

# Determinación de selenio en muestras de concentrados de níquel más cobalto empleando el análisis por activación con neutrones epitérmicos

G. Capote Rodríguez<sup>1</sup>, A. Hernández Rivero<sup>2</sup>, S. Ribeiro Guevara<sup>3</sup>, M.A. Arribére<sup>3</sup>, J. Molina Insfrán<sup>4</sup>, J. Moreno Bermúdez<sup>2</sup>, G. Pérez Zayas<sup>1</sup>

**L**a determinación de Se en los concentrados de sulfuros de níquel más cobalto obtenidos en la industria niquelífera cubana, se requiere como parte del control de la calidad de estos productos. En este trabajo se determina la concentración de Se y otros elementos en 17 muestras de sulfuros de níquel más cobalto empleando el EAAN. Mediante este método fue posible analizar el Se hasta el orden de los ppm sin destruir la muestra a pesar de la existencia de altos contenidos de Co, Fe, Ni y Cr en las mismas.

## Introducción

En la actualidad la determinación de Se, sobre todo en niveles minoritarios y trazas, es relativamente compleja y en la mayoría de los métodos se precisa de la destrucción de la muestra. Entre los métodos empleados para dicho propósito se encuentra el análisis por activación neutrónica (AAN), tanto en su variante instrumental (IAAN) como mediante la aplicación de separación radioquímica (RAAN).

El RAAN es usado con frecuencia por numerosos autores [1-3] para la determinación de Se en muestras de variada naturaleza y composición. Este método, aunque permite alcanzar límites de

detección por debajo de 1 ppm, tiene sus inconvenientes debido a que es necesaria la destrucción de la muestra y requiere de un trabajo muy cuidadoso, tanto por el proceso de separación en sí, como por las normas de protección radiológica que debe tener en cuenta el personal que manipula las muestras irradiadas.

En trabajos masivos y rutinarios en la determinación de Se el IAAN es más empleado que el RAAN. Entre las variantes utilizadas por diferentes autores tenemos: **1.** determinación mediante el radioisótopo de período de semidesintegración largo <sup>75</sup>Se ( $T_{1/2}=120$  d) [4]; **2.** empleando el radioisótopo <sup>77m</sup>Se ( $T_{1/2}=17,4$  s) [5]; **3.** análisis por activación cíclico [6].

En el estudio y determinación de selenio en rocas y muestras geológicas el análisis por activación con neutrones epitérmicos (EAAN) se ha establecido como una variante del IAAN [7-11]. El EAAN se basa en el enriquecimiento de núclidos con altas integrales resonantes de activación. La utilización de filtros de neutrones térmicos de cadmio o boro permite reducir la actividad en los núclidos donde la relación entre la integral resonante de activación ( $I_0$ ) y la sección eficaz de activación para los neutrones térmicos ( $\sigma_0$ ) es baja. Por lo tanto este método se usa particularmente para

<sup>1</sup> Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN), La Habana, Cuba.

<sup>2</sup> Centro de Isótopos (CENTIS), La Habana, Cuba.

<sup>3</sup> Centro Atómico Bariloche (CAB), San Carlos de Bariloche, Argentina.

<sup>4</sup> Universidad Nacional de Asunción (UNA), Paraguay.

muestras geológicas, donde muchos de los núclidos mayoritarios o interferentes tales como  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$  y  $^{64}\text{Cu}$  tienen una relación  $I_0/\sigma_0$  baja.

La determinación de Se en los concentrados de sulfuros de níquel más cobalto obtenidos en la industria niquelífera cubana, se requiere como parte del control de la calidad de estos productos. En este trabajo se determina la concentración de Se y otros elementos en 17 muestras de sulfuros de níquel más cobalto empleando el EAAN. Mediante este método fue posible analizar el Se hasta el orden de los ppm sin destruir la muestra a pesar de la existencia de altos contenidos de Co, Fe, Ni y Cr en las mismas.

### *Parte experimental*

Las muestras con peso cercano a 200 mg se secaron hasta peso constante a temperatura ambiente en una desecadora y se envasaron en portamuestras cilíndricos de polietileno, los cuales se sellaron con calor. Como muestras de referencia certificadas (MRC) se utilizaron la SOIL-7 [12], la muestra de laterita certificada L-1 y para la determinación del Se fue necesario confeccionar muestras de referencia sintéticas (MRS). Las MRS se prepararon sobre papel de filtro (grado analítico) a partir de soluciones de un reactivo de selenio de pureza analítica.

Una vez depositadas las alícuotas sobre el papel de filtro, estos se secaron a temperatura ambiente y se sellaron en sobres de LAVSAN. Se prepararon 6 MRS en las cuales el contenido de Se fue respectivamente de: 5, 10, 25, 50, 75 y 100 mg.

La irradiación de las muestras de sulfuro de níquel más cobalto, las MRC y MRS se realizó en el reactor de investigación del Centro Atómico Bariloche (CAB), Argentina. El reactor RA-6 es de tipo piscina y sus elementos combustibles

son de uranio enriquecido al 90%, teniendo una potencia máxima de 0,5 MW. Las muestras se envolvieron en una lámina de cadmio de 1 mm de grosor, la cual permite atenuar la componente térmica de neutrones del reactor. A la vez este paquete con las muestras más la envoltura de Cd se introdujo en un contenedor de aluminio, el cual se selló herméticamente a presión. En los dos extremos del contenedor y dentro de la envoltura de Cd se colocaron monitores de Au, Ag, Co y Ni, los cuales permitieron determinar con exactitud los diferentes flujos de neutrones. Con los monitores de Co se determinó el flujo de neutrones térmicos ( $\phi_t \approx 4,5 \times 10^{10}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). La componente epitérmica  $\phi_{ep}$  es de aproximadamente  $1 \times 10^{11}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> y fue calculada con los monitores de Au y Ag. Utilizando los monitores de Ni, a través de la reacción  $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$  ( $E_\gamma = 811$  keV) se determinó el flujo de neutrones rápidos ( $\phi_r \approx 1,8 \times 10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Los contenedores de Al con las muestras se irradiaron durante 4 horas; dejándose decaer de 24 a 30 días debido a la alta actividad del filtro de Cd. Los espectros gamma de las muestras irradiadas se registraron utilizando un espectrómetro compuesto por un detector HPGe con ventana de Be de la firma ORTEC con resolución energética de 1,5 keV para la línea de 662 keV del  $^{137}\text{Cs}$  y de 1,8 keV para la línea de 1173 keV del  $^{60}\text{Co}$ , acoplado a un AMC de 4096 canales y a una PC. El tiempo de medición de las muestras se tomó entre 20 min y 1 hora para garantizar una adecuada estadística de conteo en el fotopico del  $^{75}\text{Se}$ .

En la Cuadro 1 se muestran los datos nucleares de los radionúclidos utilizados para fines analíticos en el trabajo.

Para procesar los espectros y realizar el cálculo de concentraciones de los elementos determinados por el método relativo se utilizó el programa ACTAN [13], desarrollado en el CEADEN.

**Cuadro 1.** Datos nucleares [7] de los radionúclidos usados en el trabajo.

| Elemento | Radionúclido      | Abundancia<br>núclido(%) | T <sub>1/2</sub> | E <sub>γ</sub> (keV) | σ <sub>0</sub> (barn) | I <sub>0</sub> (barn) | I <sub>0</sub> /σ <sub>0</sub> |
|----------|-------------------|--------------------------|------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Sc       | <sup>46</sup> Sc  | 100                      | 84 d             | 889,3                | 84                    | 11                    | 0,44                           |
| Cr       | <sup>51</sup> Cr  | 4,31                     | 27,8 d           | 320                  | 16,0                  | 8,5                   | 0,53                           |
| Fe       | <sup>59</sup> Fe  | 0,33                     | 45 d             | 1291,5               | 1,14                  | 1,2                   | 1,1                            |
| Co       | <sup>60</sup> Co  | 100                      | 5,26 a           | 1332,5               | 32,5                  | 75,0                  | 2,0                            |
| Ni       | <sup>58</sup> Co  | 67,88                    | 71 d             | 811,1                | -                     | -                     | -                              |
| Zn       | <sup>65</sup> Zn  | 48,89                    | 245 d            | 1115,5               | 0,82                  | 1,6                   | 2,0                            |
| Se       | <sup>75</sup> Se  | 0,87                     | 120 d            | 264,7                | 55                    | 500                   | 9,1                            |
| Sb       | <sup>124</sup> Sb | 42,75                    | 60,3 d           | 1691,1               | 4,0                   | 120                   | 30                             |
| Ta       | <sup>182</sup> Ta | 100                      | 115 d            | 67,8,<br>1221        | 22                    | 700                   | 32                             |
| Th       | <sup>233</sup> Pa | 100                      | 27 d             | 311,9                | 7,4                   | 82                    | 11                             |

### Resultados y discusión

En el Cuadro 2 se presentan los resultados del EAAN obtenidos en la determinación de Cr, Fe, Co, Ni, Zn y Se en 17 muestras de sulfuros de níquel más cobalto.

La exactitud del método se verificó para el Cr, Fe, Co, Ni y Zn comparando las 2 MRC (SOIL-7 y L-1) para 3 réplicas. Para el Se la exactitud se comprobó analizando las MRS entre ellas (se irradiaron 2 en cada contenedor y el contenido de una se calculó

utilizando la otra como patrón). La inexactitud de las determinaciones no excedió del 10%, exceptuando el Zn para el cual fue del 15%.

Como se observa en Cuadro 2 el contenido de Cr no pudo determinarse en las muestras 8, 9, 10 y 13. Esto se explica por los altos contenidos de Fe, Co y Ni existentes en estas muestras, lo cual provoca un incremento significativo en el fondo y por consiguiente un aumento del límite de detección (LD) del método. Otro

**Cuadro 2.** Resultados analíticos obtenidos mediante EAAN en las muestras de sulfuros de níquel más cobalto.

| Muestra | Cr(%)     | Fe(%)    | Co(%)       | Ni(%)      | Zn(ppm) | Se(ppm) |
|---------|-----------|----------|-------------|------------|---------|---------|
| 1       | 0,16±0,04 | 14,4±1,9 | 5,8 ± 0,3   | 7,8 ± 0,4  | -       | 629±34  |
| 2       | 0,28±0,03 | 15,8±1,4 | 3,1 ± 0,1   | 6,6 ± 0,3  | -       | 425±26  |
| 3       | 0,84±0,04 | 28,7±0,6 | 0,067±0,003 | 0,67± 0,03 | 250±65  | 53±4    |
| 5       | 0,58±0,06 | 24,5±0,4 | 0,072±0,003 | 0,75± 0,03 | 183±44  | 19±2    |
| 6       | 0,20±0,02 | 15,8±3,4 | 6,3 ± 0,3   | 6,0 ± 0,3  | -       | 1125±67 |
| 7       | 0,68±0,05 | 25,0±0,4 | 0,100±0,004 | 1,68± 0,07 | 238±56  | 11±2    |
| 8       | -         | 13,2±2,9 | 5,1 ± 0,2   | 8,0 ± 0,4  | -       | 1020±65 |
| 9       | -         | 12,8±2,0 | 4,1 ± 0,2   | 9,2 ± 0,4  | -       | 845±45  |
| 10      | -         | 15,1±2,6 | 4,6 ± 0,2   | 9,5 ± 0,4  | -       | 696±37  |
| 13      | -         | 10,1±1,9 | 3,4 ± 0,2   | 1,44± 0,07 | -       | 449±26  |
| 16      | 0,11±0,01 | 7,3±1,2  | 1,00 ± 0,04 | 0,32± 0,02 | -       | 2053±73 |
| 19      | 0,18±0,02 | 10,3±1,8 | 2,6 ± 0,1   | 0,71± 0,04 | -       | 2020±70 |
| 21      | 0,15±0,02 | 10,4±1,5 | 2,7 ± 0,1   | 2,6 ± 0,1  | -       | 1563±68 |
| 23      | 0,15±0,01 | 8,5±0,7  | 0,94 ± 0,04 | 0,80± 0,04 | -       | 317±18  |
| 25      | 0,18±0,02 | 10,3±2,2 | 3,2 ± 0,1   | 1,65± 0,08 | -       | 1097±65 |
| 27      | 0,64±0,06 | 21,6±0,6 | 0,68 ± 0,03 | 0,50± 0,02 | -       | 216±10  |
| 30      | 0,16±0,02 | 6,0±0,5  | 0,32 ± 0,01 | 0,33± 0,02 | -       | 137±8   |

factor que influye en la pérdida de sensibilidad del EAAN en la determinación del Cr es que la relación  $I_0/\sigma_0$  es menor a 1 ( $I_0/\sigma_0=0,53$ ) (ver Cuadro 1), ocurriendo una depresión en la formación del  $^{51}\text{Cr}$  con respecto al IAAN con neutrones térmicos. Algo similar ocurre con el Zn, el cual se pudo determinar solamente en las 3 muestras que presentan menor contenido de Co (0,067 %, 0,072 % y 0,1% ).

Además de los 6 elementos mostrados en el Cuadro 2, fue posible la determinación de Sc, Sb, Ta y Th. El Sb y el Th se determinaron solamente en 3 muestras (3, 5, 7). En el Cuadro 2 puede apreciarse que son precisamente estos sulfuros los compuestos que menores contenidos de Co presentan. El Ta se determinó en 5 muestras, las 3 mencionadas anteriormente y en la 27 y 30 que son las otras 2 muestras en las cuales el Co está en contenidos más bajos. Un factor que posibilitó la determinación de Sb, Ta y Th fue la alta relación de  $I_0/\sigma_0$  para los radionúclidos utilizados en el método ( $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{182}\text{Ta}$  y  $^{233}\text{Pa}$ ) (ver Cuadro 1).

Un análisis aparte merece el Sc. El Sc es uno de los elementos que mejor se determinan por el IAAN, sin embargo en el EAAN la determinación del mismo se limita por los siguientes factores. En primera instancia se puede mencionar la baja relación  $I_0/\sigma_0=0,44$  y en segundo que se hace notable la interferencia de la reacción  $^{46}\text{Ti} (n,p) ^{46}\text{Sc}$ . ALIAN [9] demostró que para un contenido de  $\text{TiO}_2= 0,26$  %, la reacción interferente provoca una diferencia del 10% en la

estimación del Sc. En nuestro trabajo fue posible determinar el Sc en 8 muestras, pero no se reportan estos valores ya que se desconoce el contenido de Ti en las mismas y por consiguiente no se puede realizar la corrección necesaria.

En el Cuadro 3 se muestran los LD para los 10 elementos estudiados en el trabajo. Los mismos se determinaron siguiendo el criterio descrito en la referencia [8]. Se reportan dos valores de LD, ya que se comprobó la existencia de una fuerte relación entre el LD y la concentración de Co. Por tal motivo se calcularon los LD para dos intervalos de concentración de Co: 1. de (0,067-1,0)%; 2. de (2,5-6,5)%.

Además de los 10 elementos mencionados, en 4 muestras (16, 23, 27 y 30) se observó la presencia del fotopico de 411 keV perteneciente al  $^{197}\text{Au}$ . El contenido de Au no pudo determinarse ya que en las MRC no se observó el pico analítico.

### Determinación del selenio

Los contenidos de Se determinados empleando el EAAN se muestran en el Cuadro 2. Como se observa en el cuadro los errores en la reproducibilidad del método no excedieron el 7 %, exceptuando los 2 contenidos más bajos (11 y 19 ppm). El método permitió determinar el Se presente en las muestras de sulfuro de níquel y cobalto en un amplio rango (desde 11 ppm hasta 0,2 %), obteniéndose un  $\text{LD}<4$  ppm, muy inferior al que se hubiese obtenido irradiando con neutrones térmicos. El valor relativamente elevado de la

**Cuadro 3.** Límites de detección calculados según [8].

| Co (%)  | Sc(ppm) | Cr (%) | Fe (%) | Co(ppm) | Ni (%) | Zn(ppm) | Se(ppm) | Sb(ppm) | Ta(ppm) | Th(ppm) |
|---------|---------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,067-1 | 1       | 0,009  | 0,5    | 4       | 0,005  | 90      | 4       | 1       | 0,1     | 0,5     |
| 2,5-6,5 | 5       | 0,08   | 3,0    | 25      | 0,06   | 200     | 10      | 1       | 0,5     | 1,5     |

relación  $I_0/\sigma_0=9,1$ , en comparación con los valores de la misma para los elementos mayoritarios presentes, posibilitó la determinación de Se en niveles relativamente bajos en esta matriz, la cual resulta poco favorable por su composición para el análisis mediante la activación con neutrones térmicos.

En las Figuras 1, 2 y 3 se presentan las dependencias de los contenidos de Se con los de Co, Ni y la suma de ambos en 14 de las 17 muestras analizadas. Del análisis se excluyen las muestras 16, 19 y 21 con contenidos de Se de 2053 ppm, 2020 ppm y 1563 ppm respectivamente, ya que las mismas se alejan demasiado de la recta de ajuste de la regresión lineal. En estos tres casos se aprecian contenidos de Se muy superiores al esperado de acuerdo con la correlación observada en el resto de las muestras. Aunque los parámetros del ajuste no son óptimos, se puede afirmar que existe una tendencia en el comportamiento de los resultados obtenidos, notándose un incremento del Se tanto con el aumento de los contenidos de Co, Ni, como también con la suma de ambos.

### Conclusiones

1. El empleo del EAAN, utilizando un filtro de Cd para atenuar la componente térmica, permitió la determinación de Se y otros elementos trazas presentes en muestras de sulfuros de níquel más cobalto con elevados contenidos de Cr, Fe, Co y Ni; constituyendo una técnica muy propicia para reducir la mayor actividad proveniente de la matriz en las muestras geológicas y muestras tecnológicas productos del proceso industrial.
2. Se aprecia una determinada correlación entre los contenidos de Se con los de Co, Ni, así como con la suma  $Co+Ni$  en las muestras de sulfuro de Ni y Co. Esta información resulta de interés para

la industria niquelífera en la cual se llevan a cabo investigaciones encaminadas a la optimización de los procesos de obtención de este tipo de productos y su comercialización. Los resultados obtenidos pueden servir de punto de partida para investigaciones ulteriores utilizando junto a otros métodos analíticos el EAAN.

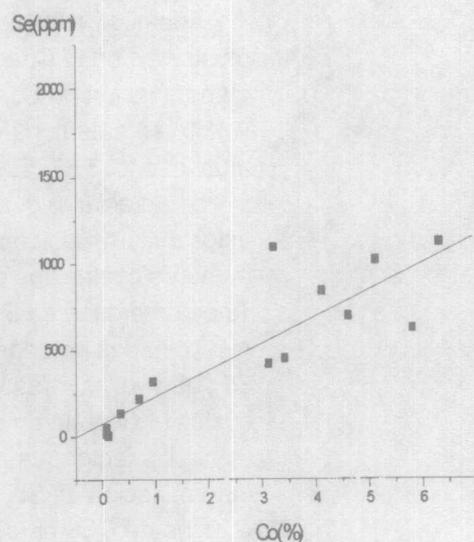


Figura 1. Relación entre los contenidos de Se y Co en las muestras de sulfuro de níquel y cobalto.

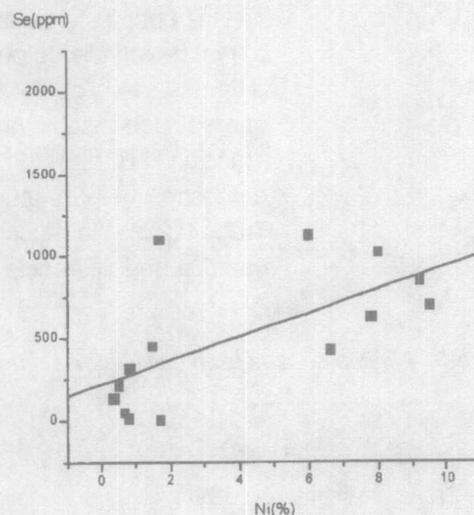
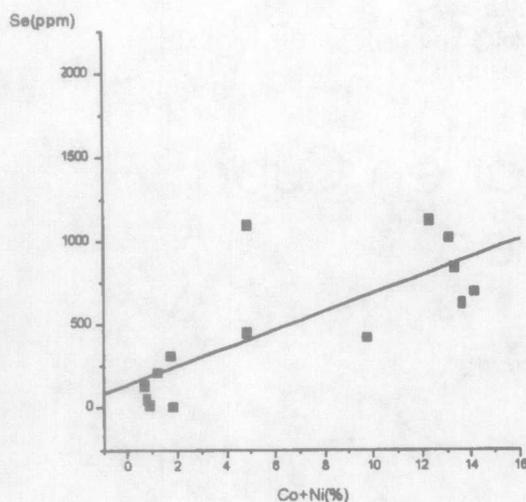


Figura 2. Relación entre los contenidos de Se y Ni determinados mediante EAAN.

**Figura 3.** Relación entre los contenidos de Se y la suma de los contenidos de Ni+Co en los sulfuros.



## Referencias

1. Stibilj V., Dermelj M., Byrne A.R. "<sup>81m</sup>Se tracer for determination of the chemical yield in radiochemical neutron activation analysis of selenium". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry* (Aug. 1994) v. 182 (2) p. 317-322.
2. Sakai Y., Ohshita K. "Determination of Se(IV) and Se(VI) in natural water samples by NAA after chemical pre-collection". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry* (1 Aug. 1994) v. 187(6) p. 441-450.
3. Pokrajac M.S., Dermelj M., Slejkovec Z., Eskinja I. "Selenium contents in tobacco and main stream cigarette smoke determined using NAA". *Zhurnal Analiticheskoy Khimii* (Jun.1994) v. 49 (1) p. 94-96.
4. Mc. Orist G.D., Fardy J.J. "Selenium status in the blood of Australians using neutron activation analysis". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry. Articles.* (Nov. 1989) v. 134(1) p.65-72.
5. Reis M.F.,Martinho E. An automated neutron activation system for short-lived nuclides". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry* (Jan. 1993) v. 167 (1) p. 39-44.
6. Rao R.R., Mc Dowell L.S., Jayawickreme C.K., Chatt A. "Evaluation of homogeneity of selected reference materials for selenium by cyclic neutron activation analysis". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry. Articles.* (Sept. 1991) v. 151 (1) p. 167-175.
7. Baedecker P.A., Rowe J.J., Steinnes E. "Application of epithermal neutron activation in multielement analysis of silicate rocks employing both coaxial Ge(Li) and low energy photon detector systems". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry*, v. 40 (1977) p. 115-146.
8. Parry S.J. "Detection limits in epithermal neutron activation analysis of geological material". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry*, v. 59, N. 2 (1980) p. 423-427.
9. Alian A., Sansoni B. "Instrumental neutron activation analysis of geological and pedological samples. Further investigation of epithermal neutron activation using monostandard method". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry*, v. 59, N. 2 (1980) p. 511-543.
10. Suzuki Sh., Okada Y., Hirai Sh. "Instrumental neutron activation analysis for coal". *Bunseki Kagaku Japan Analyst* (May 1985) v. 34 (5) p. 217-223.
11. Meyer G., Piccot D., Rocchia R. "Simultaneous determination of Ir and Se in K-T boundary clays and volcanic sublimates". *J. Radioanal. Nucl. Chemistry.* (Feb. 1993) v. 168 (1) p. 125-131.
12. *Intercomparison runs Reference Materials.* Analytical Quality Control Services. IAEA. Vienna. Austria. 1994.
13. Perez R., Capote R. *et al. Final Report of the IAEA Research Contract 5014.* Research and Development of software for Neutron Activation.

Los autores agradecemos al Dr Marcos Cohen, Coordinador del programa ARCAL en la Argentina por el apoyo ofrecido a la realización de este trabajo, así como al Lic. Abraham Kestelman por sus valiosas recomendaciones. De igual forma agradecemos al personal del reactor RA-6 del CAB donde fue posible realizar la irradiación de las muestras.