

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

**EFFECTO SZILARD-CHALMERS EN
DIFENIL SELENIO**

*Reg. 41
Del año 75
en TESIUNAM*

T E S I S

Que para obtener el título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a

M. CATALINA A. BELTRAN ARIAS

México, D. F.

1976



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.

CLAS Tesis
ABO M-54
FECHA 1976
PAGC _____



QUINDÍO



QUINDÍO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" EFECTO SEILARD- CHALMERS EN DIPENIL SELENIO "

Q U I M I C O

1 9 7 5

PRESIDENTE : MANUEL NAVARRETE TEJERO
VOCAL : CIELITA ARCHUNDIA DE LA ROSA
SECRETARIO : LUIS CABRERA MOSQUEDA
1er. SUPLENTE : GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
2do. SUPLENTE : RUBEN ORTEGA CARMONA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: CENTRO NUCLEAR DE MEXI-
CO, SALAZAR, EDO. DE MEX.

SUSTENTANTE : MARIA CATALINA ALBA BELTRAN ARIAS

ASESOR DEL TEMA : CIELITA ARCHUNDIA DE LA ROSA

SUPERVISOR TECNICO : SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN

Agradezco al Instituto Nacional de Energía Nuclear la ayuda económica proporcionada para la realización e impresión de esta tesis, misma que se elaboró en el Centro Nuclear de Salazar, Edo. de México.

Mi más sincero agradecimiento a Silvia Bulbulian por su valiosa ayuda para la elaboración de esta tesis. También, doy las gracias al personal del Centro Nuclear de Salazar por la ayuda que tan gentilmente me brindó.

Dedico el presente trabajo a mis padres y hermanos, por los sentimientos tan nobles que siempre me han demostrado.

Catalina.

T E N A R I O

	página
LISTA DE ILUSTRACIONES Y TABLAS	ii
INTRODUCCION	1
I.- GENERALIDADES	4
TERMINOS Y CONCEPTOS	5
PROPIEDADES FISICAS, QUIMICAS Y NUCLEA RES DEL SELENIO. DIFENIL SELENIO.	8
EFECTO SZILARD-CHALBERS	11
II.- MATERIALES Y EQUIPOS EMPLEADOS	12
III.- METODO	22
PREPARACION DE LAS MUESTRAS	23
IRRADIACION DE LA MUESTRA	23
ANALISIS DE LA MUESTRA IRRADIADA	23
DETECCION DE LA MUESTRA	24
IV.- RESULTADOS	26
V.- DISCUSION Y CONCLUSION	31
 BIBLIOGRAFIA	 34

LISTA DE ILUSTRACIONES

	página
FIG. 1.- Reactor Triga Mark III del Instituto Nacional de Energía Nuclear	15
FIG. 2.- Frente del sistema cromatográfico	16
FIG. 3.- Diagrama de bloques del cromatógrafo de gases	20
FIG. 4.- Detector de Ge-Li acoplado a un ana- lizador multicanal	24
FIG. 5.- Adaptación de un tubo de cobre a la salida del cromatógrafo	25
FIG. 6.- Radiocromatograma del compuesto bur - bujado en benceno	28
FIG. 7.- Radiocromatograma del compuesto ab - sorbido en cartuchos de papel filtro	29

LISTA DE TABLAS

TABLA I.- Propiedades nucleares del selenio	10
-------------------------------------------------------	----

INTRODUCCION

Este trabajo está basado en los efectos químicos que se producen cuando el núcleo de un átomo captura una partícula, este cambio se conoce como reacción nuclear. Las reacciones nucleares son de dos tipos: las que producen un cambio en el número atómico y forman un elemento diferente al original y aquellas que producen un isótopo del elemento original. Para separar los átomos radiactivos del material original en el primer caso basta aplicar métodos químicos como precipitación o extracción por solventes; en cambio, en el segundo es más difícil debido a que el elemento radiactivo presenta el mismo comportamiento químico que el elemento original, ya que son isótopos.

Szilard y Chalmers en 1934 mostraron que, en ciertas circunstancias, el isótopo activo formado en una reacción nuclear puede ser separado químicamente, con una actividad específica muy alta del material irradiado, aún cuando el número atómico del radioisótopo sea el mismo que el del elemento original. La reacción nuclear más importante que produce un radionúclido de igual número atómico que el elemento original es la captura de un neutrón térmico por el núcleo, que se conoce como reacción (n, γ) . El núcleo producido por esta reacción nuclear sufre un retroceso debido principalmente a la emisión de radiación electromagnética durante la captura. Por lo general, la energía de retroceso es suficiente para romper el enlace químico entre el átomo afectado y el resto de la molécula. La separación del radioisótopo se puede realizar fácilmente cuando el átomo separado por el retroceso no se recombina

con el compuesto original y permanece en una forma química diferente (1).

Los dos investigadores antes mencionados expusieron yoduro de etilo (C_2H_5I) a un flujo de neutrones y encontraron que podían extraer una parte del yodo radiactivo (^{128}I) resultante de la reacción nuclear por extracción con agua el cual tenía que estar en una forma química diferente a la original, ya que la molécula de yoduro de etilo por sí misma es insoluble en agua. El experimento muestra que, en el curso de la reacción (n, γ), el enlace entre el radical orgánico y el yodo se rompe; a este efecto se le llama efecto Szilard-Chalmers (2). Para la separación de los isótopos en este experimento es esencial que el intercambio entre los átomos del yoduro de etilo original y el nuevo producto formado sea muy lento, de otra manera se produciría una recombinación del isótopo radiactivo con la molécula original y anularía el efecto químico de la reacción (n, γ).

En el presente trabajo, en particular, se estudió el efecto Szilard-Chalmers en el selenio. El selenio natural posee varios isótopos estables que tienen secciones eficaces de captura de neutrones considerablemente grandes, por lo que su estudio es interesante. Se han realizado a partir de 1941 varios trabajos (3,4) en los que se estudia el efecto de la reacción (n, γ) en compuestos inorgánicos de selenio. Los autores de estos trabajos han encontrado que el selenio que captura neutrones cambia de forma química, lo que hace posible separarlo del selenio original. Este tipo de trabajo no se había efectuado en compuestos orgánicos del selenio.

Los compuestos órgano-metálicos, en general, ofrecen un considerable interés ya que han sido utilizados por mucho tiempo para la preparación de fuentes radiactivas con una actividad específica alta, (radiactividad por unidad de masa), por medio de las reacciones Szilard-Chalmers. El objeto de este trabajo es la separación

ción de radioisótopos del selenio que han sufrido cambios químicos, debido al efecto de la reacción (n, γ) en el difenil selenio, con el propósito de preparar este tipo de fuentes radiactivas con los isótopos del selenio.

I . G E N E R A L I D A D E S .

TERMINOS Y CONCEPTOS

ISOTOPOS.- Son los átomos que tienen el mismo número de protones en su núcleo combinados con diferente número de neutrones. Por ejemplo, para el caso del selenio, el núcleo de $^{74}_{34}\text{Se}$ está formado por 34 protones y 40 neutrones, o sea un total de 74 nucleones; en cambio el $^{80}_{34}\text{Se}$ tiene en su núcleo 34 protones y 46 neutrones o sea un total de 80 nucleones. Cuando los núcleos se desintegran los isótopos se llaman radioisótopos.

DECAIMIENTO RADIATIVO.- Se llama así el fenómeno de la desintegración de los radioisótopos que se pueden convertir en otros núcleos del mismo o de otro elemento, el cual es un decrecimiento exponencial.

VIDA MEDIA.- Denotada como $T_{1/2}$, es el tiempo en el que decae la mitad de los átomos radiactivos, y es específico para cada radioisótopo. Ejemplos:

Isótopo	Vida media
$^{75}_{34}\text{Se}$	120.4 días
$^{83}_{34}\text{Se}$	23 minutos

TIPOS DE REACCIONES.- La desintegración de un radioisótopo se efectúa durante la emisión de diversas partículas o radiaciones. La radiación emitida es de tres tipos principales: alfa (α), beta (β) y gamma (γ). Las partículas α son núcleos de helio, las partículas β son electrones de origen nuclear y las radiaciones γ

son ondas electromagnéticas.

UNIDADES DE ENERGÍA.- Las unidades de energía utilizadas son: electrón-volt (eV), kiloelectrón-volt (KeV) y el megaelectrón-volt (MeV). El eV se define como la energía cinética que adquiere un electrón al pasar a través de una diferencia de potencial de un volt.

Tanto la energía de las radiaciones como el tipo de radiación y la vida media ayudan a caracterizar a cada uno de los radioisótopos en particular. La energía de la radiación gamma que emite cada radioisótopo cuando se desintegra por emisión de radiaciones electromagnética es bien definida.

UNIDADES DE RADIATIVIDAD.- Las más usadas son: el Curie o Curie (Ci), el milicurio (mCi) y el microcurio (μ Ci).

El Curie se define como la unidad de actividad y es igual a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo (dps).

ISOMEROS NUCLEARES.- Son los radioisótopos que teniendo el mismo número de protones y de neutrones tienen diferentes propiedades nucleares como sus vidas medias y sus radiaciones; considerando que el isómero más excitado o de mayor energía recibe el nombre de metaestable, se indica con una letra "m", y el de menor energía es el estado base.

En el caso del selenio se tiene el $^{83}_{34}\text{Se}$ que posee dos isómeros nucleares el $^{81m}_{34}\text{Se}$ y el $^{81}_{34}\text{Se}$ cuyas vidas medias son 57 y 18.6 minutos respectivamente.

TRANSICION ISOMERICA (T. I.).- Es la conversión del estado nuclear metaestable al estado base con emisión de uno a varios rayos gamma.

CAPTURA ELECTRONICA (C. E.).- Es el proceso de desintegración en el cual el núcleo captura un electrón de las órbitas electrónicas interiores, y generalmente, va acompañado de un reagrupamiento, de los electrones, que provoca la emisión de radiación. Cuando

el electrón capturado es de la capa K se denomina captura K.

SECCION TRANSVERSAL DE ACTIVACION (σ).- Es la probabilidad de que una partícula incidente sea capturada por un núcleo. La unidad σ ha sido establecida arbitrariamente como 10^{-24} cm² y se denomina barn.

MATERIAL RADIOACTIVO LIBRE DE PORTADOR.- Es aquel isótopo radiactivo que no está mezclado con isótopos estables (5,6,7,8).

PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y NUCLEARES DEL SELENIO

DIPENIL SELENIO

El selenio es un elemento que pertenece al grupo VI A de la Tabla Periódica y en la naturaleza tiene un gran número de isótopos estables. Su peso atómico dado por la Tabla Internacional de Pesos Atómicos es de 78.96 unidades atómicas de masa. Su número atómico es de 34 y su configuración electrónica en estado base es de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$, como se puede observar la estructura electrónica del selenio se aproxima a la configuración del gas inerte que lo sigue, o sea, la del kriptón.

Por lo referente al estado natural el selenio se encuentra frecuentemente en la pirita y en la marcassita de las rocas sedimentarias; y puede formar compuestos con estado de oxidación de -2, +2, +4 y +6 (9).

Las propiedades nucleares del selenio se ponen de manifiesto en la Tabla I., en donde se encuentran los radioisótopos que se pueden formar por la reacción (n, γ) . La información en cada columna es la siguiente:

Columna 1: En ella se tiene una lista de los isótopos en función del número de masa.

Columna 2: Se tiene una lista de la abundancia de cada isótopo en la naturaleza.

Columna 3: Se tiene una lista de la vida media de los isótopos radiactivos. Se usa la siguiente notación: s=segundos, m=minutos, d=días y a=años.

Columna 4: En esta columna se indica las formas de decaimien-

to de cada radioisótopo.

Columna 5: Se tiene una lista de las secciones transversales para la reacción (n, γ) en barns.

Los datos en la tabla I muestran que sólo es conveniente medir el ^{75}Se y ^{81m}Se , a pesar de que al someter el difenil selenio a una reacción (n, γ) se forman todos los isótopos del selenio. Es to puede explicarse como sigue: isótopos como ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se y ^{82}Se son estables y como tales no emiten ninguna radiación con la cual se pueden detectar. Los isótopos ^{77m}Se , ^{83}Se , ^{84}Se y ^{85}Se poseen vidas medias muy cortas por lo que son prácticamente imposibles de detectar ya que después de haber pasado las muestras por el cromatógrafo de gases estos radioisótopos habrían decaído completamente.

En fin, se pueden ir desechando isótopos que por sus propiedades no pueden analizarse por el método que posteriormente se describirá.

El ^{75}Se tiene una vida media de 120.4 días, decae por captura electrónica y emite radiaciones electromagnéticas de varias energías (principalmente de 0.121, 0.136 y 0.400 Mev); el ^{81m}Se tiene una vida media de 57 minutos y decae a ^{81}Se (18.6 m) por transición isomérica con emisión de radiaciones gamma de 0.103 Mev. Ambos pueden ser medidos con detectores de centelleo y el equipo electrónico conveniente.


El compuesto de selenio empleado en este trabajo fue difenil selenio de fórmula , en estado sólido presenta el aspecto de agujas amarillas, su peso molecular es de 233.17, su punto de ebullición es de 301-2°C a 760 mm de Hg, solidifica a los 2.5°C, presenta una densidad de 1.351 a 20°C, es soluble en alcohol, éter y benceno e insoluble en agua (10,11,12).

TABLA I.- Propiedades nucleares del selenio.

Isótopo:	Abundancia en la naturaleza (%):	Vida media:	Formas de descomposición:	Sección transversal para captura térmica (b):
$^{74}_{34}\text{Se}$	0.87	55 ± 5
$^{75}_{34}\text{Se}$	120.4d	CE
$^{76}_{34}\text{Se}$	9.02	21 ± 2
$^{77\text{m}}_{34}\text{Se}$	17.5s	TI
$^{77}_{34}\text{Se}$	23.52	$0.33 \pm 0.04 (^{79\text{m}}\text{Se})$
$^{79}_{34}\text{Se}$	$6.5 \times 10^4 \text{ a}$	β^-
$^{80}_{34}\text{Se}$	49.82	0.08 ± 0.01
$^{81\text{m}}_{34}\text{Se}$	57m	TI
$^{81}_{34}\text{Se}$	18.6m	β^-
$^{82}_{34}\text{Se}$	9.19	$0.04 \pm 10 (^{83\text{m}}\text{Se})$ $0.006 \pm 1 (^{83}\text{Se})$
$^{83\text{m}}_{34}\text{Se}$	70s	β^-
$^{83}_{34}\text{Se}$	23m	β^-

EFECTO SZILARD- CHALMERS

Los investigadores ingleses L. Szilard y T. A. Chalmers, en 1934 descubrieron un fenómeno interesante al lograr separar los productos radiactivos de una reacción (n, γ) del material originalmente irradiado, sin emplear los métodos tradicionales.

Antes de esa fecha, se sabía que el producto isotópico en la mayoría de las reacciones (n, γ) no podía separarse por los métodos tradicionales. Sin embargo, la emisión del fotón de rayos gamma después de la absorción de un neutrón provoca el retroceso del núcleo y con frecuencia la energía del retroceso basta para romper la liga química que une el átomo radiactivo y la molécula de la que formaba parte. El átomo radiactivo producto, aunque isotópico con el átomo original, se presenta en diferente forma química, lo cual hace posible su separación del material original. Al fenómeno anterior se le denominó efecto Szilard-Chalmers en honor a sus descubridores.

En general el proceso Szilard-Chalmers es muy empleado, ya que permite obtener radioelementos de elevada actividad específica a partir de moléculas que contienen un núcleo del mismo número atómico que el radioelemento que se quiere producir. Dicho efecto se ha estudiado en derivados halogenados, en compuestos de manganeso, arsénico y selenio (selenitos y selenatos)(13).

II . MATERIALES Y EQUIPOS EMPLEADOS .

MATERIALES Y EQUIPOS EMPLEADOS

En esta segunda parte se hace mención del material empleado en la parte experimental y los equipos usados, con algunas de sus características, para el estudio del efecto Szilard-Chalmers en los átomos de selenio en el difenil selenio.

MATERIALES:

Difenil selenio marca Venton, Alfa Products, cuya pureza se determinó por cromatografía en fase gaseosa, empleando las condiciones cromatográficas que posteriormente se indicarán para la muestra radiactiva.

Dos columnas de 2.40 metros de longitud, ambas empacadas con fase estacionaria de sílicón SE-30 (líquido no volátil) absorbida sobre soporte de tierra blanca de diatomáceas llamada Chromosorb W.

Una microjeringa Halminton de 5 μ l, y gas helio.

EQUIPOS:

Para la irradiación con neutrones térmicos (energía promedio de 0.1 eV) de la muestra de difenil selenio se usó el reactor nuclear Triga Mark III del Centro Nuclear de México, siendo las características de dicho reactor las siguientes:

Tipo: Alberca.

Combustible: Uranio enriquecido con 20% de uranio 235.

Moderador: Hidruro de zirconio en relación de 1.7 de hidrógeno a 1.0 de zirconio.

Reflector: Grafito.

Potencia máxima: 1 Mw.

Flujo de potencia máxima: 2×10^{12} n/cm² s en el dispositivo

giratorio del núcleo y 7×10^{12} n/ cm² s en el dispositivo neumático (14).

La figura 1 muestra el reactor, tipo alberca, del Centro Nuclear, Salazar, Estado de México.

El análisis de los productos de descomposición formados al someter difenil selenio a una reacción (n,γ) se hizo con un cromatógrafo convencional de operación isotérmica tipo Yanagimoto GCG-550 FT, provisto de un detector de conductividad térmica. La figura 2 muestra el cromatógrafo visto de frente.

En general, la cromatografía se define como la separación de los componentes de una mezcla entre dos fases; y es un método analítico usado en química para separar e identificar mezclas de compuestos químicos y está basada, principalmente, en los fenómenos de adsorción, partición e intercambio iónico (15).

Aunque existen varios tipos de cromatografía, se hará énfasis en la cromatografía gas-líquido, ya que fue la empleada para el análisis de la muestra irradiada de difenil selenio. El principio de la separación cromatográfica gaseosa es la distribución de la muestra entre dos fases: una fase estacionaria líquida y una fase gaseosa móvil que atraviesa el líquido.

Por lo referente al cromatógrafo de gases sus partes más importantes son: la columna separadora y el detector de masas.

Columna.- El proceso de la separación de las componentes se realiza dentro de la columna, la cual tiene las dos fases: la estacionaria y la móvil.

La fase estacionaria es la que realiza la función de separar los componentes de la mezcla. Para ser más eficiente, la fase líquida debe presentar una gran superficie al paso de la fase gaseosa, por lo que se encuentra depositada en forma de una capa extremadamente delgada sobre la superficie de un sólido inerte o soporte (en este caso particular Chromosorb W) finamente dividido; di-

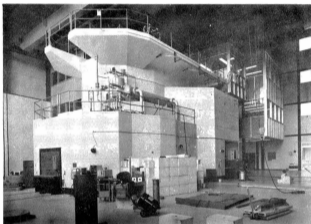


FIG. 1.- Reactor Triga Mark III del Instituto Nacional de
Energía Nuclear.

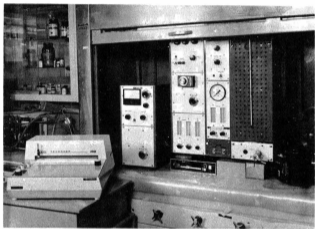


FIG. 2.- Frente del sistema cromatográfico.

cha fase líquida está formada por un solvente no volátil. El soporte debe ser poroso, presentar la mayor superficie posible por unidad de volumen y no debe ser adsorbente.

La fase móvil consiste en la mezcla que se desea analizar y un gas acarreador, que generalmente es un gas inerte, que fluye constantemente, en el cual va a ser transportada la mezcla.

La mezcla gaseosa que se va a analizar se introduce en cualquiera de las dos columnas, tomando la otra como referencia, inyectándola en la corriente del gas acarreador. Para la cromatografía de gases en líquidos, los componentes de la mezcla se mueven dentro de la columna de acuerdo con su volatilidad y de su interacción con la parte líquida de la fase estacionaria.

Los factores esenciales que intervienen para lograr una columna eficiente son: la geometría de la columna, la naturaleza del soporte y la fase estacionaria que lo cubre. Para columnas se recomienda usar acero inoxidable, cobre, bronce o cristal; en diámetro y longitud varían. El tipo de columna se escoge en función del compuesto que se desea analizar.

El gas acarreador surge de un cilindro de acero o de un generador de gas, pasa a través de una válvula reductora ordinaria y de ahí viaja a lo largo de la columna. La muestra se introduce en la línea del gas acarreador con un inyector. Después de separarse en la columna, los componentes pasan al detector donde son analizadas. Estos datos son medidos en el registrador, que puede ser un simple galvanómetro o un equipo comercial adecuado en el que los datos se registren automáticamente.

El flujo y la presión del gas acarreador se ajusta por medio de una válvula reguladora de presión. La presión diferencial, o sea la que prevalece a la salida, comparada con la presión atmosférica, se produce a través de una mayor presión en el cilindro. La caída de presión dentro de la columna se mide con un manómetro y

la velocidad del flujo del gas, en mililitros por minuto, se determina después de pasar por el detector con un medidor de flujo.

El gas acarreador que transporta la fase móvil, puede ser helio, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono. La velocidad de flujo del gas acarreador usada ordinariamente está entre 10 y 100 mililitros por minuto.

La cantidad de la mezcla de gas que se introduce para la separación debe ser muy pequeña, puesto que grandes cantidades producen picos muy anchos en el cromatograma obtenido en el registrador.

Los líquidos deben ser convertidos en vapores antes de introducirse a la línea del gas acarreador y es muy importante controlar su temperatura en el momento de introducirlos. En general, al introducir líquidos se debe tener cuidado de que la volatilización ocurra lo más rápidamente posible. Esto se puede lograr si la temperatura en el lugar de inyección es mayor que la de la columna.

Detector de masas.- El detector diferencial muestra separadamente cada componente en el momento de registrarlas y el resultado aparece como una curva gaussiana. No existe hasta la fecha un aparato detector que sea universal; sin embargo, existen algunos que se ajustan perfectamente a las necesidades que surgen en problemas específicos. El detector de conductividad térmica, llamado también calorómetro consiste en un alambre metálico o filamento estirado en el centro y a lo largo de un cilindro de metal. El alambre, que debe tener un alto coeficiente de temperatura y de resistencia, es calentado por una corriente eléctrica, estableciéndose una diferencia de temperatura entre el cilindro y el alambre. Esta diferencia de temperatura depende de la conductividad del gas que hay dentro del cilindro. La temperatura del alambre se traduce en una variación de la resistencia la cual se mide en un

puente de Wheatstone. Este detector responde a una gran variedad de vapores y tiene buena sensibilidad y linealidad (16).

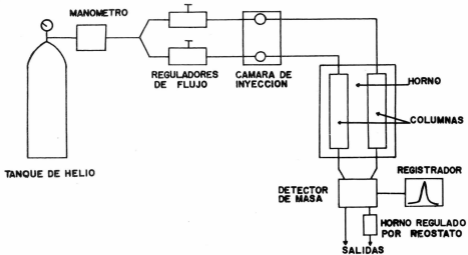
Un término usado con frecuencia en cromatografía de gases es el tiempo de retención, considerado como el lapso de tiempo desde la inyección de la muestra en el cromatógrafo hasta la aparición del punto máximo del pico en el cromatograma de masas.

La figura 3 muestra el diagrama de bloques del cromatógrafo de gases tipo Yanagimoto GCG-550 FT empleado.

Para fines de este trabajo, también, se usaron un detector de centelleo de NaI (Tl) acoplado a un analizador monocanal y un detector de Ge-Li acoplado a un analizador multicanal. Tanto el monocanal como el multicanal son sistemas electrónicos de uno o muchos canales respectivamente, cuya función es guardar en una memoria la información dada por el detector; posteriormente dicha información se obtiene por medio de un registrador.

El equipo de detección utilizado para contar las desintegraciones de los radioisótopos del selenio estudiados en este trabajo se observa en la figura 4.

FIG. 3.- Diagrama de bloques del cromatógrafo de gas.



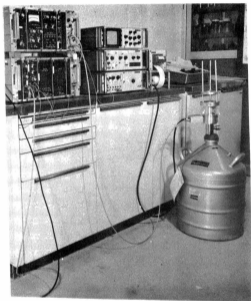


FIG. 4.- Detector de Ge-Li acoplado a un multicanal.

III . M E T O D O .

METODO

PREPARACION DE LAS MUESTRAS:

Las muestras de difenil selenio, de aproximadamente 10 microli-tros, se sellaron al vacío en tubos capilares de vidrio en la si-guiente forma: se congelaron a la temperatura de nitrógeno líqui-do, previa conexión a la línea de vacío, se recalentaron y enfrig-ron varias veces con el fin de bombear el aire y tener dentro de la ampolleta una presión mínima y constante. Finalmente las ampolletas se sellaron.

IRRADIACION DE LA MUESTRA:

La muestra se irradió por media hora con un flujo de neutro-nes térmicos, aproximadamente 7×10^{12} n/ cm²s dentro del reac-tor empleando el dispositivo neumático. El efecto químico, de la reacción (n,β), en el difenil selenio se determinó con el cromató-grafo de gases.

ANALISIS DE LA MUESTRA IRRADIADA:

El análisis se realizó inmediatamente después de transcurrido el tiempo de irradiación, para ello el difenil selenio irradiado se inyectó en el cromatógrafo con una microjeringa.

La muestra inyectada en el cromatógrafo de gases fue de un ml crolitro, manteniendo a 300°C la cámara de inyección y el detector de masas, y las columnas del cromatógrafo a 240°C. La sensibilidad del cateterómetro usada fue de 2 mV, y la del integrador a 10 mV con velocidad de papel de 2 cm/ min. El gas vector He₂, utilizado co-mo acarreador, se mantuvo a velocidad de 40 ml/ min.

Las fracciones eluidas por la columna se obtuvieron en dos formas diferentes: las fracciones eluidas de una alícuota se burbujearon en benceno enfriado durante un tiempo aproximado de 24 segundos cada una, para ello se adaptó una extensión de cobre a la salida del cromatógrafo, dicha extensión se mantuvo dentro de un horno para evitar la condensación de vapores. Ver figura 5. Las fracciones eluidas con otra alícuota se absorbieron en cartuchos pequeños de papel filtro con un orificio en el centro con el propósito de permitir la circulación del gas acarreador. Las fracciones eluidas en los cartuchos se pusieron inmediatamente en tubos con benceno.

DETECCION DE LA MUESTRA IRRADIADA:

Cada fracción eluida se contó en un sistema de detección, que emplea un cristal de yoduro de sodio acoplado a un analizador monocanal. Con los datos obtenidos se graficó el radiocromatograma respectivo a cada caso, usando como referencia el cromatograma de masas.

La retención de ^{75}Se y $^{81\text{m}}\text{Se}$ se calculó comparando la actividad de las fracciones eluidas correspondientes al difenil selenio radiactivo, con la actividad de un testigo de la misma muestra inyectada, la radiactividad de este último se consideró como el cien por ciento de la actividad total. Las mediciones fueron hechas con la ayuda de un sistema formado por un detector de Ge-Li acoplado a un analizador multicanal.

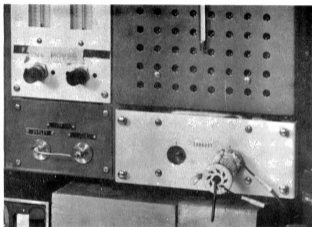


FIG. 5.- Adaptación de un tubo de cobre a la salida del cromatógrafo.

IV . RESULTADOS .

RESULTADOS

Las figuras 6 y 7 muestran gráficamente los resultados obtenidos de la irradiación neutrónica de la muestra de difenil selenio.

Los cromatogramas de masas indicados, por las líneas continuas, en las dos figuras muestran un pico principal "A" que corresponde al difenil selenio; el tiempo de retención del difenil selenio inerte fue determinado previamente, con un valor de 66 segundos; se observa además un pequeño pico "B" que corresponde a un producto de descomposición con tiempo de retención mayor que el correspondiente al difenil selenio. Si el detector de masas mide este pico con la misma eficiencia que el difenil selenio se puede decir que la descomposición macroscópica de este compuesto es menor de 1%.

Los radiocromatogramas obtenidos, indicados en las figuras 6 y 7 con línea punteada, muestran lo siguiente: en la primera serie de fracciones eluidas sólo se observa un pico, cuyo tiempo de retención es menor al del difenil selenio; este producto es evidentemente más volátil que el difenil selenio ya que logra pasar por el tubo de cobre. En la segunda serie se pierse el pico de este producto, ya que probablemente se volatiliza y no se absorbe en los cartuchos de papel filtro, sin embargo los productos con puntos de ebullición altos se absorben en el papel filtro.

Los radiocromatogramas están corridos respecto a los cromatogramas de masas, porque los productos eluidos pasan primero por el detector de masas y después de que salen de éste se recogen a

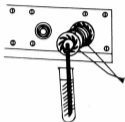
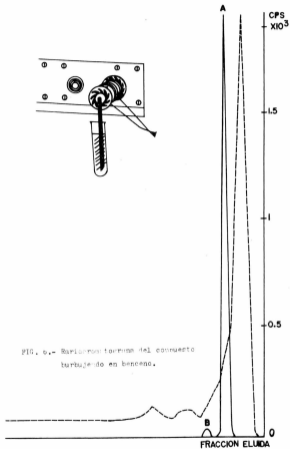


FIG. 6.- Variaciones de actividad del conueto
turbujando en benceno.



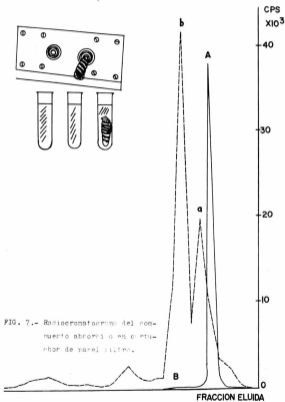


FIG. 7.- Radiocromatograma del compuesto abnorme en el detector de selenio.

la salida del cromatógrafo.

El pico "a" del radiocromatograma de la segunda serie de fracciones eluidas corresponde al difenil selenio, ya que sale con un tiempo de retención semejante al de este compuesto observado en el cromatograma de masas, si se considera el corrimiento antes mencionado, con 11.65% de la radiactividad total. El pico "b" con aproximadamente 26.14% de la radiactividad total, corresponde al compuesto "B" del cromatograma medido en el detector de masas. Una vez que sale este pico "b" empieza a salir el resto del material radiactivo poco a poco con tiempos de retención grandes sin definirse ningún pico en particular. Esto puede deberse a dos causas: la primera es que tratándose de productos libres de portador se comportan de una manera diferente a los compuestos macrocíclicos y la segunda que posiblemente se necesite trabajar a temperatura más alta para definir los picos de los nuevos productos; esto último no se pudo efectuar en el cromatógrafo usado ya que se trabajó a la temperatura máxima que permite el equipo.

V . D I S C U S S I O N Y C O N C L U S I O N .

DISCUSION Y CONCLUSION

DISCUSION:

Como medida de seguridad el cromatógrafo de gases empleado tuvo que instalarse dentro de una campana de extracción, ya que el difenil selenio es un compuesto altamente tóxico. Ver figura 2.

El cromatógrafo de gases en sí se modificó en algunas de sus partes:

Debido al alto punto de ebullición del difenil selenio se trabajó a temperaturas elevadas; por lo mismo las entradas a la cámara de inyección se cubrieron con tapones de teflón, los cuales resisten altas temperaturas.

Reguladores de flujo.- El aparato tiene reemplazados los reguladores de presión originales por reguladores de flujo, que mantienen constante el flujo mediante una variación de presión a la entrada de la columna. El sistema tiene la ventaja de propiciar una mejor reproducibilidad de los picos cromatográficos (17).

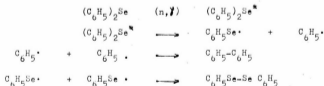
A la salida de las columnas del cromatógrafo y a continuación del detector de masas se adaptó un tubo de cobre de 15 cm de longitud, el cual se colocó dentro de un horno regulado por un reóstato. Ver figura 5.

CONCLUSION:

Por los resultados obtenidos se puede decir que la mayor parte de las moléculas de difenil selenio afectadas por la reacción (n, γ) cambian de forma química ya que sólo un 11.65% de la radiactividad total se encuentra en forma de difenil selenio. Esto mues

tra que los efectos del retroceso producidos, por la desexcitación de los núcleos compuestos de selenio, rompen la mayor parte de los enlaces químicos, dejando en libertad los átomos radiactivos de selenio que probablemente se recombinan posteriormente con otros radicales o con otras moléculas para formar compuestos químicos nuevos. La razón por la que no se observan estos compuestos nuevos en el cromatograma de masas es que la probabilidad de que se lleven al cabo las reacciones nucleares es muy pequeña; por lo que posiblemente uno de cada 10^{10} átomos de selenio se reactiven. Una concentración tan baja de moléculas no puede observarse en un cromatograma de masas, en cambio en el radiocromatograma sí se ve la actividad detectada en fracciones pequeñas de átomos.

Debido a las pequeñísimas cantidades de los nuevos compuestos químicos formados no ha sido posible, hasta el momento, determinar su identidad. Pero podría pensarse en la posible formación de compuestos como el difenil diselenio por medio de las siguientes reacciones (18,19):



* indica que el átomo está radiactivo.

Esto último daría como resultado otro nuevo estudio, si es factible la preparación en el laboratorio de compuestos como el difenil diselenio.

BIBLIOGRAFIA .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Curso Básico Sobre Radioisótopos e Instrumentación Nuclear. Instituto Nacional de Energía Nuclear. México, 1972.
- 2.- Broda, E.
Advances in Radiochemistry and in the Methods of Producing Radioelements by Neutron Irradiation. Cambridge, University Press, 1950.
- 3.- Al-Siddique, F. H. and Waddock, A. G. Chemical Effects of the (n, γ) Reaction in Alkali Selenates. J. Inorg. Nucl. Chem. 34, pp. 3007-3014, 1972.
- 4.- Tenorio, D.
Efectos Químicos del Decaimiento Beta del ^{83}Se en el Selenato de Potasio. Puebla, 1975.
Tesis: Químico. Universidad Autónoma de Puebla.
- 5.- Nesmeyanov, N., et al. Handbook of Radiochemical Exercises. New York, Mc Millan, 1965.
- 6.- Paires, P. A. y Parks, B. H.
Radioisótopos. Técnicas de Laboratorio. Ed. Universitaria de Buenos Aires, 1960.
- 7.- Martínez, A. y Bulbulian, S. Los Isótopos Radiactivos. Naturaleza, 5 (2) p. 85-87, 1974.
- 8.- Nataix, M. Diccionario de Electrónica y Energía Nuclear Inglés-Español. Ediciones Técnicas Danae, 1969.
- 9.- Leddicotte, G. W.
The Radiochemistry of Selenium. National Academy of Sciences. Washington, 1961.

- 10.- Weast, R. C. Handbook of Chemistry and Physics 53 th. Ed.
Rubber Co., 1972.
- 11.- Lederer, W. C. Table of Isotopes 6 th. Ed. John Wiley-Sons,
Inc., 1967.
- 12.- Haissinsky, M. and Adloff, J.
Radiochemical Survey of the Elements. Elsevier Publishing
Company. Amsterdam, 1965.
- 13.- Glasstone, S.
La Energía Atómica. Compañía Editorial Continental, S.A. Mé-
xico, 1961.
- 14.- Gómez, J.
Cálculo del Sistema de Enfriamiento del Reactor Nuclear Tri-
ga Mark III. México, 1964.
Tesis: Ing. Químico. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 15.- Keller, R. A. Gas Chromatography. Scientific American. 1. pp
1-11, 1960.
- 16.- Del Campo, J.
El Detector de Secciones Transversales y su Aplicación en el
Análisis de Gases. México, 1967.
Tesis: Físico. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 17.- Halter, M. E. y Llabador, Y. Adaptación de un Cromatógrafo de
Gases para el Análisis de Sustancias Radiactivas sin Porta-
dor. Rev. Soc. Quim. Mex. 19 (2), p. 57-59, 1975.
- 18.- Thomas, A.
Action des Radiations Ionisantes et des Neutrons Sur le
Diphenyl-Tellure Pur et en Solution. Strasbourg, 1973.
These: Docteur 3^{eme} Cycle en Chimie. Université Louis Pasteur.
- 19.- Thomas, A. et Labador Y. Effets Chimiques Associes a la
Reaction (n, γ) dans le Diphenyl-Tellure Pur et en Solution.
Radiochem. Radiocanal. Letters. 14 (5-6), 333-340, 1973.