

^{252}Cf : SU USO EN DOCENCIA E INVESTIGACION

ANA ROBLES, SILVIA VERDERA, ANDRES LALANNE*

RESUMEN

El uso de fuentes de neutrones provenientes de fisión espontánea, permite desarrollar investigación y experiencias a nivel docente en análisis por activación.

Se describen las siguientes actividades llevadas a cabo con fuentes de ^{252}Cf :

- 1 - diseño e instalación de la facilidad de irradiación de acuerdo a requerimientos de seguridad del OIEA;
- 2 - determinación del flujo neutrónico de la fuente en las posiciones de irradiación de la instalación;
- 3 - producción de radionucleolos de corto período de semidesintegración, específicamente, ^{56}Mn , ^{99}Mo , ^{108}Ag y ^{110}Ag .

Respecto a las experiencias sobre activación de óxido molibdenico, se estudió el equilibrio transitorio ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y la separación de este par por extracción con solventes orgánicos.

INTRODUCCION

El Cf-252 es un radionucleido emisor α , que tiene un 3.1% de probabilidad de decaer por fisión espontánea, con emisión de neutrones. Su período de semidesintegración es de 2.73 años emitiéndose 2.3×10^9 n/seg. por mg del radionucleido. Las energías de los neutrones emitidos varían entre 0 y 15 MeV, correspondiendo el 49% a energías entre 0.91 y 3.01 MeV.

El Cf-252 se emplea como fuente de neutrones para irradiación a escala experimental, presentando ventajas frente a otras a base de Ra-226 , por ser más seguras en cuanto a la tasa de dosis de irradiación γ y por ser su espectro de energía de neutrones

*Cátedra de Radioquímica, Facultad de Química.

menos complejo. La dosis máxima de exposición a 1 mt/mg de Cf-252 es de 1.6×10^2 mR/h, para la radiación electromagnética que acompaña la reacción de captura neutrónica. Esta dosis es 700 veces menor que la de las fuentes de $^{226}\text{Ra-Be}$, siendo ésta una de las principales ventajas que ofrece su uso.

PARTE EXPERIMENTAL

I - Instalación de la facilidad de irradiación

La fuente radioisotópica consiste en dos agujas conteniendo 1 microgramo de Cf-252. Las mismas se dispusieron en un recipiente hermético de acrílico, sobre el eje central de un tanque cilíndrico de 45 cm. de diámetro, conteniendo una doble capa de agua. En la base del tanque hay un pequeño cilindro de plomo dentro del cual se colocan las fuentes en posición de no irradiación.

Se eligió PVC como material de construcción del tanque por ser resistente a la acción de los neutrones.

El agua actúa como medio de blindaje mediante colisión elástica. Es decir que al mismo tiempo que disminuye la velocidad de los neutrones, no genera pérdidas o absorción por formación de especies activadas. Además, permite disponer de múltiples canales de irradiación.

Cuando el nivel de líquido baja por evaporación o pérdidas, se abre un circuito que es controlado por una alarma luminosa.

El diseño cumple con las especificaciones de seguridad del O.I.E.A.

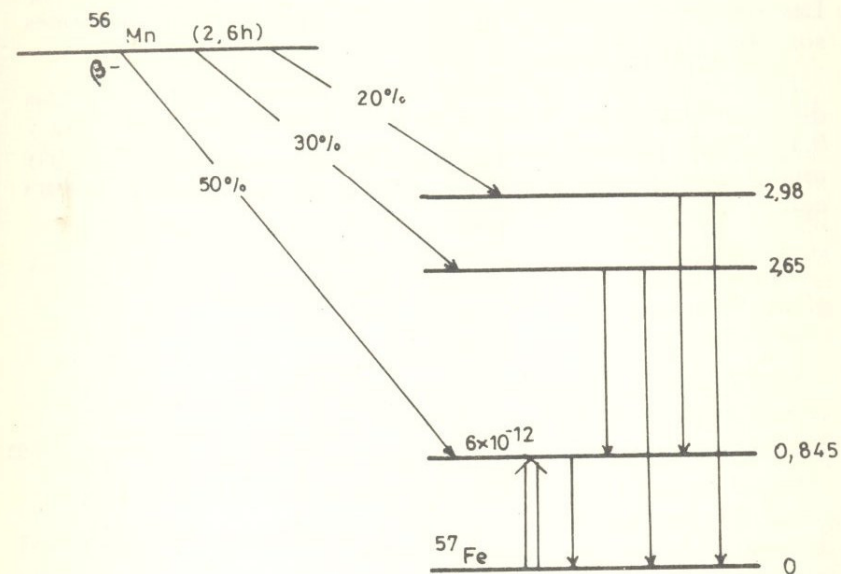
Se ha dispuesto un canal de irradiación a 5 cm. de la fuente. La velocidad neutrónica específica estimada por decaimiento es 2.34×10^6 n/seg/g.

II - Flujo de la fuente

Para determinar el flujo neutrónico se irradiaron sondas de manganeso durante un lapso de tiempo suficiente como para obtener una actividad medible en un contador con detector de NaI(Tl) monocanal; que tiene 6% de eficiencia.

El elemento Mn consiste en un 100% de ^{55}Mn , y da, por reacción de captura neutrónica (n, γ) ^{56}Mn , siendo la sección eficaz de captura 13.3 barns.

El ^{56}Mn obtenido tiene un período de semidesintegración de 2.57 horas y emisión γ de energías 0.845, 1.81, 2.13, 2.70 y 3.0 MeV y emisión β de energías máximas 2.86, 1.05 y 0.73 MeV.



Se emplearon cristales de permanganato de potasio de densidad 2.7 g/ml y 0.5 a 0.7 cm de espesor de muestra.

Con una muestra de 10.000g de KMnO_4 luego de una irradiación de 20 minutos y un tiempo de espera del mismo orden, midiendo la actividad en modo diferencial, con un 20% de ventana y el discriminador base en 0.7 MeV, el flujo estimado fue de 2.8×10^3 n/cm²/seg. En estas condiciones de medida, la eficiencia del detector determinada con un patrón de ^{137}Cs . fue del 6%.

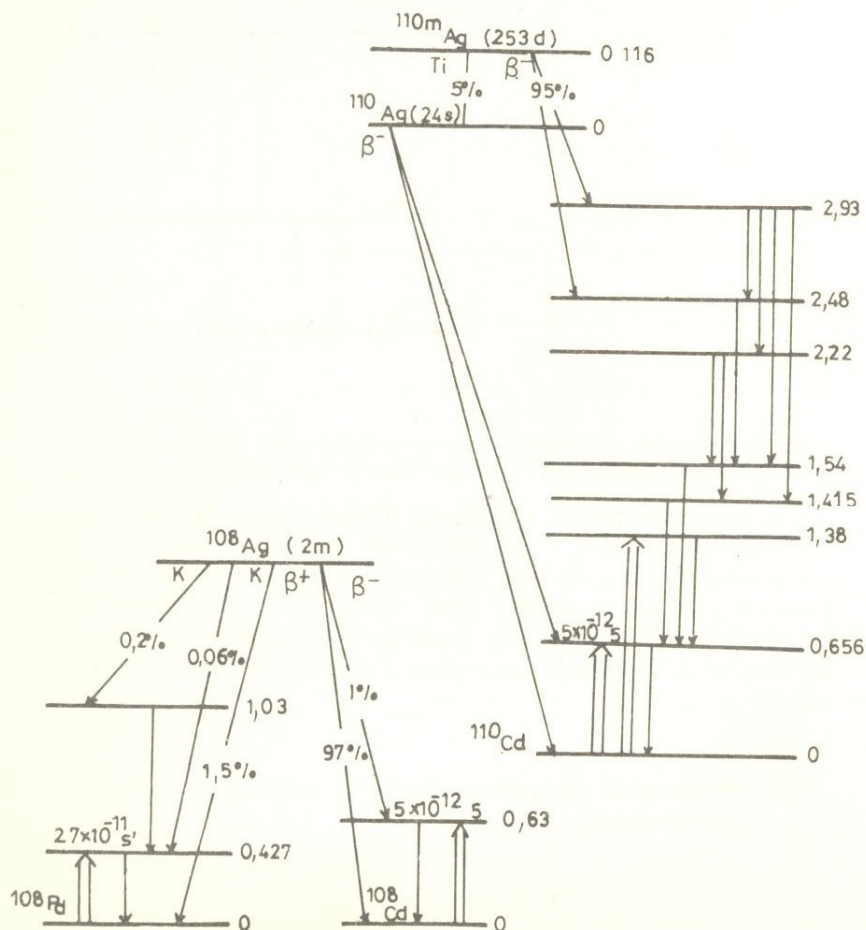
III - Producción de radionucleidos de corto período de semidesintegración.

Se emplearon las fuentes en la irradiación de muestras de plata, manganeso y molibdeno

III - a Irradiación de plata.

El elemento Ag consta de dos especies isotópicas: ^{107}Ag y ^{109}Ag con un 51.82% y 48.18% de abundancia isotópica respectivamente. Las reacciones de captura neutrónica dan lugar a ^{108}Ag con un período de 2.42 min. y ^{110}Ag con un período de 24.6 seg. Las secciones eficaces de ^{107}Ag y ^{109}Ag para estas reacciones son 36.6 y 88 barns.

Los radionucleidos obtenidos son emisores β y γ con energías de emisión electromagnéticas de 0.633 y 0.84 MeV para ^{108}Ag y 0.447, 0.658 y 0.885 MeV para ^{110}Ag . En el caso de ^{108}Ag , hay una pequeña contribución de emisión de positrones y captura con una energía γ de 0.614 y 0.723 Mev.



Se irradió la muestra de Ag durante 10 minutos realizándose medidas seriadas de la actividad de las especies activadas 10 seg. después de finalizada la irradiación. Se determinó la curva de decaimiento de la mezcla y el período de semidesintegración de ambas especies, resultando (según Gráfico I):

^{108}Ag ----- $T_{1/2} = 2.15$ min.

^{110}Ag ----- $T_{1/2} = 20$ seg.

III - b Determinación del contenido de manganeso de una muestra de KMnO_4 de pureza desconocida.

La experiencia consiste en la irradiación en idénticas condiciones de una serie de patrones de Mn de masa conocida y la muestra problema. Para la construcción de la curva de calibración se utilizó como soporte inerte azúcar, para evitar errores de geometría y flujo.

Los datos de la experiencia se muestran en el Gráfico II, determinándose que para 0.400 g. de muestra desconocida, se obtuvo una actividad de 603 cp 1000 seg. que representaron 0.104 g de ^{55}Mn equivalentes a 0.300 g de KMnO_4 .

La pureza del producto es del 75%, habiéndose considerado que la impureza presente era no activable por determinación de la curva de decaimiento que correspondió a una única especie (^{56}Mn) (Gráfico II).

III - c. Irradiación de molibdeno

El molibdeno natural consta de varias especies isotópicas:

^{92}Mo	15.84%	"	"	"
^{94}Mo	9.04%	"	"	"
^{95}Mo	15.72%	"	"	"
^{96}Mo	16.53%	"	"	"
^{97}Mo	9.46%	"	"	"
^{98}Mo	23.78%	"	"	"
^{100}Mo	9.63%	"	"	"

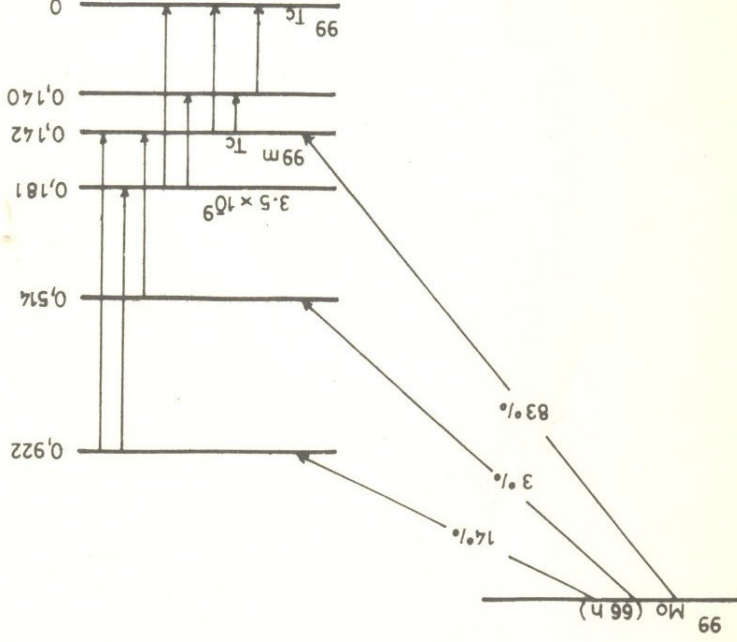
Las secciones eficaces de las especies son respectivamente: 0.006, 14.4, 1, 2, 0.14 y 0.2 barns.

De estos nucleidos el ^{92}Mo tiene una sección eficaz de captura muy baja y sólo dan buen rendimiento de reacción ($n\gamma$) los nucleidos ^{98}Mo y ^{100}Mo .

Se obtuvo ^{99}Mo de 66,7 horas de periodo de semidesintegración a partir de ^{98}Mo por irradiación con neutrones de la fuente de ^{252}Cf . Este radionucleido es emisor β , da $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en un 88% de sus decaimientos y ^{99}Tc en un 13%. También presenta varios fotopicos de emisión γ de energías $0,740$, $0,041$ y $0,93$ MeV.

El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ cuyo periodo de semidesintegración es de 6 horas, es emisor γ de energía $0,142$ MeV. Sufré además conversión interna con una energía de radiación electromagnética de $0,002$ MeV.

La figura muestra el esquema de decaimiento del par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$.



Ambos radionucleidos constituyen un sistema en equilibrio transitorio. Se ensayaron dos métodos de separación del sistema:

a) extracción por solvente orgánico del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ contenido en una solución alcalina de $^{99}\text{MoO}_3$;

b) extracción de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ con solución de NaCl 0,9% de óxido molibdíco en fase sólida, empleando alúmina como soporte inerte.

a) Obtención de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ por extracción con solvente orgánico. Se irradiaron $1,276\text{g}$ de MoO_3 durante 164 horas en la fuente de ^{252}Cf .

Transcurrido un lapso de 2 horas, tiempo suficiente para el decaimiento del ^{101}Mo a niveles despreciables de actividad, (periodo de semidesintegración del $^{101}\text{Mo} = 14,6$ minutos), se procede a la disolución del óxido en NaOH 5N con calentamiento suave.

Se llevó a cabo la extracción del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ con partes iguales de solvente orgánico, en presencia de un colorante. Se determinó el rendimiento de separación y la pureza del radionucleido extraído.

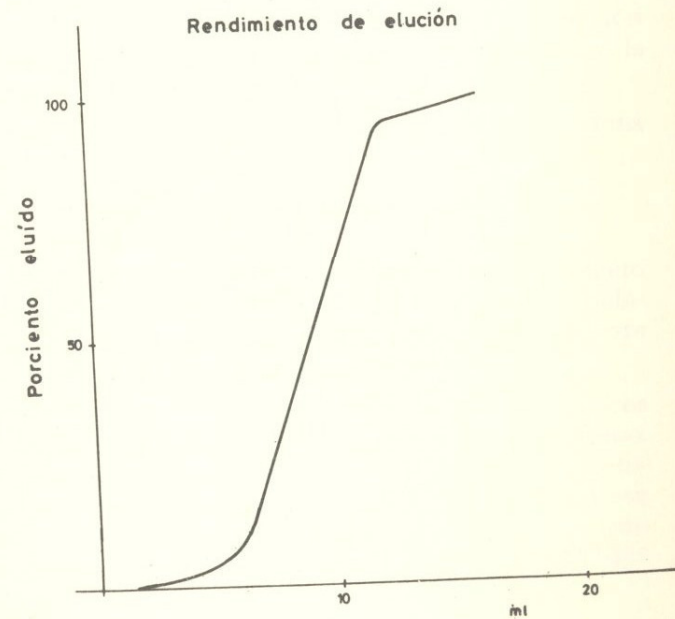
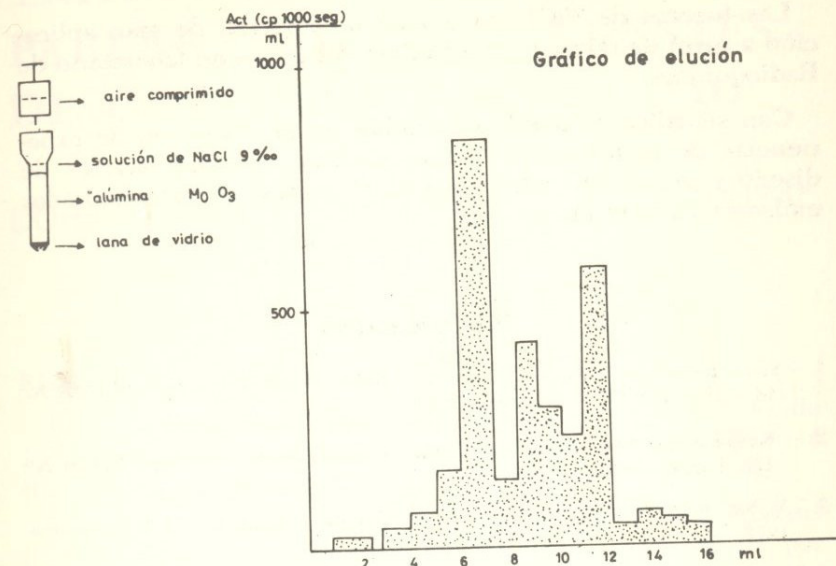
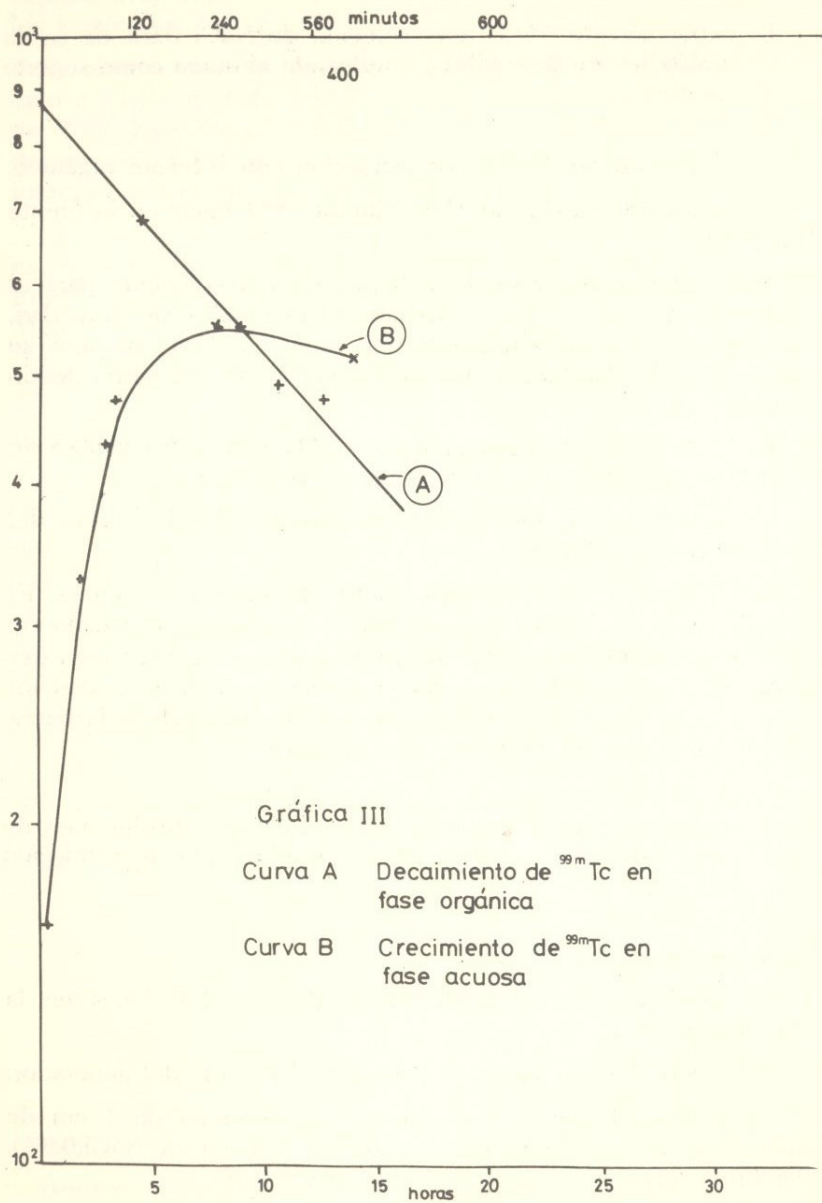
Se ensayaron dos solventes: metil etil cetona y acetona. El rendimiento de extracción con MEC fue de aproximadamente 40% y el rendimiento total del proceso desde la disolución del 36%. El Gráfico III-A muestra la variación de la actividad en fase acuosa luego de la extracción y el Gráfico III-B la curva de decaimiento del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en fase orgánica.

La extracción con acetona se llevó a cabo con disoluciones de óxido molibdíco en NaOH 2-3N. El rendimiento de extracción fue del 86%.

b) Generador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Se irradiaron $1,3324\text{g}$ de MoO_3 durante 190 horas en la fuente de ^{252}Cf .

Se esperó 2 horas antes de proceder al armado del generador. Se colocó el óxido irradiado en una columna de 1cm de diámetro, con 5g de alúmina tratada con solución de NaCl (0,9%). Se eluyó el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ con solución de NaCl 0,9%.

El esquema del generador y su perfil de elución se muestra en la figura:



$$= \frac{J(V, T)}{J(P, T)} \cdot \frac{J(P, S)}{J(V, S)} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \cdot \left(\frac{\text{isoentrópica}}{\text{isoterma}}\right)$$

5. Observación final.

En definitiva alcanza con recordar:

$$dU = T dS - P dV.$$

$$H \equiv U + PV.$$

$$A \equiv U - TS.$$

$$G \equiv H - TS.$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$J(x, x) = 0.$$

$$J(x, y) = -J(y, x).$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{J(y, z)}{J(x, z)}.$$

$$J du = M dx + N dy.$$

$$J(u, z) = M J(x, z) + N J(y, z).$$

$$J(T, S) = J(P, V).$$

Hemos abreviado notablemente el método de Pinkerton, al reducir el número de teoremas y ecuaciones a recordar.

BIBLIOGRAFIA

1. - *Bridgman, P.W.*, 1926. Condensed Collection of Thermodynamic Formulas, Harvard University Press, Cambridge, Mass.
2. - *Pinkerton, R.C.*, 1952, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 56, A Jacobian Method for the Rapid Evaluation of Thermodynamic Derivatives, Without out the Use of Tables, pág. 799-800.

CROMATOGRAFIA EN CAPA DELGADA DE DERIVADOS DE BENZODIACEPINAS

O. RODRIGUEZ DUFAU, J. ETCHESARRY, M.C. GARCIA DE AZZARINI.

RESUMEN

Se describen métodos de identificación de 1,4-Benzodiacepinas por cromatografía en capa delgada.

Se estudian técnicas mediante desarrollo bidimensional y el comportamiento de los productos de hidrólisis alcalina frente a reactivos de aminas aromáticas sustituidas.

Detalles experimentales para la separación tales como sistemas de solventes, reveladores y valores de Rf son tabulados.

INTRODUCCION

Uno de los grupos de compuestos que han despertado mayor atención en los últimos años son las 1,4 y 1,5-Benzodiacepinas por sus propiedades ansiolíticas, hipnóticas y anticonvulsivantes⁽¹⁾.

Desde el punto de vista analítico su estudio ha comprendido la cromatografía en capa delgada, fundamentalmente para identificación, control de pureza y especificación en la manufactura de la droga, entre otros métodos⁽²⁾.

De dichos compuestos hemos tomado doce para establecer los parámetros cromatográficos esenciales para su identificación (Esquema I).

La variación de tales parámetros, la utilización de placas de concentración, placas de alta resolución (HPTLC) y desarrollos bidimensionales no aportaron buenos resultados para Oxacepam (I) y Lorazepam (II). (3).