

## Análisis de $^{232}\text{Th}$ en muestras de óxido de estaño por espectrometría gamma de alta resolución

José Osoro\*

Laboratorio de Radioecología, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San Borja, Lima, Perú

### Resumen

Se ha desarrollado un método de ensayo para la determinación de Th-232 en muestras de concentrado de óxido de estaño, como parte del proceso de identificación de materiales NORM en productos industriales. Muestras proporcionadas por la empresa FUNSUR S.A. fueron analizadas por espectrometría gamma de alta resolución obteniendo valores de  $51 \pm 2$  a  $64 \pm 2$  Becquerelios por gramo de producto.

### Abstract

A test method for determination of Th-232 in samples of tin oxide concentrate was developed, as part of the identification process of industrial product materials NORM. Samples provided by the company FUNSUR S.A. were analyzed by high-resolution gamma-ray spectrometry. Results obtained were values from  $51 \pm 2$  to  $64 \pm 2$  Becquerels per gram of product.

### 1. Introducción

A comienzos de la década del 80 se encontraron materiales radiactivos durante operaciones con petróleo y gas en el mar del Norte, en tanto que en 1986 se hallaron en tuberías que habían sido removidas de pozos ubicados en el estado de Mississippi en los Estados Unidos en una operación de rutina.

Desde ese momento, diversos países industrializados comenzaron a estudiar los efectos de los materiales radiactivos naturales en los trabajadores de las industrias del petróleo y gas. Estas investigaciones cobraron especial énfasis a principios de la década del 90 y tuvieron en cuenta, particularmente, la existencia de ciertos isótopos del radio en aguas de formación bajo la forma de sales de calcio, bario y estroncio y la presencia en cuencas gasíferas del gas Radón-222 que suele concentrarse, posteriormente, en las fracciones de etano y propano. Dichos materiales son conocidos en esos ámbitos por las siglas en inglés NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) [1].

El óxido de estaño (II),  $\text{SnO}$ , un polvo negro insoluble, se obtiene calentando oxalato de estaño (II) en ausencia de aire. En presencia de aire, el óxido de estaño (II) arde para formar el dióxido, u óxido de estaño (IV),  $\text{SnO}_2$ , un sólido blanco insoluble. El dióxido también puede prepararse calentando ácido

estánnico o estaño metálico en aire a alta temperatura. El estaño es un metal muy utilizado en centenares de procesos industriales en todo el mundo. En forma de hojalata, se usa como capa protectora para recipientes de cobre, de otros metales utilizados para fabricar latas y artículos similares. El estaño es importante en las aleaciones comunes de bronce (estaño y cobre), en la soldadura (estaño y plomo) y en el metal de imprenta (estaño, plomo y antimonio). También se usa aleado con titanio en la industria aeroespacial y como ingrediente de algunos insecticidas.

El sulfuro de estaño (IV), conocido también como oro musivo, se usa en forma de polvo para broncear artículos de madera. Los principales países productores de estaño son China, Indonesia, Perú, Brasil y Bolivia.

En el Perú, el Departamento de Control Ambiental de la Dirección de Protección Radiológica del IPEN, mantiene desde 1990 el Programa de Vigilancia Radiológica Ambiental en el territorio peruano. Además, presta el servicio de análisis radiométrico en alimentos y otras matrices ambientales a usuarios que así lo requieren.

El presente informe muestra la metodología empleada para el análisis de Th-232 por espectrometría gamma de alta resolución

\* Correspondencia autor: josores@ipen.gob.pe

HpGe a partir de sus radionucleídos descendientes, asumiendo que el material se encuentra en equilibrio secular, puesto que el período de semidesintegración de este radionucleído es mucho mayor que el de su descendiente inmediato y por lo tanto estos radionucleídos decaen con el período de semidesintegración del Th-232 [2].

## 2. Material y Métodos

### 2.1. Descripción de las muestras

Se recibieron muestras procedentes de dos lotes de producción de óxido de estaño (Lote 1 y Lote 2), el muestreo y envío de muestras al laboratorio fueron realizados por la empresa FUNSUR S.A. Este material fue tamizado en una malla de diámetro menor a 1,0 mm y colocado en un recipiente plástico configurando un cilindro de 8 cm. de diámetro y 1 cm. de altura.

### 2.2. Sistema de espectrometría gamma

Se utilizó un sistema de espectrometría gamma compuesto de un detector semiconductor de germanio hiperpuro con 15% de eficiencia relativa, con criostato y preamplificador incorporado. Un castillo de plomo cúbico de 39 x 39 x 50 cm con espesor de plomo de 5 cm y cubiertas interiores de cobre y plexiglass, un monitor de nitrógeno líquido marca Canberra modelo 1789, una fuente de alto voltaje marca Canberra modelo 3105, un amplificador marca Canberra modelo 2020, una tarjeta electrónica multicanal EG & G marca Ortec modelo A65-BI asociada a una computadora personal Pentium I de 133 MHz.

### 2.3. Curva de eficiencia

La eficiencia es la relación entre los pulsos realmente captados por el detector y los fotones de esa energía emitidos por la fuente [3]. Para estimar la eficiencia del sistema se utilizó, como patrón o estándar de referencia inicial, una fuente de Ba-133 marca Canberra, código D-89-1 con una actividad de  $39300 \pm 5\%$  Bequerelios al 27 de abril del 2004, propiedad del Departamento de Química del IPEN.

Se realizaron 10 lecturas de 100 segundos cada una en un sistema de espectrometría gamma de alta resolución compuesto de un detector HpGe y una tarjeta multicanal Ortec.

A partir de este estándar se elaboró una curva de eficiencia para un rango de energía del espectro gamma entre 50 y 400 keV, tomando en consideración 5 fotopicos característicos del Ba-133. Utilizando la curva de eficiencia estimada, se procedió a determinar la actividad del estándar de Ra-226 del Departamento de Control Ambiental de IPEN el cual sirvió para elaborar las curvas de eficiencia en función de la geometría de análisis de las muestras.

### 2.4. Material de referencia

Como material de referencia se utilizaron 100 microlitros de una solución de nitrato de torio cuya actividad fue calculada a través de la curva de eficiencia del Ra-226. Esta solución luego se incorporó a una muestra de 110 gr. de suelo natural procedente del valle de Huarangal a fin de preparar un material de referencia que tenga las mismas características y densidad de la muestra (óxido de estaño pulverizado). Se realizó la lectura de este material preparado así como de un blanco sin la solución radiactiva en el sistema HpGe y se procedió a elaborar la curva de eficiencia para esta geometría.

### 2.5. Lectura de muestras

Las muestras debidamente acondicionadas fueron analizadas en el sistema de espectrometría gamma con tiempos de recuento de 1000 segundos por cada una de las muestras [4]. Las consideraciones para la expresión de la actividad de la muestra y las fuentes de incertidumbres asociadas se encuentran especificadas en el IAEA-TECDOC 1401 [5]. Los resultados son expresados en Bequerelios por gramo, con una incertidumbre expandida (IE) del 95%.

## 3. Resultados

En la Tabla 1 se presenta las energías gamma del Ba-133, expresadas en kiloelectrón voltios (keV) con su respectiva probabilidad de emisión gamma [6], las mismas que fueron consideradas para la elaboración de la curva de eficiencia instrumental.

Para fines de corrección por decaimiento se consideró, para este radionucleído, un período de semidesintegración de  $3842 \pm 18$  días.

**Tabla 1.** Energías gamma del Ba-133.

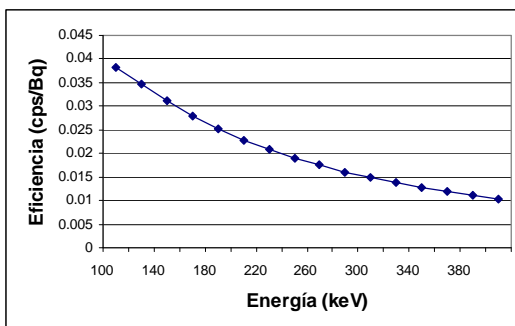
N°	Energía (keV)	Emisión Gamma		
		Valor	±	1 d.s.
1	53,16	0,0220	±	0,0004
2	276,39	0,0710	±	0,0001
3	302,85	0,1833	±	0,0022
4	356,01	0,6230	±	0,0070
5	383,85	0,0892	±	0,0009

La Tabla 2 presenta las energías gamma del Ra-226, expresadas en kiloelectrón voltios (keV) con su respectiva probabilidad de emisión gamma [6], que fueron consideradas para la elaboración de la curva de eficiencia instrumental. Para fines de corrección por decaimiento se consideró, para este radionucleído, un período de semi-desintegración de  $1600 \pm 7$  años.

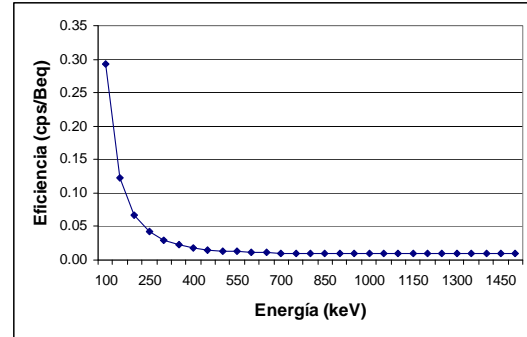
**Tabla 2.** Energías gamma del Ra-226.

N°	Energía (keV)	Emisión Gamma		
		Valor	±	1 d.s.
1	186,21	0,0351	±	0,0006
2	241,98	0,0712	±	0,0011
3	295,21	0,1815	±	0,0022
4	351,92	0,3510	±	0,0040
5	609,31	0,4460	±	0,0050

La Figura 1 presenta la curva de eficiencia instrumental estimada con el estándar de Ba-133 dentro del rango de 100 a 400 keV y la Figura 2 muestra la eficiencia instrumental estimada con el estándar de Ra-226 dentro del rango de 100 a 1500 keV, en esta última figura se puede observar la disminución marcada de la eficiencia instrumental hasta los 400 keV, a partir de la cual alcanza cierto grado de estabilidad dentro del orden de 0,01 cuentas por segundo por Bequerelio (cps/Beq).

**Figura 1.** Curva de eficiencia obtenida del estándar de Ba-133 (Rango: 100-400 keV).

La Tabla 3 muestra la eficiencia instrumental y su incertidumbre expandida de los cuatro niveles energéticos gamma del material de referencia preparado con Th-232 y que fueron considerados para la determinación de la concentración de actividad de las muestras.

**Figura 2.** Curva de eficiencia obtenida del estándar de  $^{226}\text{Ra}$  (Rango: 100 a 1500 keV).**Tabla 3.** Eficiencia instrumental del material de referencia.

Energía (keV)	Emisión Gamma	Eficiencia Instrumental	Incertidumbre Expandida
238,6	0,4350	0.014975162	0.00592589
338,3	0,1126	0.017463155	0.00278404
583,0	0,8070	0.002417074	0.00088387
911,1	0,2660	0.005257624	0.00085219

Geometría: Cilindro de 8 cm de diámetro por 1 cm de altura.

Las energías consideradas para los análisis cuantitativos pertenecen a los siguientes radionucleídos producto del decaimiento del Th-232: Pb-212 (238,6 keV), Ac-228 (338,3 y 911,1 keV) y Tl-208 (583,0 keV). Todos estos radionucleídos presentan períodos de semi-desintegración mucho menores que el Th-232 ( $1,405 \times 10^{10}$  años) razón por la cual, asumiendo que la muestra se encuentre en equilibrio secular, la determinación de la concentración de actividad de los radionucleídos descendientes es equivalente a la concentración de actividad del Th-232 presente en las muestras.

La concentración de Th-232 obtenida por espectrometría gamma presentó valores comprendidos entre 52 y 64 Bq/g para el Lote N° 1 y entre 49 y 59 Bq/g para el Lote N° 2 (Tabla 4); el análisis de varianza realizado entre estos valores presentó un adecuado grado de homogeneidad al 95% (Tabla 5), se demuestra así, de que no existen diferencias estadísticas significativas entre estos resultados y por lo tanto cualquiera de los cuatro niveles energéticos puede ser utilizado

para estimar la concentración de este radionucleído.

**Tabla 4.** Concentración de Th-232 estimado a partir de sus descendientes.

Muestra	Energía (keV)	Actividad Derivada (Bq/g)	Incertidumbre Expandida (Bq/g)
	238,6	64	2
Lote	338,3	52	2
Nº 1	583,0	63	1
	911,1	55	2
	238,6	59	2
Lote	338,3	49	5
Nº 2	583,0	59	5
	911,1	51	2

**Tabla 5.** Análisis de varianza de las concentraciones de Th-232.

Fuentes	Grados Libertad	Cuadrados Medios	F	Valor Crítico 95%
Entre Lotes	1	32	1,02	5,99
Dentro de Lotes	6	31,3333		

#### 4. Conclusiones

Las muestras de óxido de estaño remitidas por la empresa FUNSUR S.A. presentan contaminación con Th-232 posiblemente debido a los procesos de concentración minera.

La concentración de Th-232 para los dos lotes de mineral analizados presentó un rango de actividad de  $51 \pm 2$  a  $64 \pm 2$  Bequerelios por gramo; estos valores no se encuentran usualmente en suelos naturales, sin embargo, en algunos países como Nigeria se encontraron, en zonas mineras con altos niveles de radiactividad, concentraciones de Th-232 comprendidas entre 17 y 98 Bequerelios por gramo de suelo [7].

En la actualidad, el Reglamento de Seguridad Radiológica [8] establece los niveles de intervención en alimentos debido a contaminación con radionucleídos artificiales, sin embargo, hasta el año 2008 no se cuentan con referencias nacionales sobre límites de radiactividad en muestras de minerales o concentrados derivados de la industria minera.

#### 5. Bibliografía

- [1]. Maggio GE, Girardi C. Radiactividad Natural (NORM) en Yacimientos. 6th. Jornadas de Preservación de Agua, Aire y Suelo en la Industria del Petróleo y del Gas. Oct-Nov. 2005. Neuquén. Argentina. [serie en Internet]. Disponible en URL: <http://biblioteca.iapg.org.ar/ArchivosAdjuntos/JornadasPreservacionVI/070.pdf>
- [2]. Benítez AH. Caracterización de rellenos fisurales por disequilibrios isotópicos de series radiactivas naturales. Estudios Geol.49: 165-174; 1993.
- [3]. Audicio P. Espectrometría de radiación gamma. Facultad de Ciencias. Universidad de la República. Uruguay. 2008. [serie en Internet]. Disponible en URL: [www.cin.edu.uy/cursos/ESPECTROMETRIA\\_gamma\\_1.pdf](http://www.cin.edu.uy/cursos/ESPECTROMETRIA_gamma_1.pdf)
- [4]. Osoreo J M, Gonzáles S, López, E. Ejecución y validación del método de ensayo por espectrometría gamma. Versión 2. Instituto Peruano de Energía Nuclear. Departamento de Control Ambiental. PR N° 008-00-COAM. 52 p.; 2000.
- [5]. International Atomic Energy Agency. Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements. IAEA-TECDOC-1401. Vienna: Austria; 2004.
- [6]. International Atomic Energy Agency. Measurement of radionuclides in food and the environment. A Guidebook. Technical Reports Series No. 295. Annex VII. Vienna: Austria; 1989.
- [7]. Arogunjo AM, Höllriegl V, Giussani A, Leopold K, Gerstmann U, Veronese I, Oeh U. Uranium and thorium in soils, mineral sands, water and food samples in a tin mining area in Nigeria with elevated activity. J Environ Radioact. 2009 Mar;100(3):232-40.
- [8]. Reglamento de Seguridad Radiológica. Decreto Supremo N° 009-97-EM. Diario Oficial El Peruano. Sec. Normas Legales. (1997).