

## LA DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN CONCENTRADOS DE HIERRO POR MÉTODOS PARAMÉTRICOS DE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN EN REACTORES NUCLEARES

Isaac Marcos Cohen<sup>1</sup>, Sandra Siri<sup>2</sup> y María Sol Segovia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química y Grupo IDETQA, Av. Medrano 951 (C1179AAQ), Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, División Radioquímica Básica y Datos Nucleares, Gerencia de Aplicaciones Tecnológicas de la Energía Nuclear, Centro Atómico Ezeiza. Presbítero González y Aragón 15 (B1802AYA) Ezeiza, Argentina (ssiri@cae.cnea.gov.ar)

La posibilidad de medición con detectores de alta resolución permite la identificación simultánea de prácticamente todos los radionucleidos presentes en una muestra irradiada y conduce a mejorar en forma significativa la selectividad de la técnica. Sin embargo, es preciso tener presente que la caracterización de un producto de irradiación no necesariamente implica la identificación de su precursor. Sobre la base de los favorables flujos térmicos disponibles en reactores nucleares y las altas secciones eficaces involucradas, es corriente atribuir a las reacciones de captura radiativa el origen de los radionucleidos presentes en un espectro de energías gamma, pasando por alto que en muchos casos se encuentran condiciones favorables para la producción de otras reacciones nucleares, que pueden en ocasiones representar alternativas de determinación o interferencias relevantes. Cuando esto ocurre disminuye el grado de selectividad de los métodos.

La determinación no destructiva de manganeso en reactores nucleares empleando la reacción  $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$  es en general bastante simple, sobre la base de las características del producto ( $t_{1/2}$ : 2,58h;  $E_\gamma$ , keV: 847, 1811 y 2113) y las constantes involucradas en su producción: abundancia isotópica ( $\theta$ ), 100%; sección eficaz ( $\sigma$ ), 13,36 b; g de Westcott: 1,0003; integral de resonancia (I): 14,0 b (Mughabghab, 2003). Las interferencias que pueden presentarse por reacciones umbral, a partir de la componente rápida del espectro neutrónico, son  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  y  $^{59}\text{Co}(n,\alpha)^{56}\text{Mn}$ . Si la reacción sobre cobalto tuviera importancia como interferencia, la muy elevada actividad de  $^{60}\text{Co}$  que se obtendría por reacción  $(n,\gamma)$  haría imposible la determinación por métodos no destructivos. En cambio, el problema y su eventual solución pueden ser de interés en el desarrollo de métodos paramétricos, aplicados al análisis de matrices de hierro o concentrados del elemento. Según la evaluación efectuada por los autores, la sección eficaz promediada para un espectro de fisión ( $\bar{\sigma}$ ) para la reacción  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  es 1,05 mb.

Calculando las concentraciones de hierro y de manganeso que en una misma muestra darían contribuciones iguales de  $^{56}\text{Mn}$ , bajo una relación de flujo rápido a flujo térmico igual a 0,3 (se puede despreciar la contribución epitérmica en la activación del manganeso) se obtendría:

$$[\text{Mn}] \frac{\theta_{\text{Mn55}}}{\text{PA}_{\text{Mn}}} \sigma_{\text{Mn55}} = \frac{1}{3} [\text{Fe}] \frac{\theta_{\text{Fe56}}}{\text{PA}_{\text{Fe}}} \bar{\sigma}_{\text{Fe56}} \Rightarrow$$

$$\frac{[\text{Mn}]}{[\text{Fe}]} = \frac{1}{3} \frac{\theta_{\text{Fe56}}}{\theta_{\text{Mn55}}} \frac{\text{PA}_{\text{Mn}}}{\text{PA}_{\text{Fe}}} \frac{\bar{\sigma}_{\text{Fe56}}}{\sigma_{\text{Mn55}}} = \frac{1}{3} \times \frac{0,91754}{1} \times \frac{54,938049}{55,845} \times \frac{0,00107}{13,36} = 2,41 \times 10^{-5}$$

En una matriz de hierro con un contenido de manganeso cercano a 25 ppm, la contribución del elemento mayor a la actividad total sería igual a la del elemento que se pretende determinar. Otra forma de enfocar el problema es considerar que la matriz introduciría en la determinación un error del orden del 10%, para concentraciones cercanas a 250 ppm.

Si se analiza la activación del hierro, como componente único o mayor de la matriz, y contenidos de manganeso en niveles de trazas, luego de la irradiación se observarían:

1)  $^{59}\text{Fe}$ , proveniente de la reacción  $^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$  ( $t_{1/2}=44,503$  d). Datos para su producción (Mughabghab, 2003):  $\theta$ : 0,282%;  $\sigma$ : 1,30 b; g de Westcott: 1,0012; integral de resonancia: 1,7 b.

2)  $^{56}\text{Mn}$ , originado por la reacción de captura sobre manganeso y la reacción (n,p) sobre  $^{56}\text{Fe}$ ;

3)  $^{54}\text{Mn}$ , originado por la reacción  $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$ ; de acuerdo con la evaluación de los autores, la sección eficaz promediada sobre un espectro de fisión para la reacción  $^{54}\text{Fe}(n,p)^{54}\text{Mn}$  es 76,3 mb. El  $^{54}\text{Mn}$  tiene un periodo de 312,2 d y emite un rayo gamma de 835 keV. La abundancia isotópica del  $^{54}\text{Fe}$  es 5,845%.

Aun cuando las constantes nucleares para la formación de  $^{54}\text{Mn}$  son muy diferentes a las correspondientes a la producción de  $^{56}\text{Mn}$  por reacción (n,p), es posible encontrar tiempos de irradiación y de decaimiento tales que los dos radionucleidos puedan medirse sin problemas en un estándar de hierro.

La producción de  $^{54}\text{Mn}$  brinda la posibilidad de descontar la contribución de hierro a la formación de  $^{56}\text{Mn}$ , que puede efectuarse de dos formas:

a) Irradiar un estándar muy puro de hierro y determinar la relación de actividades  $^{56}\text{Mn}/^{54}\text{Mn}$ ; impurezas de manganeso, aun en niveles muy bajos (por ejemplo, 1 ppm) distorsionarían esta relación.

b) Averiguar por cálculo la relación de interés, a partir de las constantes nucleares, opción elegida en el presente trabajo. Para ello fue necesario seleccionar y evaluar los valores experimentales de las secciones eficaces involucradas y comprobar además, a partir de mediciones con monitores de diferente umbral, que la componente rápida de la posición de irradiación empleada se adapta a un espectro de fisión.

A partir de la realización de la operación de descontar de la actividad de  $^{56}\text{Mn}$  la contribución debida al hierro, se convierte esa actividad en concentración de manganeso. Se propone aquí emplear al  $^{59}\text{Fe}$  como monitor interno. La actividad de un radionucleido, al cabo de ciertos tiempos de irradiación y decaimiento, es:

$$A = \frac{m \cdot \theta \cdot N_{Av}}{PA} \left( g \cdot \sigma \cdot \phi_{th} + I \cdot \phi_{epi} \right) \left( 1 - e^{-\lambda t_{irr}} \right) e^{-\lambda t_d}$$

m: masa del elemento (gramos)

$N_{Av}$ : número de Avogadro

PA: peso atómico

$\phi_{th}$ : flujo térmico

$\phi_{epi}$ : flujo epitérmico por unidad de lnE

$t_{irr}$  y  $t_d$ : tiempos de irradiación y decaimiento

La relación de actividades,  $^{56}\text{Mn}/^{59}\text{Fe}$ , es:

$$\frac{A_{Mn}}{A_{Fe}} = \frac{m_{Mn} \cdot \theta_{Mn} \cdot PA_{Fe}}{m_{Fe} \cdot \theta_{Fe} \cdot PA_{Mn}} \frac{\left( g_{Mn} \cdot \sigma_{Mn} \cdot \phi_{th} + I_{Mn} \cdot \phi_{epi} \right) \left( 1 - e^{-\lambda_{Mn} t_{irr}} \right) e^{-\lambda_{Mn} t_d}}{\left( g_{Fe} \cdot \sigma_{Fe} \cdot \phi_{th} + I_{Fe} \cdot \phi_{epi} \right) \left( 1 - e^{-\lambda_{Fe} t_{irr}} \right) e^{-\lambda_{Fe} t_d}} =$$

$$= \frac{m_{Mn} \cdot \theta_{Mn} \cdot PA_{Fe} \cdot g_{Mn} \cdot \sigma_{Mn} [1 + (I_{Mn} / g_{Mn} \cdot \sigma_{Mn}) (\phi_{epi} / \phi_{th})] (1 - e^{-\lambda_{Mn} t_{irr}}) e^{-\lambda_{Mn} t_d}}{m_{Fe} \cdot \theta_{Fe} \cdot PA_{Mn} \cdot g_{Fe} \cdot \sigma_{Fe} [1 + (I_{Fe} / g_{Fe} \cdot \sigma_{Fe}) (\phi_{epi} / \phi_{th})] (1 - e^{-\lambda_{Fe} t_{irr}}) e^{-\lambda_{Fe} t_d}}$$

La posibilidad de emplear al  $^{59}\text{Fe}$  como comparador del  $^{56}\text{Mn}$  depende de:

$$\frac{[1 + (I_{Mn} / g_{Mn} \cdot \sigma_{Mn}) (\phi_{epi} / \phi_{th})]}{[1 + (I_{Fe} / g_{Fe} \cdot \sigma_{Fe}) (\phi_{epi} / \phi_{th})]}$$

Cuanto más cercano sea a 1, menor error se cometerá en la determinación. El cociente  $I/g\sigma$  es 1,048 para el  $^{56}\text{Mn}$  y 1,306 para el  $^{59}\text{Fe}$ , mientras que la relación  $\phi_{epi}/\phi_{th}$  varía en general entre 0,05 y 0,01. El cociente variará entre 0,988 y 0,996, lo cual representa que el error máximo que puede cometerse utilizando al  $^{59}\text{Fe}$  como comparador es de 1,2 %.

A partir de este estudio, se concluye que es posible la determinación de trazas de manganeso ( $\mu\text{g/g}$ ) en matrices de hierro mediante análisis por activación paramétrico, a partir de la medición de  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Mn}$  y  $^{59}\text{Fe}$ , sin necesidad de usar un estándar externo.

### Referencias

Mughabghab, S. F. (2003) "Thermal Neutron Capture Cross Sections, Resonance Integrals and g-Factors". INDC(NDS)-440, Distr.PG+R. IAEA Nuclear Data Section, Vienna.