

DETERMINACION DE CONSTITUYENTES MAYORITARIOS EN ZEOLITAS CUBANAS MEDIANTE EL ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES RAPIDOS

P. Sarría, V. Freixas, L. Betancourt, L. Aneiros, S. Rondón, R. Pioto
 Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares
 La Habana, Cuba

Resumen

En el presente trabajo se determinó el contenido de silicio, aluminio y hierro en dos muestras de zeolitas procedentes de los yacimientos Palmarito y Orozco, empleando los métodos absoluto y relativo de análisis por activación. Se establece la relación del número de átomos de Si al número de átomos de aluminio y hierro.

DETERMINATION OF MAJOR COMPONENTS IN CUBAN ZEOLITES THROUGH FAST-NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Abstract

The silicon, aluminium and iron content were determined in two samples taken from Palmarito and Orozco deposits by absolute and relative activation analysis. The ratio of silicon atom number per aluminium and iron atom number was established.

INTRODUCCION

La zeolita como recurso natural puede ser utilizada en las más diversas ramas de la economía. Tan solo por los beneficios que reporta en la agricultura y en la construcción se justifica su explotación. Sin embargo, para poder aprovechar esta roca se hace necesario poder efectuar previamente una investigación multifacética y regional del yacimiento.

Como es sabido [1], la relación de sitios ocupados por el silicio y el aluminio en el cristal zeolítico caracterizan el tipo de fase presente. Por la afinidad química entre el aluminio y el hierro, este último puede reemplazar al primero en la estructura, por lo que al hacer el análisis de fase de una muestra de zeolita se debe determinar la proporción del número de átomos de silicio al número de átomos de aluminio y hierro ($N_{Si} / N_{(Al + Fe)}$).

En el presente trabajo se realiza la determinación del contenido de silicio, aluminio y hierro en dos muestras de zeolitas procedentes de los yacimientos Palmarito y Orozco, lo que permite establecer la relación mencionada en el párrafo anterior. Se emplearon los métodos absoluto y relativo del análisis por activación.

FUNDAMENTO TEORICO

La determinación absoluta de la cantidad de elemento en la muestra en el análisis por activación se basa en la ecuación fundamental [2], que establece que la actividad absoluta de una muestra que se irradia con un flujo de neutrones durante un tiempo t_i viene dada por:

$$A = \frac{6,02 \times 10^{23} \sigma \theta W \Phi}{\lambda M} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_e} (1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (1)$$

donde σ es la sección eficaz de activación para la reacción nuclear, Φ es la fluencia de neutrones incidentes sobre la muestra, θ es la abundancia isotópica del isótopo en consideración, W es el peso en gramos del elemento en la muestra, λ es la constante de desintegración del núcleo producto de la reacción, M es el peso atómico del elemento, t_e y t_m son los tiempos

de enfriamiento y medición de la muestra, respectivamente.

La actividad absoluta del isótopo en la muestra se puede determinar a través de la expresión:

$$A = \frac{N_{\text{neta}}}{E_p F C_{ca} C_{cr} C_{tm} C_{aa} C_{ab}} \quad (2)$$

donde N_{neta} es el área neta del fotopico correspondiente a la línea gamma utilizada; E_p , la eficiencia de fotopico; F , la intensidad de la línea; C_{ca} , C_{cr} , C_{tm} , C_{aa} , C_{ab} , los factores de corrección por coincidencias aleatorias, por coincidencias reales, por tiempo muerto, por autoabsorción y por autoblandaje, respectivamente [3-4].

En el método relativo se procede a la irradiación y conteo de muestras estándares preparadas con un peso conocido del elemento a determinar. De forma general [5], estos estándares han de estar libres de impurezas que puedan dar lugar a actividades que interfieran con la actividad del elemento indicado y además, las condiciones de irradiación, la geometría de conteo y la cantidad total de material dispersor en la vecindad de las muestras activadas, han de ser tan similares como sea posible para las muestras que se analizan y los estándares. La expresión matemática empleada en los cálculos se obtiene como la relación de expresiones del tipo (1), para la muestra y para el estándar.

En la ecuación (1) aparece la relación de los flujos durante la irradiación del estándar y de la muestra. En este caso no es necesario conocer el valor absoluto de los flujos neutrónicos, sino solo dicha relación. Para aumentar la exactitud de las mediciones se desarrolló un método que consiste en monitorear la variación del flujo durante la irradiación e introducir un valor promedio definido a través de:

$$f_{\text{prom}} = \frac{\sum_i e^{-\lambda t_i} \theta_i}{\sum_i e^{\lambda t_i}} \quad (3)$$

que es un promedio pesado que tiene en cuenta el comportamiento de la actividad del isótopo de interés.

MATERIALES Y METODOS

Para la determinación mediante el método relativo se empleó una serie de estándares preparados con una

composición química que simulaba en lo fundamental la composición de las zeolitas en estudio. El contenido de los elementos en los estándares se varió aleatoriamente y de forma que cubriese el rango de las concentraciones esperadas en las muestras.

Los estándares y las muestras de zeolitas pulverizadas en porciones de 1 gramo se prensaron a una presión de 5 Kp para obtener pastillas con un diámetro de 2 cm y espesores de unos 2 mm. Para su irradiación las muestras se colocaron en un soporte fijo a una distancia de 10 cm del cabezal en la dirección del haz de deuterones.

Para realizar la corrección de autoblandaje, tanto los estándares como las muestras se colocaron durante las irradiaciones entre dos láminas finas de aluminio, de igual diámetro, de esta forma se evaluó la sección de remoción necesaria para la corrección.

Los espectros gamma de las muestras activadas se midieron con un detector de germanio puro con una resolución de 3,26 keV para la línea de 1332 keV de Co-60 y un sistema espectrométrico convencional.

Para obtener las curvas de calibración, las intensidades experimentales se normalizaron a los factores que varjaron de una irradiación a la otra: C_{ab} , C_{ca} , ϕ_{prom} y $e^{-\lambda t}$. Las concentraciones conocidas en los estándares de los elementos de interés se ajustaron a estas intensidades normalizadas utilizando el método de mínimos cuadrados ponderados.

El flujo absoluto se determinó mediante la técnica de irradiación de láminas de aluminio.

Los valores del flujo a utilizar en las determinaciones del silicio y del aluminio se calcularon para la línea de 843,7 keV ($T = 9,46$ min) y los correspondientes a las determinaciones del hierro para la línea de 1368 keV ($T = 900$ min).

En las determinaciones mediante el método absoluto también se realizaron las correcciones de autoblandaje, coincidencias aleatorias y tiempo muerto. Las secciones eficaces se tomaron de [6].

Para la determinación del silicio se utilizó la línea de 1779 keV. En este caso existen varias reacciones de interferencia que en principio imponen limitaciones a la utilización de esta línea [7-10]. No obstante, en nuestro caso, se puede utilizar porque, según se ha concluido en determinaciones previas realizadas por fluorescencia de rayos X, el fósforo no está presente en la zeolita. Las restantes interferencias son despreciables.

Una vez conocida la concentración de silicio, la concentración de aluminio puede determinarse utilizando la línea de 1014,4 keV, calculando el aporte del silicio (única interferencia de consideración) a dicha línea.

El análisis del hierro se efectuó tanto por la línea de 846,8 keV como por la de 1810,7 keV. En el primer caso fue empleado un tiempo de enfriamiento lo suficientemente largo como para que la contribución de la inter-

ferencia instrumental de la línea de 843,7 keV pueda despreciarse. Las demás interferencias se pueden despreciar.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En las figuras 1 y 2 se muestran los espectros gamma obtenidos para una muestra de Palmarito con dos tiempos de enfriamiento diferentes.

En la tabla 1 se aprecian los valores de los ajustes de las curvas de calibración a líneas rectas.

La tabla 2 resume los pesos en porcentajes de cada elemento obtenido por el método absoluto y el relativo, afectados por los errores absolutos en su determinación. En cada caso se incluye también una última columna donde se reporta el correspondiente valor obtenido por absorción atómica.

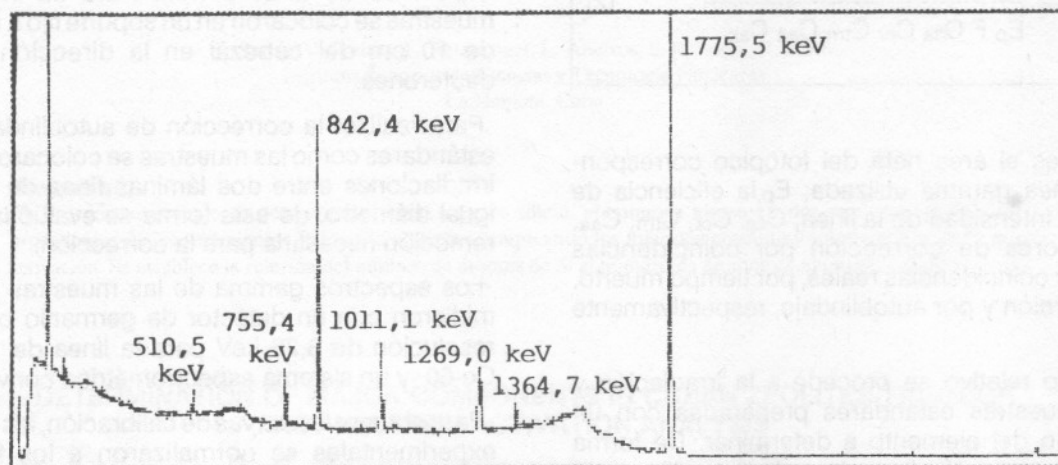


Figura 1
Espectro de Palmarito con $T_e = 1,5$ minutos.

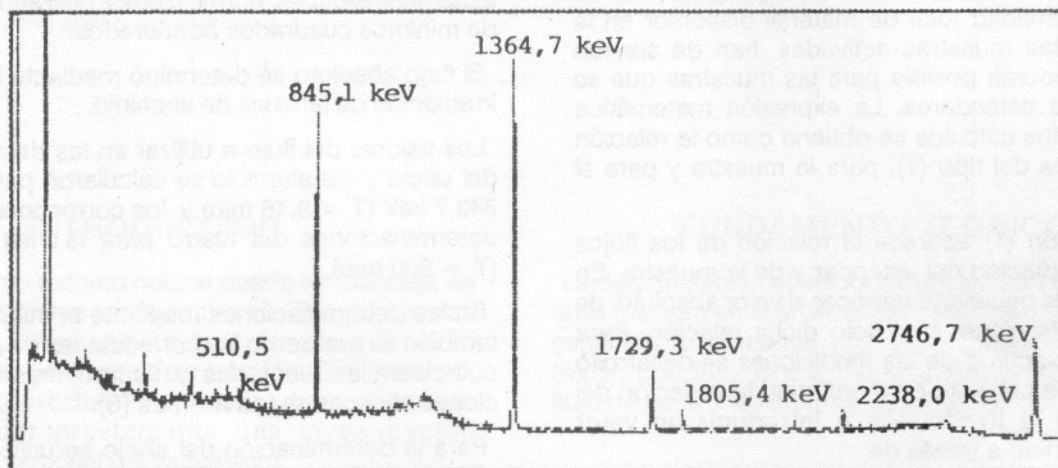


Figura 2
Espectro de Palmarito con $T_e = 75$ minutos.

Tabla 1
Parámetros de las curvas de calibración ($y = Bx + A$).

Elemento	B	A	Correl. lineal
Si	0,065 +/- 0,0003	25,59 +/- 0,02	0,963
Al	0,522 +/- 0,002	2,89 +/- 0,01	0,989
Fe	3,73 +/- 0,02	-0,42 +/- 0,01	0,999

Tabla 2
Concentraciones en porcentaje de Si, Al y Fe determinadas por diferentes técnicas.

Elemento	Método	Palmarito	Orozco
silicio (%)	absoluto	29,0 +/- 6,0	23,0 +/- 5,0
	relativo	27,4 +/- 0,5	28,9 +/- 0,5
	abs. atómica	31,0 +/- 1,0	27,0 +/- 1,0
aluminio (%)	absoluto	5,0 +/- 1,0	4,7 +/- 0,1
	relativo	4,48 +/- 0,05	6,2 +/- 0,6
	abs. atómica	5,7 +/- 0,3	6,3 +/- 0,3
hierro (%)	absoluto	0,8 +/- 0,3	1,4 +/- 0,3
	relativo (1810 keV)	1,1 +/- 0,3	4,7 +/- 0,3
		(846,7 keV)	1,5 +/- 0,3
	abs. atómica	1,70 +/- 0,05	2,65 +/- 0,08

Tabla 3
Relación de los sitios del silicio a los sitios del aluminio y el hierro.

Muestra	N Si/ N(Al + Fe)		
	Met. relativo	Met. absoluto	Abs. atómica
Palmarito	5,16	5,17	4,57
Orozco	3,31	4,11	3,42

Como puede apreciarse la diferencia de los resultados obtenidos con los métodos absoluto y relativo no resulta notable, observándose la mayor desviación en el caso del yacimiento de Orozco, lo que se debe a un decremento apreciable del flujo de neutrones durante la irradiación.

La relación del número de átomos de silicio al número de átomos de aluminio y hierro aparece en la tabla 3.

La desviación de los resultados con respecto a los valores obtenidos por absorción atómica se debe fundamentalmente a que las muestras utilizadas en ambas determinaciones no fueron tomadas del mismo cuarteo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GOTARDI, G., ERMANN, G., Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin (1985)1.
- [2] KRUGER, P., Principles of Activation Analysis, John Wiley and Sons, New York (1971)14.
- [3] IAEA, Training Course in Debrecz (1982)14.
- [4] NARGOWALLA, S., PRZYBYLOWICZ, E., Activation Analysis with Neutron Generators, New York (1973)225.
- [5] COLEMAN, R., PIERCE, P., The Analyst 92 (1967)1.
- [6] BODY, Z., CSIKAI, J., Handbook on Nuclear Activation Data, Vienna (1987)261.
- [7] MORGAN, J. W., EHMANN, W. D., Anal. Chem. A 49 (1970)187.
- [8] BIBBY, D. M., SELLSCHOP, P. F., Radiochem. Radioanal. Letters 26 (1972)245.
- [9] CHIBA, M., INOVE, Y., J. Radioanal. Chem. 20 (1974)83.
- [10] JANOZYSZYN, J. et al., J. Radioanal. Chem. 31 (1976)259.