

ESTUDIO SOBRE LA APLICACION DEL ANALISIS POR ACTIVACION EN REACTORES NUCLEARES A LA DETERMINACION MULTIELEMENTAL RUTINARIA EN ROCAS SILICATADAS.

R. Espinosa García *, I.M. Cohen

Comisión Nacional de Energía Atómica, Dirección de Radioisótopos y Radiaciones.

RESUMEN

Se investigan comparativamente las posibilidades del análisis por activación, con neutrones predominantemente térmicos (AANT) y epitérmicos (AANE), para la determinación multielemental no destructiva de muestras geológicas silicatadas. Se describe el método empleado para el análisis de 23 elementos de materiales de referencia del U.S.G.S. y granitos argentinos, aplicable a la determinación rutinaria.

INTRODUCCION

Las condiciones que una técnica analítica debe reunir para el tratamiento eficiente de las numerosas muestras geológicas que resultan de una campaña de exploración minera podrían resumirse en: gran variedad de elementos analizables, posibilidad de análisis multielemental, sensibilidad de aplicación no destructiva. En relación a todos estos requerimientos, el análisis por activación neutrónica posee excelentes cualidades para su empleo (1-5). El desarrollo de metodologías no destructivas ha sido la base de la automatización de la técnica para su empleo rutinario a gran escala, y a costos analíticos competitivos frente a otras técnicas, en diferentes laboratorios vinculados a la exploración minera (6 - 7). No obstante, la determinación en rutina de un número grande de elementos exige una solución de compromiso, con el fin de obtener la mayor cantidad posible de información y conservar a la vez un grado de exactitud y precisión adecuadas.

El presente trabajo está orientado a evaluar condiciones experimentales para la determinación multielemental rutinaria de elementos menores y de trazas, así como a estudiar la exactitud y precisión alcanzables en el análisis por activación, en reactores nucleares, de muestras geológicas silicatadas. Se investigaron las ventajas que presentan para la determinación de cada elemento la activación con neutrones predominantemente térmicos (AANT) y con neutrones epitérmicos (AANE).

La precisión y exactitud del método fueron determinadas, sobre la base de una sola determinación, analizando tres materiales de referencia del United States Geological Survey (U.S.G.S.).

* Dirección Permanente: Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apt. 1687, Lima

PARTE EXPERIMENTAL

a) Muestras y patrones:

Las muestras estudiadas fueron tres materiales de referencia del U.S.G.S.: G - 2, GSP - 1, AGV - 1 los cuales han sido analizados por diferentes laboratorios empleando diversas técnicas y los resultados recopilados y evaluados por Flanagan/8/, y dos muestras de granitos argentinos.

Se prepararon patrones sintéticos multielementales por deposición de alícuotas de soluciones estándar de los elementos a analizar sobre SiO_2 de alta pureza, secando lentamente y homogeneizando. Para la preparación de las soluciones se partió de reactivos SPECPURE (Johnson, Matthey and Co. London). Se utilizaron en total siete patrones, preparados según sus características químicas y nucleares. Ellos fueron: 1) Ce, Dy, Eu, Er, Fe, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Tm e Yb. 2) Ba, Cs, Rb, Sc, Sr, Ta y W. 3) Au, Co, Cr, Hf, Ni, Sb, Th, Zn y Zr. 4) U. 5) K y Na. 6) CaCO_3 puro y 7) TiO_2 puro.

b) Irradiaciones:

Aproximadamente entre 10 y 20 mg. de muestras y patrones se colocaron en ampollas de cuarzo que, una vez selladas, se acondicionaron en cápsulas de irradiación de aluminio. Para las irradiaciones con neutrones epitérmicos se adicionó a las cápsulas una cubierta interna de 0,6 mm de cadmio. Dos posiciones del reactor RA -3, del Centro Atómico Ezeiza, fueron usadas para las irradiaciones de muestras descubiertas y bajo cadmio, teniendo respectivamente: flujo térmico: $1,8 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ y $2,8 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; relación flujo epitérmico a térmico: $0,018 \pm 10 \text{ o/o}$ y $0,040 \pm 10 \text{ o/o}$, relación flujo rápido a térmico: $0,10 \pm 10 \text{ o/o}$ y $0,30 \pm 10 \text{ o/o}$. El tiempo de irradiación fue en ambos casos 11 horas.

En cada cápsula de irradiación se acondicionaron 13 ampollas conteniendo el material al mismo nivel de llenado; estudios efectuados anteriormente (9) han mostrado que las variaciones del flujo en sentido radial son menores que el 2 o/o; dado los reducidos niveles de carga, no se consideró necesario emplear monitores de flujo.

c) Mediciones:

Una vez irradiadas, las muestras fueron analizadas por espectrometría gamma de alta resolución empleando un detector de Ge (Li) Princeton Gamma Tech, de 70 cm^3 y resolución 2,4 keV para el pico de 1332 KeV del ^{60}Co , asociado a un analizador multicanal Canberra Serie 80 de 4096 canales, con salida a teletipo.

La Tabla I muestra los tiempos de decaimiento y las distancias al detector que se emplearon para las tres mediciones efectuadas. En todos los casos el tiempo de medición fue de 60 min. Los radionucleídos fueron identificados por sus energías de emisión gamma, las intensidades relativas y, en algunos casos, el seguimiento del decaimiento. Las áreas de los fotopicos de muestras y patrones fueron calculadas empleando el método de Covell.

TABLA I

CONDICIONES EMPLEADAS EN LA MEDICION						
METODO \ MEDICION	1a		2a		3a	
	td (días)	d (cm)	td (días)	d (cm)	td (días)	d (cm)
AANT	7	3,5	17 - 20	1,5	34 - 35	1,5
AANE	4 - 5	11	18 - 20	1,5	34 - 35	1,5

RESULTADOS Y DISCUSION

Los métodos empleados permitieron la determinación de 23 elementos; la Tabla II muestra para cada elemento los nucleídos empleados y los datos nucleares (11) así como también el método y fotopicos empleados favorablemente en el análisis. Se estableció que AANT permite la determinación ventajosa de Ce, Co, Cr, Eu, Fe, La, Lu, Na, Sc y, con limitaciones, de Nd y Zn. Por otra parte, AANE es preferible para Ba, Cs, Rb, Sm, Sr, Ta, Tb, Th y U. Hafnio puede ser determinado indistintamente por AANT o AANE. En el caso particular del titanio y calcio, sus concentraciones fueron calculadas a partir del ^{47}Sc producido por las reacciones $^{47}\text{Ti} (n, p) ^{47}\text{Sc}$ y $^{46}\text{Ca} (n, \gamma) ^{47}\text{Ca} (\beta^-) ^{47}\text{Sc}$, combinando ambas irradiaciones, de acuerdo al método desarrollado por los autores (10).

TABLA II
MÉTODOS USADOS Y DATOS NUCLEARES DE LOS RADIONUCLEIDOS EMPLEADOS

ELEMENTO	METODO Y MEDICION	NUCLEIDO MEDIDO	t 1/2	ENERGIA MEDIDA E _γ (keV)	NUCLEIDO INTERFERENTE ENERGIA (keV)	PICO USADO PARA CORRECCION
Sm	AANE (1a)	^{153}Sm	46,8 h	103,1	^{239}Np (103,7); ^{233}Pa (103,9)	^{239}Np (277,6); ^{233}Pa (311,9)
Lu	AANT (1a)	^{177}Lu	6,71 d	208,4	^{239}Np (209,8)	^{239}Np (277,6)
U	AANE (1a)	^{239}Np	2,355 d	228,2; 277,6		
Ti	(*)	^{47}Sc	3,35 d	159,4	^{47}Sc (Ca)	
Ca	(**)	^{47}Sc	3,35 d	159,4	^{47}Sc (Ti)	
Na	AANT (1a)	^{24}Na	15 h	1368,6		
La	AANT/AANE (1a)	^{140}La	40,27 h	815,8; 1596,2		
Co	AANT (3a)	^{60}Co	5,272 a	1332,5		
Ce	AANT (2a)	^{141}Ce	32,5 d	145,5		
Eu	AANT (3a)	^{152}Eu	12,4 a	1409,1		
Sc	AANT (3a)	^{46}Sc	83,8 d	899,3		
Cr	AANT (3a)	^{51}Cr	27,7 d	320,1	^{233}Pa (311,9); ^{192}Ir (316,4)	
Hf	AANT/AANE (3a)	^{181}Hf	42,5 d	482,2		
Rb	AANT/AANE (3a)	^{86}Rb	18,65 d	1076,6		
Nd	AANT (2a)	^{147}Nd	11,0 d	531,0		
Tb	AANE (3a)	^{160}Tb	72,3 d	876,4		
Ba	AANE (3a)	^{131}Ba	11,5 d	496,3		
Th	AANE (3a)	^{233}Pa	27 d	311,9; 340,5		
Fe	AANT (3a)	^{59}Fe	44,8 d	1099,2; 1291,6		
Cs	AANE (3a)	^{134}Cs	2,06 a	795,8		
Sr	AANE (3a)	^{89}Sr	65,2 d	514,0		
Ta	AANE (3a)	^{182}Ta	115 d	1221,4		
Zn	AANE/AANT (3a)	^{65}Zn	244 d	1115,5	^{46}Sc (1120,5); ^{152}Eu (1112,1)	

(*) $^{47}\text{Ti} (n, p) ^{47}\text{Sc}$ (1a)

(**) $^{46}\text{Ca} (n, \gamma) ^{47}\text{Ca} (\beta^-) ^{47}\text{Sc}$ (1a)

Los resultados muestran que AANE es ventajoso para aquellos elementos determinados mediante isótopos que presentan una razón integral de resonancia/sección eficaz térmica (I/σ) elevada comparada con la de aquellos isótopos que, en muestras geológicas, dan lugar a las mayores actividades interferentes, tales como Na, Sc y Fe. La Tabla III, basada en la referencia (11), muestra las razones I/σ para los diferentes isótopos empleados en el análisis.

TABLA III

RAZONES INTEGRAL DE RESONANCIA A SECCION EFICAZ TERMICA PARA VARIOS ISOTOPOS			
Nucleido	σ (barn)	I (barn)	I/σ
¹⁵² Sm	206	3141	15
¹⁷⁶ Lu	2050	1069	0,52
²³⁸ U	2,70	275	102
²³ Na	0,53	0,34	0,64
¹³⁹ La	9	11,2	1,2
⁵⁹ Co	37,2	75,5	2,0
¹⁴⁰ Ce	0,57	0,43	0,75
¹⁵¹ Eu	5900	5564	0,94
⁴⁵ Sc	26,5	13	0,49
⁵⁰ Cr	15,9	7,7	0,48
¹⁸⁰ Hf	12,6	31,5	2,5
⁸⁵ Rb	0,46	7,5	16
¹⁴⁶ Nd	1,3	2,84	2,2
¹⁵⁹ Tb	25,5	532	21
¹³⁰ Ba	11	263	2,4
²³² Th	7,4	72,4	10
⁵⁸ Fe	1,15	1,7	1,48
¹³³ Cs	29	415	14,3
⁸⁴ Sr	0,81	23	28
¹⁸¹ Ta	21	710	34
⁶⁴ Zn	0,78	1,8	2,3

Algunos elementos que se determinan favorablemente por AANT, como Co, Cr, Eu, Fe, La, Lu, Na y Sc pueden también analizarse por AANE, pero siempre con pérdida de sensibilidad y, en varios casos, es necesario efectuar correcciones por interferencias debidas a reacciones umbral.

Las únicas interferencias nucleares que merecen considerarse son las de primer orden provocadas por las reacciones ⁴⁶Ti(n, p) ⁴⁶Sc y ⁵⁴Fe(n, α) ⁵¹Cr en la determinación por irradiación epitérmica de Sc y Cr. Se ha demostrado (3) (10) que la interferencia del Ti en la determinación de Sc puede originar hasta el 20 o/o de la actividad total medida de ⁴⁶Sc y que la del Fe en la determinación de Cr puede alcanzar hasta el 15 o/o de la actividad total medida (2 - 3). Se verificó experimentalmente que la contribución del ¹⁴¹Ce originado por la fisión del ²³⁵U no interfiere en la determinación térmica del Ce a los niveles de concentración de uranio de las muestras estudiadas.

Las interferencias espectrales, que se originan por el solapamiento de fotopicos de energías próximas y variaciones del fondo Compton causado por fotopicos de energías elevadas, son mucho más importantes y se detallan a con-

tinuación.

Samario es determinado a través del pico de 103,1 keV, que podría estar interferido por los picos de 103,2 keV del ^{153}Gd , 103,7 keV del ^{239}Np y el de 103,9 keV del ^{233}Pa . Debido a que la relación I/σ es mucho más favorable para la formación de ^{153}Sm que para ^{153}Gd y al período de semi-desintegración más largo de este último ($T = 242$ d), el cual implica un factor de saturación mucho menor, la interferencia es despreciable. Las correcciones por ^{239}Np y ^{233}Pa se efectúan empleando la relación con sus picos no interferidos de 277,6 keV y 311,9 keV.

En el caso de lutecio es necesario corregir el pico de 208,4 keV del ^{177}Lu por la contribución del de 209,8 keV del ^{239}Np , lo cual se hace empleando igualmente la relación con el pico de 277,6 keV.

En la determinación de cobalto se comprobó que, cuando las muestras tienen regular contenido de terbio, es preferible no emplear el pico de 1173,2 keV del ^{60}Co , por la interferencia del pico de 1178,1 keV del ^{160}Tb .

En las condiciones experimentales empleadas, el pico de 142,7 keV del ^{59}Fe no interfiere, aparentemente, con el pico de 145,5 keV del ^{141}Ce empleado para determinar cerio; sin embargo, este pico parece ser muy sensible a las variaciones del fondo.

En la determinación del cromo mediante el pico de 320,1 keV del ^{51}Cr , este pico puede estar distorsionado por el de 311,9 keV del ^{233}Pa , dependiendo de la cantidad de torio presente en la muestra.

El bario se determina empleando el pico de 496,3 keV, puesto que el pico de 216,1 keV está interferido por el de 215,7 keV del ^{160}Tb y el de 373,3 keV se encuentra interferido en muestras de alto contenido de torio por el pico de 375,4 keV del ^{233}Pa .

Para el cesio se emplea el pico de 795,8 keV del ^{134}Cs , dado que el de 604,7 keV es interferido por el de 602,7 keV del ^{124}Sb .

En las muestras analizadas y condiciones empleadas, el pico de 514,0 keV del ^{85}Sr no es interferido por el pequeño pico de aniquilación en 511,0 keV. El pico de 1115,5 keV del ^{65}Zn , empleado para determinar Zn, es interferido fuertemente por los picos de 1112,1 keV del ^{152}Eu y 1120,5 keV del ^{46}Sc ; también podrían interferir el de 1113,4 keV del ^{182}Ta , y el de 1115,1 keV del ^{160}Tb . En AANE los factores de ventaja favorecen la formación de ^{65}Zn en relación a ^{46}Sc y ^{152}Eu pero, por otra parte, se incrementa la interferencia de ^{182}Ta y ^{160}Tb .

La Tabla IV muestra, junto con los valores recomendados por Flanagan para los materiales de referencia, los resultados obtenidos en el presente trabajo sobre estos materiales y granitos argentinos; ellos se basan en una sola determinación y se entiende que han sido incluidos con el objeto de estudiar la exactitud general del método y no para establecer datos de concentraciones en materiales de referencia. Para la mayor parte de los elementos el acuerdo entre estos resultados y los valores recomendados es satisfactorio y muestra la aplicabilidad de ambos métodos al análisis rutinario.

La precisión, basada en la estadística de conteo, se encuentra en el rango de 0,5 o/o a 30 o/o, salvo para Nd, donde se alcanza el 39 o/o.

TABLA IV
 RESULTADOS ANALITICOS PARA LOS MATERIALES DE REFERENCIA DE L.U.S.G. Y GRANITOS ARGENTINOS
 (SIN AVISO: Recomendados: * PROMEDIO, ** MAGNITUDES)

ELEMENTO	G-2			GSP-1			AGV-1			GRANITO 1			GRANITO 2		
	AANT	AAAE	LIT (8)	AANT	AAAE	LIT (8)									
Sm	0,10 ± 0,03	6,8 ± 0,1	7,3	0,20 ± 0,03	27,1 ± 0,1	27,1	0,21 ± 0,03	5,0 ± 0,1	5,9	0,08 ± 0,03	N.D.	0,05 ± 0,03	N.D.	0,05 ± 0,03	N.D.
Lu	2,0 ± 0,4	0,11	2,8 ± 0,4	0,23	2,2 ± 0,4	0,28	4,5 ± 0,8	4,0 ± 0,6
U	3140 ± 180	2780	4280 ± 180	3890	6300 ± 220	1,98	890 ± 290	390 ± 250
Ti
Ca (solo CaO)	1,74 ± 0,18	1,94	1,50 ± 0,16	132 ± 21	2,02	4,90 ± 0,22	25 ± 6	6,90	0,14 ± 0,08	14 ± 4	0,43 ± 0,20	4,9 ± 2,8
La	52 ± 3	63 ± 11	96	103 ± 6	181	181	24 ± 2	35**	12 ± 1	5,5 ± 0,7
Nb (o/o Nb2O5)	4,30 ± 0,07	4,07	2,93 ± 0,06	2,80	4,68 ± 0,56	4,26	3,55 ± 0,08	3,50 ± 0,08
Co	7,3 ± 1,0	5,5*	10,8 ± 1,2	6,4	25 ± 3	14,1	161 ± 15	191 ± 18
Ce	159 ± 1	150**	411 ± 10	394*	64 ± 2	63	44 ± 1	21 ± 1
Eu	1,5 ± 0,2	1,5	2,6 ± 0,3	2,4	1,8 ± 0,3	1,7	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Sc	3,6 ± 0,1	3,7	5,6 ± 0,1	7,1	12,1 ± 0,1	13,4	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1
Cr	9,0 ± 2,7	7**	17,4 ± 3,1	12,5*	10,5 ± 4,1	12,2*	8,3 ± 3,2	8,5 ± 3,0
Hf	9,5 ± 0,3	8,1 ± 0,5	7,36*	14,5 ± 0,4	12,0 ± 0,6	15,9*	5,5 ± 0,4	4,9 ± 0,5	5,2*	-3,3 ± 0,3	2,4 ± 0,5	2,2 ± 0,2	1,5 ± 0,4
Rb	197 ± 18	188 ± 10	166	311 ± 17	274 ± 11	254	74 ± 23	73 ± 9	67	469 ± 31	441 ± 18	461 ± 31	445 ± 16
Nd	68 ± 28	80	244 ± 95	188	29 ± 23	39	N.D.	N.D.
Tb	0,53 ± 0,07	0,54	1,20 ± 0,10	1,3	0,77 ± 0,09	0,70	0,50 ± 0,11	0,19 ± 0,08
Ba	2040 ± 100	1870	1288 ± 73	1300	1252 ± 82	1208	N.D.	N.D.
Th	34 ± 2	24,2	148 ± 7	104	8,4 ± 1,6	6,41	25 ± 2	7,9 ± 1,4
Fr ₂ (o/o Fe2O3)	2,68 ± 0,23	2,65*	4,22 ± 0,34	4,33	6,84 ± 0,54	6,78	1,38 ± 0,14	0,82 ± 0,08
Cs	2,3 ± 0,3	1,4**	1,6 ± 0,2	1,0	2,0 ± 0,3	1,4**	14 ± 1	8,1 ± 0,5
Sr	524 ± 56	479	224 ± 47	233	689 ± 69	667	N.D.	N.D.
Ta	0,77 ± 0,07	0,91	0,80 ± 0,06	1,0	0,74 ± 0,06	0,9	4,66 ± 0,18	4,66 ± 0,18
Zn	104 ± 20	119 ± 36	85	117 ± 23	132 ± 40	98	67 ± 28	60 ± 35	84	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

CONCLUSIONES

La determinación de 23 elementos químicos en muestras geológicas silicatadas empleando AANT, AANE y una combinación de ambos, demuestra que los dos métodos se complementan pero ninguno podría aplicarse independientemente para un análisis óptimo de la mayoría de los elementos estudiados. Los métodos desarrollados son aplicables al análisis multielemental rutinario de muestras geológicas silicatadas. La exactitud y precisión obtenidas satisfacen los requerimientos de la prospección geológica.

REFERENCIAS

- (1) G. E. GORDON, K. RANDLE, G. G. GOLES, J. B. CORLISS, M. H. BEESON, S. S. OXLEY. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32 (1968) 369
- (2) R. J. ROSEMBERG, M. KAISTILA, R. ZILLIACUS, *J. Radioanal Chem.*, 71 (1982) 419.
- (3) P. A. BAEDCKER, J. J. ROWE, E. STEINNES, *J. Radioanal Chem.* 40 (1977) 115.
- (4) A. CHATTOPADHYAY, S. A. KATZ, *J. Radioanal Chem.*, 46 (1978) 321.
- (5) J. W. JACOBS, *J. Radioanal Chem.*, 40 (1977) 93.
- (6) R. ROSEMBERG, R. ZILLIACUS, M. KAISTILA, VTT Research Notes No. 225, P. 7.
- (7) M. M. MINOR, W. K. HENSLEY, M. M. DENTON, J. R. GARCIA, *J. Radioanal Chem.*, 70 (1982) 459.
- (8) F. J. FLANAGAN, *Geological Survey Prof. Paper*, 840 (1976) 131.
- (9) I. M. COHEN, CNEA-NT 15/82.
- (10) R. ESPINOSA, I. M. COHEN, *J. Radional and Nucl. Chem.* 82/2 (1984) 353.
- (11) G. ERDTMANN, W. SOYKA, *The Gamma Rays of the Radionuclides*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.

