0.5	1.5

TABLA 4.— Concentración de Si, Al y Fe en carbones

Muestra	Si (o/o)	Al (o/o)	Fe (o/o)
R. Zelmira 1 (Huaraz)	6.8 ± 0.6	2.9 ± 0.3	4.5 ± 0.5
R. Zelmira 2 (Huaraz)	2.7 ± 0.4	1.5 ± 0.3	6.4 ± 0.6
R. Zelmira 3 (Huaraz)	4.4 ± 0.4	1.9 ± 0.2	5.6 ± 0.4
SGS-UC-1 (Huaraz)	9.8 ± 1.5	5.0 ± 0.6	0.3 ± 0.1
SGS-UC-2 (Huaraz)	8.5 ± 0.4	6.5 ± 0.5	0.8 ± 0.1
SGS-UC-3 (Huaraz)	4.0 ± 0.5	2.3 ± 0.5	0.4 ± 0.1
SGS-UC-4 (Huaraz)	3.2 ± 0.4	2.5 ± 0.3	0.2 ± 0.1
Huarón Pihuique (Cerro de Pasco)	24.1 ± 0.3	9.6 ± 0.8	3.4 ± 0.3
Huarón Negro (Cerro de Pasco)	14.2 ± 0.7	4.6 ± 0.7	2.3 ± 0.2
Pedro León (Lima)	8.4 ± 0.7	5.0 ± 0.4	0.9 ± 0.1

TABLA 5.— Concentración de Si, Al, Fe y Mg en arenas y mezclas para fabricación de vidrios

MUESTRA	Si (o/o)	Al (o/o)	Fe (o/o)	Mg (o/o)
Arena gris	28.2 ± 0.7	6.3 ± 0.1	—	—
Arena roja	44.2 ± 1.1	0.6 ± 0.1	—	—
Arena blanca	47.6 ± 1.2	0.4 ± 0.1	—	—
Mezcla A	21.7 ± 0.3	4.3 ± 0.6	0.55 ± 0.02	0.6 ± 0.2
Mezcla B	21.7 ± 0.3	1.7 ± 0.5	0.30 ± 0.01	0.6 ± 0.2

Las Tablas 4 y 5 presentan resultados obtenidos del análisis de muestras de carbón, arenas y mezclas para fabricar vidrios. El análisis de Si, Al y Fe en carbones es muy importante ya que forman parte de la materia mineral del carbón que da lugar a las cenizas residuales del proceso de combustión, por lo que el conocimiento de sus concentraciones da una indicación importante de la calidad del carbón. Las arenas analizadas son empleadas como materia prima para fabricar materiales de construcción, y su calidad depende de su pureza en SiO<sub>2</sub>. También se muestran algunos resultados del análisis de mezclas para fabricar vidrios efectuados para el control del proceso de fabricación.

La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos del análisis de Si y Al en catalizadores empleados en el cracking catalítico del petróleo. La concentración de estos elementos, constituyentes principales de la matriz del catalizador, se ha determinado en catalizador nuevo, usado y regenerado observándose un ligero incremento de la concentración de ambos en los dos últimos con respecto al nuevo. El análisis de elementos ma-

**TABLA 6.— Concentración de Si y Al en catalizadores empleados en el cracking catalítico del petróleo \***

MUESTRA	Si (o/o)	Al (o/o)
Catalizador nuevo	24,8 ± 1,0 (25,1)	14,5 ± 0,9 (14,7)
Catalizador usado	27,4 ± 1,0 (28,7)	16,7 ± 0,6 (17,2)
Catalizador regenerado	28,7 ± 1,1	17,7 ± 0,6

\* Las concentraciones entre paréntesis han sido determinadas por Absorción Atómica.

croconstituyentes en catalizadores contribuye al conocimiento del balance de masa global del proceso. En la Tabla 6 también se muestran los resultados obtenidos por Espectrometría de Absorción Atómica, para los catalizadores nuevo y usado, observándose una excelente concordancia.

Los límites de detección obtenidos, sobre la base de tres veces la desviación standard del fondo, fueron los siguientes :

Si : 0,07 o/o, Al: 0,3 o/o; Fe: 0,2 o/o y Mg: 0,2 o/o

#### 4.— CONCLUSIONES

El método desarrollado permite la determinación no destructiva de Si, Al, Fe y Mg, en diferentes materiales en polvo de importancia industrial, empleando un Generador de Neutrones de 14MeV. El método presenta muy buena reproducibilidad y exactitud, encontrándose libre de los errores vinculados a los tratamientos químico y térmico, a los cuales se somete la muestra en los métodos analíticos convencionales.

El método es fácilmente adaptable al análisis rutinario.

#### 6.— REFERENCIAS

- [1] F. DUGAIN, M. ANDRE, *Pechiney Internal Report No. 10051 (1969)*
- [2] I. OLMEZ, *Turkish Journal of Nuclear Science (1981)*
- [3] KNOK KEUNG CHAN, *Thesis University of Illinois (1982)*
- [4] CHEN-YEN LIN, YU-chai yeh, SHAW-CHU WU, *J. Radioanal. Chem. 53 (4) (1982) 203*
- [5] G. ERDTMANN, W. SOYKA, "The Gamma Rays of the Radionuclides" *Verlag Chemie. Weinheim, New York (1979)*

#### 5.— AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue financiado parcialmente por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC). Los autores agradecen el apoyo de parte de todos los miembros del plantel del Generador de Neutrones del IPEN.

Determinación de Al, Si, Fe y Mg en diferentes materiales con neutrones de 14 MeV por Bertha López, Carmen Poma, Ricardo Espinosa se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional.