

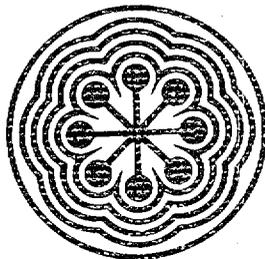


MX0600226

189

Ej. 1

**instituto nacional de investigaciones nucleares**



UTILIZACION DE PORTADORES PARA ELECTRO-  
DEPOSITAR RADIO-226



**UTILIZACION DE PORTADORES PARA  
ELECTRODEPOSITAR RADIO-226**

**J.L. ITURBE**

**INFORME TECNICO Q - 91 - 07**

**OCTUBRE, 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

La forma de distribución de la energía de una partícula alfa monoenergética a partir de alguna fuente emisora de estas partículas, depende de la cantidad de material que atraviesan antes de ser detectadas.

Algunos autores depositan al radio-226 mediante evaporación directa de la solución sobre soportes metálicos, sobre papel millipore y por electrodeposición. Algunos otros colocan la solución de radio en líquido de centelleo, para cuantificarlo por esta técnica.

El objetivo del presente trabajo es el utilizar portadores con el mismo estado de oxidación del radio, es decir de  $2+$ , para tratar de electrodepositar al radio-226 con el mayor porcentaje posible para posteriormente utilizar la técnica de espectroscopía alfa para cuantificarlo. Los portadores que se han usado hasta ahora son bario y zinc en forma de cloruro de bario, nitrato de zinc y sulfato de zinc.

Los primeros resultados indican que con la solución de zinc se ha alcanzado un rendimiento de 40% de radio electrodepositado.

## INTRODUCCION

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 = Rayo) 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. Algunos son emisores de partículas alfa ( $M= 213-224$  y  $226$ ) y otros emiten partículas beta ( $M = 225, 227-230$ ), dando lugar a núclidos con número atómico de 86 y 89 respectivamente, los isótopos de 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 asociados 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; todos son emisores de partículas alfa y decaen a radón. La familia de torio contiene además otro isótopo de radio, el  $^{228}\text{Ra}$ , el cual emite radiación beta con un período de 6.7 años.

En la figura 1 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 agua de ríos es de 0.1 pg/l y en aguas de océano y sedimentos marinos varía con la profundidad; los promedios son 0.08 pg/l y 1 pg/g de sedimento.

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.

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

En estudios previos se ha realizado la separación radioquímica del radio en presencia de calcio, en muestras del medio ambiente tales como, aguas de manantial y sedimentos marinos, aprovechando la característica que poseen la mayoría de los alcalino-térreos de formar complejos con EDTA a un pH de 7.5. En estos trabajos se utilizaron columnas de intercambiador Zeokarb 225 ( $\text{NH}_4$ ), el radio lo eluían con una solución de ácido nítrico 2N y después coprecipitado con sulfato de bario para su análisis.

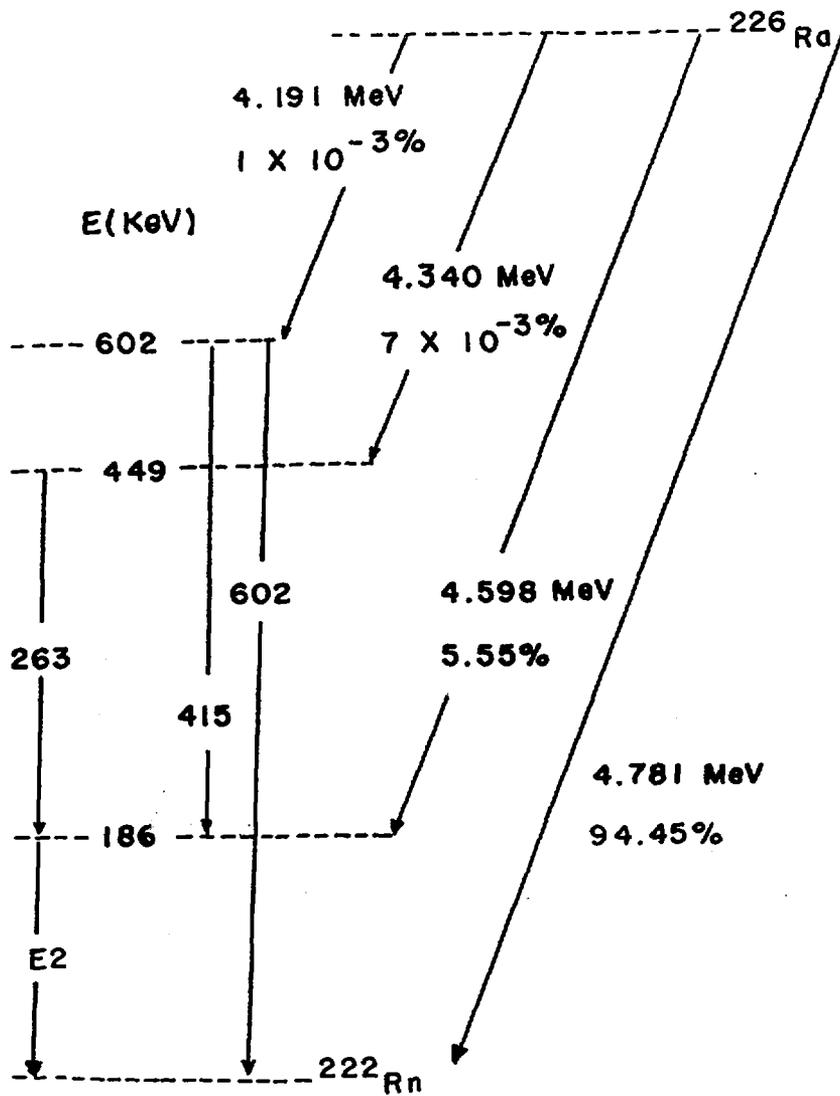


FIG 1.- ESQUEMA DE DECAIMIENTO DEL RADIO-226

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. Sorret y Tauveron asumen que el radio no puede ser electrodepositado sobre electrodos de metales a partir de soluciones acuosas, en cambio Getoff y Bildstein, adaptaron una técnica para plutonio al electrodepósito del radio sobre platino en mezclas isopropanol/ácido clorhídrico a 600 V y 12 mA. En 1980 Roman, investigando las condiciones de electrodepósito del torio-228 en solución acuosa de acetato de sodio, observó que con valores de pH altos se depositaban cantidades significativas de radio-224. En investigaciones más recientes, se reportó que el radio-226 puede ser electrodepositado a partir de una solución de acetato de amonio a pH de 9, 10-12 V y 400 mA. Algunos autores depositan al radio mediante evaporación directa de la solución de radio, otros cuantifican radio al obtenerlo por precipitación y luego al ser filtrado sobre papel millipore realizan el conteo, muy pocos autores depositan al radio por electrólisis, una cantidad apreciable de trabajos reportados utilizan la técnica de centelleo líquido para cuantificarlo. La forma de distribución de la energía de una partícula alfa monoenergética a partir de alguna fuente emisora alfa, depende de la cantidad del material que atraviesa, por lo tanto el conteo de las partículas alfa se debe realizar al vacío. El electrodepósito se selecciona como el mejor método para preparar fuentes delgadas a partir de soluciones que contienen isótopos emisores de partículas alfa,

para obtener espectros de buena resolución, con lo cual se evita interferencia de otros isótopos que emiten partículas con energía similar. El objetivo del presente trabajo es el utilizar algunos elementos químicos adicionados como portadores con el mismo estado de oxidación de 2+ como son el bario y zinc en forma de nitratos, cloruros y sulfato para tratar de electrodepositar al  $^{226}\text{Ra}$  en el mayor porcentaje posible y así utilizar la técnica de espectroscopía alfa para cuantificarlo.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### Obtención del $^{226}\text{Ra}$ a partir de carnotita

Se pesaron 20 gramos del mineral carnotita, se le adicionaron 50 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, se llevó a ebullición durante media hora, en seguida esta solución se llevó a sequedad, pasando así algunos de los componentes de la carnotita a la forma de nitratos. Luego se adicionaron 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y esta solución se pasó a un vaso de Teflón, donde se llevó nuevamente a sequedad y posteriormente se trató con HF concentrado, llevando todo de nuevo 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 una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  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 primer compuesto se adicionó como acarreador del radio y el segundo se adicionó para evitar la coprecipitación de los demás componentes presentes en la muestra. En seguida, la solución se agitó 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 micras (Millipore Corporation). La membrana de filtración con el precipitado se pasó a un vaso y las paredes del soporte en donde se encontraba dicha membrana se lavó con 5 ml de EDTA. Esta solución se reunió en el vaso con la membrana y todo se calentó a 50 grados centígrados 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 micras.

En todas las fracciones 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 mediante calentamiento en EDTA -  $\text{NH}_4$  al 2% y pH de 4.8 y por último se aforó a 500 ml 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. Las soluciones de radio y bario en medio de EDTA - amoniacal se pasaron por la columna de intercambio iónico. Estas soluciones se midieron mediante espectrometría gamma antes y después de pasar por la columna, luego la columna se lavó con agua desionizada. En todos los casos, el flujo a través de la columna fue de 1 ml/min. El radio se eluyó en esta ocasión con solución de EDTA al 2% y pH entre 5.9 y 10.5. Cuando el volumen de la solución era diferente a 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 la radiactividad.

#### ELECTRODEPOSITO DEL RADIO

A todas las fracciones de radio obtenidas de la columna 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 la columna se lavó con agua desionizada y el radio se eluyó con 30 ml de HNO<sub>3</sub> 3.5N.

La solución de radio en HNO<sub>3</sub> se llevó a sequedad, al residuo se le adicionaron 2 ml de HCl concentrado y se llevó nuevamente a sequedad. Se adicionaron otros 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 se llevó a un volumen final de 0.2 ml. Se agregaron después 2 ml de agua destilada y 5 ml de KF 0.1M y se ajustó el pH entre 10 - 12 con una solución saturada de NaOH. Finalmente a cada electrodepósito se le adicionó un equivalente de 0.1 mg de los elementos utilizados como portadores. 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. 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 <sup>226</sup>Ra en la solución antes y después del electrodepósito y con el área de este pico se calculó el porcentaje de <sup>226</sup>Ra electrodepositado de acuerdo con la expresión siguiente:

$$R_{\text{inicial}} - R_{\text{final}}$$

$$\%Ra \text{ electrodepositado} = \frac{\text{-----}}{R_{\text{inicial}}} \times 100$$

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

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las mediciones obtenidas del pico gamma de 186 KeV del  $^{226}\text{Ra}$  antes y después del electrodepósito así como con el portador correspondiente se utilizaron para calcular el porcentaje de radio que se electrodepositó sobre los discos. Una vez que se electrodepositó el radio, los discos se contaron con un detector de barrera superficial con una resolución nominal de 20 KeV, los tiempos de conteo variaron según la actividad de cada muestra.

La figura 1a representa el espectro típico de partículas alfa, en este depósito, a la solución de radio-226 se le adicionó un ml de solución de cloruro de bario que equivale a 0.1 mg de bario, el pH de la solución se ajustó a 13. En el espectro se puede apreciar prácticamente un solo pico que corresponde a la energía de  $^{210}\text{Po}$ , aunque en la figura se alcanza a observar un pequeño pico que corresponde al isótopo de  $^{226}\text{Ra}$ , así también se puede apreciar a las energías del  $^{218}\text{Po}$  y  $^{214}\text{Po}$ . Pero estas actividades se pueden considerar despreciables en relación a la altura del pico de  $^{210}\text{Po}$  que se observa en la figura. Como se puede apreciar en la figura el isótopo de polonio-210 se encuentra prácticamente solo. Se supone que la cantidad de

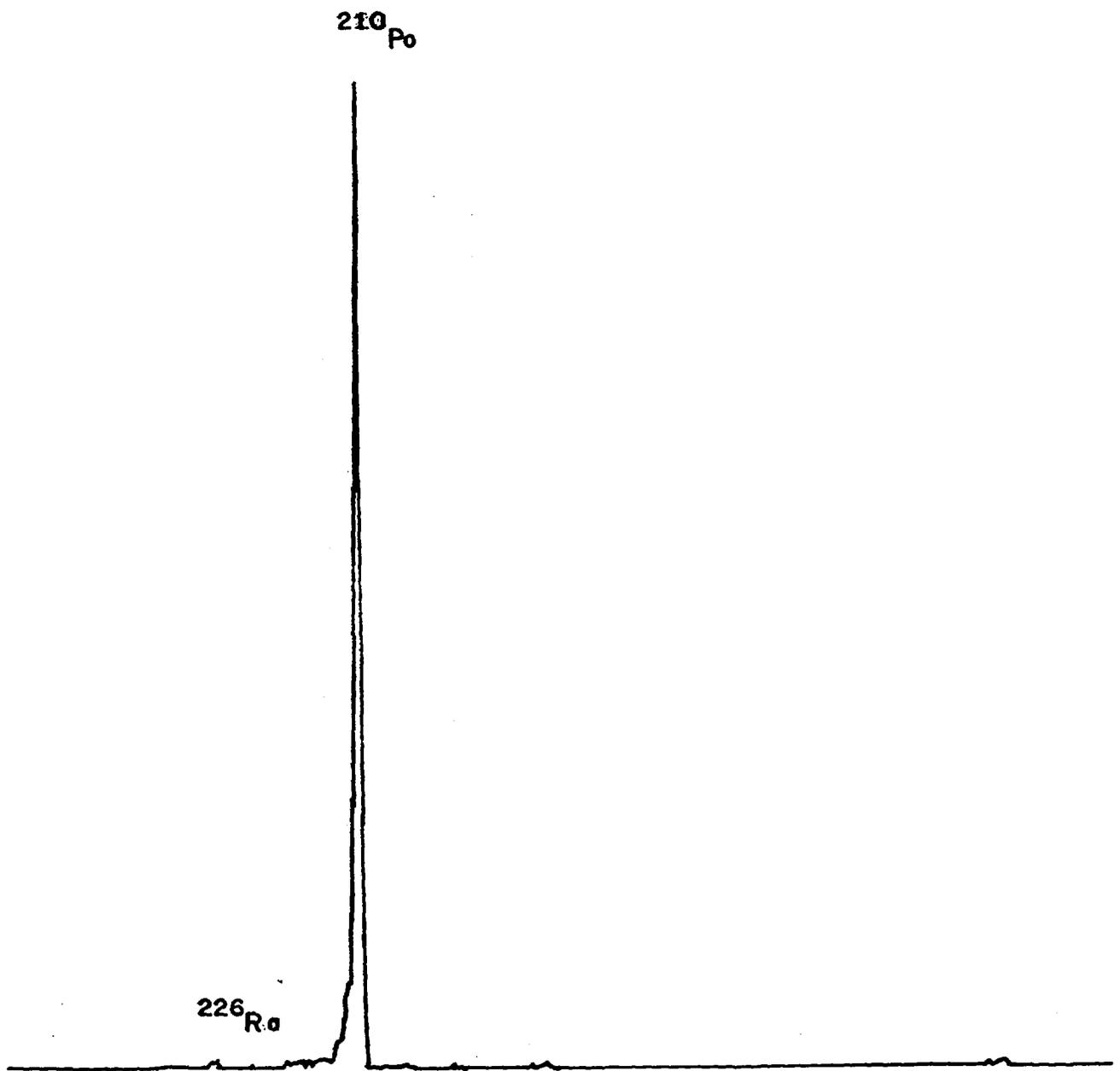


FIG.1a.-ESPECTRO ALFA DE  $^{226}\text{Ra}$  A PH 13 Y 0.1 mg DE Ba, ( $\text{BaCl}_2$ )

polonio depositado sobre el disco, se eluyó junto con el radio-226 de la columna con la solución de ácido nítrico 3.5N, puesto que de los descendientes del radio-226, es el isótopo de vida media más larga (138 días) en relación a los otros dos isótopos de polonio el 218 y 214, por lo tanto, para que se produzca a partir del Ra-226 deben de pasar cuando menos 5 días para que pudieran observarse junto con el isótopo de  $^{226}\text{Ra}$ . Por lo tanto se puede decir que en estas condiciones el polonio-210 fue el único isótopo que se depositó.

En la figura 2 se presenta el espectro alfa de la solución de radio a la que se le adicionó un ml de solución de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  equivalente a 0.1 mg de Zn, en este espectro se puede apreciar las dos energías de 4.596 y 4.781 MeV que corresponden al isótopo de  $^{226}\text{Ra}$  y que se observan perfectamente bien separadas, también se distinguen las energías de 5.305, 5.49, 6.00 y 7.69 MeV respectivamente. La electrólisis se llevó a cabo en las mismas condiciones de pH que el depósito anterior, tal parece que también en estas condiciones favorece el depósito del  $^{210}\text{Po}$ , aunque se aprecia claramente el aumento del depósito del  $^{226}\text{Ra}$ . En la figura se observa la actividad del  $^{210}\text{Po}$  un poco más alta que el pico de la energía del  $^{226}\text{Ra}$ , debido a que se supone que la actividad del  $^{210}\text{Po}$  también se encontraba presente en la solución del radio o sea que se eluyó junto con este isótopo utilizando la misma solución de ácido nítrico.

En otro depósito de la solución de radio-226 se adicionó el equivalente de 0.1 mg de Zn en forma de cloruro, también a pH 13

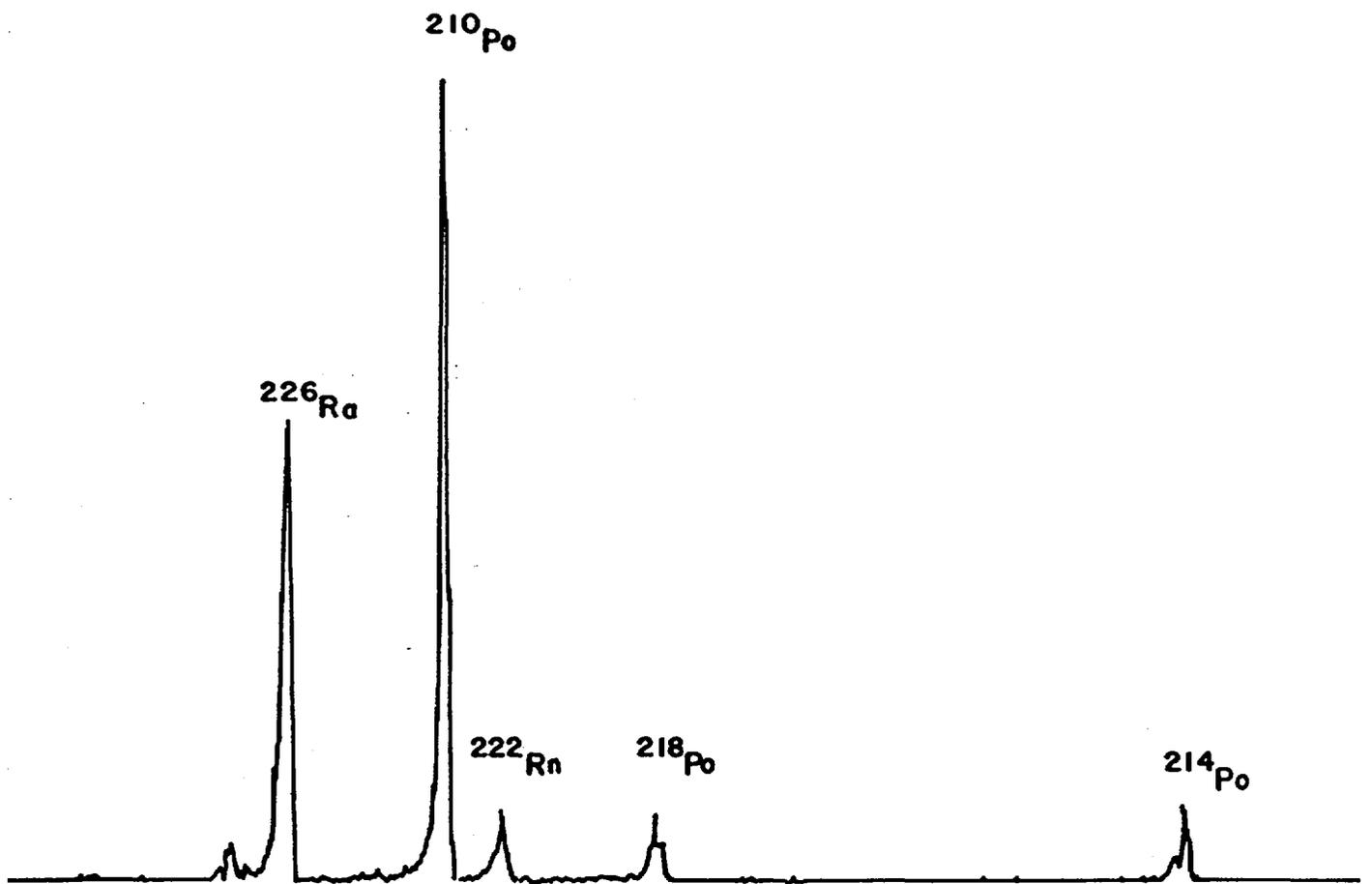


FIG. 2.- ESPECTRO ALFA DE  $^{226}\text{Ra}$  A PH 13 Y 0.1 mg DE Zn,  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$

y se observó que el  $^{210}\text{Po}$  se depositó en mayor cantidad que el  $^{226}\text{Ra}$  tal como se muestra en la figura 3. Así mismo se puede observar en este espectro que los picos de  $^{226}\text{Ra}$  y el resto de los demás están un poco más anchos que los picos de los espectros anteriores, esto se puede deber a que posiblemente se depositó también el Zn ocasionando con esto autoabsorción con lo cual va a haber pérdida de energía por choque entre las partículas alfa y los átomos de Zn, obteniendo los picos más anchos. Por otro lado, también se observa al isótopo de  $^{210}\text{Po}$  más alto en actividad, lo que comprueba que este isótopo se eluyó junto con el radio-226. A pesar de que existe autoabsorción se observan perfectamente bien separadas todas las energías presentes en este espectro.

En la figura 4 la cantidad de portador adicionado a la solución de radio fue mayor que la adicionada a los depósitos anteriores, siendo en esta ocasión de 0.5 mg de Zn en forma de sulfato, en el espectro se puede observar que la cantidad de radio-226 depositado aumentó en el polonio-210, en este espectro se observa una autoabsorción considerable debido a que el Zn también se depositó en mayor cantidad, lo que dió por consecuencia que todos los picos del espectro se obtuvieran en forma ancha por la capa gruesa que se depositó sobre el disco de acero inoxidable. Como se puede observar en esta figura se encuentra una sola energía del  $^{226}\text{Ra}$  (4.78 MeV), debido a la autoabsorción. Las energías bajas que se observan por este efecto, se confunden con la otra energía del  $^{226}\text{Ra}$  (5.60 MeV) sin que pueda observarse en el espectro. A pesar que se depositó más portador sobre el disco, la cantidad de radio electrodepositado

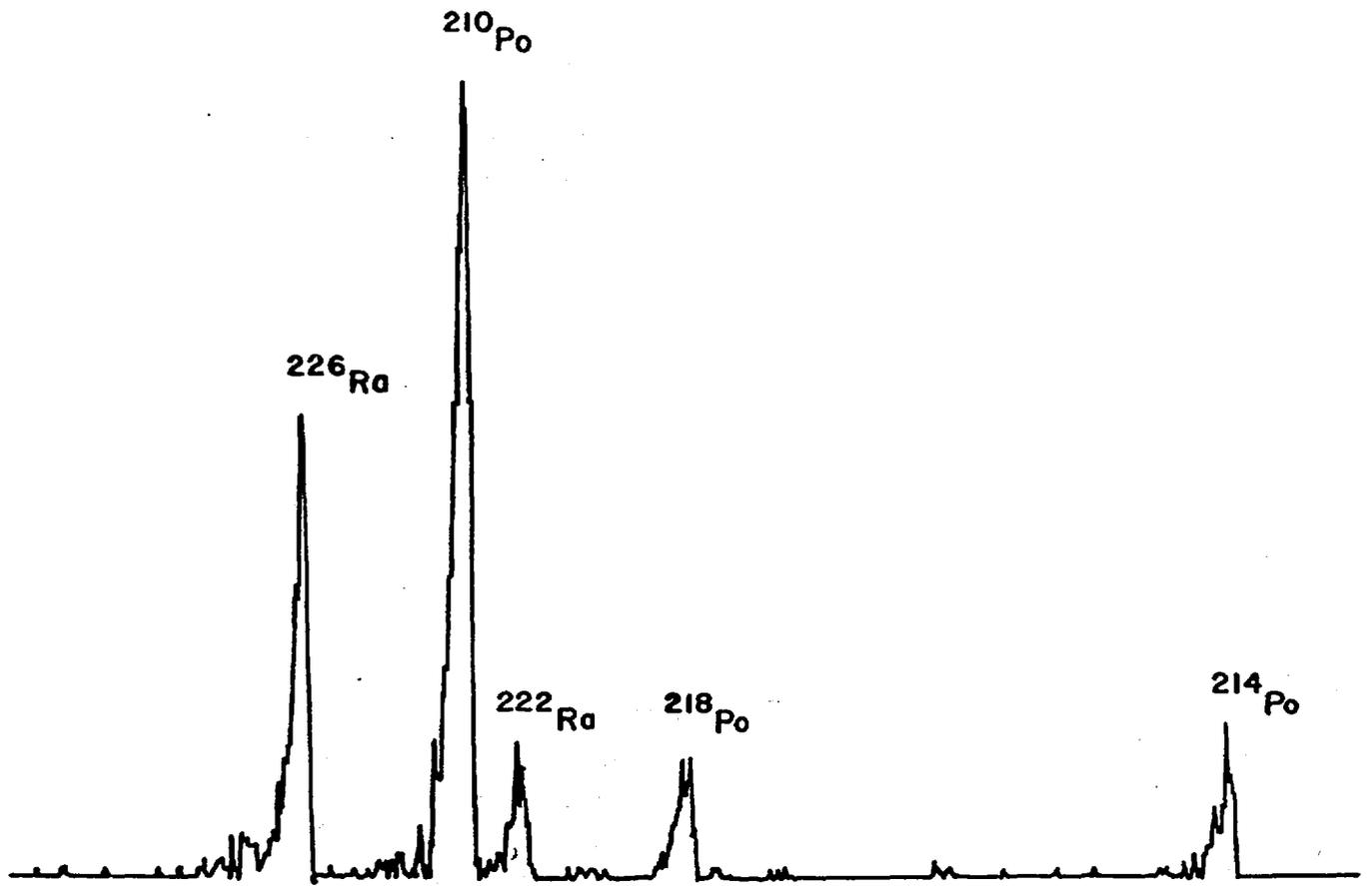


FIG. 3 .. ESPECTRO ALFA DE  $^{226}\text{Ra}$  A PH 13 Y 0.1 mg DE Zn, ( $\text{ZnCl}_2$ )

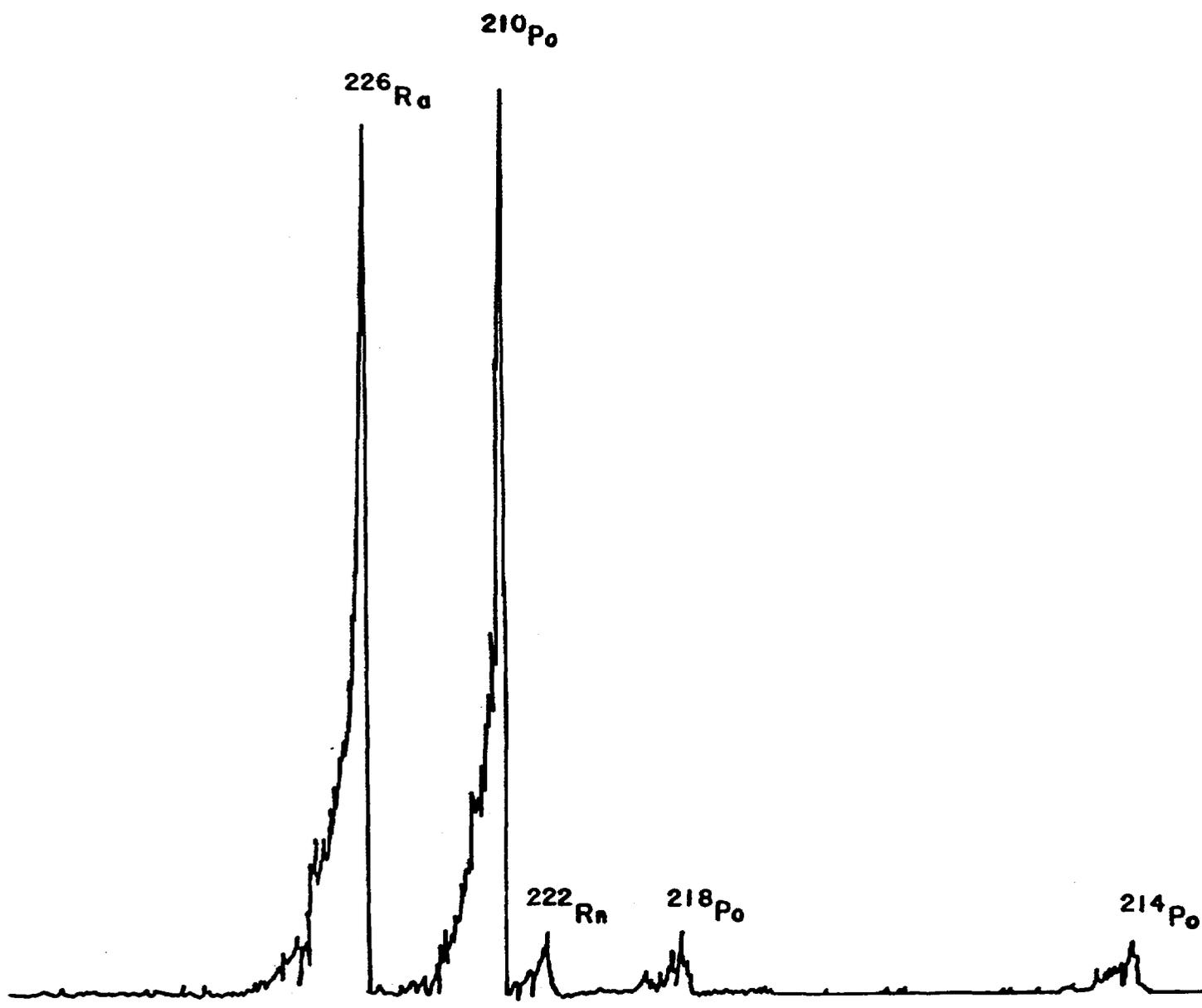


FIG. 4 .. ESPECTRO ALFA DE  $^{226}\text{Ra}$  A PH 13 Y 0.5 mg DE Zn, ( $\text{ZnSO}_4$ ).

también fue mayor en comparación con los demás electrodepósitos. Y una vez más se comprueba que el  $^{210}\text{Po}$  se eluyó junto con el radio-226 utilizando como solución eluyente  $\text{HNO}_3$  3.5N. Como se puede ver en esta figura a pesar de la autoabsorción se distinguen perfectamente bien las energías de los demás isótopos descendientes del radio-226 ( $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  y  $^{214}\text{Po}$ ).

Como se pudo observar en los espectros de las figuras 2, 3 y 4, la utilización de Zn como portador, favoreció el electrodepósito de  $^{226}\text{Ra}$  obteniendo un porcentaje de 40%. Lo que no ocurrió con la adición de bario como portador. En las condiciones de pH utilizadas en el presente trabajo favoreció el electrodepósito de  $^{210}\text{Po}$ . Por sus propiedades químicas del bario semejantes a las del radio se suponía que el electrodepósito de este isótopo sería mayor que con la adición de Zn como portador.

También como se observó en todos los espectros, a pesar de que el porcentaje de depósito del radio-226 no fue el esperado, se pudieron diferenciar todas las energías de estos isótopos como son las del  $^{226}\text{Ra}$  de las demás energías de los descendientes, sobre todo la que se encuentra más cercana a este isótopo y que es la de  $^{210}\text{Po}$  pudiéndose obtener un cálculo más preciso de la cantidad de  $^{226}\text{Ra}$  electrodepositado. Sin embargo se continuarán buscando las condiciones más favorables para tratar de electrodepositar al  $^{226}\text{Ra}$  en porcentajes más altos, para poder utilizar la técnica de espectroscopía alfa en su cuantificación.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- E. K. Hyde, I. Perlman, G.T. Seaborg The nuclear properties of the Heavy Elements II, Prentice-Hall, Inc. (1964).
- 2.- P. Pascal, Nouveau traité de chimie Mineral, tomo IV Masson et Cie. Editeurs, (1960).
- 3.- F. A. Cotton y G. Wilskinson G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa (1981).
- 4.- N. Getoff and H. Bildstein, Nuclear Instruments and Methods, 36, 173 (1965).
- 5.- D. Roman, J. Radioanal. Chem. 60, 317 (1980).
- 6.- D. Roman, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35, (10) 990 (1984).
- 7.- C. W. Sill, Health Physics 33, 393 (1977).
- 8.- W. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 69th CRC Press Inc. (1989).
- 9.- José Luis Iturbe , Melania Jiménez Reyes y Jesús Flores M. Informe Técnico Q - 91 - 01, Abril, 1991.
- 10.-C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman, Tables of Isotopes, John Wiley & Son. Inc. (1968).
- 11.-C. Sarret and N. Tauveron, Report CEA-R 4297 (1972).