

CENTRAL INSTITUTE OF PHYSICS
INSTITUTE FOR PHYSICS AND NUCLEAR ENGINEERING
Bucharest, P.O.Box MG-6, ROMANIA

IFIN- NP-24-1982

December

Utilizarea In-EDTA ca trasor
activabil în investigații hidrogeologice

S.P. Stănescu, E. Gaspar, S. Spiridon

O.M. Fărcașiu, R. Catilina

Abstract: *Two experiments are presented, on the possibilities of the use of indium in the form of the In-EDTA complex, as an activable tracer for hydrogeological studies. The determination of indium concentrations in the sampled water has been carried out by using the coprecipitation of indium with bismuth hydroxide, the neutron activation at the VVR-S reactor of the Institute for Nuclear Physics and Engineering - Bucharest and the measurement on the 417,0 keV line of ^{116m}In with the Ge(Li) spectrometric device. The advantages of the utilization of In-EDTA as a tracer for marking large volumes of water and of some long transit waters (of the order of months) have resulted.*

1. INTRODUCERE

Restricții tot mai severe impuse de normele sanitare pentru protejarea calităților apei, necesitatea marcării unor volume mari de apă, precum și a unor ape cu durate mari de tranzit (de ordinul lunilor) impun utilizarea unor trăsori cu calitate superioare în investigațiile hidrogeologice.

Pentru asemenea cazuri, trăsorii chimici, radioactivi sau biologici care sînt utilizați în mod obișnuit, nu pot fi luați în considerare. Folosirea unor elemente detectabile cu ajutorul analizei prin activare cu neutroni apare o soluție avantajoasă. Utilizarea unor elemente ca Br, Mn, Dy, La sau In ar putea rezolva problema dacă se îndeplinesc două condiții esențiale: aceste elemente să fie absente în mod natural în apele marcate și să fie utilizabile sub o formă chimică în care să nu fie reținute prin interacție de mediul parcurs.

În cadrul acestei lucrări vom trata problema utilizării indiumului sub forma complexului In-EDTA ca trăsor în investigațiile hidrogeologice.

2. ASPECTE FIZICO-CHIMICE

Elementul In se găsește în natură sub forma izotopilor ^{115}In (abundența egală cu 95,77%) și ^{113}In (abundența egală cu 4,23%). Cu excepția zonelor care conțin zăcăminte de In, acest element este absent în apele de suprafață sau subterane.

Pentru a putea fi utilizat ca trăsor pentru apă în investigațiile hidrogeologice, este necesar ca In să fie utilizat sub o formă chimică perfect solubilă și care să nu reacționeze cu mediul parcurs. Combinația chimică ce satisface aceste cerințe este In-EDTA, care are o stabilitate chimică foarte bună ($K_f = 10^{24,9}$) nu reacționează fizico-chimic cu mediul marcat și deci nu există pericolul separării frontului trăsorului de frontul apei marcate.

Din punctul de vedere al analizei prin activare cu neutroni, In are o serie de proprietăți care fac posibilă obținerea unei mari sensibilități de analiză: izotopul ^{115}In are o abundență izotopică mare, o secțiune eficace de activare cu neutroni

mare (155 barn) iar izomerul format prin activare emite radiații gama intense. Prin activare cu neutroni, în urma reacției (n,γ) din ^{115}In se obține izomerul $^{116\text{m}}\text{In}$ în care are o durată de înjumătățire de 54,0 minute și emite o serie de radiații gama, dintre care cele mai intense sînt: 1293,4 keV (80,0%); 1097,1 keV (53,0%); 417,0 keV (30,0%); 818,8 keV (17,0%) ^{/1/}

3. MASURAREA CONCENTRAȚIEI DE INDIU DIN APA

Pentru evitarea iradierii și activării tuturor elementelor existente în apă, se efectuează în prealabil extragerea din probele de apă prelevate a indiumului prin coprecipitare cu hidroxid de bismut conform procedurii descrise în lucrarea ^{/2/}. Probele sînt apoi iradiate la o poștă pneumatică a reactorului VVR-S.

Utilizarea poștei pneumatice este impusă de durata de înjumătățire relativ mică a $^{116\text{m}}\text{In}$, are avantajul unei activități mai mari la iradierea probelor dar și dezavantajul unui flux de neutroni mai mic decît în alte canale de iradiere.

După un timp de dezintegrare de ordinul minutelor, probele iradiate sînt măsurate cu un sistem spectrometric dotat cu un detector de înaltă rezoluție de Ge(Li) și un analizor multi-canal. Prin spectrometrie gama se măsoară intensitatea uneia dintre radiațiile gama emise de $^{116\text{m}}\text{In}$ din probele de măsurat și prin raportare la un etalon iradiat în aceleași condiții se calculează cantitatea de indium din probe, respectiv concentrația de indium din volumul de apă prelevat.

În fig.1 este prezentat spectrul gama obținut pentru o probă etalon de 15,16 ng indium care a fost iradiată un timp de 60 minute, lăsată să se dezintegreze 15 minute și măsurată 5 minute cu un sistem spectrometric cu detector de Ge(Li) avînd rezoluția de 2,7 keV și eficacitatea 7% pentru radiația gama de 1332,5 keV a ^{60}Co , precum și un analizor cu 4096 canale. Se observă că, datorită scăderii exponențiale a eficacității detectorului cu creșterea energiei radiației gama, aria foticicului corespunzător radiației gama de 417,0 keV este mai mare decît ariile foticicurilor corespunzătoare radiațiilor gama de 1097,1 keV și 1293,4 keV, deși acestea din urmă sînt mai intense. Acest lucru,

cît și faptul că fotonicurile corespunzătoare radiațiilor gama de 1097,1 keV și 1293,4 keV interferă cu fotonicurile datorate activării altor elemente din probe (de exemplu fotonicul de 1293,6 keV al ^{41}Ar) determină utilizarea pentru măsurători cantitative, a ariei fotonicului de 417,0 keV deși acesta este pe un fond Compton dat de radiațiile gama de energii mai mari.

Măsurarea ariei nete a fotonicului de 417,0 keV se face scăzînd din aria totală a fotonicului un fond aproximat cu suma ariilor a două zone dispuse de-o parte și de alta a fotonicului și avînd fiecare un număr de canale egal cu jumătate din numărul de canale în care a fost delimitat fotonicul.

Considerînd următoarele notații: c_e = concentrația indiului în proba etalon; t_e = timpul de măsurare pentru proba etalon; A_e = aria netă a fotonicului corespunzător radiației gama de 417,0 keV pentru proba etalon; t = timpul de măsurare al probei. A = aria fotonicului corespunzător radiației gama de 417,0 keV pentru probă; t_r = intervalul de timp între măsurarea etalonului și măsurarea probei, atunci concentrația indiului din proba măsurată se poate obține cu ajutorul relației:

$$c = \frac{c_e \cdot A \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_e}) \cdot e^{\lambda \cdot t_r}}{A_e \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})} \quad (1)$$

unde:

$$\lambda = 0,693/T_{1/2} = 0,012833 \text{ min}^{-1} \quad (2)$$

este constanta de dezintegrare a ^{116m}In .

De regulă se utilizează același timp de măsurare atât pentru proba etalon cît și pentru proba de măsurat. Acest timp de măsurare se poate estima ușor prin utilizarea relației ^{/3/}:

$$t = \frac{\ln \frac{N}{N-1}}{\lambda} \quad (3)$$

unde N este numărul probelor iradiate simultan. De exemplu, pentru un număr de 8 probe rezultă după relația de mai sus un timp de măsurare egal cu 10 minute. De notat că, acest timp include și intervalul de timp necesar pentru scoaterea datelor.

Concentrația minimă detectabilă a indiului din apă depinde de o serie de parametri, dintre care principalii sînt: cantitatea de apă prelevată și analizată, mărimea fluxului de neutroni, timpul de iradiere, numărul de probe iradiate simultan, eficacitatea și rezoluția sistemului spectrometric cît și natura apelor marcate.

Teoretic, pentru 100 ml de apă analizată, prin iradierea, timp de 20 minute a 5 probe la un flux de $5 \cdot 10^{11}$ n/s.cm² și măsurarea cu un sistem spectrometric avînd eficacitatea 7% și rezoluția energetică de 2,7 keV, se obține o limită de detecție a indiului în apă sub $1 \cdot 10^{-12}$ g/cm³. Practic, limita de detecție este peste această valoare datorită fondului mare gama produs de celelalte elemente existente în probă și în special datorită ⁵⁶Mn.

4. EXPERIMENTAREA METODEI ÎN LUCFARI DE TEREN

În-EDTA sub formă de soluție concentrată, avînd o concentrație c_0 cunoscută, într-un volum de apă determinat, se injectează sub forma unui impuls δ , sau prin intermediul unei instalații cu debit constant q , într-un punct reprezentativ din punct de vedere hidrogeologic, urmînd ca din punctele de observare să se recolteze probe la intervale de timp prestabilite.

Pentru analiza indiului este necesară prelevarea unei cantități minime de 500 ml apă per probă. Se recomandă recoltarea în bidoane de plastic de 700 ml, deoarece se evită absorbția indiului în pereți în timpul transportului și se asigură o cantitate suficientă de apă pentru repetarea analizei în cazul unei erori la prepararea probelor pentru iradiere sau pentru efectuarea unor analize mai precise prin prepararea unor probe din cîte 500 ml de apă, în loc de 100 ml cît se analizează în mod obișnuit.

Se recomandă ca înainte de lansarea traserului, pentru evaluarea limitei de detecție a indiului în apa respectivă și deci evaluarea cantității necesare de trasor, să se recolteze și să se analizeze 3 probe din punctul de observare.

Pentru determinări calitative este suficient să se pună în evidență prezența indiului în probele măsurate după lansarea traserului. O interpretare hidrogeologică cantitativă necesită,

pe de-o parte măsurarea variațiilor concentrației indiului care depășesc fondul natural în punctul de observare, iar pe de altă parte, măsurarea debitului și a variațiilor de debit ale surselor de apă ținute sub observație.

În vederea utilizării ca metodă curentă de lucru în investigațiile hidrogeologice, folosirea indiului ca traser activabil a fost verificată în cadrul a două experimente de teren.

În cadrul primului experiment (experimentul SĪBAR) s-a efectuat marcarea rîului Sabar la un debit de 25 l/s cu o cantitate de 0,070 g în sub formă de In-EDTA, iar prelevarea probelor s-a efectuat într-un punct situat la 100 m în aval. În fig. 2 este prezentată curba de transfer a traserului obținută, respectiv concentrația de indiu din apă în funcție de timp, originea abscisei fiind momentul marcării traserului sub formă de impuls δ.

Acest experiment a arătat că nu există o absorbție măsurabilă a In-EDTA pe parcursul traversat de apă, iar frontul de In-EDTA a coincis cu frontul de Rhodamină B cu care s-a marcat simultan.

Cea de-a doua verificare experimentală, (experimentul DOBOS) s-a efectuat într-o zonă carstică ce avea parametri hidrogeologici cunoscuți din marcări anterioare cu Rhodamină B. În acest experiment s-au marcat apele ponorului Dobos, cu o cantitate de 0,70 g în sub formă de In-EDTA iar urmărirea traserului s-a făcut în izbulucul Toplița de Roșia. Valoarea medie a debitului a fost de 50 l/s. Curba experimentală de recuperare a traserului se prezintă în fig. 3. Gradul de recuperare al traserului calculat cu ajutorul acestei curbe a fost de 83%, experimentul oprindu-se la măsurarea unor concentrații ale indiului egale cu $0,5 \cdot 10^{-11}$ g/cm³, cu mult peste limita de detecție a indiului în apă.

Probele au fost analizate în urma iradierii cu neutroni un interval de timp între 20 și 60 de minute și măsurate pe un interval între 5 și 10 minute fiecare. Eroarea de măsurare a concentrației de indiu a fost între 10% și 30%.

În cele două experimente de teren, cantitățile de apă recoltate au fost suficiente pentru a se putea repeta măsurătorile la diferite intervale de timp. S-a constatat că valorile concentrației de

În măsurate la intervale vari de timp (de ordinul lunilor) au fost identice (în limita unei erori experimentale de 10%) neobservându-se, în condiții normale de păstrare, degradarea traserului și nici absorbția lui în pereții bidoanelor din plastic.

În figurile 4 și 5 sînt prezentate spectrele gama obținute pentru două probe avînd aceeași concentrație de indiu, prelevate în cadrul celor două experimente și iradiate și măsurate în aceleași condiții ($c_{In} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ g/cm}^3$, $t_{ir} = 20 \text{ min.}$; $t = 5 \text{ min.}$). Se observă că fotonul de 417,0 keV al ^{116m}In este situat pe un fond mare Compton dat de radiația gama de 846,6 keV a ^{56}Mn și o marcantă dependență a fondului de natură probelor analizate.

O mășurare a concentrației de mangan din probe ar putea fi o soluție pentru mărirea sensibilității de analiză utilizate.

5. C O N C L U Z I I

Experimentele efectuate privind utilizarea indiului sub formă de In-EDTA ca trasor activabil au scos în evidență calitățile deosebite ale acestui trasor.

Datorită sensibilității mari oferite de analiza prin activare cu neutroni a indiului, cu ajutorul unor cantități relativ mici de In-EDTA se pot marca volume mari de apă; teoretic, cu un gram de In se poate marca un volum de apă de 10^6 m^3 .

Spre deosebire de traserii radioactivi, utilizarea In-EDTA ca trasor nu ridică probleme de ordin ecologic fiind practic o metodă nepoluantă. În plus, trasorul nedegradîndu-se în timp, se poate utiliza pentru urmărirea unor ape cu durate mari de tranzit (de ordinul lunilor), caz în care utilizarea traserilor radioactivi este practic imposibilă.

Datorită posibilității de păstrare a probelor iradiate sau a soluțiilor prelevate, datele obținute pot fi verificate în decursul timpului în cazul unor incertitudini asupra valorilor obținute sau se pot repeta măsurătorile pentru obținerea unor erori mai mici.

Prin utilizarea In-EDTA ca trăsor se pot obține informații cantitative de un înalt nivel de încredere față de alți trăsori utilizați pînă în prezent în investigațiile hidrogeologice.

*
•

Mulțumim pe aceasta cale pentru sprijinul acordat la realizarea lucrării: fizician Georgescu Edith de la Institutul de Fizica și Inginerie Nucleară, pentru pregătirea unor materiale necesare preparării probelor; profesor dr. I. Pop de la I.I.S. Baia Mare și geologilor Orășanu I. și Jurckiewics A. de la I.G.P. București, pentru optimizarea metodologiei de lucru pe teren.

BIBLIOGRAFIE

- /1/ G. Erdtmann; W. Soyka; Die -Linien der Radionuclide, Jül.-
- 1003-Ac (April 1974).
- /2/ H. Behrens, H. Moser, E. Wildner; J. Radioanal. Chem., Vol. 38,
(1977) 491-498.
- /3/ A. Hernandez, D. Rubio; Preprint O.I.Ia.I. - Dubna 18-80-337
(1980).

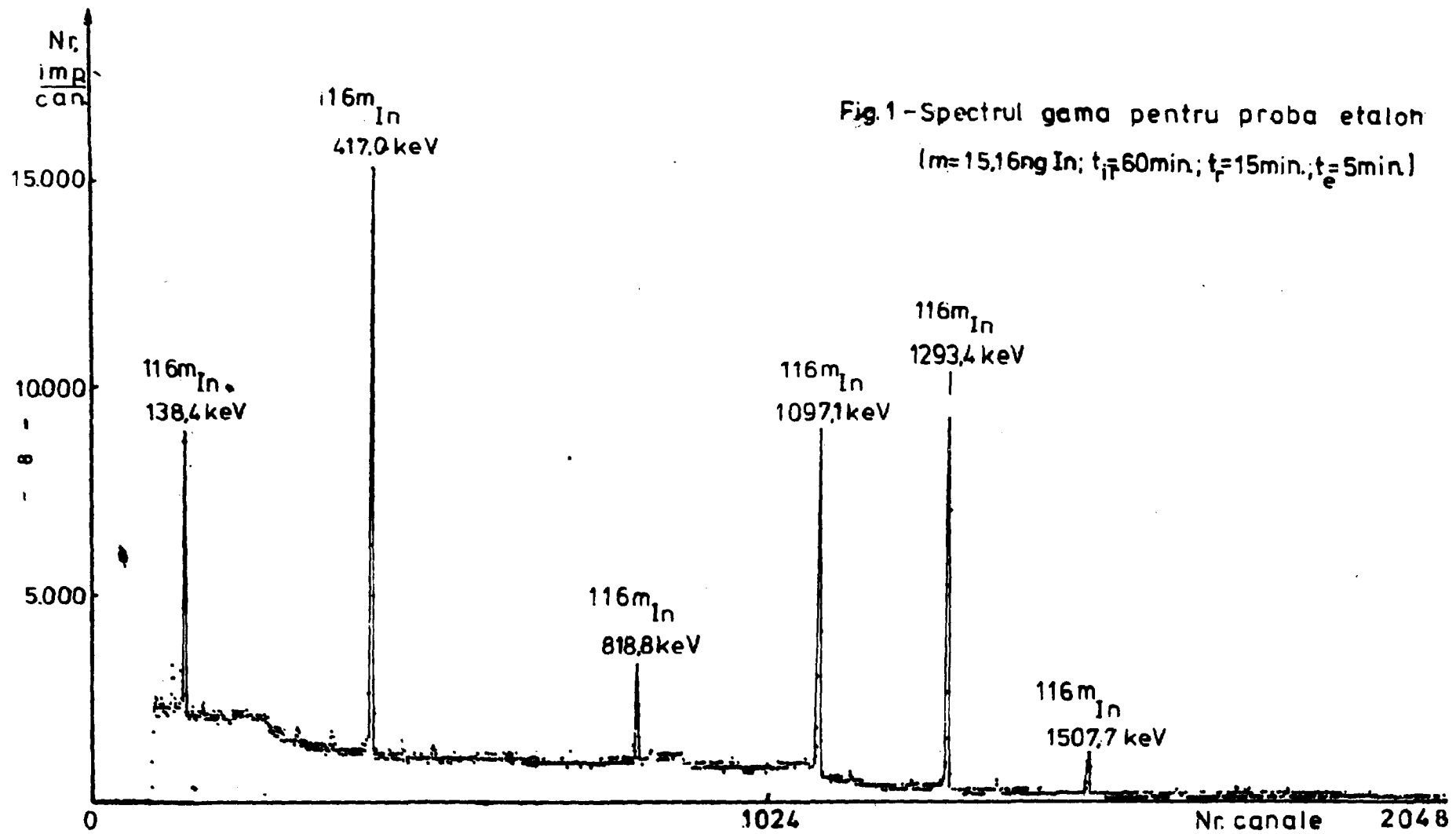


Fig.1 - Spectrul gama pentru proba etalon
 (m=15,16ng In; $t_{i\bar{r}}$ =60min; t_r =15min.; t_e =5min.)

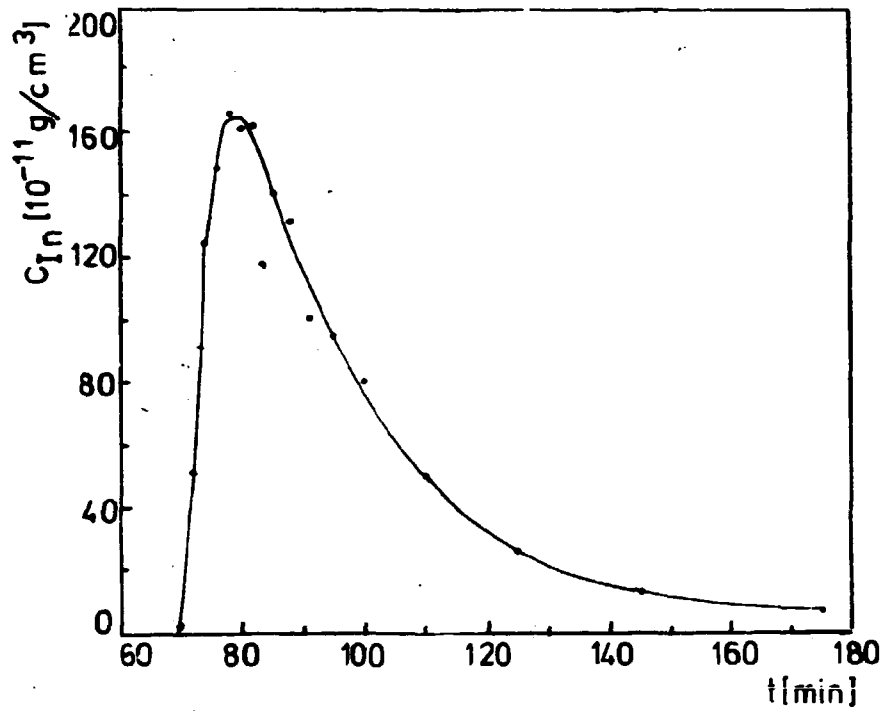


Fig.2 - Curba de transfer a traserului
în experimentul SABAR.

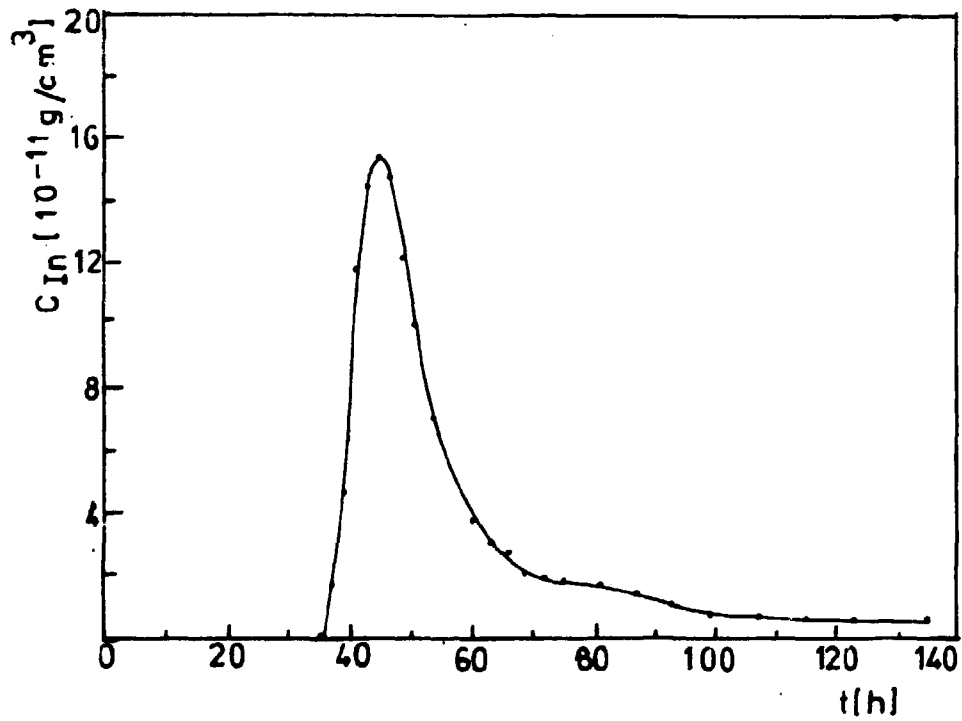
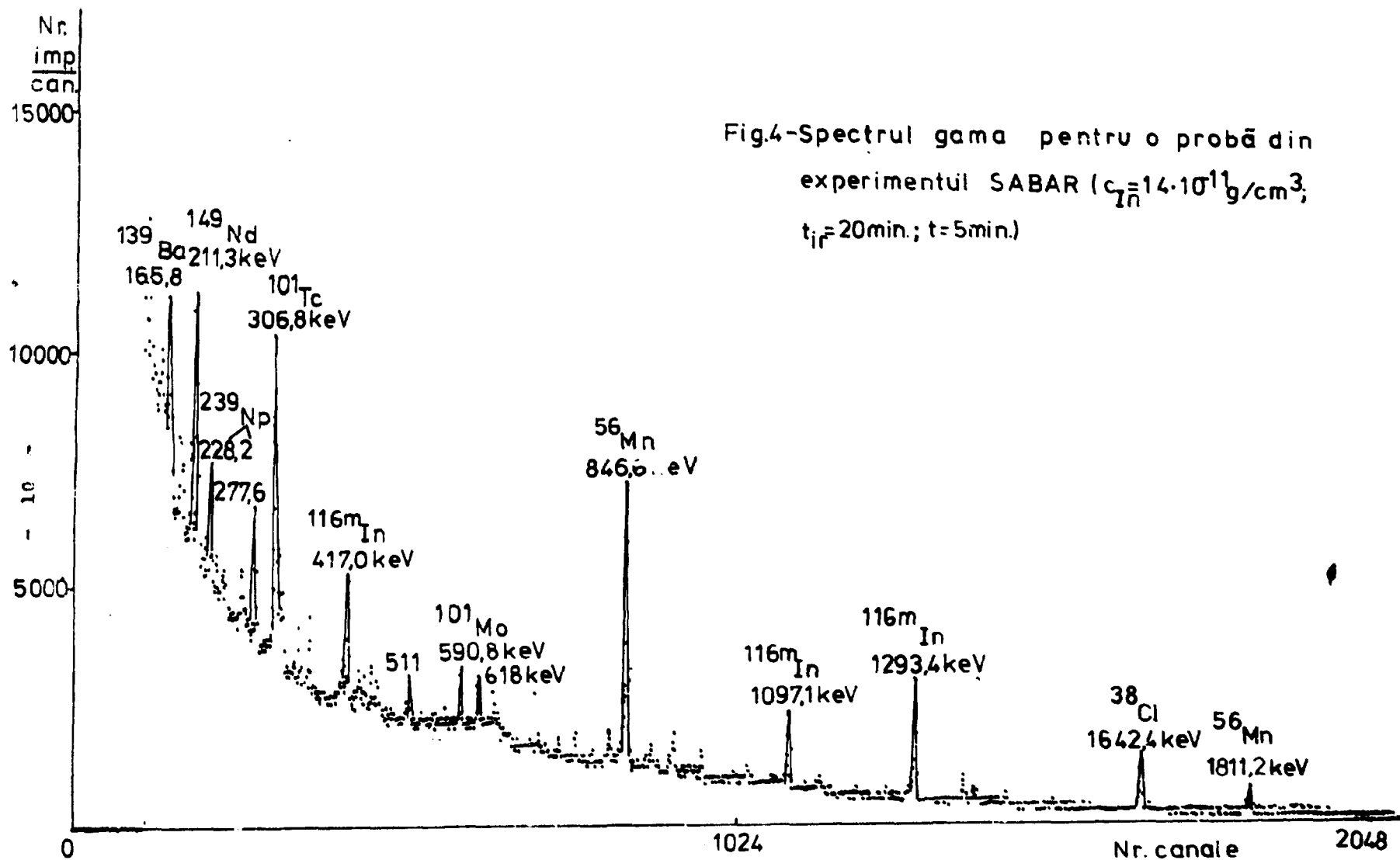


Fig.3 - Curba de transfer a traserului în
experimentul DOBOȘ



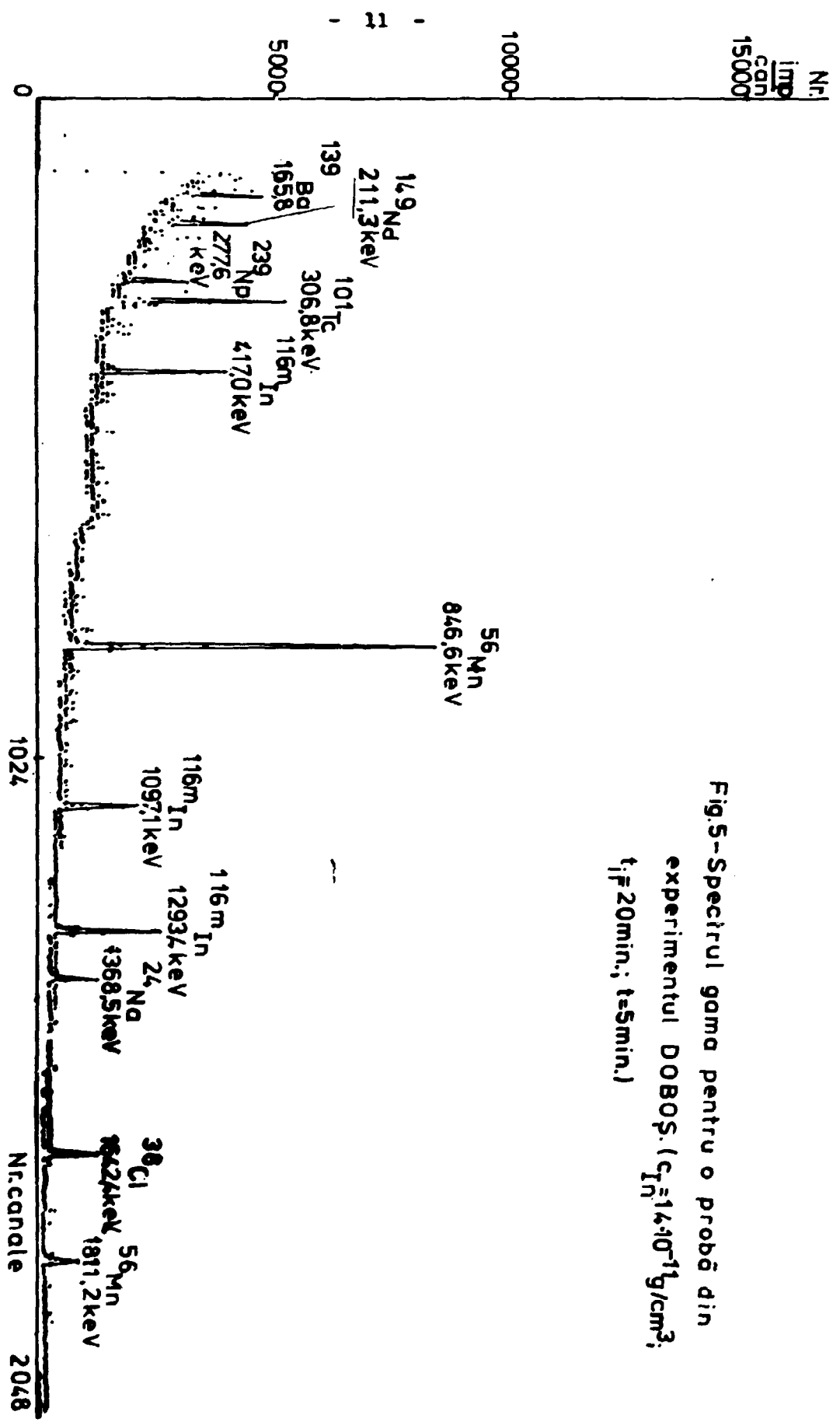


Fig.5- Spectrul gama pentru o probă din
 experimental DOBOS. ($c_{\text{In}} = 1.4 \cdot 10^{-11} \text{ g/cm}^3$;
 $t_{\text{f}} = 20 \text{ min.}$; $t_{\text{s}} = 5 \text{ min.}$)