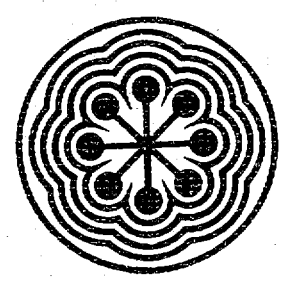




MX0600180

instituto nacional de investigaciones nucleares



SEPARACION DE RA/CA  
POR INTERCAMBIO IONICO

I.T. 9-91-01

ABR 1991



SEPARACION DE RA/CA POR INTERCAMBIO IONICO

JOSE LUIS ITURBE, MELANIA JIMENEZ REYES Y JESUS FLORES MENDOZA.

INFORME TECNICO Q-91-01

ABRIL, 1991

PROYECTO BZ-123  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
GERENCIA DE INVESTIGACION BASICA  
DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO  
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES  
CENTRO NUCLEAR DE MEXICO

## RESUMEN

El radio y el calcio pertenecen al mismo grupo en la clasificación periódica y como consecuencia ambos presentan propiedades químicas muy semejantes, lo que hace difícil su separación. Además, con frecuencia ambos elementos se encuentran asociados en la naturaleza, el calcio es muy abundante, el radio no lo es y por ese motivo es indispensable su separación para analizar a este último. La espectroscopía alfa es muy adecuada para analizar al  $^{226}\text{Ra}$ , sin embargo para lograr una buena resolución de los espectros, las muestras deben contener cantidades pequeñas de calcio<sup>(1, 2)</sup>.

Los propósitos de este trabajo fueron conocer el comportamiento cromatográfico de los cationes alcalino-térreos: calcio, bario y radio y aplicar estos conocimientos a la separación del  $^{226}\text{Ra}$  y su análisis mediante espectroscopía alfa.

Dentro de este contexto, se estudió el comportamiento químico de los iones alcalino-térreos: calcio, bario y radio con tres resinas de intercambio catiónica (DOWEX 50W-X8, AG 50W X8 y MERCK I) y tres eluyentes (ácido etilén diamina tetracético, ácido cítrico y ácido tartárico) con diferentes valores de pH. También se estudió la elución del radio con soluciones 2M de ácido nítrico.

Las soluciones de calcio y bario fueron preparadas a partir de reactivos de grado analítico y las de radio se prepararon a partir del  $^{226}\text{Ra}$  que se extrajo del mineral carnotita (proveniente de la Sierra de Gómez, Chihuahua). El calcio y el bario se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica y el radio mediante espectroscopías gamma y alfa.

No se encontraron diferencias en el comportamiento de los iones con una u otra resina y con respecto a las soluciones eluyentes se observó que los tres iones se fijan en las resinas con una solución de EDTA con un pH de 4.8. El calcio se eluye con solución de EDTA a pH de 5.3 de cualquiera de las tres resinas, y el bario y el radio se eluyen a pH de 8 a 11. Estos resultados indican que la separación calcio/radio es cuantitativa mediante el uso de los valores adecuados de pH.

El radio se eluye también con solución 2M de ácido nítrico y a partir de esta solución pudo ser electrodepositado en un disco de acero inoxidable. Las condiciones idóneas para la electrólisis fueron las siguientes:

Electrolita: Solución 0.1 M de KF, con pH=14  
Cátoda: Disco de acero inox. pulido.  
Anoda: Alambre de platino.  
Corriente: 5 mA.  
Densidad de corriente: 1.6 mA/cm<sup>2</sup>.  
Tiempo 18 h.

Los espectros de radiación alfa del <sup>226</sup>Ra obtenidos con estas condiciones estuvieron prácticamente libres de contaminantes radiactivos y los picos tuvieron una alta resolución. Lo primero comprueba una buena separación radioquímica del radio y lo segundo que el electrodeposito obtenido es lo suficientemente delgado como para considerar despreciable el efecto de la autoabsorción de la radiación alfa.

## INTRODUCCION

### 1.- LA CROMATOGRAFIA DE INTERCAMBIO IONICO.

La cromatografía de intercambio iónico es una técnica de separación que se basa en la capacidad que tienen algunos materiales de retener o liberar los iones que se encuentran en una solución. Los intercambiadores de iones pueden ser naturales o sintéticos y de estas últimas, las más usadas son las polímeros orgánicos que reciben el nombre de resinas, que son capaces de intercambiar cationes (catex) y aniones (anex).

Las resinas están compuestas por cadenas poliméricas entrecruzadas, que actúan como armazón inerte no activo, con estructura relativamente porosa. Constan además de grupos activos de diversos tipos, tales como: grupos sulfónicos  $-SO_3H$ , carboxílicos  $-COOH$ , grupos de amonio cuaternarios  $-NR_3^+$ , de aminas  $-NR_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ .

Las resinas con grupos sulfónicos son ácidos fuertes, es decir que los átomos de hidrógeno se ionizan y se sustituyen fácilmente por cationes. Por otro lado, las resinas fuertemente básicas, tienen grupos hidroxilo que se ionizan completamente y se intercambian por aniones<sup>(3)</sup>. La capacidad de una resina de intercambio iónico es la cantidad de iones que puede intercambiar por cada gramo de resina. Por ejemplo: en una columna empacada con resinas sulfonadas de intercambio catiónico, este parámetro suele ser de aproximadamente 5 meq/gramo de resina seca, o 1.5 meq/gramo de resina húmeda en forma hidrogenada.

El grado de entrecruzamiento, que se refiere al porcentaje de divinil benceno (DVB) en la mezcla de polimerización, afecta a las propiedades de las resinas tanto catiónicas como aniónicas. Las resinas con bajo grado de entrecruzamiento (1 a 2%), se hinchan demasiado al humedecerse y se encogen mucho al secarse, por lo cual es muy difícil mantener bien empacada una columna con este tipo de resinas. Una resina que tenga aproximadamente el 8% de entrecruzamiento es menos susceptible a variaciones de volumen;

este tipo es el que generalmente se usa en columnas de intercambio iónico para fines analíticos e industriales.

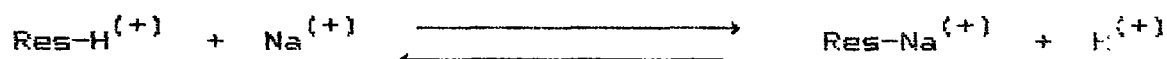
La afinidad de la resina por el ion intercambiable (anión o catión), en disolución depende de la carga, del tamaño del ion y de la concentración. Así, en solución diluida la afinidad de una resina de intercambio catiónica hacia los iones metálicos decrece con el estado de oxidación del catión  $+4 > +3 > +2 > +1$ .

La afinidad de una resina hacia un ion puede definirse en forma cuantitativa mediante el coeficiente de distribución  $D_g$ .

$$D_g = \frac{\text{Cantidad de ion/g de resina seca.}}{\text{Cantidad de ion/ml de solución.}} \quad \text{Ec. 1}$$

El intercambio iónico puede efectuarse en dos formas: discontinua o en columna. Este último es el que más se usa en análisis.

En una columna de intercambio iónico del tipo catiónica, se establece un equilibrio, entre los protones de intercambio de la resina y los cationes presentes en la solución. El resultado neto de los intercambiadores se puede representar mediante la siguiente reacción:



$$K = \frac{[\text{Res-Na}^{(+)}] [\text{H}^{(+)}]}{[\text{Res-H}^{(+)}] [\text{Na}^{(+)}]} \quad \text{Ec. 2}$$

Este equilibrio será total, si se usa una cantidad bastante grande de resina, para desplazar el equilibrio hacia la derecha <sup>(4)</sup>.

## 2).- LOS ELEMENTOS RADIO Y CALCIO.

### 2.1).- EL RADIO

En 1898 Pierre y Marie Curie aislaron por primera vez, a partir del mineral pitchblenda, una pequeña cantidad de cloruro de un elemento no conocido hasta entonces, el cual fue nombrado radio (del Latín Radius = Raya) en alusión a que brillaba en la obscuridad. Actualmente se conocen 24 isótopos del radio, siendo el radio-226 el isótopo de vida media más larga. Todos los isótopos del radio son radiactivos, sus números másicos están comprendidos entre 206 a 230 y sus periodos de desintegración varían de 0.003 a 1622 años. Algunas son emisoras de partículas alfa (M=213-224 y 226) y otras emiten partículas beta (M=225, 227-230), dando lugar a núclidos con número atómico de 86 y 89 respectivamente, los isótopos 213 y 219 dan núcleos de número atómico 87 por captura electrónica.

La mayoría de los elementos radiactivos encontrados en la naturaleza son miembros de tres series radiactivas y cada serie está formada por una sucesión de productos que proceden de un solo núcleo. Los isótopos del radio que se encuentran en la naturaleza están asociadas a las familias radiactivas  $4n$ ,  $4n + 2$  y  $4n + 3$ , las cuales contienen a los isótopos  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{223}\text{Ra}$  cuyas vidas medias son de 3.64 días, 1622 años y 11.2 días respectivamente; todas son emisoras alfa y decaen a radón. La familia del torio contiene además otro isótopo de radio, el  $^{228}\text{Ra}$ , el cual emite radiación beta con un periodo de 6.7 años.

En la figura 1 <sup>(5)</sup> se encuentra el esquema de decaimiento del  $^{226}\text{Ra}$ , isótopo utilizado en el presente trabajo.

El radio es muy poco abundante en la naturaleza, el contenido de radio en algunas rocas es de: 0.2 - 5.0 pg/g en las graníticas, de 0.1 - 1.0 pg/g en las basálticas y de 0.01 - 0.5 pg/g en las sedimentarias. La concentración del radio en aguas de ríos es de 0.1 pg/l y en aguas de océano y sedimentos marinos varía con la



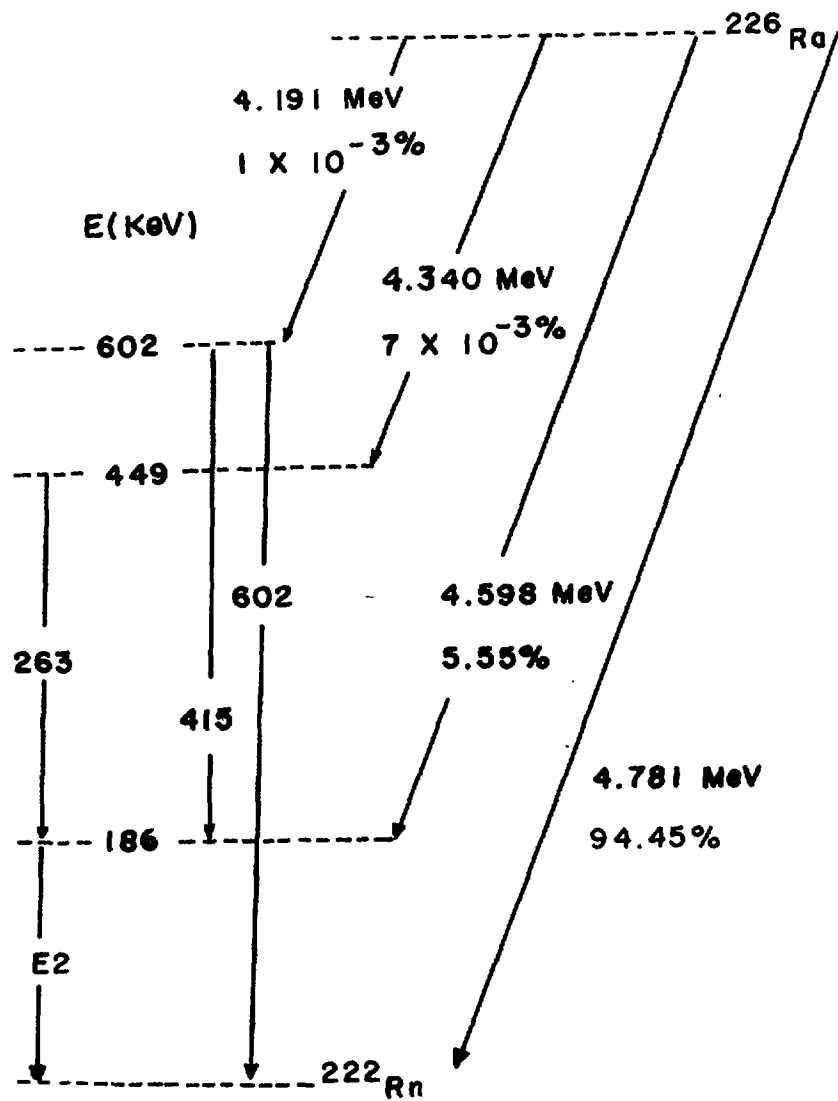


FIG 1.- ESQUEMA DE DECAIMIENTO DEL RADIO-226

profundidad; los promedios son 0.08 pg/l y 1 pg/g de sedimento.

En organismos vivos un recuento de radio da proporciones de 0.01 pg/g para plantas, de 0.001 pg/g en animales, de 0.05 a 0.12 pg/g en algas y en plancton, los cuales contienen 10 veces más de radio, que el agua de donde son extraídas. Dentro del organismo, el radio se comporta como el calcio y se fija principalmente en la médula ósea y en el esqueleto. En un hombre adulto el promedio es de 110 pg que corresponden a 0.05 pg de Ra/g de cenizas.

El radio es el elemento más electropositivo del grupo II-A de la tabla periódica y sus compuestos son los más iónicos. Las sales del radio colorean la flama de rojo carmín y en el espectro de flama, presenta bandas en tres intensidades a 676.3, a 649.8 nm y una factible a 660 nm<sup>(6, 7)</sup>.

El radio-226, puede separarse de los minerales uraníferos, tales como la carnotita, porque tal como se dijo antes ese isótopo se encuentra como un descendiente radiactivo del uranio.

## 2.2).- EL CALCIO.

En contraposición al radio, el calcio es el más abundante del grupo de los alcalina-térreos y ocupa el tercer lugar en abundancia en la corteza terrestre. La mayor parte del calcio se encuentra formando carbonatos; por ejemplo en la dolomita ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) y sus compuestos comerciales más comunes son: el yeso ( $\text{CaSO}_4$ ), la calhidra ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), y en el cemento. Las aguas subterráneas son ricas en anhídrido carbónico y en las meteoritas se ha identificado al sulfuro de calcio.

Los isótopos del calcio en la naturaleza son 6: el  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{46}\text{Ca}$  y  $^{48}\text{Ca}$ , siendo el primero el más abundante (97%).

El calcio es importante en el metabolismo de las plantas y

animales porque forma sales con los ácidos orgánicos. En el esqueleto se encuentra principalmente en forma de fosfatos, asociados con pequeñas cantidades de carbonatos. El cuerpo humano contiene 17% en peso de calcio, del cual el 99% se localiza en el esqueleto<sup>(6, 7)</sup>.

Ambos el radio y el calcio, presentan el estado de oxidación de +2 por su estructura electrónica  $ns^2$ .

### 2.3).- ALGUNAS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL RADIO Y DEL CALCIO.

Las principales características en la serie del calcio son las siguientes: a).- aumenta la tendencia a la hidratación de las sales cristalizadas, b).- la solubilidad de los sulfatos, nitratos, etc. (los fluoruros son la excepción) decrecen dentro del grupo; c).- disminuye la solubilidad de sus derivados halogenados en etanol; d).- aumenta la estabilidad térmica de los carbonatos, nitratos y peróxidos, y e).- aumenta la velocidad de la reacción de los metales con el hidrógeno.

Por sus características analíticas el radio es muy similar a su homólogo el bario. El sulfato de radio es más insoluble en el agua que el de bario y es por ello que cuando el radio se encuentra en cantidades imponderables, es posible separarlo de otros elementos alcalino-térreos, mediante su coprecipitación con el sulfato de bario. Las constantes de solubilidad de los sulfatos de bario y radio son  $pK_s = 9.97$  y  $10.37$ ; respectivamente.

Los compuestos que forman el radio y el calcio tienen propiedades muy semejantes lo cual hace difícil su separación, y por ello el intercambio iónico con formación de complejos resulta ser una alternativa muy factible.

En la tabla 1 se presentan algunas propiedades físicas de ambos elementos.

En la tabla 2 se encuentran algunas propiedades químicas de

los complejos que forman con algunos ácidos orgánicos que se han utilizado en el presente trabajo.

TABLA 1. ALGUNAS PROPIEDADES FISICAS DEL Ca Y DEL Ra<sup>(7)</sup>.

	CALCIO	RADIO
Número atómico	20	88
Peso atómico	40.08	226.05
Configuración electrónica	[Ar] 4s <sup>2</sup>	[Rn] 4s <sup>2</sup>
Energía de ionización 1er e <sup>-</sup>	6.1 eV	5.2 eV
2da e <sup>-</sup>	11.9 eV	10.09 eV

TABLA 2. CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS<sup>(a)</sup>.

Complejo	Formación de componentes	Fuerza iónica	Log Kstab
Acido etilén-diamino tetracético EDTA.			
Ca <sup>+2</sup> CaL	Ca + L	—	10.7
Ba <sup>+2</sup> BaL	Ba + L	—	7.8
Ra <sup>+2</sup> RaL	Ra + L	—	7.4
Acido cítrico C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOH) <sub>3</sub> = H <sub>4</sub> L			
Ca <sup>+2</sup> CaH <sub>3</sub> L	Ca + 2H + HL	0.5	10.9
	CaH <sub>2</sub> L	0.5	9.4
	CaHL	0.5	3.5
Ba <sup>+2</sup> BaHL	Ba + HL	0.5	2.4
Ra <sup>+2</sup> RaHL	Ra + HL	0.5	2.1
Acido tartárico H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> = H <sub>2</sub> L			
Ca <sup>+2</sup> CaHL	Ca + H + L	0.5	4.8
	CaL	0.5	1.7
Ba <sup>+2</sup> BaHL	Ba + H + L	0.5	4.6
	BaL	0.5	1.5
Ra <sup>+2</sup> RaL	Ra + L	0.5	1.0

## 2.4).- ANTECEDENTES

En estudios previos se ha realizado la separación radioquímica del radio en presencia de calcio, en muestras del medio ambiente<sup>(9,10)</sup> tales como, aguas de manantial y sedimentos marinos, aprovechando la característica que poseen la mayoría de los alcalina-térreos de formar complejos con EDTA a un pH de 7.5. En estos trabajos se utilizaron columnas de 25 g de intercambiador Zeorkarb 225 (NH<sub>4</sub>), el radio era eluído con una solución de ácido nítrico 2N y después coprecipitada con sulfato de bario para su análisis por espectrometría alfa.

Para obtener un espectro de radiación alfa de alta resolución es necesario que el radio se adhiera fuertemente a una superficie formando una película delgada. Son pocos los reportes referentes al electrodepósito del radio a partir de una solución acuosa. Sarret y Tauveron<sup>(11)</sup> asumen que el radio no puede ser electrodepositado en electrodos de metales a partir de soluciones acuosas y en cambio Getoff y Bildstein<sup>(12)</sup>, adaptan una técnica para plutonio al electrodepósito del radio sobre platino en mezclas isopropanol/ácido clorhídrico con 600 V y 12 mA. En 1980 Roman<sup>(13)</sup>, investigando las condiciones de electrodepósito del torio-228 en solución acuosa de acetato de sodio, observó que con valores de pH altos se codepositaban cantidades significativas de radio-224. En investigaciones más recientes<sup>(14)</sup>, se reportó que el radio-226 puede ser electrodepositado a partir de una solución de acetato de amonio a pH = 9, 10-12 V y 400 mA.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1).- MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS.

#### A).- MATERIAL.

Las columnas para el intercambio iónico fueron de vidrio Pyrex, unas de 50 cm de largo por 2 cm de diámetro y otras de 15 cm de largo por 0.5 cm de diámetro, todas provistas de una llave de paso en la parte inferior y un embudo de adición en la parte

superior.

## B).- EQUIPOS.

Los equipos utilizados para las mediciones de radiactividad del radio y para el análisis del calcio, se describen en seguida.

### a).- Sistema de detección gamma.

I.- Detector de Ge hiperpuro, EG&G ORTEC, Modelo No. 2012 - 19200.

Voltaje de operación: -2000 V.

Eficiencia relativa en 1.33 MeV: 19.8%

Resolución en 1.33 MeV (FHWM): 1.99 KeV.

Con su respectiva electrónica asociada.

El equipo se calibró a 1 KeV por canal con muestras de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{22}\text{Na}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , con energías de 186, 511 y 611 KeV respectivamente. La figura 2 muestra la gráfica de calibración obtenida.

Las determinaciones cuantitativas del  $^{226}\text{Ra}$  se realizaron con el pico de 186 KeV de la siguiente manera: primero se calculó la contribución del fondo ambiental.

$$\text{Fondo} = \frac{(\bar{X}_A + \bar{X}_B) n}{2} \quad \text{Ec.4}$$

Donde  $\bar{X}_A$  y  $\bar{X}_B$  son los promedios calculados con las cuentas acumuladas en 5 canales antes y 5 canales después del inicio y fin del pico y n el número de canales incluidos dentro del área del pico. Después, ese valor se restó a la suma de las cuentas acumuladas en los n canales del pico ( $\Sigma_T$ ), para calcular el área real, es decir:

$$\text{Area Real} = \Sigma_T - \text{Fondo.} \quad \text{Ec.5}$$

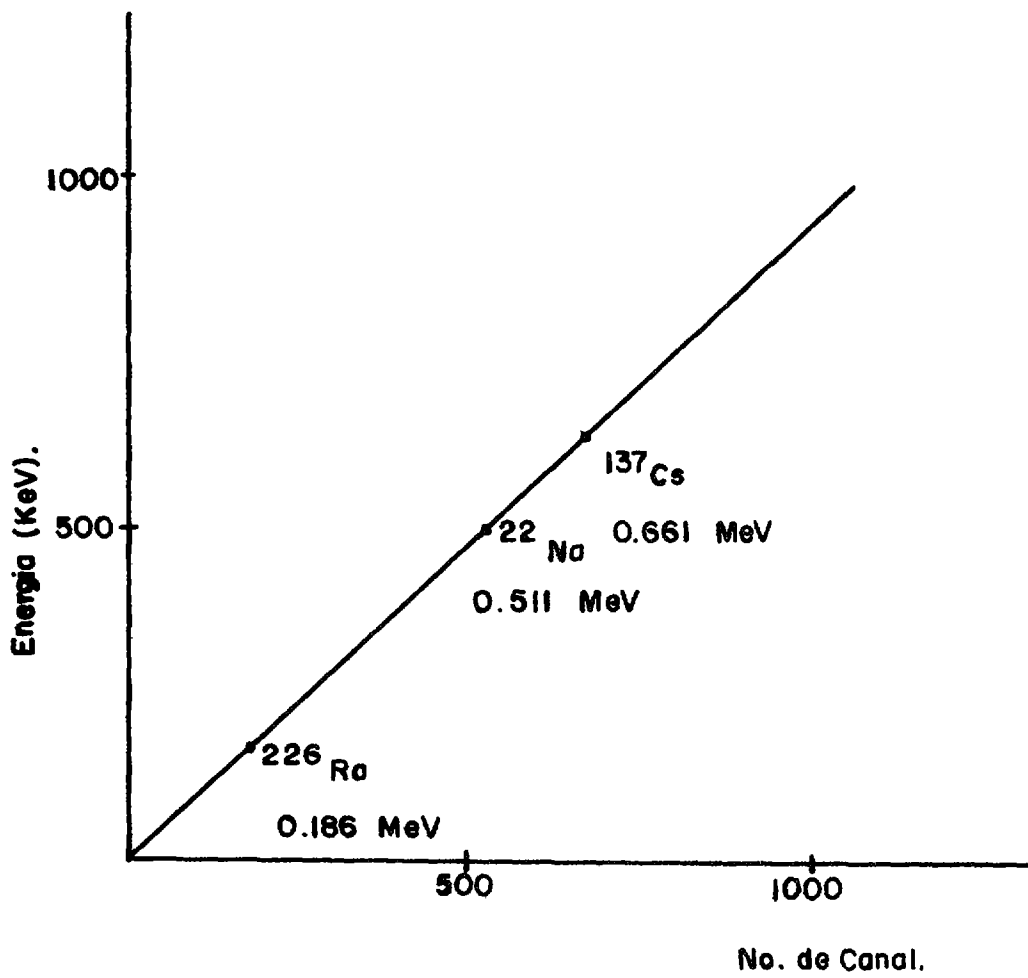


Fig. 2.— Curva de calibración del espectrometro gamma.



b).- Sistema de detección alfa ( $\alpha$ ).

I).- Detector de barrera superficial.

Voltaje de operación: +100 V.

II).- Preamplificador de pulsos eléctricos. ORTEC IH - 142.

III).- Amplificador de pulsos eléctricos. ORTEC 570.

IV).- Analizador de altura de pulsos eléctricos. NORTHERN  
ECON II SERIES NS - 710.

V).- Teletipo para impresora de datos. TELETYPE.

VI).- Graficador. X - Y RECORDER GRAFI - 7004B.

VII).- Fuente de alto voltaje. ORTEC.

VIII).- Campana de vacío. ORTEC.

IX).- Bomba de difusión. BALZERS tipo EVA 016 H. Presión de  
 $10^{-2}$  Bar.

La figura 3 muestra la curva de calibración obtenida con una muestra de  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  y  $^{244}\text{Cm}$  con energías de 5.16, 5.49 y 5.81 MeV respectivamente.

c).- Espectrómetro de absorción atómica.

I).- Fuente de radiación: Lámpara de cátodo hueco.

II).- Atomizador: Mechero de consumo total.

III).- Monocromador o filtros.

IV).- Pre y Amplificador.

V).- Detector: Tuba fotomultiplicador.

VI).- Sistema de lectura: en absorbancia y concentración.

Antes de cada determinación, el equipo se calibró con soluciones patrón de calcio o de bario, según el caso, entre 1 y 50 ppm.

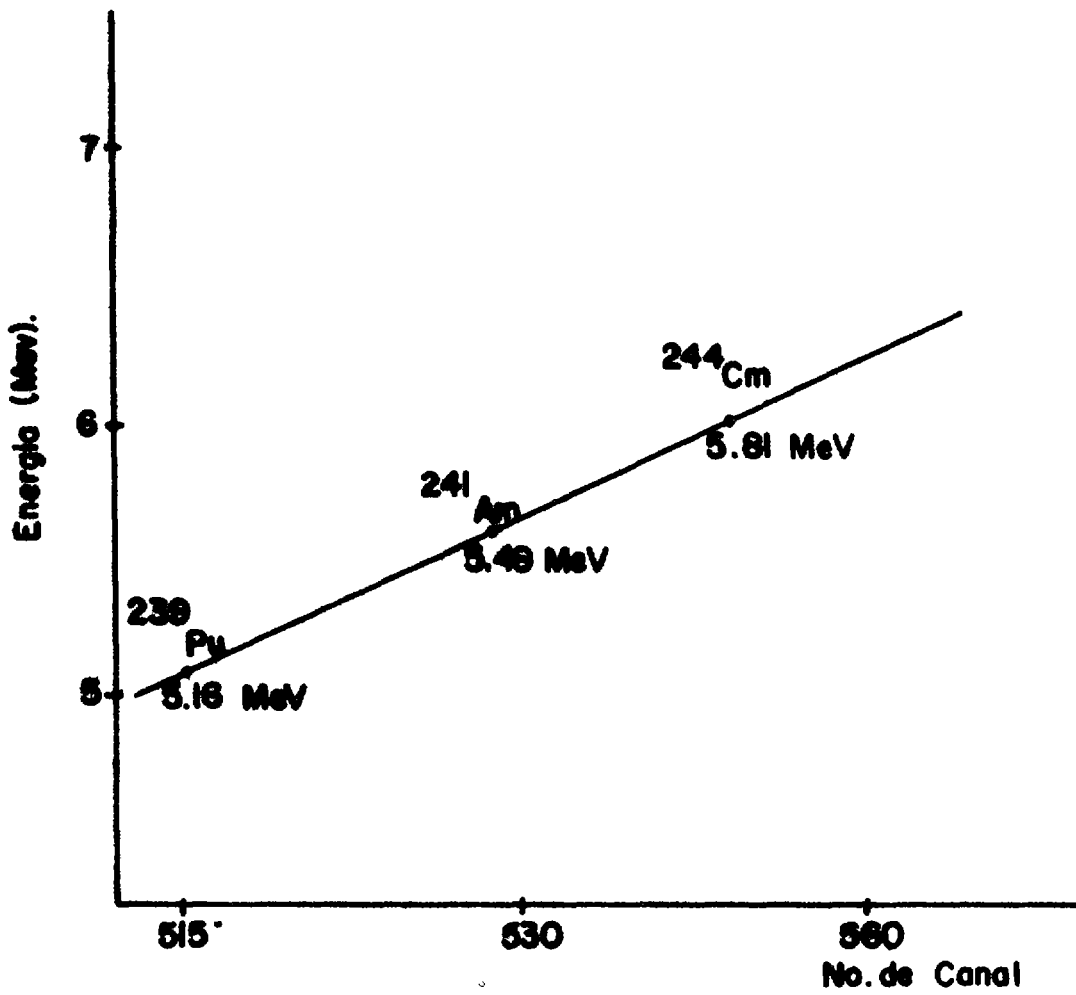


Fig. 3.- Curva de calibración del espectrometro alfa.

C).- REACTIVOS.

I).- EDTA al 2%, con pH de 4.0 a 11.5.

II).- Acida cítrica al 5%, con pH de 4.0 a 12.0.

III).- Acida tartárica al 5%, con pH de 4.0 a 12.0.

IV).- Resinas de intercambio iónico.

a).- AG 50W - XB (Resina de intercambio catiónica grado analítico).

Forma de resina: Protonada.

Número de malla: 100 - 200 mesh.

Capacidad: 5.1 meq/g de resina seca y 1.7 meq/ml de resina húmeda.

Densidad nominal: 0.8 g/ml.

b).- MERCK (Intercambiador iónico I).

Forma de resina: Sódica.

Número de malla: 100 - 200 mesh

Capacidad: 4.5 meq/g de resina seca y 1.9 meq/ml de resina húmeda.

Densidad nominal: 0.8 g/ml.

c).- DOWEX 50 X 8 - 200.

Forma de la resina: Protonada.

Número de malla: 100 - 200 mesh.

Capacidad: 4.5 meq/g de resina seca.

Densidad nominal: 0.8 g/ml.

En las soluciones inicialmente mencionadas el pH se ajustó con  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado.

D).- PREPARACION DE MUESTRAS PATRON.

Las soluciones de calcio se prepararon a partir de una solución patrón de 1000 ppm (Merck). Para los experimentos se utilizaron soluciones de 40 ppm, las cuales se obtuvieron con partes alícuotas de dicha solución patrón, llevándose al aforo de

100 ml con el eluyente que se estuviera estudiando. La concentración de estas soluciones se verificó mediante espectrometría de absorción atómica. De una manera similar se prepararon las soluciones de bario. La preparación de la solución de radio-226 se describe en detalle más adelante.

### 3.- OBTENCION DEL RADIO - 226 A PARTIR DE CARNOTITA.

Se pesaron 20 g de carnotita, se le adicionaron 50 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se llevó a sequedad, pasándose así los componentes de la carnotita a la forma de nitratos. Luego se adicionaron 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se pasó a un vaso de Teflon, donde se llevó a sequedad y se trató con HF concentrado, llevándose toda nuevamente a sequedad, hasta la eliminación de los silicatos presentes en la muestra.

Se adicionaron 20 ml de  $\text{HNO}_3$  al 20%, se llevó a pH de 1 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y luego se adicionaron 1 ml de  $\text{BaCl}_2$  (1 mg de Ba/ml) y 1 ml de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (1 mg de La/ml), el primero como acarreador del radio y el segundo para evitar la coprecipitación de los demás componentes. En seguida, se agitó la solución con una barra magnética y se fueron adicionando gota a gota, 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9M, se continuó la agitación durante 30 minutos más, para precipitar al radio en forma de sulfato y después la solución se hizo pasar a través de membranas de filtración con poros de  $0.1 \mu\text{m}$  (Millipore Corporation). La membrana de filtración con el precipitado se pasó a un vaso y las paredes del soporte de dicha membrana se lavaron con 5 ml de EDTA. Esta solución se reunió en el vaso con la membrana y toda se calentó a  $50^\circ\text{C}$  para disolver el precipitado, después la membrana se lavó con 15 ml de agua destilada y se desechó. La solución se filtró en papel Whatman No. 42 para eliminar los productos insolubles, se le añadió 1 ml de una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 20% y se ajustó el pH a 3.5 con una solución de  $\text{HClO}_4$  2.5 M. La solución se calentó una hora para eliminar al radón presente y posteriormente se filtró en membranas de filtración con poros de  $0.1 \mu\text{m}$ <sup>(15)</sup>.

En todas las fracciones obtenidas durante el desarrollo de

esta técnica se determinó la radiactividad por desintegración gamma del  $^{226}\text{Ra}$ .

El sulfato de bario y radio se disolvió en EDTA -  $\text{NH}_4$  al 2% y pH 4.8, mediante calentamiento y por última se afioró a 1 litro con la misma solución de EDTA - amoniacal. De la solución obtenida se tomaron 3 fracciones de 30 ml cada una, a las cuales se les midió su desintegración radiactiva en el espectrómetro de radiación gamma, medida que se tomó como valor patrón. Esas 30 ml de solución contenían una pequeña cantidad de bario (< 10 meq) y una cantidad imponderable de  $^{226}\text{Ra}$ .

#### 4).- EL INTERCAMBIO IONICO.

Las soluciones de  $^{226}\text{Ra}$  y bario, así como la de calcio y la mezcla de ambas, en medio de EDTA - amoniacal y con pH de 4.8 se pasaron por las diferentes columnas de intercambio iónico. Esas soluciones se midieron mediante espectrometría gamma y espectrometría de absorción atómica antes y después de pasar por las columnas luego, las columnas se lavaron con agua desionizada. En todos los casos, el flujo a través de las columnas fue de 1 ml/min.

El calcio y el radio se eluyeron con soluciones de EDTA al 2% (de pH entre 5.9 y 10.5), de ácido cítrico al 5% (de pH 4.0 a 12.0) y de ácido tartárico al 5% (de pH 4.0 a 12.0).

El volumen de los eluatos dependió del tamaño de las columnas: en las de 25 g de resina se aplicaron 250 ml, en las de 5.0 g, 30 ml y en las de 2.5 g, se aplicaron 15 ml. En los eluatos se determinó el calcio y radio, de acuerdo con las técnicas antes mencionadas. Cuando el volumen era diferente de 30 ml, se ajustaba a ese valor, ya sea por adición de agua o por evaporación, para mantener siempre la misma geometría en las determinaciones de radiactividad a volúmenes equivalentes en los análisis por absorción atómica.

El comportamiento del bario se observó en los tres tipos de resinas con EDTA de pH 4.8 a 10.5; este catión se analizó también mediante espectroscopía de absorción atómica.

En todos los casos el porcentaje de elución E(%) se calculó de acuerdo con la expresión siguiente:

$$E(\%) = \frac{[IAT]E}{[IAT]I} \times 100 \quad \text{Ec.6}$$

Donde [IAT] representa la concentración del ion alcalino-térrea de que se trate y las letras E e I se refiere al eluato y la solución inicialmente aplicada, respectivamente.

#### 5.- ELECTRODEPOSITO DEL RADIO.

A todas las fracciones de radio obtenidas de las columnas se les ajustó el pH a 4.8 con HCl. Estas soluciones se pasaron nuevamente a través de la columna Dowex 50W X8. A continuación se lavó la columna con agua desionizada y el radio se eluyó de la columna con 30 ml de HNO<sub>3</sub> 2N.

La solución de radio en HNO<sub>3</sub> se llevó a sequedad, al residuo se le adicionaron 2 ml de HCl concentrada y se llevó nuevamente a sequedad. Se adicionaron 2 ml de HCl y se evaporó hasta un volumen aproximado de 0.2 ml y luego se adicionaron 2 ml de agua regia, para eliminar la materia orgánica presente y llevarse también a un volumen final de 0.2 ml. Se agregaron después 2 ml de agua destilada y 5 ml de KF 0.1 M y se ajustó el pH entre 12 - 14 con una solución saturada de NaOH.

La solución resultante se colocó en una celda electrolítica, el cátodo fue un disco de acero inoxidable, de 2 cm de diámetro y 0.1 cm de espesor, previamente pulido como espejo y el ánodo un alambre de platino del número 20, de 10 cm de largo. Los electrodepósitos se efectuaron durante 18 h con una corriente de 5 mA, (densidad de corriente de 1.6 mA/cm<sup>2</sup>).

Se hicieron mediciones del pico gamma de 186 KeV del  $^{226}\text{Ra}$  en la solución antes y después del electrodepósito y con el área de ese pico se calculó el porcentaje de  $^{226}\text{Ra}$  electrodepositado de acuerdo con la expresión siguiente:

$$\% \text{ Ra electrodepositado} = \frac{\text{Ra}_{\text{inicial}} - \text{Ra}_{\text{final}}}{\text{Ra}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Ec. 7}$$

Con los electrodepósitos de  $^{226}\text{Ra}$  en los discos de acero inoxidable se obtuvieron los espectros alfa.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

En las figuras 4 y 5 se encuentran los espectros de radiación gamma correspondientes a la carnotita y al precipitado de radio obtenida. Todas las picas de esas figuras fueron identificadas mediante sus energías características reportadas en la literatura<sup>(16-18)</sup> y que corresponden al  $^{226}\text{Ra}$  y sus hijos radiactivos el  $^{214}\text{Pb}$  y  $^{214}\text{Bi}$ .

En el espectro de la carnotita (figura 4) se aprecian además dos picas correspondientes al  $^{235}\text{U}$  de 143 y 185 KeV, cuya ausencia en el precipitado de sulfato de radio comprueba la separación de uno y otro elemento.

Las vidas medias de los hijos radiactivos del  $^{226}\text{Ra}$  son cortas por eso se forman rápidamente en el precipitado y se observan en el espectro los picas correspondientes a los emisores de radiación gamma,  $^{214}\text{Pb}$  y  $^{214}\text{Bi}$ .

El porcentaje de recuperación del  $^{226}\text{Ra}$  de la carnotita fue mayor al 80%. El que este valor sea aproximado, se debe a la contribución del pico de 185 KeV del  $^{235}\text{U}$  en el  $^{226}\text{Ra}$ , en la carnotita.

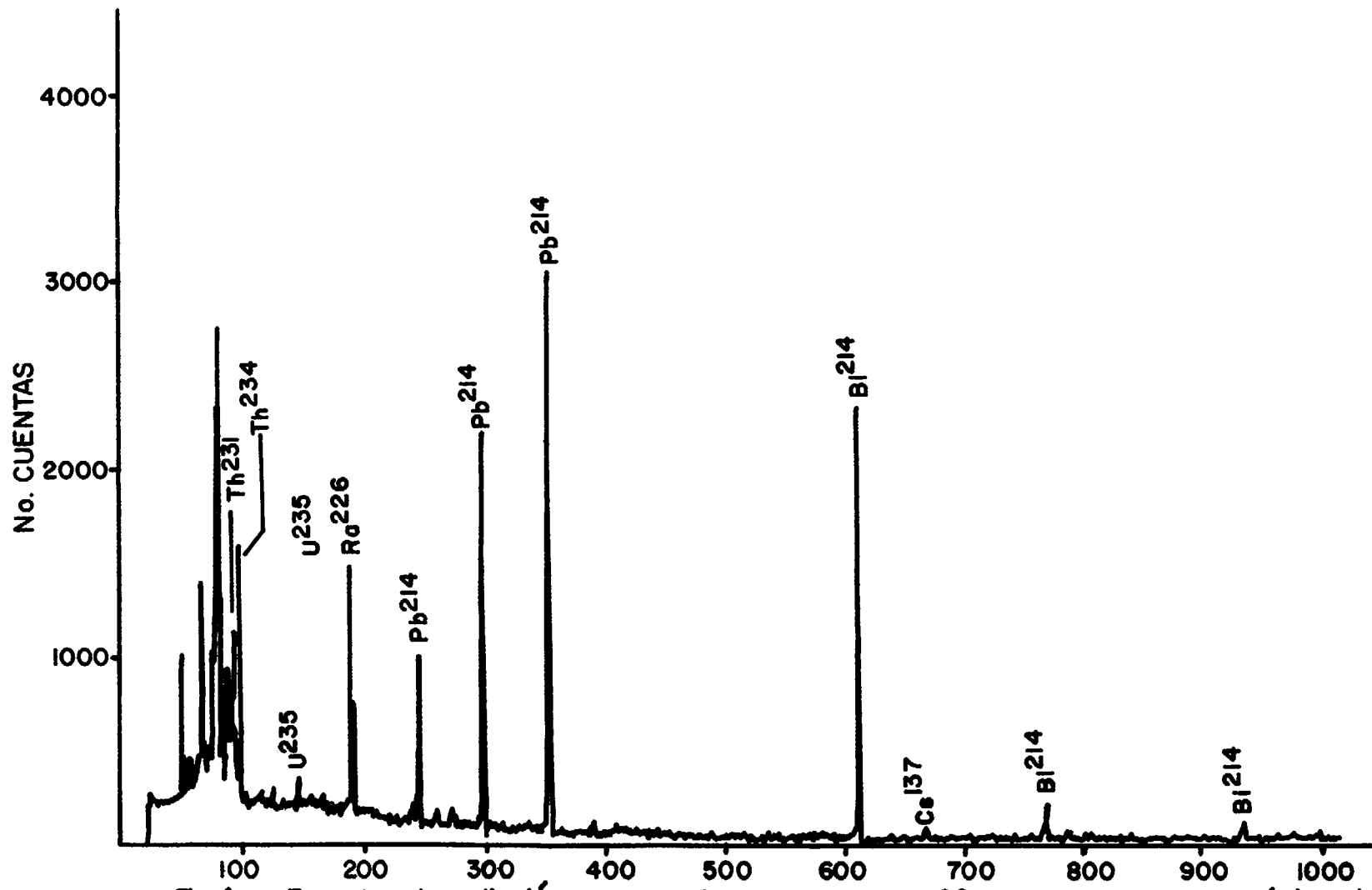


Fig.4. - Espectro de radiación gamma de una muestra de 20g de carnotita Energía(KeV) obtenida durante 3000 seg. de conteo.



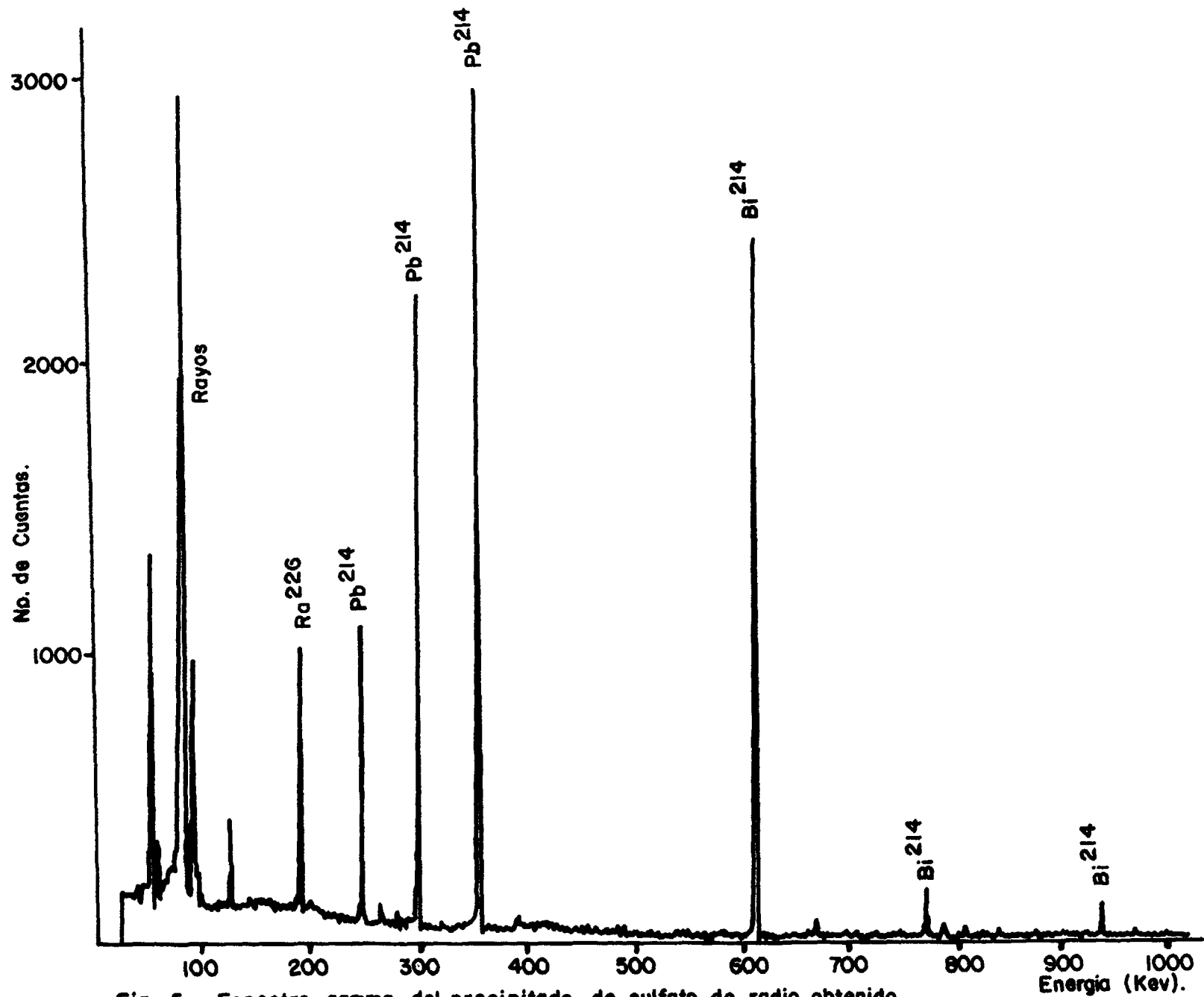


Fig. 5. - Espectro gamma del precipitado de sulfato de radio obtenido a partir de la carnotita, durante 3000 seg. de conteo.

## 1).- SEPARACION Ra/Ca POR INTERCAMBIO IONICO.

### a).- ELUCION CON EDTA-AMONICAL.

En la tabla 3 se encuentran los porcentajes de elución [E(%)], del  $^{224}\text{Ra}$  y del Ca, con EDTA-amoniaco al 2% y diferentes valores de pH. Con el proposito de establecer la reproducibilidad de los resultados obtenidos, los experimentos se realizaron por duplicado o triplicado y se observaron desviaciones estándar  $\sigma < (0.01) E(\%)$ . En los resultados de la tabla 3 se aprecia que el calcio y el radio quedaron retenidos en las columnas con pH de 4.8. Es decir, con ese valor de pH los  $E(\%) < 1\%$ , independientemente del tipo y cantidad de resina utilizada. Esto último porque las concentraciones del calcio y del radio, utilizadas en el presente trabajo, son pequeñas, lo que condujo a reducir el tamaño de las columnas propuestas por Joshi and Padmanabhan<sup>(9)</sup>, desde 25 g hasta 2.5 g. En esa misma tabla 3 se aprecia que con un pH de 10.5 se eluye cuantitativamente al radio y con un pH de 5.3 al calcio y además, que el radio permanece fijo en la resina con el pH de elución del calcio. El comportamiento del calcio en las resinas, con respecto a los valores de pH es idéntico del reportado en la literatura<sup>(10)</sup>.

Por los motivos indicados antes, la experimentación subsiguiente se realizó con las columnas de 2.5 g de resina. De esas columnas, se intentó eluir al  $^{224}\text{Ra}$  con EDTA-amoniaco al 2%, con varios valores de pH. El  $^{224}\text{Ra}$  se retuvo en la columna con pH de 4.8, 6.0 y 7.0, con pH de 8.0 se eluyó el 1% y con 8.8 se eluyó completamente. Se comprobó que con las tres resinas el bario se comporta de manera idéntica al radio, es decir que entre pH de 4.8 y 8.0 se retiene en las columnas más del 99% y a pH de 8.8 se eluye completamente. Este resultado era necesario porque en la solución de  $^{224}\text{Ra}$  se encuentra también el bario.

Con respecto a la separación radio/calcio por intercambio iónica con soluciones de EDTA, F. Nelson<sup>(3)</sup> recomienda eluir al bario con un pH de 8.8 y al radio con un pH de 10.5. Tal como se indicó antes, en el presente trabajo se encontró que también con pH de 8.8 se eluyó radio.

En la figura 6 se han reportado de manera global los resultados obtenidos.

TABLA 3.- Porcentaje de elución de calcio y radio, con diferentes condiciones experimentales.

ELEMENTO	pH	Peso de la resina (g)	E(%)		
			DOWEX 50W X8	MERCK	AG 50W-X8
Ra	4.8	25	0.0	0.0	0.0
		5	0.1	0.5	1.0
	5.3	5	-	0.0	-
	8.8	2.5	99.4	99.3	99.2
	10.5	25	99.5	99.2	99.0
Ca	4.8	5	0.4	0.5	0.7
	5.3	5	98.9	98.4	98.0

b).- ELUCION CON ACIDO CITRICO.

En la figura 7 se reportan los resultados de las eluciones realizadas con ácido cítrico al 5% en donde se puede observar que el calcio se eluye completamente con un pH de 6.5 y el radio con la solución de pH de 10, esta en las tres resinas de 2.5 g cada una.

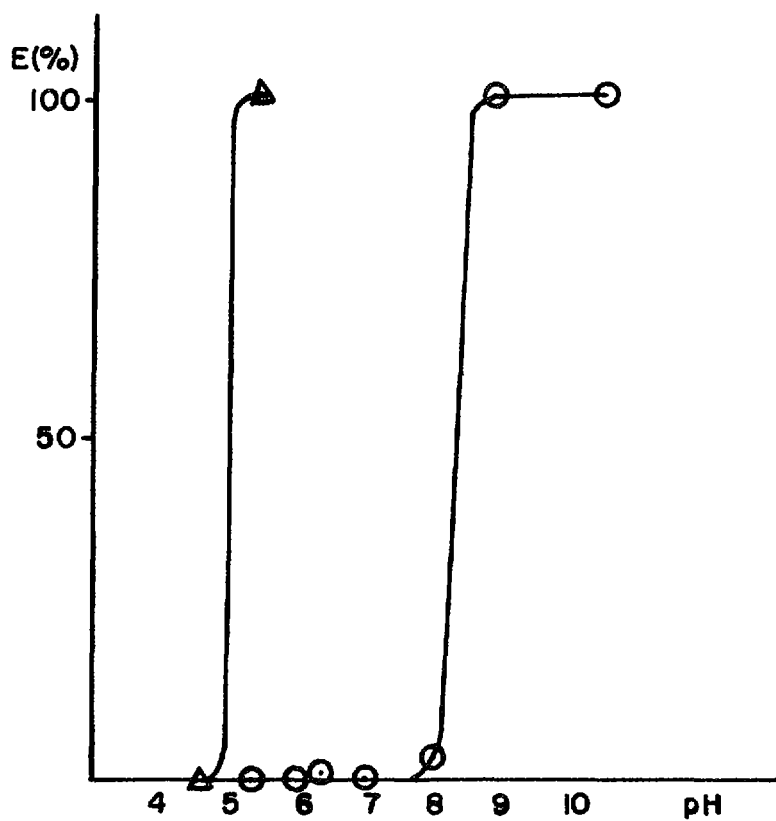


Fig. 6. - Elución en EDTA-amoniaco al 2%  
 Δ Calcio  
 ○ Radio y Bario  
 en las tres resinas

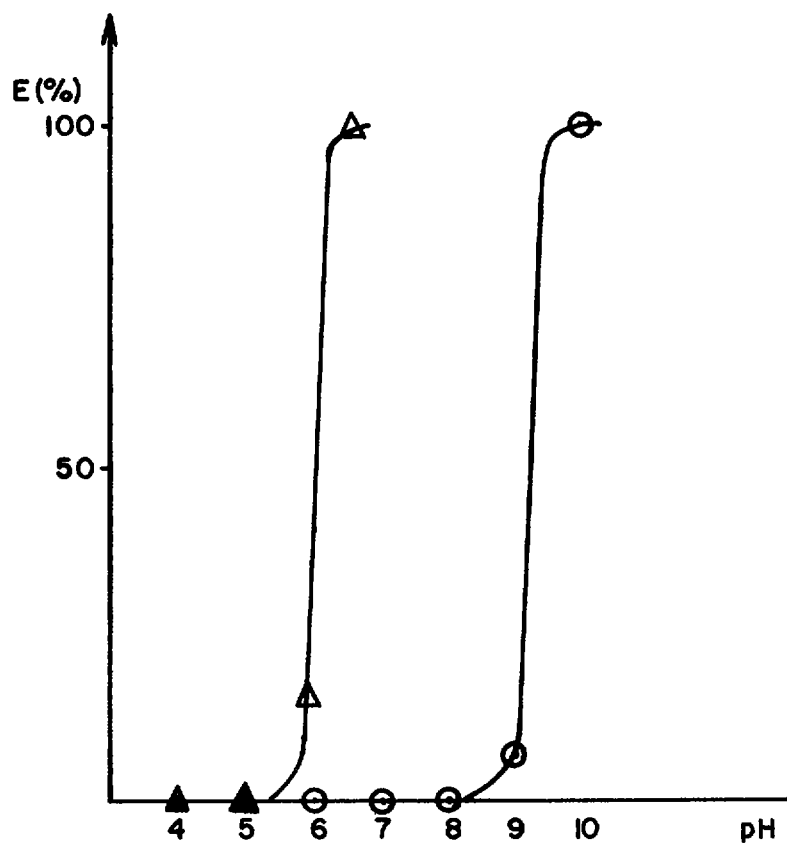


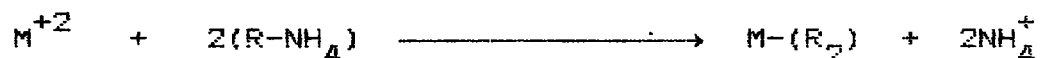
Fig. 7. - Elución en ácido cítrico-amoniaco al 5%  
 Δ Calcio  
 ○ Radio  
 en las tres resinas

c).- ELUCION CON ACIDO TARTARICO.

En la figura 8 se muestran los resultados obtenidos en las tres resinas, utilizando al ácido tartárico al 5% como eluyente; en la cual se puede observar que el calcio se eluye con pH de 6 y el radio se eluye completamente a pH de 11.5.

De las tres soluciones empleadas como eluentes, con ácido tartárico fue mayor el intervalo de pH para separar al calcio del radio (6 y 11.5 respectivamente) por ese motivo se analizó con este eluyente el comportamiento del bario en ese intervalo de pH. Tal como se muestra en la figura 8, el bario al igual que el radio se mantiene fijo en la resina si se hace pasar por la columna una solución de ácido tartárico de pH de 4 a 8 y se eluye con pH de 11.5.

Las reacciones de equilibrio en los intercambiadores iónicos del radio y del calcio ( $M^{+2}$ ) presentes en una solución están dadas por la siguiente reacción:



Donde R representa la parte negativa en la matriz de la resina de intercambio iónico.

En la figura 9 se muestra un espectro alfa del  $^{226}\text{Ra}$  y sus hijos radiactivos: el  $^{210}\text{Po}$  ( $\alpha = 5.305$  MeV y  $t_{1/2} = 138.38$  d), el  $^{222}\text{Rn}$  ( $\alpha = 5.49$  MeV y  $t_{1/2} = 3.825$  d),  $^{218}\text{Po}$  ( $\alpha = 6.00$  MeV y  $t_{1/2} = 3.05$  m) y el  $^{214}\text{Po}$  ( $\alpha = 7.69$  MeV y  $t_{1/2} = 1.6 \times 10^{-4}$  s).

Las energías de los espectros alfa se obtuvieron de acuerdo con la calibración del equipo y corresponden a las reportadas en la literatura (5,16,20).

Es muy importante hacer notar que en el espectro alfa se observan las dos energías del  $^{226}\text{Ra}$ , de 4.781 y 4.596 MeV respectivamente, porque el electrodepósito fue lo suficientemente delgado para considerar muy escasa el efecto de autoabsorción, el

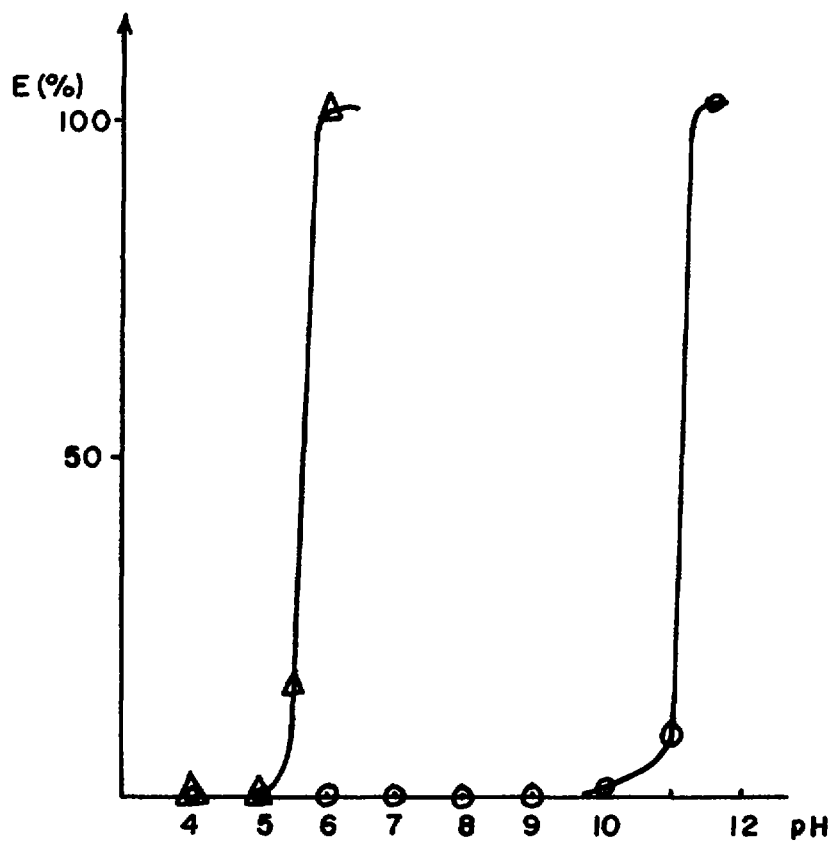


Fig.- 8 Elución en ácido tartárico-amoniaco al 5%  
 Δ Calcio  
 ○ Radio y Bario  
 en las tres resinas

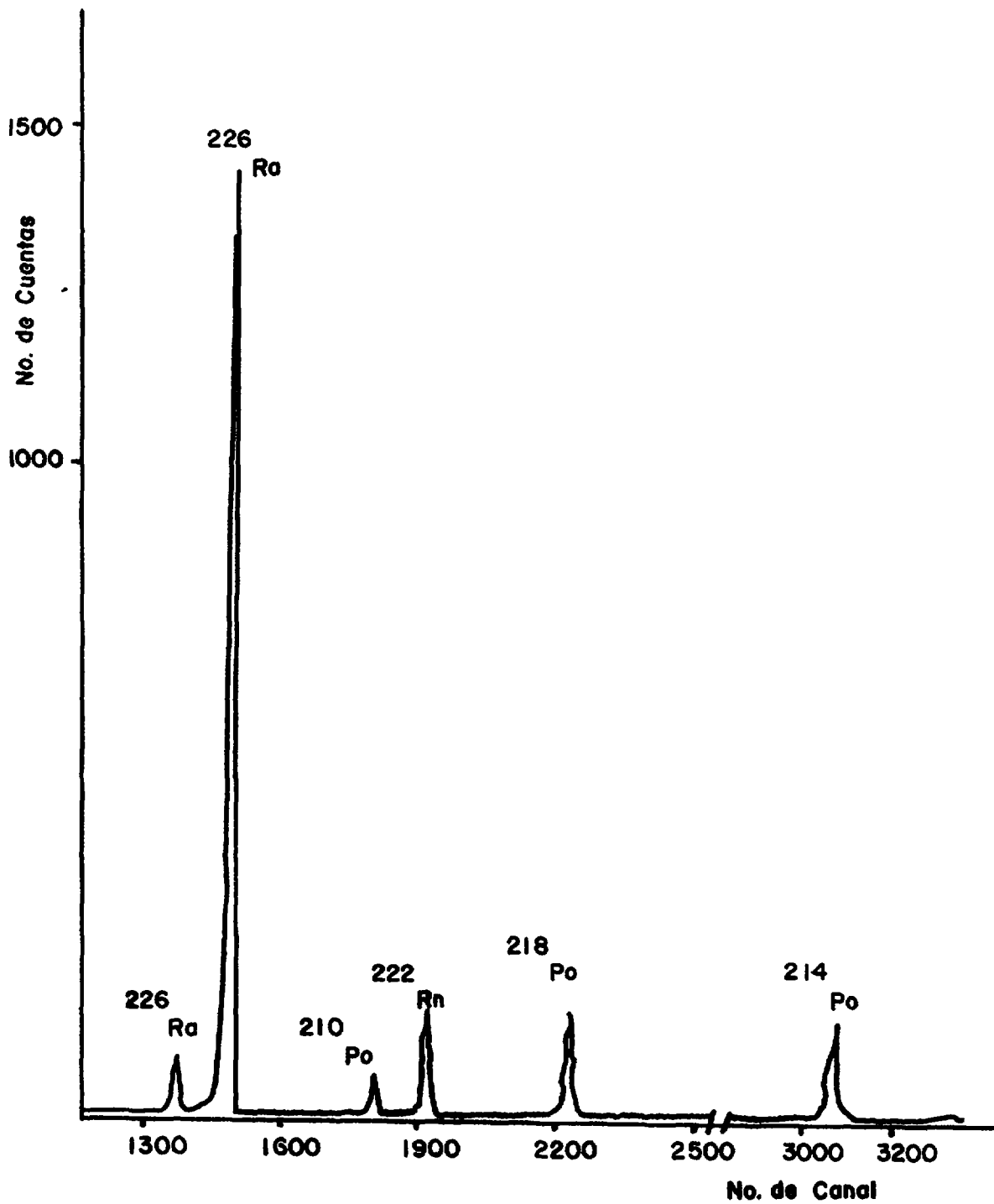


Fig. 9. — Espectro alfa del  $^{226}\text{Ra}$  electrodepositado con sus hijos radiactivos obtenidos con  $\text{pH}=12-14$ .



que ensancharía el lado de bajas energías de los picos con el consecuente traslape de los picos mencionados antes.

El espectro de la figura 9 se obtuvo con un electrodepósito formado con un pH de 12 - 14, valor de pH que se encontró como el más adecuado. En esas condiciones el porcentaje de  $^{224}\text{Ra}$  que se electrodeposita es mayor que 50%.

## CONCLUSIONES.

Del conjunto de resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

1).- Se cumplieron los objetivos propuestos, es decir se aclaró el comportamiento químico del calcio, bario y radio en las tres resinas de intercambio iónica (Dowex 50W X8, AG 50W X8 y Merck I) en presencia de tres agentes quelatantes (ácido etilén diamino tetracético, ácido cítrico y ácido tartárico) y además se logró la obtención de electrodepósitos muy finos con el  $^{224}\text{Ra}$ , aptos para el análisis de ese isótopo radiactivo, mediante espectros alfa bien definidos.

2).- Los iones alcalino-térreos se fijan en las resinas de intercambio catiónica con una solución al 2% de EDTA con un pH de 4.8.

3).- La elución de los cationes alcalino térreos de las resinas de intercambio catiónica se puede efectuar con los tres agentes quelantes de acuerdo con los valores de pH dados en la tabla 4. Las condiciones establecidas en este trabajo permiten separar cuantitativamente el calcio de las muestras que contienen radio y así hacer más accesible el análisis radioquímico de este último.

TABLA 4 Valores de pH para la elución cuantitativa de los iones alcalino-térreos de las resinas de intercambio iónico.

Eluyente	pH	
	Ca <sup>+</sup>	Ra <sup>+2</sup>
EDTA-amoniacal al 2%	5.3	8.8 - 10.5 (*)
Acida cítrica-amoniacal al 5%	6.6	10.0
Acida tartárica-amoniacal al 5%	6.0	11.5 (*)

(\*) Valores idénticos también para el bario.

4).- El radio se eluye también cuantitativamente de esas resinas con solución 2M de ácido nítrico. Este eluyente es adecuado para preparar las condiciones de formación de un electrodepósito con el elemento radio.

5).- Las condiciones idóneas para el electrodepósito del <sup>226</sup>Ra fueron las siguientes.

Electrólito: 5 ml de solución acuosa de 0.1 N de KF y pH de 12-14 con NaOH

Cátodo: Disco de acero inoxidable de 2 cm de diámetro y 0.1 cm de espesor, pulido como espejo.

Anodo: Alambre de platino del número 20, de 10 cm de largo.

Corriente: 5mA.

Densidad de corriente: 1.6 mA/cm<sup>2</sup>.

Tiempo: 18 h.

El rendimiento fue superior al 50%.

## BIBLIOGRAFIA

1).- B. D. Stewart, J. W. Mc Klueen, R. L. Glinski; J. of Radial. and Nucl. Chem. Articles; 123, 121 (1988).

2).- P. K. Padmanabhan, L. V. Joshi, CH Vekateswarklu, A. K. Ganguly; J. Radial. Chem. 44 49 (1978).

3).- Dowex - Ion Exchange Ed: Dow - Chemical, (1958).

- 4).- J. Fritz, and F. Schenk; Química Analítica Cuantitativa; Ed: Limusa, (1979).
- 5).- E. K. Hyde, I. Perlman, G. T. Seaborg; The Nuclear Properties of the Heavy Elements II; Prentice-Hall, Inc. (1964).
- 6).- P. Pascal; Nouveau traité de Chimie Minérale, tome IV Masson Et Cie, Editeurs, (1960).
- 7).- F. A. Cotton y G. Wilkinson G; Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa (1981).
- 8).- A. Ringbom; Complexation in Analytical Chemistry; Chemical Analysis, Vol. XVI; Interscience Publishers, (1963).
- 9).- L. V. Joshi, P. K. Padmanabhan; J. Radiat. Chem. 76 73 (1983).
- 10).- A. S. Golding; Anal. Chem. 33 406 (1961). 11).- C. Sarret And N. Tauveron; Report CEA-R 4297 (1972).
- 12).- N. Getoff and H. Bildstein; Nucl. Instrum. Methods, 36 173 (1965).
- 13).- D. Roman; J. Radiat. Chem. 60 317 (1980).
- 14).- D. Roman; Int. J. Appl. Radiat. Isot; 35 (10) 990 (1984).
- 15).- C. W. Sill, Health Physics; 33 393 (1977).
- 16).- W. Weast, Handbook of Chemistry and Physics; 69 th CRC Press Inc, (1989).
- 17).- C. F. Crouthamel; Applied Gamma-Ray Spectrometry; 2a ed; Pergamon Press; (1970).
- 18).- R. L. Heath; Stillation Spectrometry Gamma-Ray; Catalogue, 2a ed 2 2 (1964).
- 19).- M. A. Wade and H. J. Seim; Analytical Chemistry 33 (4) 763 (1961).
- 20).- C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman; Tables of Isotopes, John Wiley & Sons, Inc. (1968).