

ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA

DE Ag, Ca, Co, K, Mn, Na, P, Th y U

EN MUESTRAS GEOLOGICAS DEL PERU

Favio Tenorio DE LA CRUZ* — Isaac Marcos COHEN

Comisión Nacional de Energía Atómica, Dirección de Radioisótopos y Radiaciones. Gerencia de Aplicaciones. Departamento de Aplicaciones Tecnológicas. Av. del Libertador 8250, (1429). Buenos Aires - República Argentina.

RESUMEN

Se ha realizado el análisis de Ag, Ca, Co, K, Mn, Na, P, Th y U empleando técnicas de activación neutrónica, en muestras minerales procedentes del Distrito de Macusani, Departamento de Puno, Perú.

El procedimiento experimental consistió en la determinación de Ca, K, Mn, Na, Th y U en forma no destructiva, mediante una irradiación de 10 min. con neutrones epitérmicos y medición posterior de los productos de activación; Ag, Co y P fueron analizados irradiando las muestras durante 10 hs. en un flujo térmico efectuando luego un método de separación radioquímica.

Se describe la técnica empleada y se discuten los resultados obtenidos.

ABSTRACT

The analysis of Ag, Ca, Co, K, Mn, Na, P, Th and U has been carried out in mineral samples from the District of Macusani, Department of Puno, Perú, by techniques of neutron activation.

The experimental procedure consisted in the non-destructive determination of Ca, K, Mn, Na, Th and U, by a 10 min irradiation with epithermal neutrons and subsequent measurement of the activation products; Ag, Co and P were analyzed irradiating the samples in a thermal flux during 10 hr, and then performing a method of radiochemical separation.

The technique is described and the obtained results are discussed.

* Dirección permanente: INSTITUTO PERUANO DE ENERGIA NUCLEAR. Apdo. 1687. Lima 13, Perú.

INTRODUCCION

La localización de centros uraníferos en territorios del Perú es de especial interés para el Instituto Peruano de Energía Nuclear; por otra parte, el desarrollo de técnicas de activación para el análisis de ese elemento, y de otros relacionados genéticamente, resulta importante en la definición de su potencial aplicación en el futuro, dentro del marco de los proyectos a ser encarados cuando concluyan las obras de construcción del Centro Atómico en Huarangal. Teniendo en cuenta estos factores, se han analizado en los laboratorios de Análisis por Activación de la Comisión Nacional de Energía Atómica de la República Argentina, ocho muestras minerales, provenientes del Distrito de Macusani, Departamento de Puno. Los elementos determinados en estas muestras, cuyos principales componentes mineralógicos eran cuarzo, feldespato, plagioclasa, andalucita, biotita, apatita, circón, rutilo y muscovita fueron: Ca, Mn, K, Na, U, Th, P, Ag, y Co.

Las técnicas de activación neutrónica han sido muchas veces utilizadas en el análisis de muestras geológicas [1-5]. En el presente trabajo, se ha empleado el análisis por activación en forma no destructiva, por irradiación con neutrones epitérmicos, para la determinación de Ca, Mn, K, Na, U y Th, mientras que P, Ag y Co fueron analizados mediante un método de separación radioquímica desarrollado por los autores.

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las irradiaciones se realizaron en el reactor RA-3, del Centro Atómico Ezeiza. Para la posición de irradiación empleada, el flujo térmico fue de aproximadamente 2×10^{13} n.cm⁻²s⁻¹ y la relación de cadmio para oro fue de 2,39.

Las mediciones por espectrometría gamma se efectuaron con un detector de Ge(Li) Princeton Gamma Tech de 2,4 KeV de resolución para el pico de 1332 KeV de ⁶⁰Co, acoplado a un analizador multicanal Canberra Serie 80, de 4096 canales, con salida a teletipo. Para las mediciones de la radiación beta del ³²P se utilizó un detector Geiger-Müller 20th Century Electronics tipo EW3H, con un escalímetro Nuclear.

Las concentraciones de los elementos determinados a partir de la medición de emisores gamma se calcularon utilizando un programa desarrollado para la minicomputadora Hewlett-Packard HP-41C [6] cuyos pasos son: cálculo de las áreas del standard y las muestras, por el método de Covell, corrección de los datos por decaimiento y cálculo final de la concentración.

En la Tabla I se indican las reacciones nucleares y las características de los nucleidos medidos. Luego de varios ensayos cualitativos, destinados a encontrar las condiciones óptimas para la determinación simultánea de los nucleidos involucrados, de diferencias muy apreciables en sus períodos de semidesintegración, se resolvió emplear el siguiente procedimiento:

- a) Irradiación de corta duración (10 min.) para la determinación de ⁴⁹Ca, ⁵⁶Mn, ⁴²K, ²⁴Na y ²³⁹Np, cuyos períodos son del orden de minutos y horas; dentro de este esquema se incluyó también al ²³³Pa, el cual, pese a su período más largo, se detectaba con facilidad en las muestras.
- b) Irradiación de 10 hs. y separación radioquímica para el análisis de ³²P, ^{110m}Ag, y ⁶⁰Co. La separación era mandatoria para el ³²P, emisor beta puro, pero también resultaba necesaria para la medición de ^{110m}Ag, debido a los muy bajos contenidos del elemento en las muestras. El ⁶⁰Co fue incluido en este grupo en razón de su largo período de semidesintegración.

Las muestras, cuya masa osciló entre los 30 y 40 mg, fueron selladas en ampollas de cuarzo y acondicionadas en cápsulas de aluminio, junto con los standards correspondientes, para su irradiación. Para el análisis de los elementos del primer grupo se empleó un standard sintético, de base SiO₂, mientras que para la determinación de P, Ag y Co se utilizó el standard AGV-1 (U.S. Geological Survey Analyzed Andesite).

Luego de la irradiación de 10 min, las ampollas fueron extraídas de la cápsula, y posteriormente se seccionaron, transfiriendo su contenido a recipientes de medición previamente tarados; la serie de mediciones se inició aproximadamente a los 10 min de finalizada la irradiación, para la determinación de ^{49}Ca , ^{56}Mn , ^{42}K y ^{24}Na ; la medición de ^{239}Np y ^{233}Pa se efectuó a los 5 días de decaimiento. Una modificación introducida posteriormente, destinada a mejorar la relación de actividades de ^{49}Ca , ^{56}Mn y ^{42}K con respecto a la del ^{24}Na , que representaba una interferencia de importancia, fue la de irradiar bajo cobertura de cadmio, con neutrones epitérmicos, procedimiento que se adoptó en forma definitiva.

El tratamiento de las muestras destinadas a la separación radioquímica se inició a los 5 días de finalizada la irradiación, con el ataque de mezcla HF-HNO_3 1:1 (20 ml), en presencia de portadores de Co, P y Ag. Se calentó hasta completa disolución del material, evaporando luego hasta casi sequedad. El residuo fue disuelto en HNO_3 concentrado, y llevado a medio 10 % en volumen con H_2O . Con la adición de portadores de retención de Sb, Ta, Cs, Rb y Na se comenzó el proceso separativo, esquematizado en la Fig. 1.

La técnica consistió en la separación de Ag, primeramente, y P, después como compuestos insolubles (cloruro de plata y fosfomolibdato de amonio), mientras que Co permaneció en solución. Los precipitados fueron sometidos a sendos procesos de purificación; el AgCl fue disuelto en NH_4OH , y de la solución se eliminaron algunas interferencias con la adición de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, por coprecipitación con $\text{Fe}(\text{HO})_3$, precipitando nuevamente AgCl al neutralizar con HNO_3 . El precipitado de fosfomolibdato de amonio fue disuelto en NH_4OH , llevando a medio ácido en presencia de citrato de amonio, y precipitando fosfato de amonio y magnesio con mezcla magnésiana; este precipitado fue disuelto en HNO_3 1:1, medio del cual se reprecipitó el fosfomolibdato de amonio.

Las mediciones por espectrometría gamma permitieron comprobar que los elementos separados se podían medir sin interferencias; se realizaron comprobaciones adicionales de la pureza del ^{32}P midiendo el alcance máximo de la radiación beta por medio de absorbedores de aluminio de espesor creciente.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de las determinaciones efectuadas se indican en la Tabla II.

Puede observarse que la precisión alcanzada para uranio es muy buena, aún en las muestras de baja concentración, hecho que confirma la potencial utilidad de la aplicación rutinaria del método empleado; resulta interesante destacar los elevados contenidos de cuatro de las muestras analizadas. En relación a los otros elementos estudiados, se observa que en general la precisión es satisfactoria, con excepción de los resultados para plata y calcio. Para el primero de estos elementos, los contenidos notablemente bajos explican el elevado error estadístico; el caso del calcio es diferente, pues pese a que las concentraciones son altas, la precisión es pobre. El origen del alto error se explica tanto por las desfavorables constantes nucleares para la formación del ^{49}Ca (la baja abundancia isotópica de su precursor, especialmente) como por el hecho de que no se han podido emplear las condiciones experimentales más adecuadas para su análisis. Es probable que la determinación luego de una irradiación de mucha menor duración y con un tiempo de decaimiento más corto, empleando un sistema neumático de transferencia de muestras para su irradiación, hubiera resultado más conveniente para el calcio. Lamentablemente, el reactor RA-3 no cuenta en el presente con un sistema del tipo citado, por hallarse sus tubos neumáticos obturados. Cabe consignar que el proyecto del reactor RP-10 incluye esta facilidad de irradiación, que hará factible el análisis de nucleidos de periodo corto en condiciones favorables.

El presente trabajo ha permitido mostrar algunas de las posibilidades de las técnicas de activación neutrónica en el análisis multielemental de muestras geológicas; la incorporación de estas técnicas en los trabajos que en el futuro se desarrollen en el Instituto Peruano de Energía Nuclear puede representar una valiosa colaboración en el reconocimiento de los recursos del país.

Figura nº 1

ESQUEMA DE SEPARACIONES RADIOQUIMICA EN LAS MUESTRAS MINERALES PROCEDENTES DE MACUSANI PUNO - PERU

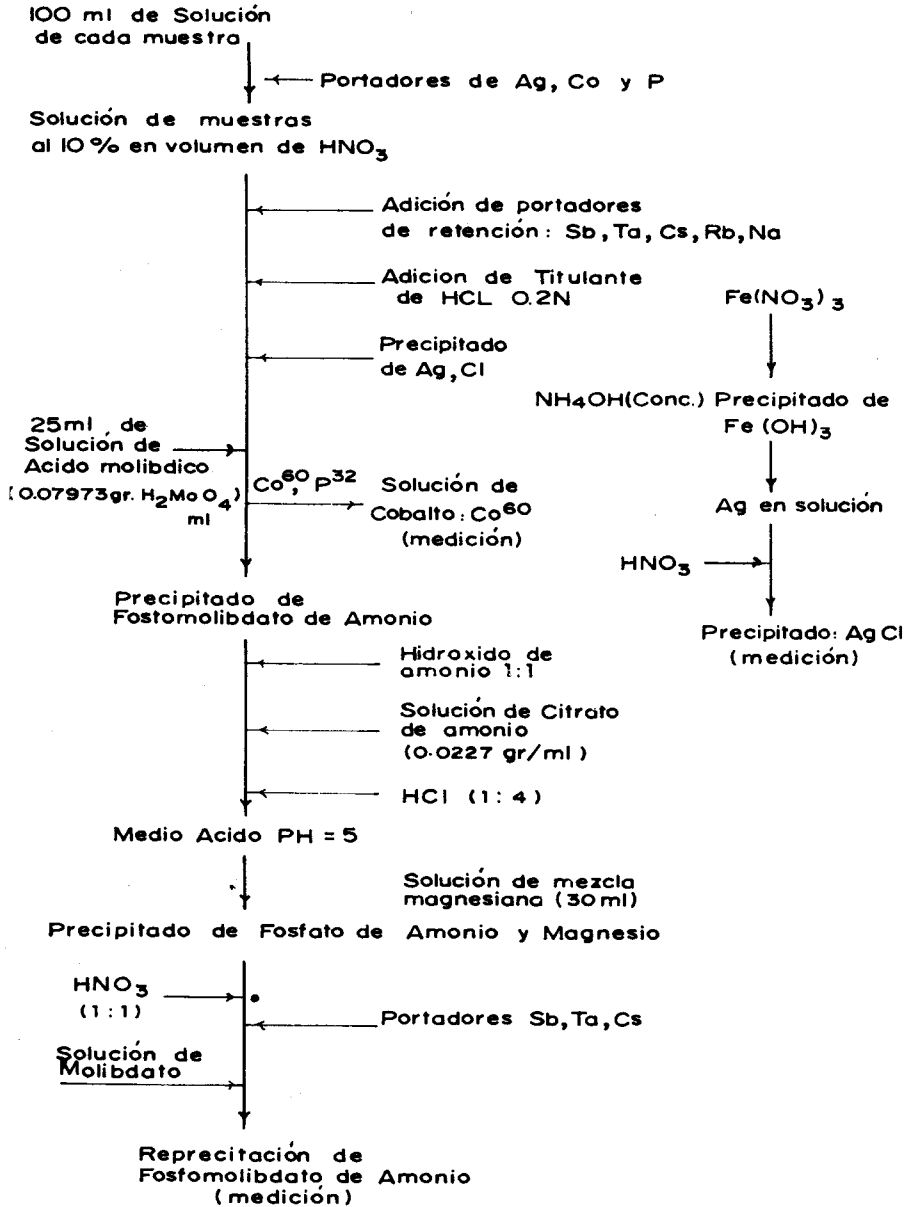


TABLA I

Reacciones nucleares de los elementos y características de los nucleidos analizados.

Reacción nuclear	Nucleido analizado	Período de semidesintegración	Energía gamma (keV)
$^{48}\text{Ca} \xrightarrow{n, \gamma} ^{49}\text{Ca}$	^{49}Ca	8,8 min	3084,4
$^{55}\text{Mn} \xrightarrow{n, \gamma} ^{56}\text{Mn}$	^{56}Mn	2,58 h	846,7
$^{41}\text{K} \xrightarrow{n, \gamma} ^{42}\text{K}$	^{42}K	12,4 h	1524,7
$^{23}\text{Na} \xrightarrow{n, \gamma} ^{24}\text{Na}$	^{24}Na	14,96 h	1368,4
$^{238}\text{U} \xrightarrow{n, \gamma} ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np}$ 23,5 min	^{239}Np	2,355 d	227,9 – 277,5
$^{232}\text{Th} \xrightarrow{n, \gamma} ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}$ 22,1 min	^{233}Pa	27,0 d	311,8 – 340,3
$^{31}\text{P} \xrightarrow{n, \gamma} ^{32}\text{P}$	^{32}P	14,3 d	—
$^{109}\text{Ag} \xrightarrow{n, \gamma} ^{110\text{m}}\text{Ag}$	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	255 d	657,7 – 884,7
$^{59}\text{Co} \xrightarrow{n, \gamma} ^{60}\text{Co}$	^{60}Co	5,26 a	1173,2 – 1332,5

TABLA No. 11

CONCENTRACION DE ELEMENTOS DE INTERES EN MUESTRAS PROCEDENTES DE
MACUSANI--PUNO--PERU

Muestras	Na o/o	Ca o/o	Mn ppm	K o/o	U ppm	Th ppm	Co ppm	P o/o	Ag ppm
Ti - 22	2.162 ± 0.073	nd * < 0.7	200 ± 36	5.8 ± 1.7	13.26 ± 0.68	7.3 ± 2.3	0.90 ± 0.15	0.1668 ± 0.0020	0.124 ± 0.033
Ti - 23	2.026 ± 0.056	4.02 ± 0.64	240 ± 30	1.35 ± 0.81	3.99 ± 0.49	12.71 ± 0.93	8.67 ± 0.52	0.1589 ± 0.0019	0.040 ± 0.027
Ti - 24	0.418 ± 0.017	0.207 ± 0.097	110 ± 10	0.80 ± 0.44	190 ± 0.14	6.02 ± 0.86	0.61 ± 0.13	0.2001 ± 0.0027	0.044 ± 0.016
Ti - 30	1.967 ± 0.042	0.56 ± 0.20	740 ± 80	5.1 ± 1.2	6.06 ± 0.73	17.37 ± 0.54	1.48 ± 0.17	0.0660 ± 0.0008	0.124 ± 0.042
1737	2.41 ± 0.16	0.27 ± 0.15	99 ± 13	7.5 ± 2.3	(1.297 ± 0.069) o/o	8.93 ± 0.54	12.34 ± 0.68	0.1356 ± 0.0012	
1748	2.147 ± 0.074	0.57 ± 0.41	190 ± 26	9.3 ± 2.8	(1.297 ± 0.17) o/o	9.64 ± 0.65	10.14 ± 0.64	0.0905 ± 0.0011	
1756	1.858 ± 0.081	7.9 ± 3.2	450 ± 75	5.7 ± 1.9	710 ± 1.30	9.09 ± 0.65	7.32 ± 0.38	1.3322 ± 0.0093	
1763	1.747 ± 0.074	0.52 ± 0.43	160 ± 23	8.3 ± 3.4	(2.27 ± 0.38) o/o	9.1 ± 1.3	15.81 ± 0.79	0.1765 ± 0.0015	

* No detectable.

BIBLIOGRAFIA

1. T. Bereznoj, Fresenius Z. Anal. Chem. 302 (1980) 353-363.
 2. I.M. Cohen, R.O. Korob, Actas del VII Congreso Geológico Argentino. Neuquén (9-15 abril 1978), p. 121.
 3. I.M. Cohen, Radiochem. Radional. Letters 15 (1973) 379.
 4. I.M. Cohen, M.I. Mila, M.A. Gamba, Actas de la VII Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear San Rafael (6-10 noviembre 1978), p. 413
 5. S.J. Parry, J. Radional. Chem. 59 (1982) 423.
 6. M.I. Mila, Comunicación privada.
-

Análisis por activación neutrónica de Ag, Ca, Co, K, Mn, Na, P, Th y U en muestras geológicas del Perú por De La Cruz Favio, Cohen Isaac se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.

|