

Universidad Nacional de Tucumán  
Facultad de Química

131



DEPTO. DE PASANTES Y  
EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

Exámenes de Pasantes y Exámenes Profesionales  
de los Alumnos de la Facultad de Química  
de la Universidad Nacional de Tucumán

Universidad Nacional de Tucumán

Facultad de Química



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS FUE DIRIGIDA POR EL DR.  
ANTONIO CAMPERO CELIS. LOS RESUL  
TADOS SE OBTUVIERON EN EL CENTRO  
NUCLEAR DEL INSTITUTO NACIONAL -  
DE INVESTIGACIONES NUCLEARES.

Mi mas sincero agradecimiento a las personas que  
contribuyeron con su ayuda para realizar este trabajo.

Deseo hacer patente mi agradecimiento al Instituto --  
Nacional de Investigaciones Nucleares por las facilidades y -  
ayuda económica para la elaboración e impresión de esta te--  
sis.

A quien todo le deho.....

- 1 INTRODUCCION
- 2 GENERALIDADES
  - 2.1 Historia
  - 2.2 Núcleo Atómico
    - 2.2.1 Partículas Nucleares
    - 2.2.2 Isótopos estables y radioactivos
- 3 LEY FUNDAMENTAL DEL DECAIMIENTO
  - 3.1 Vida media
    - 3.1.1 Reacciones Nucleares
    - 3.1.2 Producción de Radioelementos
  - 3.2 Interacción de la Radiación con la Materia
    - 3.2.1 Efectos
    - 3.2.2 Formas de interacción
  - 3.3 Detectores de Radiación
    - 3.3.1 Ventajas de los semiconductores
  - 3.4 Espectroscopía Gama-Análisis Cualitativo
  - 3.5 Sistema de conteo y de irradiación de muestras empleado en esta Tesis.
  - 3.6 Tipo de Reactor
- 4 ANALISIS POR ACTIVACION
  - 4.1 Introducción
    - 4.1.1 Principio básico
    - 4.1.2 Análisis cualitativo

4.1.3 Ecuación de activación-Factor de saturación y  
Análisis cuantitativo.

4.1.4 Cálculos de sensibilidad.

4.1.5 Errores.

4.2 Separaciones Radioquímicas.

4.2.1 Importancia.

4.2.2 Interferencias en el conteo.

4.2.3 Selección de la técnica de separación.

4.3 Extracción por Disolventes.

4.3.1 Regla de Gibbs.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Introducción.

5.1.1 Técnica Experimental.

5.1.2 Preparación de reactivos.

5.1.3 Preparación de la muestra.

5.1.4 Separación radioquímica de Cu y Zn.

5.1.5 Determinación de Cu.

5.1.6 Determinación de Zn.

5.2 Resultados.

5.2.1 Cálculos de eficiencia y sensibilidad.

6 CONCLUSIONES

7 BIBLIOGRAFIA

## 1 INTRODUCCION

El objeto de este trabajo consiste en la determinación de pequeñas cantidades de Cu y Zn, en una matriz de aluminio empleando la técnica de análisis por activación con neutrones con el fin de aportar una contribución a la investigación y al control de calidad que se lleva en materiales, tales como el aluminio.

El Cu y Zn son separados de la matriz mediante la técnica de separación radioquímica de extracción por disolventes, siendo en este caso ditizona disuelta en tetracloruro de carbono. Se utiliza la variante conocida como separación radioquímica subestequiométrica, - que habiendo sido establecida desde 1962 (1), no ha recibido una adecuada atención.

Se hace necesario para situarnos en el área, hacer una revisión somera de los principios del análisis por activación, así como de las técnicas de separación radioquímicas, algunos aspectos de la química nuclear y detección gama, temas que son ampliamente discutidos en la literatura (2, 3 y 4). No obstante, pueden resultar útiles para el estudiante o investigador que desee ganar rápidamente una visión de conjunto de estos temas que se tratarán de manera sencilla en este trabajo.



## 2 GENERALIDADES.

### 2.1 Historia

La radiactividad fue descubierta por Becquerel en 1896, al realizar investigaciones sobre fluorescencia. Posteriormente los Curie descubrieron que el Torio también tiene la propiedad de emitir espontáneamente radiaciones que producían impresiones en placas fotográficas; a la propiedad de desprender espontáneamente radiaciones se le conoció como radiactividad.

La radiación tiene un papel muy importante en las actividades humanas; por ejemplo en la agricultura, en la alimentación, en medicina nuclear y energéticos, entre otros campos. Para poder aprovechar sus propiedades, es necesario estudiarla y en base a ello, conocerla y aplicarla, obteniéndose grandes beneficios.

Para la comprensión adecuada del siguiente trabajo, es útil-revisar los aspectos básicos de la constitución de los núcleos atómicos y de la radiación, su detección, Etc., a continuación se exponen de una manera sencilla:

### 2.2 Núcleo Atómico.

#### 2.2.1 Partículas Nucleares.

El núcleo atómico está formado por dos partículas fundamentales: neutrón y protón. El neutrón carece de carga eléctrica y su --

masa es aproximadamente de una unidad de masa atómica. El protón tiene una unidad elemental de carga positiva y una masa ligeramente menor que la del neutrón.

Los neutrones y protones contenidos en un núcleo atómico se encuentran ligados entre sí por intermedio de la llamada energía de enlace que suele oscilar entre 6 y 9 Mev (Mega electrón voltio), por cada partícula existente, salvo en el hidrógeno que es sólo de 1 Mev.

De acuerdo con sus poderes crecientes de penetración, hay tres tipos de partículas:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

Las dos primeras están formadas por partículas cargadas y la tercera es radiación electromagnética pura, además la radiación  $\gamma$  es monoenergética y las radiaciones  $\alpha, \beta$  no son emitidas monoenergéticamente. Las diferencias en propiedades de carga, masa, energía, Etc., de radiaciones, da lugar también a diferencias en su comportamiento al penetrar en la materia.

Por otra parte, estas radiaciones tienen la propiedad común de producir ionizaciones y excitaciones atómicas en la materia en que penetran.

## 2.2.2 Isótopos Estables y Radiactivos.

La relación entre el número de protones y neutrones determina la estabilidad de los núcleos de tal manera que la relación (N/Z)-

(5) es igual a la unidad para muchos núcleos ligeros; a partir del calcio, esta relación crece con el número atómico hasta llegar a 1.5 para los núcleos pesados estables. Se conocen alrededor de 300 núclidos estables. Si se examina la composición de esos núclidos se nota que la relación de neutrones a protones ( $N/Z$ ) sigue una estrecha relación con el incremento del número de masa. La gráfica da el número de neutrones Vs. el número de protones para los núclidos estables con abundancia mayor de 10%, se muestra en la figura 2.1.

Los núcleos con una relación ( $N/Z$ ), diferente a la representada por la curva siguiente, se acercan a un punto en que la inestabilidad de los núcleos se manifiesta mediante la emisión espontánea de alguna partícula nuclear, dando lugar al fenómeno de desintegración.

El conjunto de todos los elementos se agrupa en la llamada tabla de núclidos; a continuación se da una forma convencional de anotación para núclidos:

$$\begin{array}{ccc} A & & 24 \\ X & \text{representa a} & \text{Na} \\ Z & & 11 \end{array} \quad \text{de tal manera que:}$$

X = Símbolo químico.

Z = Número Atómico.

A = No. de masa (neutrones + protones)

La diferencia de  $A-Z$  es el número de neutrones presentes.

### 3 LEY FUNDAMENTAL DEL DECAIMIENTO RADIOACTIVO.

#### 3.1 Vida Media.

Como se mencionó anteriormente, los isótopos de un elemento pueden ser estables o inestables, dependiendo de la relación protón-neutrón. El proceso mediante el cual un núcleo inestable pasa a otro de mayor estabilidad, es conocido como decaimiento radiactivo y se manifiesta por la liberación de partículas ( $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ ).

El proceso de desintegración se produce al azar y obedece por tanto a las leyes estadísticas, siendo un fenómeno espontáneo no es influenciado por ninguna acción externa, siendo independiente por lo tanto del estado químico o condiciones físicas (presión, volumen, temperatura, Etc.).

Las velocidades de decaimiento varían enormemente dependiendo de la especie radiactiva, desde una fracción de segundo a miles de millones de años.

Experimentalmente es evidente que el decaimiento radiactivo (6) sigue una ley exponencial, y es posible derivar esta ley de la manera siguiente: supongamos que cada núcleo no decaído tiene una probabilidad  $d\lambda$  de que decaiga en la siguiente fracción de tiempo. Puesto que la probabilidad de desintegración de todos los átomos de un mismo radioisótopo es idéntica, la fracción de estos que se desinte-

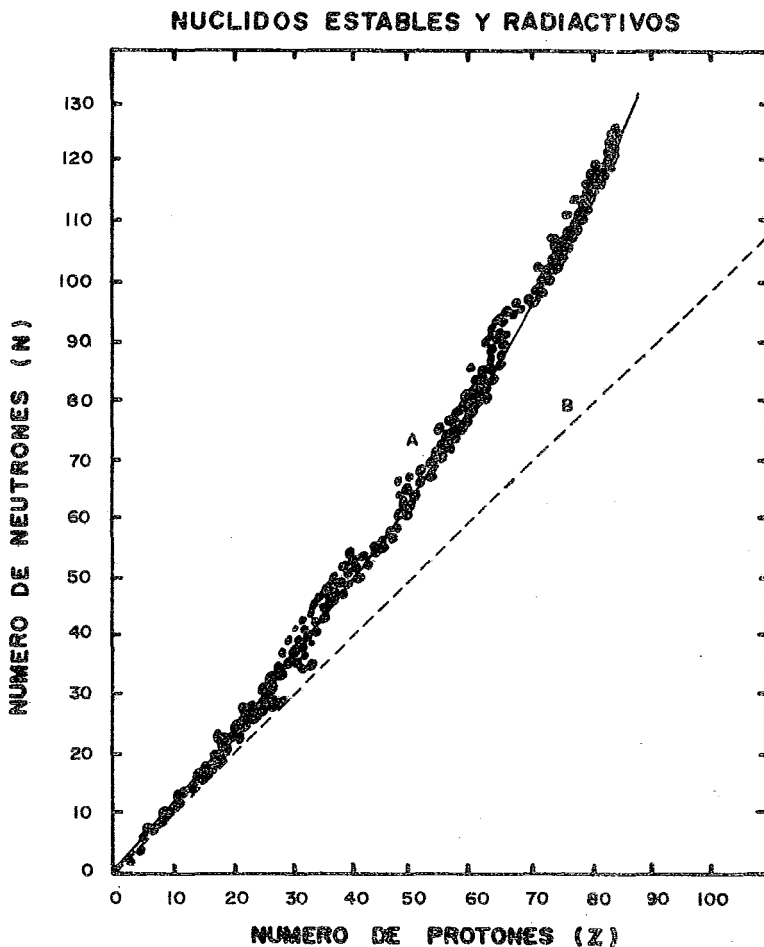


Fig. 2.1 La relación  $N/Z$  para núclidos estables con abundancia isotópica mayor del 10%. La curva (A) -- para  $Z = A / ( 2 + 0.015 / A^{2/3} )$ , puede compararse con la (b) para la cual  $Z = A/2$

grán por unidad de tiempo es siempre constante y se representa  $\lambda$ , siendo su valor característico para cada radioisótopo.

En el tiempo  $dt$  la probabilidad de que cada átomo decaiga -- será  $\lambda dt$ . Si tenemos que  $N$  es el número de átomos sin decaer a -- un tiempo dado, el número  $dN$  que decaerá en un tiempo tan corto -- con  $dt$  será:

$$dN = - \lambda dt N.$$

Esta ecuación nos indica que el número de decaimientos en -- un tiempo  $dt$  es proporcional al número de átomos no decaídos y a la magnitud del tiempo  $dt$ , el signo negativo nos indica que el número  $N$  decrece conforme  $t$  crece y puede ser escrito como:

$$\frac{dN}{dt} = - \lambda N$$

$$\text{Integrando: } Nt = N_0 e^{-\lambda t}$$

donde:  $N_0$  = número de átomos que existen inicialmente en la muestra y  $Nt$ , los que quedan al cabo de un tiempo  $t$ .

A la relación  $\frac{dN}{dt}$  se le conoce como actividad de la muestra y se mide en desintegraciones/seg. y se puede deducir de manera similar a la anterior, en función de ella tenemos:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

Siendo ésta, la forma más usual de expresar la ley fundamental de actividad.

Un concepto muy útil, es el que se refiere al tiempo en el cual se produce el decaimiento de la mitad de los átomos radiactivos presentes a un tiempo inicial dado, conocido como (7) vida media ( $T_{1/2}$ ).

$$\text{De la ecuación } N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

obteniendo:

$$e^{-\lambda t_{1/2}} = \frac{N_0}{2 N_0} = \frac{1}{2}$$

$$\lambda t_{1/2} = \ln 2$$

$$\lambda t_{1/2} = 0.693$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

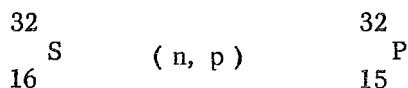
### 3.1.2 Reacciones Nucleares (8)

Para especificar una reacción nuclear, es preciso indicar cuáles son los núcleos inicial y final, así como las partículas que intervienen. La representación suele llevarse a cabo de la siguiente manera.

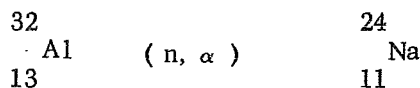
Los núcleos atómicos pueden transformarse unos en otros mediante irradiación con partículas, tales como neutrones, protones, -

partículas alfa, deuterones, rayos gama, Etc., siendo de mayor -- uso en el análisis por activación la reacción neutrón-gama, abreviada ( n,  $\gamma$  ).

Hay otro tipo de reacciones como la ( n, p ), neutrón protón, - que requiere mayor cantidad de energía reduciéndose el número atómico en una unidad, p. ejm.



La reacción ( n,  $\alpha$  ), reduce el número atómico en dos unidades, por tanto requiere mayor cantidad de energía p. ejm.

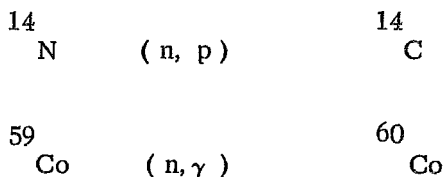


El estudio de los diferentes tipos de reacciones nucleares -- que pueden tener lugar y sus balances energéticos no se analizan con mayor profundidad en esta tesis. En cambio, interesa conocer, la -- representación simbólica de estos procesos como en los ejemplos da dos anteriormente.

A ( a, b ) B, indica que el núcleo A se irradia con una partícula del tipo a, obteniéndose un núcleo B y una partícula del tipo b.



Por ejemplo:



### 3.1.3 Producción de radioelementos. (10)

Un elemento estable  ${}^n_p\text{M}$  sujeto a la acción de un flujo de neutrones lentos por la reacción  $(\text{n}, \gamma)$  da lugar a un isótopo  ${}^{n+1}_p\text{M}$  que es generalmente radiactivo. El incremento en el número de átomos radiactivos durante el tiempo  $d\theta$  es:

$$dn = N \cdot \sigma \cdot \phi \cdot d\theta - \lambda n \cdot d\theta$$

Siendo  $N$  el número de átomos del elemento blanco,  $n$  es el número de átomos del elemento radiactivo formado después de un tiempo de irradiación  $d\theta$ ,  $\sigma$  la sección eficaz de activación para la reacción considerada\* y  $\lambda$  la constante radiactiva del isótopo formado. Puede verse que  $\lambda n$  es la actividad  $A_\theta$  del radioisótopo formado después de un tiempo de irradiación  $\theta$ .

Para un tiempo de irradiación  $\infty$  se obtiene el equilibrio ----

$$\frac{dn}{d\theta} = 0 \quad \text{de donde } A_\infty = N\sigma\phi.$$

La actividad específica ( $A$  por gr. del elemento) será:

$A_{\infty} = 1.64 \times 10^4 \frac{\sigma}{M}$  donde : M masa atómica y A está expresada en milicuries. Integrando la ecuación diferencial original se --  
obtiene:

$$A_{\theta} = A_{\infty} (1 - e^{-\lambda t}).$$

Puede verse que la actividad crece hasta un valor máximo --  
 $A_{\infty}$  que es el llamado factor de saturación. Este valor se obtiene -  
con menos del 1% de error después de un tiempo de irradiación igual  
a 7 períodos ( $\lambda \theta$ ). Después de un solo período la actividad forma-  
da es aproximadamente la mitad de la actividad de saturación.

En el caso de una irradiación de duración  $\theta$  seguida de un-  
tiempo de decaimiento t (contado a partir del fin de la activación) --  
la actividad remanente es:

$$A_{\theta}, t = A_{\theta} e^{-\lambda t}, = A_{\infty} (1 - e^{-\lambda \theta}) (e^{-\lambda t})$$

$$A_{\theta}, t = 1.64 \times 10^4 \frac{\sigma}{M} (1 - e^{-\lambda \theta}) (e^{-\lambda t})$$

\*No confundir la de activación, con la sección de captura neu-  
trónica ya que esta última es una medida de la probabilidad de que -  
un neutrón desaparezca, independientemente de la reacción que haya  
ocurrido. En tanto que la sección eficaz de activación es la probabi-  
lidad de que ocurra solo la reacción de interés. En general

$$\sigma \text{ act.} \ll \sigma \text{ abs.}$$

### 3.2 Interacción de la radiación con la materia.

#### 3.2.1 Efectos.

Las radiaciones emitidas por los radioisótopos pierden su energía mediante choques o colisiones con los átomos o moléculas del medio que atraviesan. En estas colisiones, las radiaciones pueden experimentar, además de la pérdida parcial o total de su energía, un cambio de trayectoria (dispersión) de acuerdo con los principios de la conservación de la energía y de la cantidad de movimiento.

En primer término, las partículas cargadas interactúan entre sí, posteriormente éstas chocan con los electrones del material absorbente; si la energía de las colisiones aumenta, se puede llegar a la expulsión de estos electrones.

#### 3.2.2 Formas de Interacción.

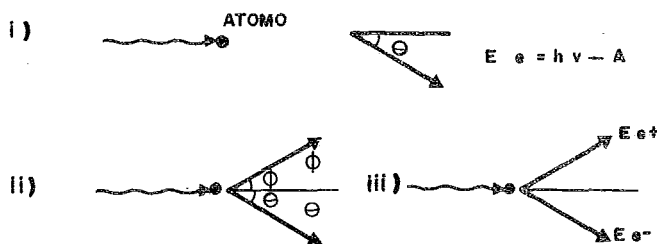
Las diferentes interacciones (9) de la radiación electromagnética con la materia, se diferencian según su origen. Así la energía se expresa como  $E = h \nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia. Como ejemplo tenemos:

- a) Bremstrahlung o Rayos X, que son el resultado de la aceleración de electrones y otras partículas cargadas.

- b) Rayos X son emitidos en transiciones de electrones - entre los niveles atómicos.
- c) Radiación de aniquilación, ésta es emitida cuando un - electrón y un protón (electrón positivo), se combinan.
- d) Rayos gama, se originan en transiciones nucleares. La radiación gama es la más importante, e interac-- ciona de tres modos:
  - 1) Efecto fotoeléctrico. Fig. (i) El fotón incidente inter- acciona con los electrones de los orbitales atómicos - y emite un electrón (principalmente del nivel K) con - una energía igual a la del fotón menos la energía de - enlace del electrón. El efecto fotoeléctrico es por lo - general la forma en que interaccionan los fotones de - una energía cercana a 0.5 Mev o menos en elementos - de pesos atómicos altos.
  - 2) Efecto Compton. Fig. ( ii ) Esencialmente este efecto es una colisión elástica entre un electrón libre y un - fotón. En dicha colisión la energía y la cantidad de mo - vimiento se conservan y el fotón incidente cede parte - de su energía al electrón, el cuál es emitido con un - cierto ángulo en la dirección del fotón original.

- 3) Producción de pares, Fig. ( iii ). Esta se lleva a cabo cuando un fotón de energía mayor a 1.02 Mev interactúa en el campo eléctrico nuclear, donde el fotón se absorbe para crear un par de electrones, uno positivo y otro negativo, cuya energía cinética total es de 1.02 Mev.: una vez formado el par, éste continúa interactuando como una partícula irradiada.

Fig. ( i, ii, iii ).

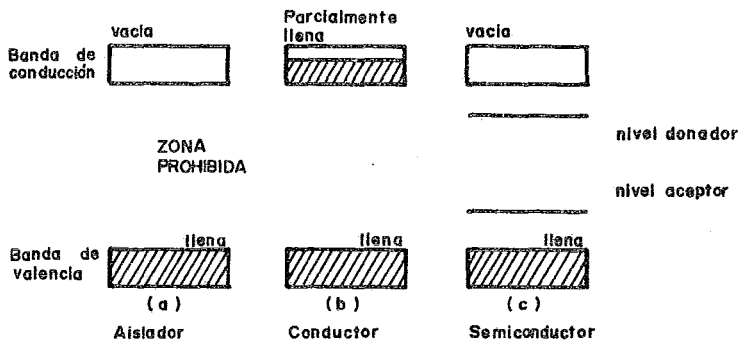


### 3.3 Detectores de Radiación.

Los radioisótopos son determinados en las formas cualitativa y cuantitativa, por la interacción de la radiación que emiten con los materiales usados como aparatos de detección.

En la actualidad, los principales detectores de radiación que son usados se basan en: a) ionización de gases (detectores proporcionales y Geiger Müller), b) excitación cristalina (detectores de centelleo), c) ionización de sólidos (detectores de estado sólido). Lyon -

(2), da amplia información acerca de los primeros. Los detectores de estado sólido han adquirido gran importancia debido a sus mejores cualidades sobre los otros tipos, Girard, et al, ( II ), Orteçle-nihan, et al ( 12 ). Como estos son los detectores empleados en este trabajo, daremos algunas características electrónicas de la malla cristalina de éstos, que ayudan a explicar sus propiedades.



Dichos materiales se encuentran formados por dos tipos de - bandas principales: una es la banda de conducción, en la que los elec- trones pueden moverse libremente, ésta se encuentra separada de la otra banda, llamada banda de Valencia por una región prohibida bas- tante ancha (aproximadamente 1 Mev.) y la probabilidad de que en la excitación térmica se pasen electrones a la banda de conducción es - mínima, por lo que el cristal es aislante (no conductor). Si este ma-

material se impurifica con algún elemento adecuado, se obtiene los semiconductores tipo n "donador" o tipo p "aceptor".

Si el cristal de Ge (tetravalente) es formado con presencia en su malla cristalina de elementos tales como P y As (pentavalente), el electrón que no se emplea para la ligadura se ioniza aplicando un campo eléctrico y viaja a través del cristal con relativa facilidad. Esto constituye un semiconductor tipo n (con portadores de carga negativa).

Si la impureza es un elemento (trivalente) In, B o Ga., se tiene una vacante (agujero) en el cristal, la cual se comporta como partícula positiva y viaja hacia el electrodo negativo. Este tipo de semiconductor se denomina tipo p (con portadores de carga positiva).

Si en un cristal se forman dos semiconductores tipo n y tipo p, en la zona de unión, se neutralizan los portadores de carga de ambos lados dando lugar a una región sin cargas libres la cual se conoce como zona de agotamiento.

Cuando incide la radiación ionizante en la zona de depleción, cede su energía formando pares (electrón-agujero) las cuales se mueven debido al campo eléctrico aplicado; la corriente transportada por ellos, da lugar a un pulso cuya altura es proporcional a la energía disipada por la radiación en el cristal. El pulso se alimenta a un

preamplificador, posteriormente a un amplificador y finalmente a un analizador multicanal.

### 3.3.1 Ventajas de los Semiconductores.

Algunos detectores están encapsulados herméticamente sellados en aluminio y a temperatura ambiente. Otros son mantenidos en vacío a baja temperatura (en un sistema detector-cámara crióstato - de vasos de Dewar).

### 3.4 Espectroscopía - gama. - Análisis Cualitativo.

Las curvas de distribución de pulsos o de energía cuando se presentan en forma diferencial, esto es como  $dN(E)/dE = f(E)$ , a la salida de un analizador de altura de pulsos, son denominados espectros.

La gráfica II muestra un espectro diferencial, los diferentes fotopicos corresponden a isótopos de elementos presentes en el material irradiado (Aluminio metálico). (Ver el capítulo de resultados).

### 3.5 SISTEMA DE CONTEO Y DE IRRADIACION DE MUESTRAS EMPLEADO EN ESTA TESIS.

- 1) Analizador multicanal Hewlett Packard, Mod. HP4096-
- 2) Detector vertical de Ge-Li (ver cuadro I).
- 3) Blindaje de plomo ( 50 x 15, grosor 10 cms.)



- 4) Instrumental usado, charola, vasos de precipitado, - agitadores, papel pH, pipetas, HCl, Etc. Este material se da con más detalle en la descripción de la técnica.

### 3.6 Tipo de Reactor Usado. (13)

El Triga Mark III es un reactor nuclear de investigación versátil que tiene como finalidad el entrenamiento, la producción de radioisótopos e investigación, además está dotado de una serie de accesos a irradiación para los diferentes experimentos en donde se tiene flujos variables de neutrones rápidos.

Estas facilidades son: las puertas, que son salidas directas, desde el corazón del reactor. En estos puntos tendremos altos flujos de neutrones rápidos; en el cuarto de exposición pueden ser irradiados objetos voluminosos, estas facilidades son muy útiles para diferentes experimentos de física de neutrones dosimetría, agricultura, Etc., pero poco útiles para el análisis por activación.

El arreglo rotatorio de irradiación (Lazy Susan) consiste en un anillo en el cual se colocan muestras para poder irradiarlas con movimiento rotatorio, con respecto al corazón. El flujo de neutrones térmicos es del orden de  $4 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>-seg.

El sistema neumático de transferencia (SINCA) es muy útil --

para el transporte de muestras que contengan isótopos de vida media corta y para experimentos de corta duración; consiste en un sistema de trabajo a vacío, que lleva las muestras del laboratorio al núcleo del reactor regresándolas después de un tiempo corto. Este sistema fué el que se usó para llevar a cabo el trabajo; en este sistema hay flujos de neutrones del orden de  $7 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> - seg.

## 4 ANALISIS POR ACTIVACION. ( A x A ).

### 4.1 Introducción.

Los primeros reportes que se tienen del análisis por activación, provienen de 1936 por G. Hesvesy y H. Levi ( 14 ). Este método además de venir desarrollándose hasta nuestros días, ha llegado a ser de gran interés y utilidad para la ciencia y la industria.

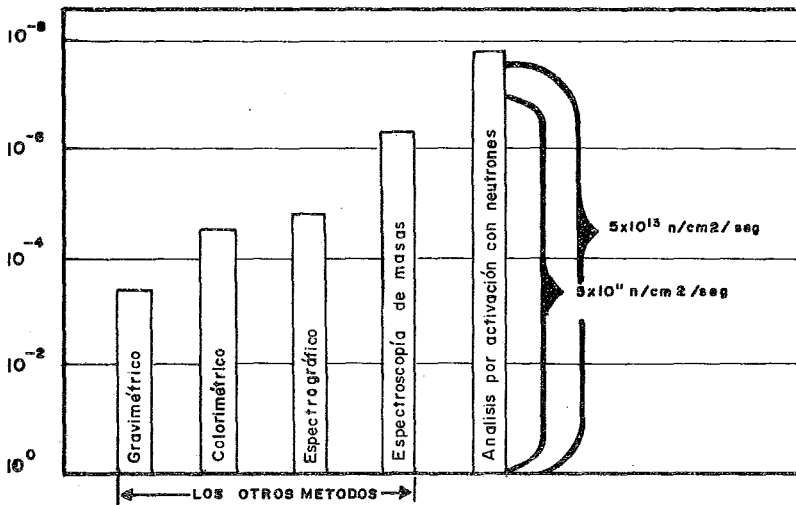
Los avances que ha tenido la técnica del A x A, se deben a la aplicación de principios básicos de la física, química nuclear, inorgánica y analítica, entre otras, ( 15 ).

El A x A nos proporciona un método rápido y sensible para hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas y por lo general no es destructivo; con este método se pueden determinar cantidades muy pequeñas de elementos (trazas).

Así, el análisis por activación es potencialmente mucho más sensible que sus competidores más cercanos. Esta sensibilidad depende de manera importante de la sección nuclear eficaz del elemento que se estudia.

A continuación damos una gráfica en la que se puede comparar la sensibilidad de la técnica del análisis por activación con respecto a otros métodos.

Concentración como porcentaje de impurezas. \*



\*Para reacciones con neutrones donde la sección eficaz elemental de activación es de un promedio de 0.5 barn.

Comparación de la sensibilidad del análisis por activación con neutrones con otros métodos de análisis.

La sensibilidad del análisis por activación varía con el nivel de flujo, el tiempo de irradiación, la clase de partícula utilizada y el elemento en sí.

4.1.1 El principio básico (16) del análisis por activación con neutrones consiste en irradiar la muestra con éstos. Los átomos al ser irradiados por los neutrones se vuelven radiactivos.

Al desintegrarse, éstos emiten radiaciones electromagnéticas de energías elevadas como rayos gama p. ejm. Estos rayos emitidos se cuentan (se analizan) y con los resultados se determina la vida media de los núclidos radiactivos y al mismo tiempo las energías de los rayos gama (huella nuclear).

A diferencia de los análisis químicos convencionales donde se usan las interacciones entre los electrones de enlace molecular, el A x A tiene que ver solo con los núcleos atómicos por lo que se considera análisis elemental (de elementos) y no de compuestos.

Para cualquier ensayo en el análisis por activación, el primer paso debe ser la selección de la reacción nuclear más adecuada. La selección de dicha reacción debe hacerse no solamente de acuerdo con las características nucleares del elemento a detectarse, sino también de acuerdo con la partícula que vaya a usarse como proyectil. Aún cuando las propiedades nucleares del elemento son por naturaleza fijas, el investigador tiene libertad para escoger la fuente de proyectiles y sus energías. La tabla a continuación indica la gran variedad de reacciones nucleares posibles:

Tipo de partícula	Reacciones posibles
Neutrones térmicos con velocidades de 2200 m/seg.	( n, $\gamma$ ) neutrón térmico absorbido, rayo gama emitido.

Neutrones rápidos (velocidades casi iguales a la velocidad de la luz).

( n, 2n ); ( n,  $\gamma$  ); ( n, p )

( n,  $\alpha$  )

Partículas cargadas

( p, n ); ( p, d ); ( p,  $\gamma$  );

( d, n ); ( d, p )

Radiación electromagnética.

(  $\gamma$ , n ); (  $\gamma$ , p ); (  $\gamma$ , d ).

n = neutrón;            p = protón;            d = deuterón.

$\alpha$  = partícula alfa;             $\gamma$  = rayo gama.

A pesar de esta variedad de reacciones, la mayoría de los ensayos en el análisis por activación, se hacen con neutrones térmicos; primero, porque es fácil obtenerlos en cantidades adecuadas y segundo, porque estos reaccionan con muchos de los núclidos de la tabla periódica; Las reacciones con neutrones rápidos son las que siguen en preferencia.

La tabla II, da una idea de los pasos a seguir en el análisis por activación.

#### 4.1.2            Análisis Cualitativo.

Puede este análisis llevarse a cabo, debido a que cada radio-núclido tiene su propio tipo de radiaciones; en la mayoría son beta y gama y sus tiempos de vida media relativamente largos. Este análisis puede hacerse caracterizando las radiaciones de una muestra irradiada, usando el aparato adecuado para la detección y relacio--

T A B L A II

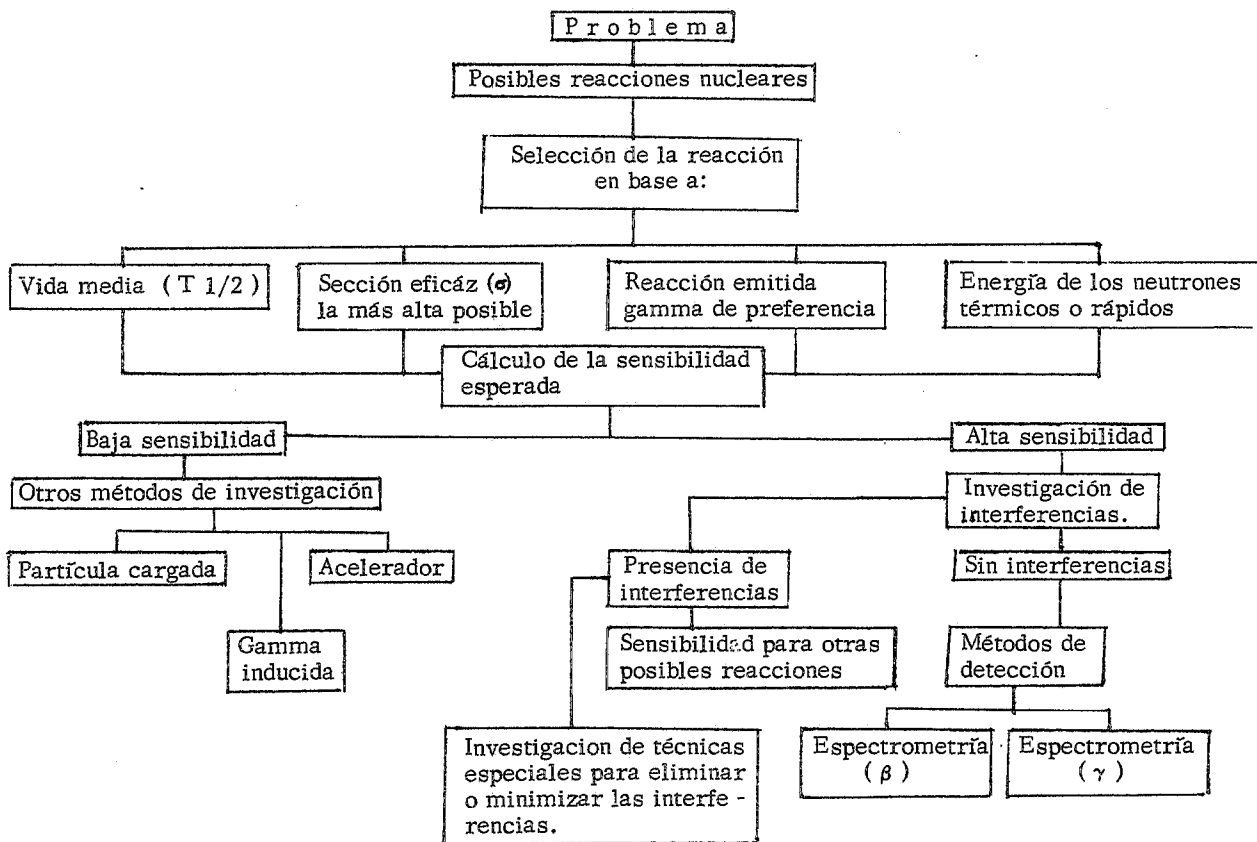


Diagrama para establecer la facilidad de la activación con neutrones (21).

nando esas características con la composición de la muestra; sin embargo habrá muestras que requieran una separación radioquímica como lo es en el caso de esta tesis, con el fin de reducir las posibles interferencias.

#### 4.1.3 Ecuación de Activación. Factor de Saturación.

Para hacer un análisis cuantitativo es necesario considerar los factores que delineamos a continuación. La actividad inducida en una muestra depende de la cantidad del elemento original de la sección eficaz del mismo elemento, del flujo de neutrones, de los tiempos de irradiación, y la constante de decaimiento, y la vida media del isótopo producido.

La sección eficaz ( $\sigma$ ) de un núcleo es una forma de expresar la probabilidad de que un núcleo sufra una reacción al ser bombardeado con partículas. El valor de la sección eficaz es dependiente de la energía. La unidad de la sección eficaz es el barn, donde 1 barn =  $10^{-24}$  cm.<sup>2</sup>; en ocasiones la  $\sigma$  está dada para un núcleo en particular.

El flujo de irradiación ( $\phi$ ) expresa la densidad de bombardeo de las partículas, sus unidades son n/(cm<sup>2</sup>) seg.

El tiempo de irradiación ( $T_i$ ), es el tiempo que se irradia la muestra y sirve para calcular la actividad inducida. Sin embargo



la función en el tiempo no es lineal, pues durante una irradiación no solamente se está formando la actividad, sino que también la actividad inducida decae con una velocidad proporcional a la constante de decaimiento del radionúclido formado.

Al tiempo  $t_s$ , la velocidad de decaimiento y la de formación, serán exactamente iguales y se dice que la muestra alcanza su saturación, siendo ésta la actividad más alta que puede producirse en una muestra con cierto flujo de irradiación.

Los factores mencionados anteriormente, influyen en el cálculo de la actividad de la muestra de un cierto radionúclido y se expresa por la ecuación siguiente:

$$A = N \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) \text{ ----- (1)}$$

donde:

$$\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} \text{ ----- sustituyendo en (1)}$$

$$A = N \phi \sigma \left(1 - e^{-\frac{0.693}{t_{1/2}} t_i}\right) \text{ ----- (2)}$$

donde:

A = Actividad inducida al final de la irradiación (des/seg).

N = Número de átomos blancos presentes.

$\sigma$  = Sección eficaz.

$\phi$  = Flujo de irradiación  $n/cm^2$  (seg.)

$t_{1/2}$  = Tiempo de vida media del núclido producto.

$t_i$  = Tiempo de irradiación.

$\lambda$  = Constante de decaimiento del núclido producido.

Al factor  $(1 - e^{-\lambda t_i})$ , algunas veces se le llama factor de saturación y se denota (s) cuando el tiempo de irradiación llega a ser grande comparado con la vida media ( $t_{1/2}$ ), el factor de saturación se aproxima a la unidad.

$A = N \phi \sigma$  donde:

$$N = \frac{N_{av} (g) k}{P A} \quad (3)$$

$K$  = Abundancia isotópica del radionúclido.

$N_{av}$  = Número de avogadro  $6.02 \times 10^{23}$  átomos/mol.

$PA$  = Peso atómico.

$g$  = Peso de la muestra irradiada.

Para usar la ecuación de activación, se requiere que los valores de  $\sigma$ ,  $\phi$ ,  $t_i$  y  $t_{1/2}$ , sean conocidos y que el valor de  $A$  se determine experimentalmente.

Este tipo de determinaciones se complica por varias causas, pues la sección eficaz y el flujo neutrónico durante la irradiación -- nunca se conoce exactamente.

Cuando esta técnica se usa es difícil obtener una exactitud -

mejor de más de un 20% trabajando con extremo cuidado. En la inmensa mayoría de los casos, el procedimiento seguido consiste en tener una muestra pura de peso conocido (el patrón o standard) que contenga el elemento a buscarse y la muestra desconocida, ambas se irradian por el mismo tiempo y bajo el mismo flujo. Bajo condiciones ideales las actividades específicas (veloc. des/peso del elemento) de ambas muestras: la conocida y la desconocida, son las mismas. En tales condiciones se pueden contar ambas muestras en condiciones idénticas (eficiencias de conteo iguales  $E_s$  y  $E_x$ ), y usando la siguiente relación tenemos:

$$W_x = \frac{W_s \quad A_x}{A_s} \quad (4)$$

$$R_x = A_x \quad e_x.$$

$$R_s = A_s \quad e_s.$$

$$W_x = \frac{W_s \quad R_x}{R_s} \quad (5)$$

donde:

$W_x$  = Peso del elemento x en la muestra desconocida.

$W_s$  = Peso del elemento x en la muestra standard.

$A_x$  = Velocidad de desintegración de la muestra desconocida.

$A_s$  = Velocidad de desintegración de la muestra standard.

$R_x$  = Rapidéz de conteo de la muestra desconocida.

$R_s$  = Rapidéz de conteo de la muestra standard.

$e_x$  = Eficiencia de conteo de la muestra desconocida.

es = Eficiencia de conteo de la muestra standard.

#### 4.1.4 Cálculos de Sensibilidad.

Tales cálculos son muy importantes, pero son difíciles de -- hacer, porque se requiere el uso y conocimiento de la eficiencia del sistema de conteo, del tiempo de irradiación, de la sección eficaz, - Etc., como se verá en este ejemplo:

Datos:

Abundancia fraccional isotópica.

$$\text{Reacción } \text{Zn}^{68} (n, \gamma) \text{Zn}^{69} \quad \sigma = 0.882 \times 10^{-24} \text{ barns}$$

$$y = 0.95$$

$$e = 2.058 \times 10^{-13}$$

$$\lambda = \frac{0.693}{13.9}$$

$$\phi = 7 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 / \text{seg.}$$

$$t_i = 30 \text{ min. para Zn } 69$$

$$\frac{\text{cpm}}{\text{g}} = \frac{6.023 \times 10 (1) (0.1857)}{65.37} (7 \times 10^{12}) (0.0882 \times 10^{-24})$$

$$(1 - e) \frac{0.693}{13.9} (0.5) (0.95) (2.058 \times 10^{-13}) (60)$$

$$\frac{\text{cpm}}{\text{g}} = 0.305084$$

$$\text{Sensibilidad } 3.05 \times 10^7 \text{ cpm/g.}$$

#### 4.1.5 Errores.

En el análisis por activación, la técnica de comparación es válida para eliminar muchos errores. Sin embargo es necesario estar conciente de ciertas dificultades inherentes a ella.

Autoblindaje. - Del flujo neutrónico debido al mismo sólido sea por su espesor o porque haya componentes de él con sección eficaz muy elevada.

En el análisis por activación se usan muestras pequeñas para minimizar el efecto del blindaje de neutrones y también se emplean recipientes adecuados según las muestras para analizar.

### 4.2 SEPARACIONES RADIOQUIMICAS. (17)

#### 4.2.1 Importancia.

Como se había citado anteriormente el análisis por activación por lo general puede usarse como una técnica no destructiva. Este método por lo general abarca las medidas de actividad en la muestra irradiada, sin el uso de separaciones químicas. Sin embargo, con muestras de cualquier tipo de complejidad, el número de elementos radiactivos puede ser tan grande que el medir la actividad de un solo componente es imposible o mejor dicho muy difícil.

#### 4.2.2 Las interferencias de conteo en su mayoría son:

1. - Los núclidos que emiten fotopicos de rayos gama, en la muestra, que son muy similares y que no pueden ser diferenciados con equipo convencional de conteo p. ej. - - ( $^{59}\text{Fe}$  y  $^{60}\text{Co}$ ).
2. - Las muestras que contienen uno o más elementos que debido a su cantidad, sección eficaz y tiempos de vida media, llegan a ser activados a un grado tan alto que enmascaran las actividades de otros elementos presentes en la muestra, (p. ej. la determinación de trazas de elementos en una matriz de sodio).
3. - Las mezclas de emisiones  $\beta^-$  cuyas energías máximas se parecen unas a otras y por lo cual no pueden diferenciarse con equipo convencional de conteo de  $\beta^-$ .

Por estas razones y por el hecho de que el elemento a aislar de una separación radioquímica con una sensibilidad y exactitud adecuada, se obtiene solamente después de un aislamiento químico, en estos casos se emplean las técnicas de separación, para problemas prácticos en el análisis por activación.

Una vez que se concluye que es necesaria la separación radioquímica para una muestra dada, se tiene que ver si conviene realizar

la antes de la irradiación (separación preirradiatoria) o bien después de ella.

Hay bastantes ejemplos en métodos convencionales de análisis donde en un procedimiento se usan reactivos que contienen una apreciable cantidad del elemento a determinar. Si esos mismos reactivos se usaran en una separación preirradiatoria, el elemento a determinar en ambos muestra y reactivos, será activado y subsecuentemente medido. Una separación postirradiatoria elimina este problema.

#### 4.2.3 Selección de la Técnica de Separación.

Los criterios generales de velocidad, eficiencia y confiabilidad y fácil manejo, se aplican siempre en la selección de un método de separación para el análisis por activación. Los factores adicionales que afectan la selección son:

1. - Las propiedades físicas de la actividad deseada.
2. - La muestra de la matriz y presencia de otras actividades.
3. - La vida media de la actividad deseada.
4. - El método de conteo seleccionado para la activación deseada.
5. - El grado de descontaminación requerido en el conteo de la muestra.
6. - El orden de actividad inducido

### 4.3 Extracción por Disolventes. (17)

Por ser ésta la técnica de separación empleada en este trabajo, anotaremos algunos puntos de interés.

Los elementos por extraer, por lo general entran en forma de sales; debido a su naturaleza iónica, esto les ayuda a ser electrolitos fuertes y se disuelven en medio acuoso.

Respecto a los diferentes disolventes orgánicos usados y los elementos extraídos, éstos para su extracción tienen que formar -- con el disolvente especies sin carga que son en general complejos -- quelatos constituidos por un metal o ión capaz de poder formar un -- compuesto de coordinación.

En los sistemas de extracción de quelatos, compuestos tales como el 8-quinolinol, ditizona y cupferrón, convierten los iones metálicos en solución acuosa a la forma neutra; esencialmente en compuestos covalentes (quelatos), muchos de los cuales son solubles en disolventes orgánicos tales como hidrocarburos.

#### 4.3.1 Regla de Gibbs.

En los problemas de extracción por disolventes, la regla de las fases tiene un papel fundamental.



Para toda distribución de fases ( 18 ), la regla clásica de fases de Gibbs es:

$$P + V = C + 2$$

en donde:

P = No. de fases

V = Grados de libertad o variancia.

C = Número de componentes.

En el caso particular de extracción por disolventes, básicamente estamos tratando con dos disolventes esencialmente inmiscibles y un soluto distribuido entre ellos, por lo tanto se tiene:

$$P = 2 \quad \text{y} \quad C = 3$$

A temperatura y presión constantes, la regla predice una variancia de 1  $V = 3 - 2 = 1$ ; Esto quiere decir que si cambiamos la concentración del soluto en una fase, la concentración del soluto en la otra fase sigue siendo fija. De aquí observamos que hay una relación definitiva entre las concentraciones del soluto en cada una de las fases del disolvente. Esta relación está cuantitativamente descrita en la ley de distribución.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL.

### 5.1 Introducción.

En el trabajo realizado por Ruzicka y Stary ( 19 ), se menciona un procedimiento de separación en análisis por activación que introduce la innovación de no emplear un exceso de reactivo, como se emplea en todos los procedimientos de separación ( precipitación, acomplejamiento ), sino más bien una cantidad inferior a la que corresponde a la relación estequiométrica de la reacción en estudio. En el trabajo mencionado se hace hincapié en la gran selectividad alcanzada, así como en la comodidad resultante de la eliminación del cálculo de rendimiento químico; ésto se comprueba de la siguiente manera: la actividad (A) inducida por irradiación en la muestra analizada, se calcula de la siguiente relación:

$$A = a \frac{X}{m} \quad ( 1 )$$

donde: a = La actividad de la fracción recuperada de peso m.

m = La cantidad de acarreador agregado.

Lo mismo es cierto para una muestra patrón, irradiado simultáneamente con la muestra a analizar; para este patrón se tiene:

$$A_s = A_s \frac{X_s}{m_s} \quad ( 2 )$$

donde:

$A_s$  = La actividad del elemento por determinar en la muestra patrón por irradiación.

$a_s$  = Actividad de la fracción de peso ( $m_s$ ), recuperada de la muestra patrón irradiada.

Así, si la muestra por analizar (conteniendo cantidad desconocida del elemento por determinar) y la muestra patrón (contiene una cantidad conocida  $Y_s$  del mismo elemento), son irradiados simultáneamente, es válida la siguiente ecuación:

$$Y = Y_s = A = A_s \quad (3)$$

$$\text{para } X = x_s y m = m_s$$

$$Y = Y_s \frac{a}{a_s} \quad (4)$$

De la ecuación (4) se deduce que para la determinación del elemento por análisis por activación, no es necesario determinar el rendimiento químico si se cumplen las 2 siguientes condiciones:

- 1) Que la cantidad de acarreador agregado a la muestra y estandar sean iguales ( $x = x_s$ ), lo que puede cumplirse fácilmente.
- 2) Que la cantidad del elemento (compuesto) separado del patrón y la muestra analizada para medir la actividad sean iguales ( $m = m_s$ ).

El compuesto formado es separado del resto del metal sin reaccionar por extracción por disolventes, precipitación, electrólisis o por cualquier tipo de separación.

#### 5.1.1 Técnica Experimental.

El método seleccionado para la separación de Cu y Zn fué -- propuesto por J. Ruzcika y J. Stary ( 20, 22 ) el cual se basa en --- irradiar la muestra matriz ( Al<sup>o</sup> ) con neutrones en el reactor, donde posteriormente se hace uso de la técnica de extracción por disolventes.

#### 5.1.2 Preparación de Reactivos.

- a) Solución buffer de Zn - se pesan 0.5 moles de oxalato de amonio y 0.1 moles de cloruro de amonio agregándole a éste dos cantidades de 60 ml. de agua; a esta solución la llamaremos "A".
- b) Dietanol ditiocarbamato - 60 ml. de metanol absoluto, se mezclan con 3 gr. de dietanolamina y 1.75 ml. de bisulfuro de -- carbono, se agita hasta obtener una solución homogénea de la cual se toman 30 ml. que se mezclan con 30 ml. de la solu--ción "A", la solución resultante se lleva a un pH de  $8.5 \pm 0.5$  con una solución de hidróxido de amonio, quedando así preparado el dietanol ditiocarbamato que servirá como solución --

buffer para la extracción de Zn.

- c) Solución buffer de Cu. Esta consiste simplemente en la preparación de yoduro de potasio al 15%.

Solución de Ditizona. - Consiste básicamente en la preparación de una solución de ditizona  $8 \times 10^{-4}$  M, disuelta totalmente en tetracloruro de carbono.

Preparación de la muestra para la irradiación. Se utilizaron muestras de las marcas Alcan, RW (Reynolds en presentación de hojas) y Alcán, Conesa, Cuprum y Vermont (en forma de placas).

Técnica Experimental.

### 5.1.3 Preparación para irradiar la muestra.

Se pesan 10 mg. de hoja de aluminio, limpiándose con acetona, el aluminio limpio y seco se coloca de la manera usual en el contenedor de polietileno. En otros contenedores, se colocan los patrones de Cu y Zn, enviándose en un contenedor por el sistema neumático del reactor. El tiempo de irradiación es de 30 minutos, mientras que el tiempo de decaimiento fluctúa entre 19 - 23 Hrs.

#### 5.1.4 Separación radioquímica para Cu y Zn.

Al transcurrir el tiempo de decaimiento deseado, las muestras irradiadas se extraen de sus contenedores y se colocan por separado en vasos de precipitado. El aluminio se disuelve con 1 ó 2 ml. de CHI concentrado; se adicionan posteriormente 50 ml. de agua destilada y de aquí se toman 2 alícuotas de 25 ml. cada una, correspondiendo la primera para la extracción de Cu y la segunda para la extracción de Zn.

#### 5.1.5 Determinación de Cu.

A una alícuota se le agrega 1 ml. de acarreador de solución de  $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cu}$  y se acidifica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a un pH de  $1 \pm 0.5$ , agregándole posteriormente KI al 15%, se agita hasta homogeneización completa. Se procede a la extracción de Cu agregando 30 ml. de dietizona, agitándose en el embudo de separación por varios minutos y se procede a sacar el extracto para contar el Cu; el tiempo de conteo fluctúa entre 10 y 50 minutos.

#### 5.1.6 Determinación de Zn.

Para su extracción a la otra alícuota de 25 ml., se le agrega 1 ml. de acarreador de solución de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , con agitación continua; posteriormente se neutraliza con hidróxido de amonio, agregándole 2 ml. de solución de buffer; esta solución final debe tener un --

pH 8.5,  $\pm$  0.5, en seguida se procede a la extracción de Zn en un embudo de separación agregando 30 ml. de ditizona.

Es de mencionarse que en algunas de las muestras estudiadas es posible detectar, con dificultad, el pico de Zn de manera puramente instrumental.

Para saber cuál era la cantidad mínima de Zn extraíble, se hizo lo siguiente: se preparó una solución de Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, con una concentración de 1 ppm del cual se tomó 1 ml. y se mandó a irradiar por 30 min., en condiciones similares en las que se irradió el aluminio, con un tiempo de decaimiento que fluctuaba entre 19 y 23 Hr. Posteriormente se procedió a la separación radioquímica, similar a la que se hizo con las alícuotas de Cu y Zn llevándose el extracto a contar por 50 min. De esta forma se identificó el pico de Zn-69 en el espectro, con el cual se veía que era posible extraer 1 ppm. Este mismo procedimiento se llevó a cabo también con el Cu.

Cuando volúmenes de 1 ml. de cada una de estas soluciones se mezclaron e irradiaron, se demostró experimentalmente que es posible observar los picos correspondientes de Cu y Zn, después de la separación radioquímica descrita.

## 5.2 Resultados.

Se irradiaron muestras de aluminio de marcas diferentes y a

continuación se exponen los resultados en forma de tablas.

Hoja de Aluminio:	Alcan RW (Reynolds)
Placas de Aluminio:	Alcoa Conesa Cuprum Vermont.

De acuerdo con los datos que se encuentran en la literatura ( 16 ) el contenido de Cu y Zn que se puede encontrar en las muestras de aluminio comercial es de:

0.06 ug/g	- - - - - <sup>a</sup> - - - - -	3,000 ug/g (ppm) Cu.
0.05 ug/g	- - - - - <sup>a</sup> - - - - -	15,000 ug/g (ppm) Zn

A continuación presentamos los siguientes resultados obtenidos en muestras de las cargas arriba mencionadas.

Cada una de las muestras numeradas de 1 a 6 para las diferentes marcas anteriores, se refiere a pequeños trozos de hoja metálica obtenida en diferentes rollos, las cuales se consiguieron en diferentes lugares y diferentes tiempos.



Tabla I Aluminio Marca Alcan Irradiada 6 veces.

	Cu (ppm)	Zn (ppm)
Alcan 1	676	1441
" 2	373	1564
" 3	480	984
" 4	497	1510
" 5	255	2001
" 6	95	784

Tabla II Aluminio Marca Reynolds (hoja) irradiado.

	Cu (ppm)	Zn (ppm)
RW 1	572	2225
" 2	671	2179
" 3	297	1860
" 4	548	2040
" 5	716	615
" 6	530	1827

Obsérvese que el método de análisis propuesto, permite detectar con exactitud diferencias relativamente pequeñas en el contenido de Cu y Zn de las muestras estudiadas.

También se escogieron diferentes casas distribuidoras de productos metálicos. El método de análisis propuesto en esta tesis es claramente capaz de distinguir las diferencias en el contenido de co-

bre y zinc de aluminios de diferentes procedencias como se ve en la tabla III a continuación.

Tabla III, Aluminios Irradiados de diferentes marcas.

	Cu (ppm)	Zn (ppm)
Reynolds	2196	3617
Alcoa	10812	894
Conesa	6495	11569
Cuprum	4742	2151
Vermont	959	3513

Exactitud.

Para mostrar la exactitud del método se prepararon dos muestras estandar que contenían cantidades conocidas de Cu y Zn. El contenido de estos elementos en el estandar es de:

Cu	1020 ppm
Zn	2200 ppm

Este estandar preparado artificialmente se sometió después de la irradiación a la separación radioquímica utilizada en esta tesis.

Los resultados obtenidos en el análisis de estandar fueron:

Cu	980 ppm
Zn	2210 ppm

Los resultados obtenidos en una muestra de cobre conteniendo 1020 ppm fueron de 980 ppm, lo que nos da un error de 3.9%; para una muestra de zinc de 2200 ppm, se obtuvieron 2210 ppm lo que nos da un error porcentual de 0.45%.

$$\frac{\text{Cantidad real} - \text{Cantidad obtenida}}{\text{Cantidad real}} \times 100 = \% \text{ de error.}$$

Reproducibilidad. - Con el objeto de verificar la reproducibilidad del método de análisis que proponemos, algunas de las 18 muestras descritas de las tablas I, II y III, se sometieron a nuevos análisis para comprobar si los resultados analíticos encontrados en el análisis repetido concordaban con los descritos en las tablas anteriores.

#### Cálculos para la Sensibilidad:

El obtener a priori la cantidad mínima detectable con los parámetros disponibles, es de suma importancia para la planeación del experimento. Para ello se requiere del conocimiento de las propiedades del elemento a detectar, así como de las condiciones en que nosotros vamos a operar. Para ello se emplea la ecuación de activación y el factor de decaimiento por el tiempo de enfriamiento necesario, tanto para fines de seguridad como para fines de respuesta (t. muerto).

Donde:

$$A = N \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda t_d}) = \text{dps}$$

$$N = \frac{N(\%) (g)}{P. M.}$$

$$A \text{ d/seg } E \text{ ctas/d } 60 \text{ seg/min} = \text{ctas/min.}$$

A = Actividad al final de la irradiación en dps.

N = No. de átomos del blanco presente.

$\sigma$  = Sección eficaz,  $\text{cm}^2$ .

$\phi$  = Flujo de irradiación  $\text{n/cm}^2 / \text{seg}$

$t_i$  = Tiempo de irradiación ( t )

$t_d$  = Tiempo de decaimiento ( t ).

$\lambda$  = Constante de decaimiento del núclido final.

E = Eficiencia Adimensional.

i = Abundancia fraccional isotópica ( % ).

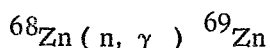
No = No. de Avogadro.

g. = Masa ( g ).

P. A. = Peso atómico ( g/mol ).

Datos del elemento a determinar: como ejemplo 1 gr. de  $^{68}\text{Zn}$  irradiado durante 30 min. y decaído durante 60 Hrs.

La Eficiencia. - La eficiencia es  $2.058 \times 10^{-3}$ .



Donde:

$$\sigma = 0.88 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$E = 2.058 \times 10^{-3}$$

$$\phi = 7 \times 10^{12}$$

$$\text{Peso} = 1 \text{ gr.}$$

$$\text{P.A.} = 65.37 \text{ g/mol.}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior.

$$\text{cpm} = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ at/mol (1gr.) (0.1857) (7 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{seg})}{(0.88 \times 10^{-24} \text{ cm}^2) (1 - e^{-0.693/13.9\text{h} \times 0.5\text{h}})}$$

$$(1 - e^{-0.693/13.9\text{h} \times 60\text{h}}) 60 \text{ seg/min. (2.058 \times 10^{-3})}$$

$$\text{cpm} = 0.0171 \times 10^{23} (7 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{seg}) (0.882 \times 10^{-24} \text{ cm}^2).$$

$$(0.0242) (0.95) (60 \text{ seg/min}).$$

$$\text{cpm} = 0.1482 \times 10^{11}$$

Para estas repeticiones se escogieron trozos metálicos lo -- más cercano posible al escogido originalmente. Los resultados ob-- tenidos se muestran en la tabla IV a continuación:

Tabla IV aluminio irradiado tres veces.

	Cu (ppm)	Zn (ppm)
Alcan 3	480	984
rep.	370	915
rep.	490	940

Alcan 4	497	1510
rep.	523	1540
rep.	490	1585
Reynolds		
(metálico)	2196	3617
rep.	2054	3320
rep.	2127	3752

La tabla anterior ilustra muy claramente la reproducibilidad satisfactoria del método.

#### 5.2.1 Cálculo de eficiencia.

Con el objeto de trabajar con un error estadístico de 1% en el conteo, se hicieron los cálculos de sensibilidad a fin de obtener 10,000 cpm con tiempo de irradiación, de conteo y de decaimiento dados.

Cálculo de eficiencia del sistema de detección empleado para las energías de Cu-64 y Zn-69.

Para ello se hizo una gráfica de calibración empleando como patrones Cs-137, Hg-203 y Zn-113. Como ejemplo pondremos el cálculo para Cs-137.

Se empleó una fuente de actividad conocida, de 347, 435 des/seg.

Se hizo el conteo para las condiciones establecidas con anterioridad en cuanto a la calibración y geometría, se obtuvieron 593 - ctas/seg.

Calculándose la eficiencia de la siguiente manera:

$$E = \frac{\text{ctas/seg (reales)}}{\text{ctas/seg (calculadas por decaimiento)}}$$

Sustituyendo tenemos:

$$E = \frac{593 \text{ c/seg}}{347 \cdot 435 \text{ c/seg}} = 0.170645 \times 10^{-2}$$

De una manera similar se obtienen las eficiencias para el -- Sn-113 de  $0.33398 \times 10^{-2}$  y para el Hg-203 de  $0.497327 \times 10^{-2}$ .

Cálculo de la masa necesaria para tener 10,000 ctas/min. a las 24 hrs. de decaimiento  $t_i = 0.5$  hrs. para Zn-69. De acuerdo a lo expuesto en el inciso de cálculos de sensibilidad y sustituyendo en la ecuación indicada tenemos:

$$A = N \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) (e^{-\lambda t_d}) \times 60$$

$$10,000 = N \times 7 \times 10^{12} \times 0.0882 \times 10^{-24} (1 - e^{-0.693/13.9 \times 0.5})$$

$$(e^{-0.693/13.9 \times 24}) \cdot 2.058 \times 10^{-3} \quad (60)$$

$$N = \frac{\text{No (i) (g)}}{\text{P. A.}} \quad \text{sustituyendo}$$

$$g = 1.03 \times 10^{-3} \text{ gr.}$$

Para Cu-64  $t_i = 0.5$  hrs.  $t_d = 24$  hrs.

$$g = 0.147 \times 10^{-3} \text{ gr.}$$

Teniendo estos datos, se hicieron los cálculos para la fabricación de los patrones. En el caso para hacer el patrón de Cu, se empleó acetato de cobre grado R. A. con una concentración de  $3.2 \times 10^{-3}$  g/ml. y de esto se tomó una alícuota de 0.5 ml. la cual contenía  $5.09 \times 10^{-4}$  g de Cu y que es suficiente para nuestros propósitos de tener buena estadística en el conteo.

De una manera similar se hizo para la preparación del patrón de Zn, en este caso se utilizó nitrato de zinc hexahidratado grado R. A. con una concentración de  $9.2 \times 10^{-3}$  g/ml. teniendo  $1.01 \times 10^{-3}$  g de zinc. En este caso suficiente para tener buena estadística en el conteo.

La gráfica I, nos indica la linealidad del equipo con respecto a la energía, empleando patrones Zn y Cu; la gráfica II, nos muestra un espectro complejo de una muestra de aluminio irradiado, en la cual se marcan los fotopicos correspondientes a Cu-64 y Zn-69; en las gráficas III y IV los espectros correspondientes a los extractos de Cu-64 y Zn-69.



## 6. CONCLUSIONES.

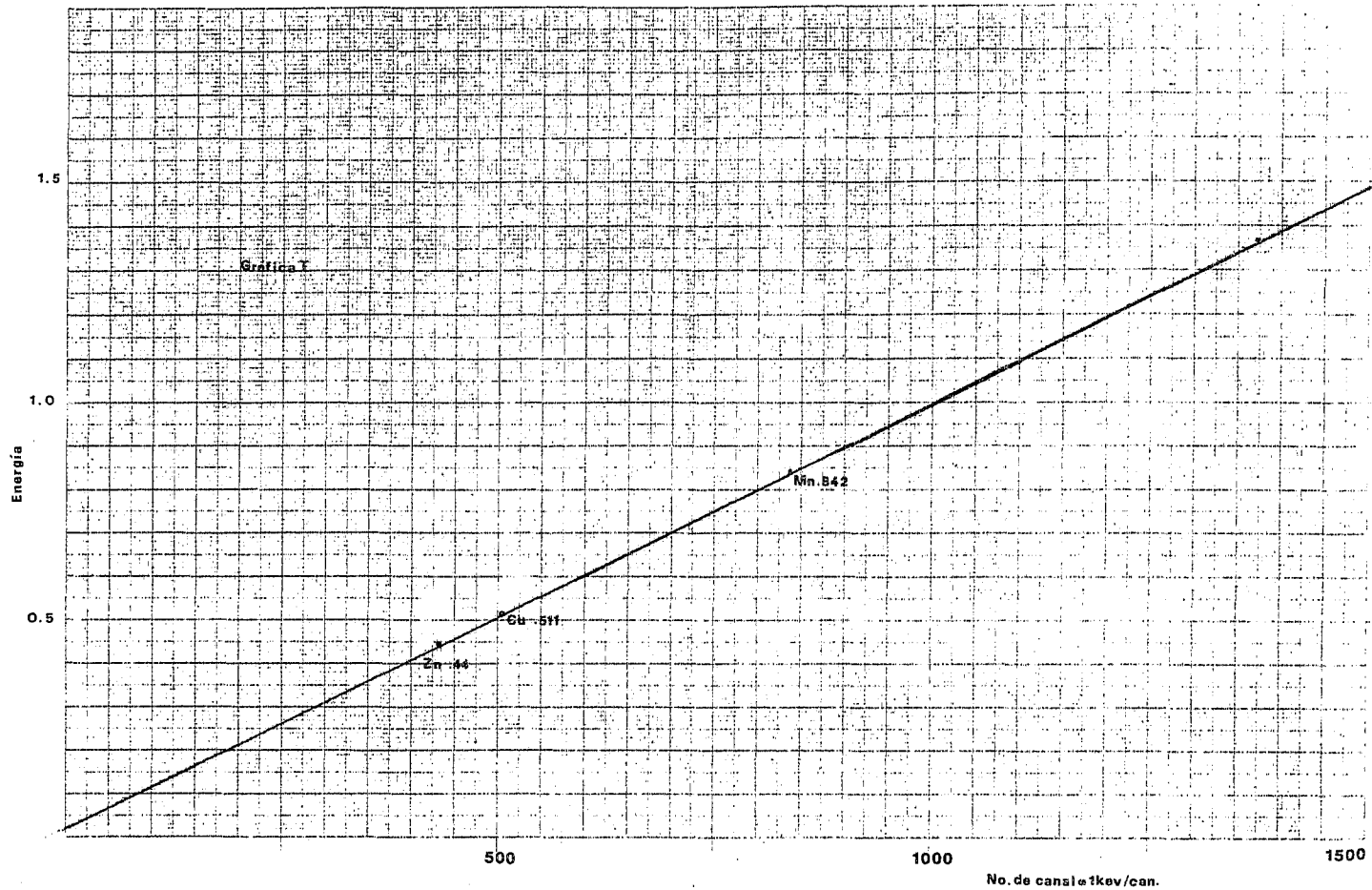
1. En este trabajo hemos contribuido para la puesta a punto de un método analítico para la determinación de cobre y zinc, al nivel de trazas, en matrices de aluminio metálico, utilizando la técnica del análisis por activación con neutrones; al mismo tiempo, hemos utilizado para el paso de la separación radioquímica necesaria, la técnica de separación subestequiométrica propuesta por Ruzicka y Stary, que en nuestro concepto no ha recibido todavía la atención que obviamente merece.
2. El método que proponemos permite determinar la pureza de muestras de aluminio metálico de diversas procedencias, así como la detección de diferencias relativamente pequeñas en el contenido de cobre y zinc en muestras de la misma procedencia, pero que hayan sido fabricadas en tiempos diferentes. La importancia de esto en el control de calidad comercial es directa.
3. Los resultados experimentales muestran que el método utilizado en este trabajo es exacto, con errores de 3.9% para cobre y 0.45 para zinc. Asimismo, la reproducibilidad verifica

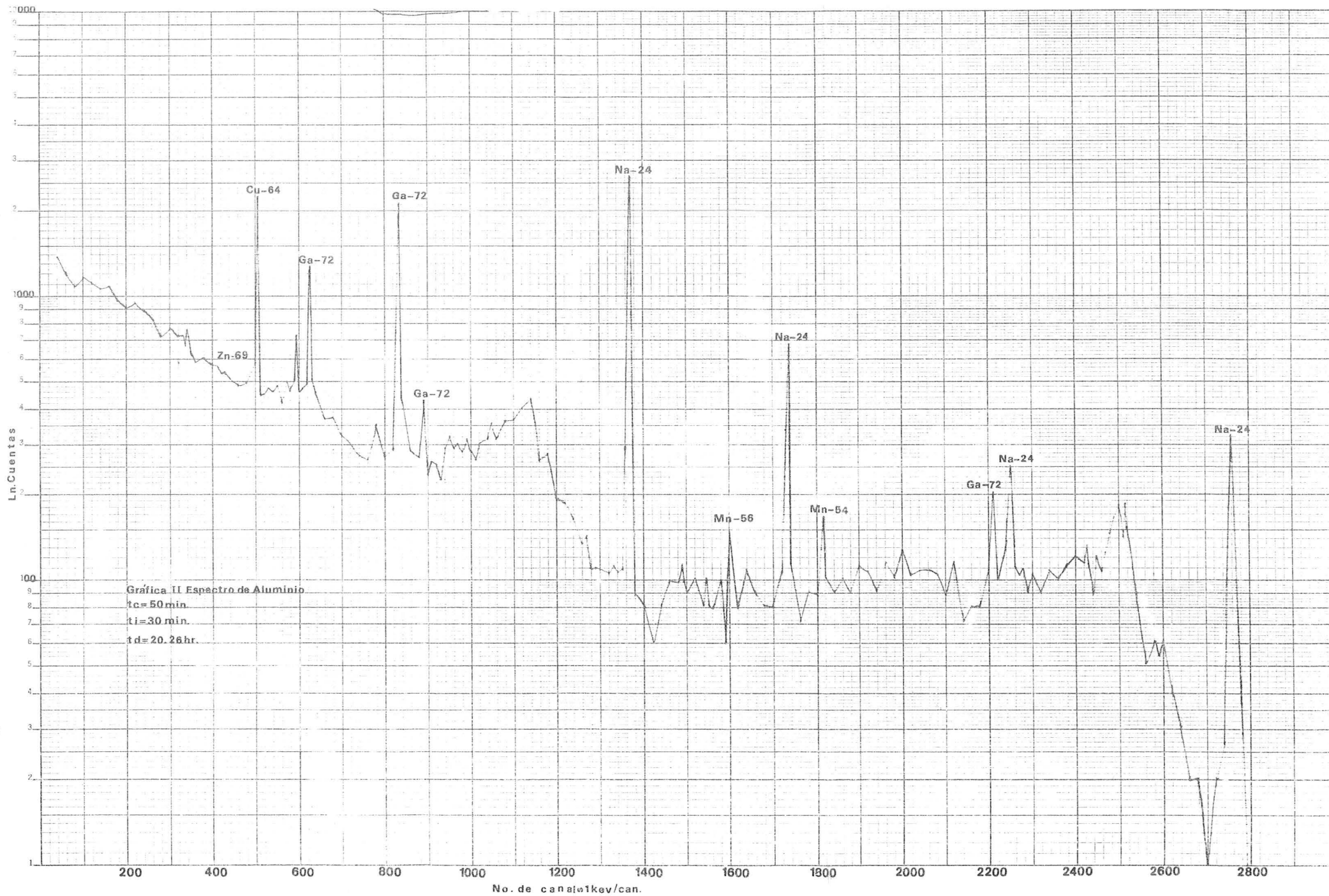
da por medio de análisis repetidos varias veces en la misma muestra, es totalmente satisfactoria.

## 7. BIBLIOGRAFIA.

- 1). - Ruzicka, J., Starý, J., A New Principle of Activation Analysis Separations-I, Talanta 10, 287-293 ( 1963 ).
- 2). - Lyon, W. S., Guide To Activation Analysis. D. Van Nostrand-Co. Inc. Princeton New Jersey ( 1964 )
- 3). - Glasstone, S., Sourcebook on Atomic Energy, New York, D. -- Van Nostrand Co., ( 1950 )
- 4). - Kaplan, I., Et. al., Nuclear Physics. Addison Nesley Publis., Cambridge Mass. ( 1956 ).
- 5). - Friedlander, G., Et al., Nuclear and Radiochemistry John -- Wiley and Sons., New York., ( 1964 ).
- 6). - Carswell, D. J., Introduction To Nuclear Chemistry. Elvesier Publishing Co., Ney York., ( 1967 ).
- 7). - Ralph, E. L., Nuclear Radiation Physics. Prentice Hall, Inc., ( 1956 ).
- 8). - Leniham, J. M. Et al., Activation Analysis Principles and -- Applications. Academic Press. ( 1965 ).
- 9). - Fluharty, R. G., Interaction of Isotopic Radiation with Matter I. Nucleonics 2 (5), 28-40 ( 1948 ).
- 10). - Gauzit, M., Kahan. T., Controle et Protection des Réacteurs Nucléares, T-II, Ed. Dunod (1957).
- 11). - Girardi, F., Et al., The Use of Ge-Li Detector in Activation - Analysis, Radi ochimica Acta 7 4, 202-9 ( 1967 ).

- 12). - Experiments in Nuclear Science (Laboratory Manual A) Semiconductor Detectors, Ist. Ed. Published by Ortec (May 1967).
- 13). - Jopkins, J.J., Triga Mark III Reactor Description. Rept. --- Ga-4339 General Atomic División of General Dynamics Corp., San Diego Cal. (Dic. 1963).
- 14). - Lyon, W. S., Guide To Activation Analysis. D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton, New Jersey, Cap. 5 ( 1964 ).
- 15). - Kruger, P., Principles of Activation Analysis. Ed Winey Interscience, New York ( 1971 ).
- 16). - Lyon, W. S., Guide To Activation Analysis. D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton New Jersey Cap. 4 ( 1964 ).
- 17). - Morrison, G. H. Et al., Solvent Extraction in Analytical Chemistry Ed. Wiley and Sons, Inc. New York ( 1957 ).
- 18). - Ander, P. y Sonnessa, J. A., Principios de Química, Ed. -- Limusa Wiley (1973 ).
- 19). - Ruzicka, J., Stary, J., Isotopic Dilution Analysis by Solvent Extraction-I Talanta, 8, 228-34., ( 1961 ).
- 20). - Ruzicka, J., Stary, J., Isotopic Dilution Analysis by Solvent Extraction-II. Talanta, 8, 296-300, ( 1961 ).
- 21). - Prud'home, J. T., Texas Nuclear Corp. Neutrons Generators. Texas Nuclears Corp. (Subsidiary of Nuclear Chicago Co.)- Austin Texas (March 1962).
- 22). - Zeman, A., Stary, J., A new Principle of Activation Analysis Separations-II, Talanta, 10, 685-689, ( 1963 ).





**K&E** SEMILOGARITMICO 46 5492  
3 CYCLES X 70 DIVISIONS MADE IN U.S.A.  
KEUFFEL & ESSER CO.

