

DETERMINACION SIMULTANEA DE Zn, Cu, Mn, In, As y Sb EN CONCENTRADOS DE ZINC POR ACTIVACION NEUTRONICA

Favio Tenorio, Pablo Mendoza y Ricardo Espinosa

Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apt. 1687, Perú

Recibido el 15 de diciembre de 1985

RESUMEN

Se ha desarrollado una metodología para el análisis simultáneo por activación neutrónica de Zn, Cu, Mn, In, As y Sb en concentrados minerales de zinc; el método es completamente instrumental no requiriendo tratamiento químico. Muestras y patrones se irradian 60 minutos a un flujo de neutrones térmicos de 1.5×10^7 n/cm²s en el reactor RP-0 del IPEN. Las actividades inducidas se miden por espectrometría gamma de alta resolución empleando un detector de germanio intrínseco. Se efectúa una medición inmediatamente después de irradiación de 2000 s y otra a las 24 horas de 3600 s. Se discuten las interferencias, reproductibilidad y límite de detección para cada elemento. Los resultados analíticos para 5 concentrados de zinc son comparados con los obtenidos por absorción atómica, mostrando excelente correspondencia. El método es especialmente adaptable a fuentes portátiles radioisotópicas de neutrones haciendo posible su empleo en planta.

ABSTRACT

A nondestructive neutron activation method for the simultaneous analysis of Zn, Cu, Mn, In, As and Sb in Zinc concentrates has been developed. Samples and standards were irradiated 60 minutes at a 1.5×10^7 n/cm²s thermal neutron flux using the IPEN's Zero Power Reactor. Induced activities were measured by high resolution gamma spectroscopy with an intrinsic germanium detector. Two measurements were performed, the first immediately after irradiation for 2000 s and the second at a decay time of 24 hours for 3600 seconds. The interferences, reproductibility and detection limit for each element were discussed. Analytical results for 5 zinc concentrates were compared with those obtained by atomic absorption spectrometry showing an excellent agreement. The method can be adapted to portable radioisotope neutron sources making possible its use in mineral plants.

1. INTRODUCCION

Las facilidades de irradiación más empleadas para análisis por activación son los reactores nucleares y los generadores de neutrones. De aplicación más limitada, por su menor flujo neutrónico, son las fuentes radiosotópicas de neutrones como el Cf-252 o el Am-241/Be. Igualmente, se ha empleado conjuntos subcríticos multiplicadores de neutrones que permiten un incremento importante de flujo obtenido con las fuentes radiosotópicas de neutrones [1].

Los conjuntos críticos denominados reactores de potencia cero, que producen flujos comparables a las fuentes radioisotópicas, no han sido muy empleadas en análisis por activación debido principalmente a sus características de diseño y operación orientadas a investigación en física de reactores y entrenamiento de operadores. Frente a otras facilidades de irradiación presentan poca flexibilidad en cuanto a su puesta en marcha y dispositivos de irradiación así como la necesidad de monitorear el flujo neutrónico.

Sin embargo, una vez resueltos estos problemas, un reactor de potencia cero puede constituir una facilidad de irradiación interesante para aquellos que no cuentan con otras facilidades. Además, el gasto de combustible nuclear es nulo por cuanto lo de su operación es sumamente económico.

Anteriormente, el Reactor de Potencia Cero (RP-0) del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) ha sido empleado para análisis por activación de vanadio en petróleo [2], manganeso [3], y en el presente trabajo se muestra su utilidad para el análisis simultáneo y no destructivo de seis elementos químicos, de una importancia técnica y económica, en concentrados minerales de Zinc.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. REACTOR DE POTENCIA CERO

La Fig. 1 muestra un corte transversal del núcleo del Reactor de Potencia Cero del Instituto Peruano de Energía Nuclear construido por la Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina. El combustible nuclear, uranio enriquecido al 20 % envainado en barras de aluminio, tiene una disposición anular entre bloques de grafito que actúan como reflector externo y un cilindro de grafito de 16 cm de diámetro que va alojado en el centro del núcleo. Este cilindro de grafito constituye una trampa de neutrones y es atravesado axialmente por un orificio de 2.6 cm de diámetro donde se alojan las muestras a irradiarse, aproximadamente al nivel medio del uranio de los elementos combustibles. Puede observarse que la geometría de la posición de irradiación hace que la irradiación sea bastante uniforme. El reactor emplea como moderador agua desmineralizada y 4 barras de control van alojadas en el reflector externo.

El reactor opera en discontinuo a la potencia de 1 W que corresponde a un flujo en la posición de irradiación de aproximadamente 1.5×10^7 n/cm²s, la relación de cadmio en esta posición medida con oro fue 5.05

El reactor es controlado desde una sala contigua separada por blindaje de concreto desde la cual las muestras son enviadas y retiradas mecánicamente, de la posición de irradiación, por un sistema de poleas sin necesidad de detener el reactor. El tiempo que toma introducir o extraer una muestra del núcleo no excede de unos pocos segundos. La geometría de irradiación es perfectamente reproducible.

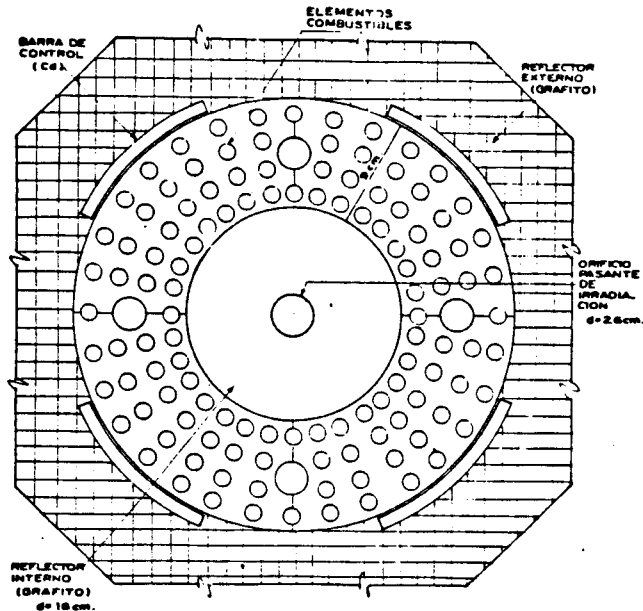


Fig. 1. Corte Transversal del Núcleo del Reactor de Potencia Cero del IPEN.

El sistema de contaje en el presente trabajo se encuentra en un laboratorio anexo al reactor y está constituido por un detector de Ge intrínseco (Princeton Gamma-Tech) con una eficiencia de 12 % y una resolución de 1.9 keV para el pico de 1.332 MeV del Co-60. El detector está asociado a un analizador multicanal Canberra Serie 40 de 4096 canales con interfase a una computadora Professional-350 de la Digital Equipment Corporation.

2.2 MATERIALES Y METODOS

Veamos primeramente lo que concierne a la preparación de muestras y patrones. Los patrones de Zn, Cu, Mn, As y Sb fueron preparados mezclando ZnO, Cu metálico, MnO₂, As₂O₃ y Sb₂O₃, reactivos calidad para análisis en polvo, con las requeridas cantidades de SiO₂ para obtener concentraciones típicas de estos elementos en concentrados de zinc comerciales. En el caso del indio se parte de una solución de indio metálico disuelto en HNO₃ diluido en caliente, se depositó alícuotas sobre SiO₂ y se secó suavemente. En todos los casos se homogenizó energéticamente.

Las muestra fueron 5 concentrados de zinc suministrados por CENTROMIN PERU.

Muestras y patrones fueron acondicionados en envases de polietileno de 1.4 cm de diámetro interno y 5.1 cm de longitud y pesados; el peso promedio de las muestras fue 16.2 y los patrones que no contienen zinc 12.4 g.

Todas las muestras llevan posicionado internamente, en la dirección axial, un alambre de cobre de 4.7 cm de longitud y 0.094 cm de diámetro, con el fin de monitorear las variaciones de flujo neutrónico en las diferentes irradiaciones. El alambre de cobre ha sido previamente pesado para corregir por pequeñas variaciones de peso.

Veamos ahora lo concerniente a la irradiación y conteaje. El tiempo de irradiación en todas los casos fue de una hora; aproximadamente 30 minutos después de fin de irradiación se mide 20 minutos el monitor de cobre en una geometría normalizada. Inmediatamente después de procede a medir la muestra por 2000 seg. almacenándose el espectro obtenido para la cuantificación de In y Mn. Al cabo de aproximadamente 24 horas de decaimiento se procede a una 2da medición de la muestra por 3600 seg. y el espectro es igualmente almacenado para cuantificar los restantes elementos.

Los espectros son tratados posteriormente mediante un programa de cálculo que evalúa las áreas de los picos por el método del área total. A continuación se efectúan las correcciones por decaimiento llevando todas las actividades a final de irradiación.

Dado que se trata de un análisis basado en curvas de calibración la constante de las condiciones instrumentales es chequeada periódicamente contando fuentes de Co-57 y Co-60 a una geometría normalizada.

La tabla 1 muestra los datos nucleares [4] de las reacciones empleadas para el análisis de cada elemento.

Tabla 1. Datos nucleares de las reacciones utilizadas para cada elemento a determinarse se indica la reacción, la abundancia isotópica (AIS), la sección eficaz (σ), el periodo de desintegración, la energía empleada y la intensidad (%).

	Reacción	AIS (%)	σ barn	P	E (keV) I (%)
Zn	$^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$	18.60	0.072	13.9h	438.9(100)
Cu	$^{63}\text{Zn}(n,\gamma)^{64}\text{Zn}$	69.10	4.500	12.74h	511.0(37)
Mn	$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Zn}$	100.00	13.300	2.582h	846.6(99)
In	$^{115}\text{In}(n,\gamma)^{116\text{m}}\text{In}$	95.72	65.000	54.2m	1293.40(80)
As	$^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}$	100.00	4.300	26.3h	559.1(44.6)
Sb	$^{121}\text{Sb}(n,\gamma)^{122}\text{Sb}$	57.25	6.250	2.72d	564.1(63)

3. RESULTADOS

La pureza del pico de 511 keV fue verificado efectuando el seguimiento del decaimiento del Cu-64 en algunas muestras. Dada las altas concentraciones de zinc en la matriz una fracción importante de la actividad del Cu-64, empleada para determinar Cu, proviene de la reacción umbral $^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$ inducida por la componente rápida del espectro neutrónico del reactor; para una concentración de zinc de 49 % el cobre aparente producido por esta reacción inferente alcanza hasta 0.11 %.

Empleando patrones puros de Zn se halló la relación entre los picos

de 438.9 y 511 keV del Zn-69m y Cu-64 , respectivamente, permitiendo efectuar en las muestras la corrección del pico de 511 keV a partir de la medida del pico de 438.9 keV del Zn-69m.

La Fig. 2 muestra las curvas de calibración obtenidas para cada

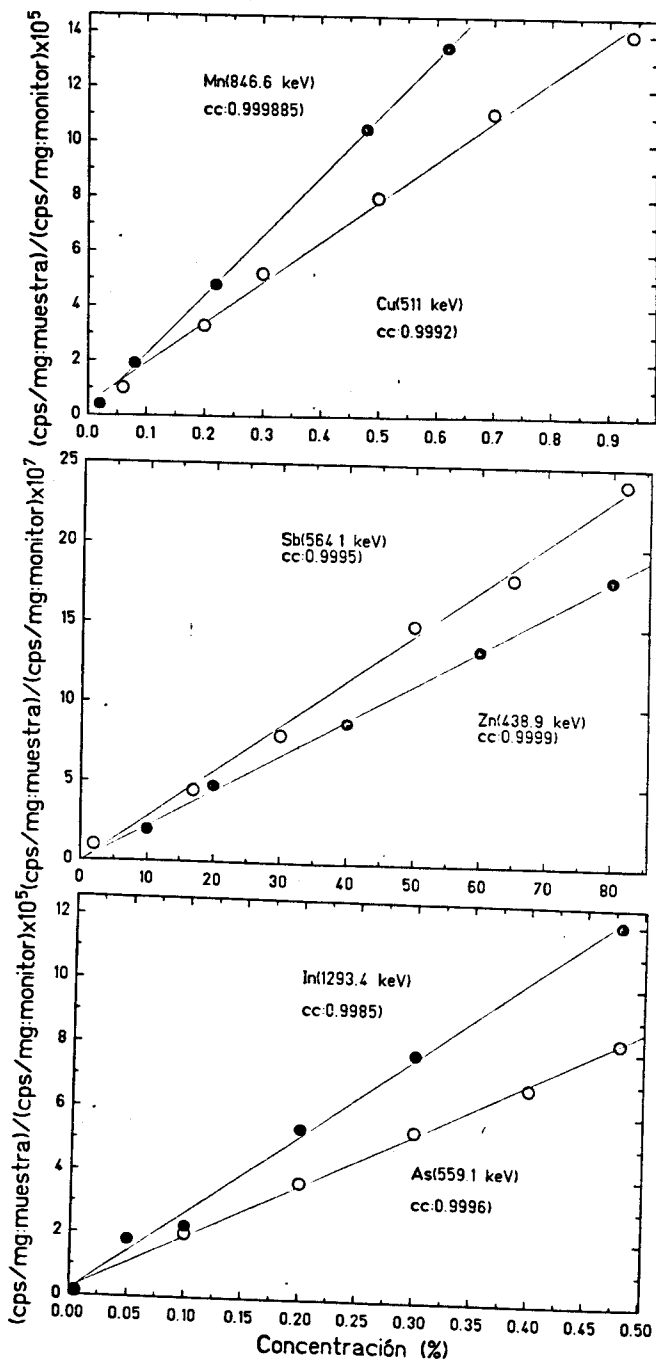


Fig. 2. Curvas de calibración para Cu, In, As, Zn y Sb.

elemento; en las ordenadas se ha graficado la actividad en el fotopico normalizado a la actividad del monitor de cobre. En todos los casos el coeficiente de correlación es estrechamente cercano a 1 indicando una buena linealidad.

La variación de las actividades de los monitores de cobre introducidos en las muestras mide las fluctuaciones del flujo neutrónico promedio en las diferentes irradiaciones puesto que el tiempo de irradiación es corto comparado con el periodo de semidesintegración del Cu-64; la desviación estandar relativa de las actividades del conjunto de monitores irradiados fue 7 % indicando una aceptable reproductibilidad de las irradiaciones efectuadas en el reactor. Basados en el análisis de la varianza no se encontró una diferencia significativa entre los promedios de las actividades de los monitores que se introdujeron en las muestras y aquellos que se introdujeron en los patrones cuya matriz es SiO₂, lo cual muestra que la atenuación de Iso neutrones es bastante similar en ambas matrices en concordancia con la ausencia de elementos fuertemente absorbentes de neutrones.

La posibilidad de error por autoblandaje de la radiación gamma emitida en ambos tipos de matrices fue investigada mezclando La₂O₃ con ZnO y SiO₂ puros, irradiando y comparando las actividades especificas normalizadas a la actividad del monitor para los diferentes picos de La-140; la tabla 2 muestra que no hubo diferencias significativas.

Tabla 2. Ensayo de autoblandaje de radiación gamma

Energía La-140 (keV)	Actividad Especifica Normalizada (cps/mg La/cps/mg Cu)	
	ZnO	SiO ₂
328.8	0.5368±0.0098	0.5251±0.0101
487.8	0.7999±0.0098	0.7976±0.0107
815.8	0.2640±0.0060	0.2719±0.0067
1596.8	0.5137±0.0077	0.5197±0.0086

La inexistencia de errores por diferencia en la atenuación de neutrones o autoblandaje de la radiación gamma es también corroborada por la excelente linealidad obtenida para la curva de calibración del zinc.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos sobre 6 posiciones de una

Tabla 3. Ensayo de Reproductibilidad

Determinación	Zn (%)	Cu (%)	Mn (%)	In ppm	As ppm	Sb ppm
1	54.2	0.432	0.210	178	728	333
2	51.2	0.433	0.207	168	696	322
3	52.8	0.436	0.210	180	741	335
4	54.3	0.442	0.201	172	739	333
5	53.5	0.447	0.300	182	711	324
6	52.9	0.448	0.202	177	703	314
X	53.2	0.440	0.205	176	720	327
σ _{n-1}	1.14	0.007	0.005	5.2	19	8.2
100σ _{n-1} /X	2.15	1.59	2.22	2.97	2.64	2.52

misma muestra observándose una buena precisión para todos los elementos determinados. Este estimado de la precisión refleja las variaciones en el procedimiento completo: preparación de la muestra, condiciones de irradiación (tiempo, correlaciones por variaciones de flujo neutrónico, geometría de irradiación), geometría y estadística de conteo.

La tabla 4 muestra los resultados del análisis por triplicado de 5 concentrados de zinc conjuntamente con los obtenidos por espectrometría de absorción atómica por CENTROMIN PERU.

Tabla 4. Resultados para 5 concentrados de zinc empleando análisis por activación neutrónica (AAN) y absorción atómica (AA).

M	%Zn		%Cu		%Mn	
	AAN	AV*	AAN	AA	AAN	AA
1	53.1±0.7	53.1	0.66±0.02	0.66	0.325±0.004	0.33
2	46.3±1.0	47.2	0.21±0.01	0.22	0.069±0.004	0.07
3	46.9±1.4	48.3	0.18±0.01	0.19	0.058±0.004	0.06
4	49.1±1.4	48.0	0.19±0.01	0.19	0.059±0.001	0.06
5	53.7±0.5	55.9	0.52±0.01	0.55	0.260±0.009	0.29
...continuación						
	%In		%As		%Sb	
	AAN	AA	AAN	AA	AAN	AA
	0.021±0.001	0.02	0.135±0.003	0.15	0.050±0.001	0.04
	0.026±0.001	0.03	0.135±0.003	0.14	0.033±0.001	0.03
	0.029±0.001	0.03	0.136±0.002	0.14	0.032±0.002	0.03
	0.029±0.001	0.03	0.145±0.002	0.14	0.033±0.001	0.03
	0.019±0.001	0.02	0.117±0.002	0.12	0.040±0.001	0.03

Empleando la fórmula propuesta por Rogers [5] para $m = 1$ y $K_{\alpha} = K_{\beta} = 1.645$ se estimó el límite de detección para cada elemento en presencia de los otros. Los valores obtenidos fueron: Zn: 1%, Cu: 0.02 %, Mn: 60 ppm, In: 10 ppm, As: 60ppm y Sb: 60ppm. La alta sensibilidad obtenida para algunos elementos, empleando un bajo flujo neutrónico, es aplicable por la baja actividad de elementos normalmente productores de actividades inferentes (Na, Al y Mg).

Estos límites de detección sugieren que el método puede también aplicarse a minerales silicatados no procesados, lo cual se viene estudiando.

4. CONCLUSIONES

se ha desarrollado un método para la determinación simultánea por activación neutrónica de Zn, Cu, Mn, In, As y Sb en concentrados de zinc. El método no requiere de tratamiento químico y la cantidad de muestra se traduce en un análisis más representativo.

La precisión, exactitud y sensibilidad obtenidas son comparables a las alcanzadas por las técnicas tradicionales. El método desarrollado puede ser adaptado, en forma simplificada, a fuentes portátiles radioisotópicas de neutrones que generan flujos neutrónicos comparables a un reactor de potencia cero. En este caso es posible su empleo en planta si la optimización se hace sobre la base del tiempo analítico y no de la sensibilidad.

REFERENCIAS

- [1] J. T. Gerard, C. C. Swanson, L. J. Ver Weire, J. L. Pietruszewski J. Radioanal Chem., **45**(1977)59
- [2] M. López, R. Espinosa, Informe Nuclear, **2**(1983)65
- [3] E. Jara, Informe RP0-23, IPEN, 1982
- [4] G. Erdtmann, W. Soyka, The Gamma Rays of the Radionuclides, Verlag Chemie, Weinheim, 1979
- [5] V. C. Rogers, Anal. Chem., **42**(1970)807

Licencia Creative Commons

Determinación simultánea de Zn, Cu, Mn, In, As y Sb en concentrados de zinc por activación neutrónica por Favio Tenorio, Pablo Mendoza y Ricardo Espinoza se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.