

CNEA-AC 19/83

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1983

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
DIRECCION DE RADIOISOTOPOS Y RADIACIONES

BALANCE DE MERCURIO
EN CÉLDAS ELECTROLITICAS

G.E. MAGGIO; R.J. GILLEN; S.E. REY; U.I. KOPP;
J.G. GRAÍÑO y H.R. GOMEZ

Buenos Aires

1983

Resumen

Se describe el balance de mercurio realizado en celdas electrolíticas utilizando Hg-197 como trazador, el método de análisis por dilución y el programa de computación para acceder al resultado final de las masas de mercurio existentes en cada celda.

Las celdas electrolíticas destinadas a producir cloro e hidróxido de sodio tienen un cátodo móvil de mercurio, siendo preciso conocer periódicamente la existencia de mercurio para evaluar el correcto funcionamiento de las mismas.

La ejecución de un balance de esta naturaleza permite realizar las mediciones sin paralizar la producción, alcanzándose una exactitud y precisión compatibles con los requerimientos de la planta industrial.

Se efectúa un análisis referente a la implementación del balance, instrumental de medición y laboratorio, así como a distintos aspectos de radiofísica sanitaria.

Abstract

This work describes the balance of mercury carried out in electrolysis cells using Hg-197 as tracer, dilution analysis as method, as well as the computer programme treated in order to obtain as final result the mass of mercury existent in each cell.

These electrolysis cells, meant for chlorine and sodium hydroxide production, have movable mercury cathodes, it being necessary to establish periodically the presence of mercury in order to appreciate if all cells are working properly.

The described method allows all measurements to be carried out without stopping production and its exactness and accuracy are acceptable for industrial specifications.

The method used, measurement instruments, laboratory installations and different aspects of radiological safety are analysed.

INDICE

1.0.0.	ANTECEDENTES.	1
2.0.0.	METODOLOGIA, SECUENCIA OPERATIVA E IMPLANTACION . .	3
2.1.0.	Principios.	3
2.2.0.	Secuencia operativa	3
2.2.1.	Irradiación del mercurio en el reactor.	5
2.2.2.	Calibración del Hg-197 a la salida del reactor. . .	5
2.2.3.	Mezclado del trazador radiactivo con una fracción del mercurio a inventariar	5
2.2.4.	Fraccionamiento de muestras y soluciones madres . .	6
2.2.5.	Calibración para verificar mezclado	6
2.2.6.	Inyección del trazador en celdas, mezclado y extracción de muestras.	6
2.2.7.	Elaboración de patrones	7
3.0.0.	MEDICION DE ACTIVIDAD, PROCESAMIENTO DE DATOS Y RESULTADOS.	8
3.1.0.	Instrumental de medición.	8
3.2.0.	Secuencia de medición, programa de computación, corrección por decaimiento, resultados.	8
4.0.0.	ERRORES	11
4.1.0.	Errores sistemáticos.	11
4.2.0.	Errores aleatorios.	12
4.3.0.	Errores por inestabilidad de los instrumentos . . .	15
5.0.0.	SEGURIDAD RADIOLOGICA	17
5.1.0.	Consideraciones de orden general.	17
5.2.0.	Pérdidas de mercurio durante la electrólisis. . . .	17
5.3.0.	Radiofísica sanitaria	18
5.4.0.	Dosis recibida.	19
	Bibliografía.	22
	Figuras al final del texto.	

1.0.0 ANTECEDENTES

En las celdas electrolíticas destinadas a producir cloro e hidróxido de sodio (soda cáustica), uno de los electrodos, el cátodo móvil, es mercurio metálico.

El productor de álcalis debe conocer periódicamente la masa de mercurio existente en cada celda para garantizar el correcto funcionamiento de las mismas y evaluar además las existencias de mercurio, con miras a su reposición, corregir defectos de funcionamiento u otros parámetros cuyo control y adecuada atención contribuyan a la optimización técnico-económica del proceso.

El método gravimétrico, utilizado aún en algunas industrias para inventariar las masas de mercurio existentes en cada celda, consiste en trasvasar el mercurio a "bidones" de hierro (normalizados para el transporte y consumo) con capacidad para treinta y dos kilos y luego pesarlos en balanzas comunes. Al inconveniente que surge de la paralización en la producción y apertura de cada celda, deben agregarse otros inherentes a la insalubridad derivada de la alta toxicidad del mercurio, imposibilidad de realizar un balance simultáneo en todas las celdas, etc.

En el año 1967, la Comisión Nacional de Energía Atómica argentina, puso a punto el método de análisis por dilución utilizando mercurio-197 como trazador radiactivo y ejecutó el primer balance comercial en una industria del gran Buenos Aires, habiéndose alcanzado en 1981 la cifra sin precedentes de 227 toneladas en 217 celdas electrolíticas.

Hasta 1982 inclusive el total de mercurio determinado es de 1750 toneladas según puede observarse en el gráfico de la figura 1.

Las industrias "estáticas" rara vez incorporan nuevos procedimientos al control de procesos o producción; las que están en una racional expansión y adecuado nivel de competencia, en un mercado en el que la oferta prima sobre la demanda, encuentran en las técnicas nucleares adecuados controles en reemplazo de obsoletos recursos.

Toda celda electrolítica opera con adecuados índices de rentabilidad y seguridad cuando la conformación ánodo-cátodo es la indicada por diseño debiendo entonces controlarse periódicamente masas de mercurio (cátodo) y estado de conservación del grafito (ánodo). Estos parámetros, conjuntamente con la nivelación del primario y caudal de recirculación de mercurio son de fundamental importancia en este proceso electrolítico.

Al ejecutarse un inventario de mercurio los sectores contables y técnicos en general de una empresa desean conocer con premura las existencias totales de mercurio en celdas. Para unos juega un importante papel esta cifra en virtud del elevado costo y su incidencia en el capital de la empresa; para otros la pérdida anual o semestral por tonelada de soda o cloro elaborada, es un índice de su esmero y solvencia puesta al servicio de la producción. Sin embargo sin discutir la importancia de las existencias totales, debe valorarse en su justa medida también la importancia de la distribución de masas de mercurio, por celda, en torno al valor promedio o, mejor aún, a la masa óptima que gobierna el proceso.

Los excedentes o carencias de mercurio en una celda son causas de mermas considerables en la cantidad y calidad de los productos terminados, debiendo imputarse además a este origen no pocos accidentes producidos por incontrolables alteraciones en la producción de hidrógeno.

Habiendo ya alcanzado las 1750 toneladas en periódicos y sistemáticos balances anuales, hemos efectuado un análisis estadístico con miras a demostrar la importancia de la distribución de masas de mercurio, por celda, en torno al valor promedio (pues no poseemos información en todos los casos respecto al peso óptimo) y las posibilidades que ofrecen los sistemáticos balances por empresa, para mejorar esta distribución en pos de un mejor rendimiento.

Si bien es cierto que un elevado número de celdas con significativas carencias o excesos de masas de mercurio pueden obedecer a distintas causas (a veces imponderables o accidentales) de orden técnico, económico, laboral y aún subjetivos, no es menor cierto que al disponer el productor de álcalis de una confiable y rápida información anual o semestral puede:

- Corregir simultáneamente todas las celdas con la frecuencia más apropiada (anual o semestral).
- Informar al personal técnico y, particularmente, a los encargados de la sala de electrólisis para que, partiendo de valores confiables, fundamenten las bases de un control diario estableciendo pautas de referencia para cada celda.

2.0.0 METODOLOGIA, SECUENCIA OPERATIVA

E IMPLANTACION

2.1.0 PRINCIPIOS

Si se adiciona a la masa de mercurio desconocida (M), existente en cada celda electrolítica, una cantidad conocida (p) de Hg-197 con portador isotópico se cumple, cuando se alcanza el perfecto mezclado, que:

$$M = p \left(\frac{n_p}{n_m} - 1 \right)$$

siendo:

n_p : actividad medida y adicionada en cada celda.
 n_m : actividad medida con posterioridad al mezclado del mercurio radiactivo con el existente en la celda respectiva.

Entre los seis isotopos naturales que forman el mercurio estable se encuentran el Hg-196 y el Hg-202 con abundancias isotópicas del 0,15% y 29,7% respectivamente.

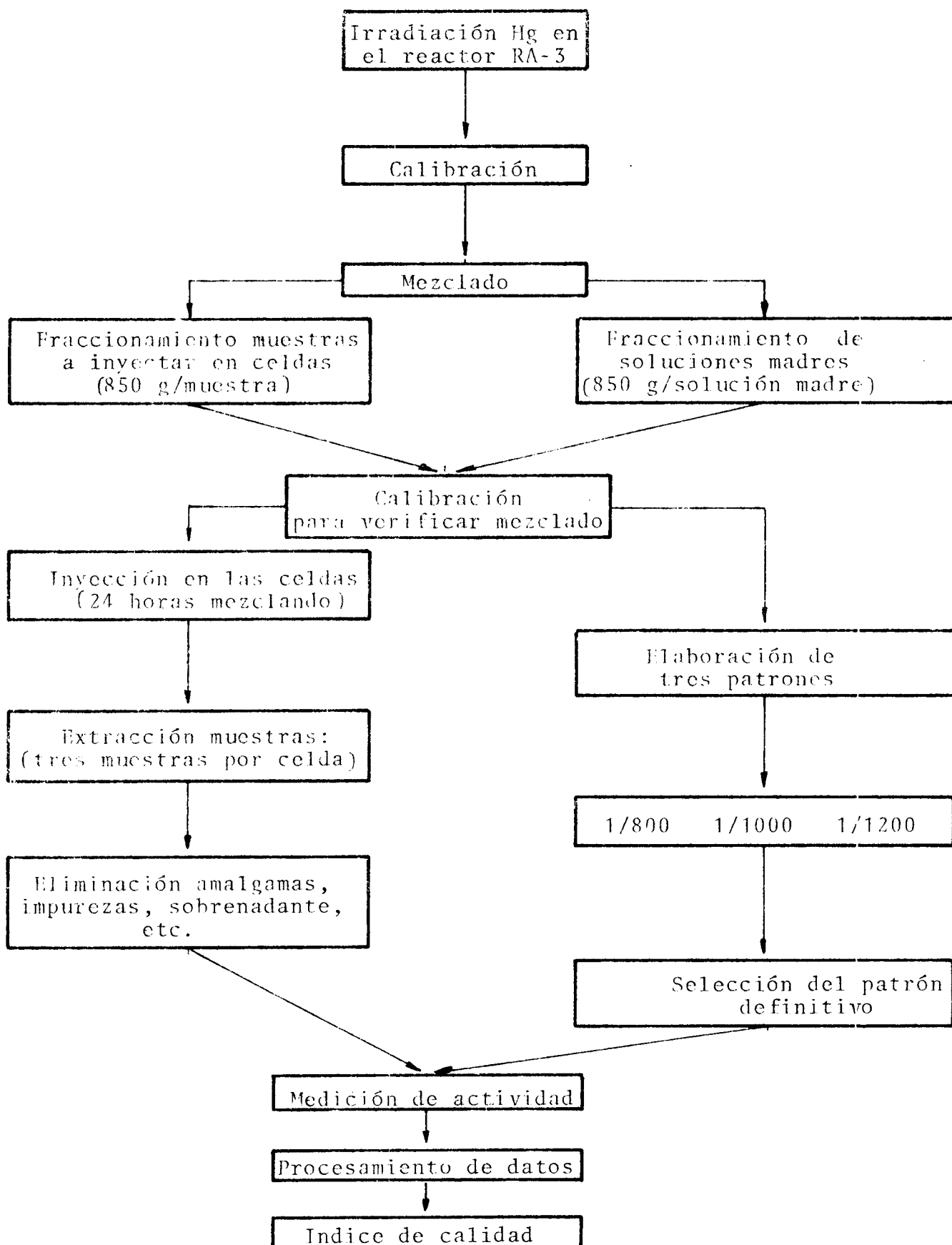
Al irradiar con un flujo de neutrones térmicos (0,025 eV) las reacciones nucleares más importantes que se producen y de interés para este caso, son expuestas en la tabla I.

Las energías de 0,077 MeV y 0,279 MeV son las únicas posibles de medir con cristales de INa (Tl) con eficiencia aceptable.

En el reactor RA-3 del Centro Atómico Ezeiza, con un flujo comprendido entre 2×10^{13} n/cm² seg y $4,5 \times 10^{13}$ n/cm² seg se produce, aproximadamente, una actividad de Hg-203 del orden del 2-4% respecto a la actividad del Hg-197 en lapsos de irradiación comprendidos entre 8 y 16 horas.

2.2.0 SECUENCIA OPERATIVA

A continuación se muestra un diagrama de flujo en el que se detalla la secuencia de operaciones a ejecutar a partir del momento de irradiación del mercurio virgen en el reactor hasta la obtención de resultados. En el mismo se observa que deben seguirse dos caminos paralelos: uno correspondiente a las operaciones relacionadas con las celdas y el otro a la elaboración y selección de los patrones. Finalmente ambos convergen en las etapas finales de medición y procesamiento de datos.



2.2.1 Irradiación del mercurio en el reactor:

El trazador radiactivo es producido en el reactor RA-3 del Centro Atómico Ezeiza irradiando el mercurio virgen en ampollas dobles de cuarzo. El contenido de mercurio por ampolla es de dos gramos y se irradian simultáneamente en un mismo "can" de aluminio dos ampollas (Fig. 2). La masa total a irradiar es del orden de 60 mg por tonelada de mercurio a procesar. La actividad específica obtenida está comprendida entre 100 mCi/g y 400 nCi/g para flujos de neutrones térmicos comprendidos entre 2×10^{13} n/cm² seg y 8×10^{13} n/cm² seg.

Al finalizar la irradiación se deja "enfriar" durante doce horas el material irradiado para luego transportarlo hasta el laboratorio de calibración en blindajes comunes de plomo.

2.2.2 Calibración del Hg-197 a la salida del reactor:

La baja energía de los fotones gamma del Hg-197 dificulta su calibración, cuando la masa del mercurio metálico es significativa. Sin embargo, es habitual efectuar una calibración expeditiva, para conocer la actividad alcanzada, después de la irradiación. Las pequeñas dimensiones de la gota de mercurio (2 g) permiten presuponer una reducida autoabsorción, siendo entonces oportuno efectuar esta calibración antes de romper las ampollas y comenzar el procesamiento.

La constante específica de radiación gamma (Γ) a 1 m de distancia es la base de esta calibración específica. En nuestro caso y sólo para Hg-197 tenemos:

$$\Gamma = 0,041 \text{ mR/h mCi}$$

Cuando se trata, como en este caso, de una fuente puntual, se puede utilizar también para calcular la actividad (A) (conociendo la energía E (MeV) que en este caso es 0,077 MeV y midiendo la exposición R (mR/h) a 1 m la siguiente expresión aproximada:

$$A(\text{mCi}) = R/0,54 E \quad (2)$$

2.2.3 Mezclado del trazador radiactivo con una fracción del mercurio a inventariar.

Una vez calibradas las ampollas de cuarzo se pasa a la extracción del mercurio radiactivo por rotura de las ampollas, en un recinto especial, con manipulación a distancia y blindajes de plomo.

El Hg-197 es volcado en el recipiente mezclador, de hierro recubierto por ebonita (Fig. 3) donde ha sido previamente colocada una masa de mercurio virgen igual a:

$$\text{masa Hg} = 850 \text{ g (n}^\circ\text{de celdas} + \text{n}^\circ\text{de soluciones madres)} \quad (3)$$

El mezclado, efectuado con un agitador mecánico, demanda un lapso comprendido entre dos y tres horas.

2.2.4 Fraccionamiento de muestras y soluciones madres:

Para evitar la difícil y laboriosa tarea de efectuar el fraccionamiento pesando cada muestra y cada solución madre, se recurre a la medición volumétrica con el dispositivo de la figura 4.

Por vacío se extrae el mercurio que excede al enrase. Se obtiene de esta manera un volumen constante, exacto y preciso. El error promedio, respecto al método gravimétrico, es del 0,15%, compatible con los requerimientos formulados al diseñar este recipiente de volumen constante.

Las muestras a inyectar en cada celda y las soluciones madres son luego envasadas en recipientes de plástico y calibradas para luego ser enviadas a fábrica.

2.2.5 Calibración para verificar mezclado:

La actividad de todas las muestras a inyectar en cada celda y las soluciones madres para preparar patrones, es medida para verificar si se ha alcanzado un perfecto mezclado con estrictas tolerancias. En caso de existir dudas debe recomenzar la tarea y proceder a repetir las etapas 2.2.3 y 2.2.4.

2.2.6 Inyección del trazador en celdas, mezclado y extracción de muestras:

Las muestras preparadas de 850 g son inyectadas en las celdas, sobre la depresión que forma la bomba impulsora.

En algunos casos, se han efectuado ensayos de mezclado colocando un detector de alta sensibilidad en un extremo de la celda obteniéndose los gráficos de la figura 5.

Es preciso efectuar la limpieza de las muestras extraídas

de las celdas, eliminando amalgamas, sobrenadantes, etc. antes de proceder a su medición volumétrica y posterior medición de actividad.

2.2.7 Elaboración de patrones:

Para lograr que las muestras y patrones tengan actividades del mismo orden de magnitud evitando correcciones por tiempo muerto es preciso efectuar diluciones, a partir de las soluciones madres, elaborando los patrones definitivos.

Como la mayoría de las celdas procesadas hasta el presente tienen un término medio de 1000 kilos de mercurio, es habitual construir tres patrones con diluciones de 1/800, 1/1000 y 1/1200 ya que la masa y actividad de las soluciones madres es exactamente igual a las muestras inyectadas en las celdas.

Se procede luego a seleccionar el patrón definitivo entre los tres mencionados, quedando los dos restantes como reserva para cubrir eventuales accidentes o la degradación del patrón seleccionado en virtud de los repetidos trasvasamientos a que debe ser sometido durante la posterior medición.

En la expresión (1) de la página 3 no ha sido tenido en cuenta el factor f de dilución que afecta a la actividad medida del patrón n_p ; la expresión a utilizar en el programa para determinar la masa M de mercurio existente en las celdas será:

$$M = p \left(\frac{n_p}{f n_m} - 1 \right) \quad (4)$$

Como se verá más adelante, para alcanzar la fórmula final a utilizar en el programa falta aún efectuar correcciones por decaimiento y restar el fondo natural cuando el mismo es significativo.

Es necesario tener en cuenta que, cuando se efectúan balances frecuentes todo el mercurio metálico utilizado para construir los patrones, fondo natural y muestras a inyectar debe ser extraído de las celdas (y no mercurio "virgen") pues presumiblemente su "background" podrá alcanzar valores significativos.

3.0.0 MEDICION DE ACTIVIDAD, PROCESAMIENTO DE DATOS Y RESULTADOS

3.1.0 INSTRUMENTAL DE MEDICION

El detector utilizado en la mayoría de las mediciones es un cristal de INa (Tl) de 2" x 2" asociado a multicanal portable de 200 canales o bien a un espectrómetro monocanal.

El recipiente de medición de muestras y patrones (Fig. 6), construido en acrílico, es un cilindro con un hueco en el centro que posee las mismas dimensiones que el cristal. El espacio anular, lleno de mercurio y el sobre-espesor que cubre el cristal tienen un espesor de 7 mm.

Este espesor fue determinado experimentalmente para evitar que errores volumétricos por exceso alteren sensiblemente las mediciones. En virtud de la baja energía del ^{197}Hg (0,077 MeV), y el alto poder autoabsorbente del Hg, el 99% de la radiación que llega al cristal tiene su origen en este espesor; cualquier incremento de mercurio sobre este entorno prácticamente no alteraría los resultados.

3.2.0 SECUENCIA DE MEDICION, PROGRAMA DE COMPUTACION, CORRECCION POR DECAIMIENTO, RESULTADOS.

El programa de computación exige la siguiente secuencia de medición:

Fondo natural
Patrón
muestra serie I celda 1
muestra serie II celda 1
muestra serie III celda 1

Patrón
muestra serie I celda 2
muestra serie II celda 2
muestra serie III celda 2

En virtud de la mezcla de isótopos radiactivos existentes no es posible el cálculo del decaimiento por medios simples, razón por la cual se intercala, entre las tres muestras la medición del patrón seleccionado, teniendo en cuenta el planteo siguiente:

Si n_p y n_p son las actividades medidas del patrón en dos sucesivas mediciones a tiempos t_1 y t_2 durante el lapso T , tendremos:

$$n_{p1} = \int_{t_1}^{t_1 + T} n_{o1} e^{-\lambda t_1} dt = \frac{n_{o1}}{\lambda} e^{-\lambda t_1} (1 - e^{-\lambda T}) \quad (5)$$

$$n_{p2} = \int_{t_2}^{t_2 + T} n_{o1} e^{-\lambda t} dt = \frac{n_{o1}}{\lambda} e^{-\lambda t_2} (1 - e^{-\lambda T}) \quad (6)$$

$$\frac{n_{p1}}{n_{p2}} = e^{-\lambda(t_2 - t_1)} \quad (7)$$

Si n_{mi} es la actividad medida de una celda cualquiera durante el lapso $t_i + T$ y siempre que $t_1 < t_i < t_2$, tendremos:

$$n_{mi} = n'_{mi} e^{-\lambda(t_i - t_1)} \quad (8)$$

La relación (7) permite el cálculo de λ y la (8) el valor corregido de la actividad de la muestra.

Ahora bien, cuando el número de mediciones del patrón es suficientemente grande y la secuencia de medición regular y ordenada, se puede calcular λ con gran exactitud y precisión por el método de regresión lineal.

La curva de regresión representa entonces la probabilidad máxima y cuando el número de mediciones del patrón es suficientemente elevado, la probabilidad máxima tiende al valor verdadero.

En la figura 7 está representada una curva de regresión obtenida en ocasión del balance de mercurio en 17 celdas electrolíticas. En este caso se puede apreciar que el período de semidesintegración obtenido es inferior al que presumiblemente debiera obtenerse en razón de la mezcla de nucleídos existentes, probablemente a causa de "corrimientos" en el instrumental.

Es preciso considerar, al efectuar un inventario de mercurio, que el número de muestras y patrones a medir es relativamente grande. En nuestro caso, para 100 celdas se superan las 400 medi-

ciones ya que se controlan las tres muestras por celda y se intercala un patrón por celda. Esto obliga a establecer una secuencia ordenada e intensa de trabajo reduciendo el lapso de medición a un mínimo compatible con la actividad a utilizar sin exceder concentraciones que puedan producir interferencias entre un balance y el siguiente.

El programa de computación adoptado suministra la siguiente información:

Cálculo de λ y $T^{1/2}$
Masa de mercurio en celdas 1°serie
Masa de mercurio en celdas 2°serie
Masa de mercurio en celdas 3°serie
Masa de mercurio promedio para cada celda
Error 1°serie, 2°serie y 3°serie
Masa de mercurio total
Error promedio total para las tres series.

Es importante destacar que al disponer de una computadora programable "de bolsillo" con impresor, es posible entregar los resultados en planta dentro de un lapso de cinco días a partir del instante de inyección.

4.0.0 ERRORES

Se estudiarán separadamente los errores sistemáticos y los aleatorios para determinar la exactitud del método de medición. Finalmente se harán algunas consideraciones acerca de aquellos producidos por "derivadas" en los instrumentos.

4.1.0 ERRORES SISTEMATICOS

La mayoría de los errores sistemáticos que se cometen surgen de las mediciones volumétricas o gravimétricas ya tratadas, siendo posible en todos los casos reducirlos a límites compatibles con los requerimientos del usuario.

Respecto a los errores que surgen de mezclados deficientes, es preciso recordar las tres etapas involucradas en un inventario.

- Mezclado del trazador radiactivo con mercurio virgen para producir muestras a inyectar en las celdas.
- Mezclado en las distintas etapas de la dilución para producir los patrones a partir de las soluciones madres.
- Mezclado del trazador radiactivo con el mercurio existente en cada celda.

El grado de mezclado alcanzado en muestras y en soluciones madres es comprobado midiendo la actividad (a distancia) de todas las muestras y soluciones madres antes de su acondicionamiento para el transporte a fábrica.

En el segundo caso, es decir el mezclado alcanzado en las distintas etapas de dilución, se suelen extraer alícuotas para comprobar su actividad específica.

Por último, al introducir el trazador radiactivo en cada celda, ha sido estipulado un lapso de 24 horas de espera para extraer las muestras definitivas a medir.

Si bien la bibliografía existente sobre este tema es escasa, en un riguroso análisis de errores mencionado en este trabajo se hace un análisis de mezclado que demuestra que al cabo de 24 horas el trazador alcanzó un alto grado de homogeneidad con el mercurio "líquido" existente y también con el "sólido" en forma de amalgama que suele recubrir algunos sectores de la base metálica del primario.

El lapso mínimo de mezclado depende de una serie de pará-

metros aleatorios propios de cada celda (caudal de bomba, grado de nivelación de la base del cátodo, zonas muertas, mercurio incluido en poros, técnica de inyección etc.).

4.2.0 ERRORES ALEATORIOS

La masa de mercurio incógnita en cada celda, M, está dada por la expresión (4):

$$M = p \left(\frac{n'p}{fn_m} - 1 \right)$$

siendo:

M = masa de mercurio en la celda.

p = masa agregada.

$n'p$ = actividad del patrón diluido.

f = factor de dilución del patrón.

n_m = actividad de la muestra extraída.

Aproximadamente puede escribirse:

$$M = p \frac{n'p}{fn_m} \quad (9)$$

Propagando errores en (9) se tiene:

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \left\{ \left[\frac{\Delta p}{p} \right] + \left[\frac{\Delta n'p}{n'p} \right] + \left[\frac{\Delta n_m}{n_m} \right] + \left[\frac{\Delta f}{f} \right] \right\}$$

El primer término representa el error en la masa inyectada y corresponde al recipiente de medición volumétrica. Para determinar lo se procedió en forma experimental contrastando el frasco en cuestión contra una balanza que, para este caso puede suponerse exacta. Haciendo una serie de mediciones el error hallado fue de 0,1%.

El segundo término representa el error en la medición de actividad del patrón diluido. Este se mide a intervalos prefijados, obteniéndose luego una recta de regresión para representación semilogarítmica suponiendo que la medida del tiempo es exacta. Esta recta es del tipo: $y = -ax + b$. Todas las mediciones hechas deberán estar comprendidas en una franja limitada por otras dos rectas paralelas a la de regresión. Para un 95% de confianza están dadas por:

$$\begin{cases} y_1 = -ax + b + 2S \\ y_2 = -ax + b - 2S \end{cases} \quad (11)$$

siendo:

$$s = \sqrt{s_{22} (1 - r^2)} \quad (12)$$

con:

s_{22} = varianza de la variable y.

r = coeficiente de correlación entre x e y.

El coeficiente de correlación entre x e y está dado por la siguiente expresión:

$$r = \frac{s_{12}}{\sqrt{s_{11} s_{22}}} \quad (13)$$

donde:

s_{11} = varianza de la variable x.

s_{12} = covarianza entre las variables x e y.

En el caso ideal r debería ser igual a 1 con lo cual $s = 1$ y las tres rectas serían coincidentes (error nulo). En la figura 8 se muestra un gráfico realizado con valores tomados de mediciones reales donde se observa que todos los puntos caen dentro de la zona establecida.

El error está dado entonces por el valor de 2S (para un 95% de confianza). Para expresarlo en forma relativa se lo puede referir a la actividad medida para el patrón diluido para $t=0$ dado que el período del ^{197}Hg es mucho más largo que el tiempo que dura la experiencia.

Entonces la expresión del error será:

$$\left| \frac{\Delta n'_p}{n'_p} \right| = \frac{2S}{n'_{pr(0)}} \quad (14)$$

Donde se ha empleado el valor de actividad inicial para la recta de regresión. Este error es del orden del 1% para $n'_{pr(0)} = 40000$ cuentas.

El tercer término de la expresión (10) representa el error

en la medición de la actividad de la muestra. Suponiendo que las mediciones sigan una distribución de Poisson tendrían un valor medio n_m y una desviación standard $n_m = \sqrt{n_m}$. Dado que se tiene un solo dato puede tomarse ese como n_m .

El error para un 95% de confianza está dado por:

$$\left[\frac{\Delta n_m}{n_m} \right] = \frac{2 n_m}{\bar{n}_m} = \frac{2\sqrt{n_m}}{n_m} = \frac{2}{\sqrt{n_m}} \quad (15)$$

Acumulando 40000 cuentas, este error da 1% y puede disminuirse aumentando n_m o sea midiendo más tiempo.

El último término de la expresión (10) da el error en el factor de dilución. Dado que esta operación se efectúa en dos pasos se tiene:

$$f = \frac{m_1}{m_2} \frac{m_3}{m_4} \quad (16)$$

Las masas m_1 ; m_2 y m_3 se miden en una balanza con error $\Delta m_a = 0,1$ mg mientras que m_4 (del orden de los 3 kg.) se pesa con error $\Delta m_b = 0,1$ g.

Cada masa se mide por diferencia con respecto de una tara:

$$m_i = m_{Ii} - m_{IIi}$$

$$\frac{\Delta m_i}{m_i} = \pm \frac{|\Delta m_{Ii}| + |\Delta m_{IIi}|}{m_{Ii} - m_{IIi}} \leq \pm \frac{|\Delta m_{Ii}| + |\Delta m_{IIi}|}{m_{Ii}} = \pm 2 \left[\frac{\Delta m_i}{m_{Ii}} \right]$$

El error en el factor de dilución es:

$$\frac{\Delta f}{f} = \pm 2 \left\{ \left[\frac{\Delta m_a}{m_{I_1}} \right] + \left[\frac{\Delta m_a}{m_{I_2}} \right] + \left[\frac{\Delta m_a}{m_{I_3}} \right] + \left[\frac{\Delta m_b}{m_{I_4}} \right] \right\} \quad (17)$$

La menor de las tres primeras masas es $m_1 \approx 15$ g. Considerando el peor caso se tiene:

$$\frac{\Delta f}{f} = \pm \left\{ 6 \left[\frac{\Delta m_a}{m_{I_1}} \right] + 2 \left[\frac{\Delta m_b}{m_{I_4}} \right] \right\}$$

El primer término es menor que 0,005% y el segundo es menor que 0,008% con lo cual el error total es menor 0,02%.

Remplazando los errores individuales en la expresión (10) se puede acotar el error en la medición de la masa de la celda:

$$\frac{\Delta M}{M} < \pm 2,2\% \quad (19)$$

4.3.0 ERRORES POR INESTABILIDAD EN LOS INSTRUMENTOS

Otro error importante, que rara vez se tiene en cuenta, es el corrimiento producido en el instrumental que no posee estabilizador de espectros.

Hemos expuesto en la figura 7 una regresión que surge de la medición sistemática de un patrón durante 100 minutos y a intervalos regulares de tiempo. Se aprecia que el tiempo medio es muy inferior al que presumiblemente debiera obtenerse cuando, como en este caso, se pretendió medir ^{197}Hg . Es racional suponer (y lo hemos comprobado experimentalmente) que el fotonico se desplazó regularmente hacia la zona de energías crecientes sobrepasando los límites prefijados de integración.

Una forma de corregir los efectos producidos por la deriva del instrumental electrónico, es establecer una relación que vincule el área medida entre dos canales fijos y el número de canales que eventualmente podría desplazarse el pico.

Para ello se mide el fotopico inicialmente, calculando el área delimitada por dos canales separados en Δa (canales o KeV) los cuales corresponden a un valor de actividad $A_1 = k A_{\text{máx}}$, siendo $A_{\text{máx}}$ el número máximo de cuentas del pico y k un factor menor que uno (Fig. 9).

Si se hace una nueva medición del área y el pico se corrió canales se obtendrá un valor diferente al inicial.

Aproximando al pico por un triángulo, la relación entre ambas áreas esta dada por:

$$\frac{S_{\alpha}}{S_0} = 1 - 4 \frac{1-k}{1+k} \left(\frac{\alpha}{\Delta a} \right)^2 \quad (20)$$

siendo:

S_{α} = área del pico desplazado α canales

S_0 = área del pico medida inicialmente ($\alpha = 0$)

k = relación entre el número de cuentas de los canales límites y el número máximo de cuentas del pico.
 α = número de canales que se desplazó el pico.
 Δ_a = ancho de ventana (para un monocanal) o diferencia entre los límites de integración (para un multicanal).

Si se toma $k = 0,5$ se obtiene la siguiente expresión:

$$S_\alpha = S_0 \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{\Delta_a} \right)^2 \right] \quad (21)$$

Fijado un α máximo tolerable, y conocidos Δ_a y S_0 puede calcularse S . Si el área medida es igual o menor que S_α significa que el instrumento derivó más de α canales debiendo procederse a corregir los controles del mismo para llevar al espectro a su posición original.

Este método es aplicable para corrimientos menores que $1/2 \Delta_a$ y para períodos de semidesintegración largos comparados con el tiempo total de trabajo. Si no se cumple esta última condición será necesario corregir por decaimiento.

5.0.0 SEGURIDAD RADIOLOGICA

La elevada toxicidad del mercurio debida a su naturaleza físico-química y a la de sus compuestos como así también sus pocas propiedades son conocidas desde épocas remotas. No debe pues extrañar que una amplia bibliografía se ocupe de este tema analizando su incidencia en el plano ecológico general y sirviendo de base a las distintas normas de seguridad y control existentes. Dentro de este contexto y aprovechando esta experiencia debe estudiarse todo lo concerniente a los aspectos de seguridad radiológica y riesgo por irradiación y contaminación derivados del manipuleo del mercurio radiactivo.

5.1.0 CONSIDERACIONES DE ORDEN GENERAL

El mercurio presenta, evidentemente, características propias que lo distinguen de los demás metales. Su punto de fusión es de $-38,8^{\circ}\text{C}$ y su punto de ebullición de 357°C teniendo una elevada presión de vapor que alcanza los 8×10^{-3} Torr a 40°C y los 270×10^{-3} Torr a 10°C . Su densidad es de $13,59 \text{ g/cm}^3$.

Las existencias de mercurio inventariables destinadas a la producción de cloro-álcalis alcanzan en la Argentina a unas 250 toneladas distribuidas en 230 celdas electrolíticas. Otros ámbitos de aplicación del mercurio son las industrias productoras de papel, funguicidas, pesticidas, fármacos, etc.

Existen numerosas referencias y normas respecto a las máximas concentraciones permisibles, ciclos del mercurio en cadenas biológicas, riesgos por inhalación, etc. referidas, en general, a los efectos del mercurio a partir de contaminaciones producidas por funguicidas. Sin embargo en el caso que nos ocupa es más lógico realizar un análisis de riesgo basado en el ciclo del mercurio en una planta productora de cloro-soda y dentro del marco de las normas específicas para esta actividad existentes en diversos países.

5.2.0 PERDIDAS DE MERCURIO DURANTE LA ELECTROLISIS

A continuación se pasarán a analizar las distintas maneras por las cuales se ponen de manifiesto las pérdidas de mercurio controlables:

- a- En una planta industrial moderna puede estimarse que por cada tonelada de producto terminado (cloro-soda) se arrastran unos 40 g de mercurio mientras que en las más antiguas se alcanzan valores comprendidos entre 200 g/ton. y 400 g/ton. Estas cifras involucran pérdidas totales controlables por inventario a valores de reposición, razón por la cual no han de tomarse

como índices del contenido de mercurio en álcalis o compuestos clorados.

Estos datos pueden completarse con miras a una evaluación total considerando que las producciones anuales de cloro y soda caústica son de 120 ton/año y 150 ton/año respectivamente y considerando que el 50% de estos valores son producto de la operación de celdas electrolíticas mientras que el resto se debe a celdas diafragma.

- b- Los excedentes gaseosos tales como el hidrógeno o el aire que, presumiblemente, inciden predominantemente en la contaminación del ambiente fabril, constituyen otro foco de pérdidas.

Estas pérdidas pueden minimizarse por circulación forzada de los gases recogidos entre el primario y el secundario con posterior tratamiento de los mismos para recuperar mercurio.

Las normas de seguridad industrial establecen concentraciones máximas de mercurio en aire comprendidas entre $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a 50°C mientras que las recomendaciones de la Environment Protection Agency establecen límites de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a igual temperatura.

- c- Finalmente deben considerarse las pérdidas producidas por las descargas líquidas formando parte de efluentes industriales donde predominan compuestos clorados.

Este es un caso de difícil evaluación debiendo tenerse en cuenta que el mercurio derramado bajo celdas puede contribuir por volatilización a contaminar el ambiente. Por lo tanto no deben hacerse estimaciones que no estén basadas en datos que surjan de rigurosos análisis y controles de efluentes descargados en cursos de agua.

5.3.0 RADIOFISICA SANITARIA

Las "Normas básicas de seguridad radiológica y nuclear" de la República Argentina establecen los siguientes límites máximos referidos a la incorporación de mercurio por año para trabajadores:

	<u>Soluble</u>	<u>Insoluble</u>
^{197}Hg	1,8mCi (66,6MBq)	2mCi (74MBq)
^{203}Hg	0,18mCi (6,66MBq)	0,34mCi (12,6MBq)

El período de eliminación biológica es de 75 días para compuestos metálicos y 42 días para mercurio inorgánico.

Los efectos biológicos de las radiaciones son productos de la transferencia de energía del emisor hacia las células vivas con la consiguiente rotura de enlaces químicos y destrucción de las mismas. Entonces, dado que dichos efectos dependen de la energía absorbida por los tejidos, resulta que tanto el poder de ionización como la penetración de la radiación incidente son fundamentales.

Los isótopos ^{197}Hg , $^{197\text{m}}\text{Hg}$ y ^{203}Hg son emisores beta y gamma de baja energía y, por lo tanto, bajo poder de penetración. En consecuencia los riesgos por irradiación sólo tienen importancia para el personal que efectúa la manipulación del trazador en las primeras etapas operando con actividades relativamente altas. Entre ellas se incluyen la rotura de ampollas, el mezclado y el fraccionamiento. Por esta razón el riesgo por irradiación no será tenido en cuenta en esta evaluación.

Por otra parte si la irradiación es interna, por ingestión o inhalación del mercurio activo, el riesgo es inversamente proporcional a la penetración o alcance de los fotones o partículas debiendo entonces considerarse este efecto.

5.4.0 DOSIS RECIBIDA

Se efectuará el cálculo de la dosis máxima recibida en riñones al metabolizar el ^{197}Hg ingerido por respiración del aire contaminado por evaporación del mercurio de las celdas. Para ello se considerará el caso de una inyección de 6 Ci de dicho radioisótopo en 100 toneladas de mercurio estable.

Como simplificación se adoptarán las siguientes hipótesis, todas ellas conducentes al cálculo de una dosis superior a la real:

- La concentración de mercurio estable en el aire es la máxima permisible: $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- En el aire existe una relación mercurio activo/mercurio estable idéntica a la existente en las celdas.
- La persona bajo estudio está permanentemente en el ambiente contaminado respirando $200\text{m}^3/\text{día}$.
- Todo el ^{197}Hg que entra en los pulmones es metabolizado por los riñones.
- No hay eliminación biológica.

De las dos primeras es posible calcular la concentración de ^{197}Hg en aire:

$$\text{Conc} = 100 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \cdot \frac{6 \text{ Ci}}{100 \text{ ton}} \cdot \frac{10^{-12} \text{ ton}}{\mu\text{g}} = 6 \times 10^{-6} \frac{\mu\text{Ci}}{\text{m}^3} \left(0,22 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}\right)$$

A partir de la hipótesis tercera puede determinarse el mercurio radiactivo que ingresa a los pulmones por unidad de tiempo, resultando, en el instante inicial, igual a:

$$\left(\frac{dA}{dt}\right) = \frac{20 \frac{m^3}{día} \cdot 6 \times 10^{-12} \frac{Ci}{m^3}}{1} = 1,2 \times 10^{-4} \frac{\mu Ci}{día} \left(4,44 \frac{Bq}{día}\right)$$

La concentración de mercurio en aire varía según la ley de decaimiento exponencial pudiéndose a partir de la misma calcular la cantidad total del nucleído incorporada a tiempo infinito.

$$A_{tot} = \int_0^{\infty} \left(\frac{dA}{dt}\right) e^{-\lambda t} dt$$

Para este caso resulta ser de $4,62 \times 10^{-10}$ Ci. A partir de este valor puede hallarse la dosis total absorbida mediante el empleo de la ecuación siguiente:

$$D_{tot} = \frac{A_{tot} T_E}{m} \sum p_i \epsilon_i f_i$$

siendo:

T_E : período de semidesintegración efectivo.

m : masa del órgano considerado.

p_i : fracción de cada grupo de fotones monoenergético.

ϵ_i : energía de cada grupo.

f_i : factor de geometría.

Para el ^{197}Hg se consideran sólo los fotones de 77 keV cuya abundancia es de 0,2 fotones/desintegración. La masa para riñones puede tomarse como 300 g y el factor de geometría para ese mismo órgano como 0,075. Finalmente, dado que no hay eliminación biológica según la última hipótesis, el período efectivo se toma igual al de semidesintegración del mercurio o sea 64 hs.

Aplicando la expresión (23) y considerando que $1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g}$, se obtiene el siguiente resultado:

$$D_{tot} = 3,5 \times 10^{-7} \text{ rad } (3,5 \times 10^{-9} \text{ Gy})$$

El resultado obtenido aplicando la expresión (22) a partir del cual se ha calculado la dosis, corresponde a la máxima actividad de mercurio incorporada en riñones para tiempo infinito luego de haber efectuado un balance de mercurio. Dicho valor, $A_{tot} = 4,62 \times 10^{-4} \mu \text{Ci}$

puede compararse con las cifras dadas por la guía de seguridad N°9 de la I.A.E.A. (International Atomic Energy Agency) la cual indica que son necesarios 5,9 μCi (218,3KBq) de ^{197}Hg en riñones para producir la dosis máxima permisible.

Si bien es cierto que el valor hallado resulta mayor en caso de realizar más de un balance, la enorme diferencia de magnitud con respecto al límite hace que pueda considerarse despreciable la dosis recibida por el personal involucrado en el trabajo de planta.

6.0.0 BIBLIOGRAFIA

- 1) Balance de Mercurio en celdas electrolíticas con trazadores radiactivos.
H.R.Gómez- H.C.Rocca- E.García Agudo- G.B.Baró.
CNEA - EN-8/15, marzo 1969.
- 2) Determinação mediante radiotraçadores, do peso de mercúrio imobilizado em células eletrolíticas.
C.Szulak- M.Said- T.Ohara- A.Castagnet- W.Sánchez.
Publicação IEA N°304, IEA, Sao Paulo, Brasil, agosto 1973.
- 3) Normas Básicas de Seguridad Radiológica y Nuclear.
Publicación S.I. N°11, CNEA, 1966.
- 4) Introduccion a la estadística.
Thomas H. Wonnacott- Ronald J. Wonnacot.
Editorial Limusa. México 1979.
- 5) Basic Safety Standards for Radiation Protection.
Safety Series N°9. International Atomic Energy Agency.
Viena, 1967.

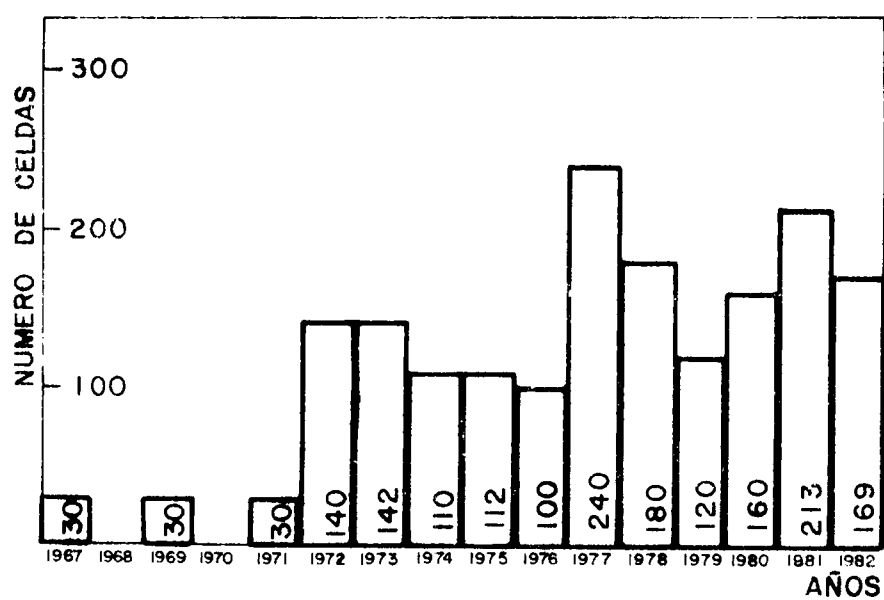
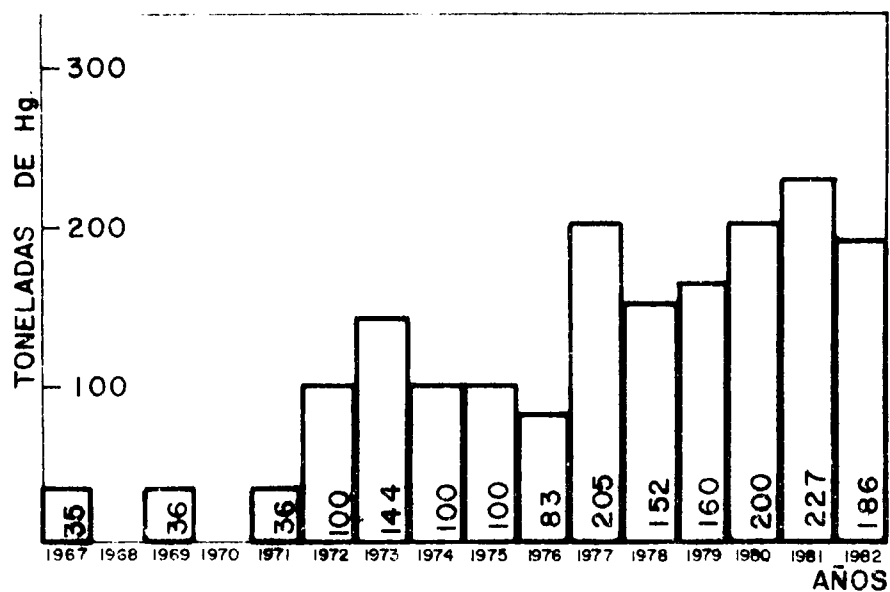


Fig: I
Masas de mercurio y numero de celdas electroliticas
anualmente controladas con trazadores radiactivos.

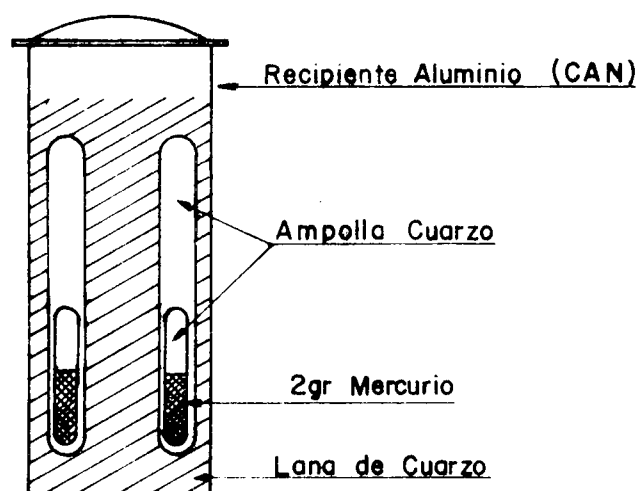


Fig: 2
"CAN" de irradiación y ampollas de cuarzo con Hg

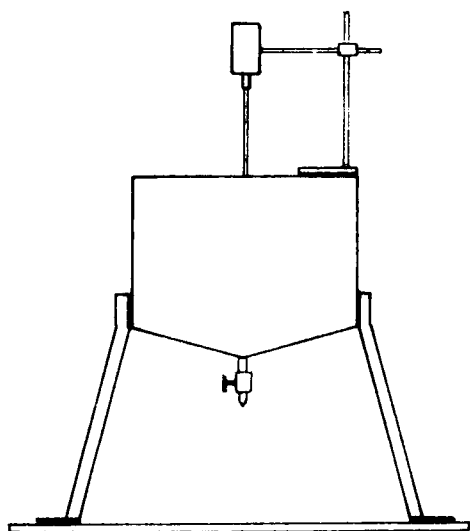


Fig: 3
Recipiente ebonitado

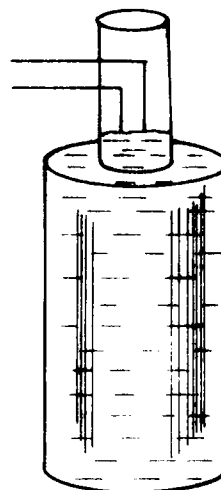


Fig: 4
Frasco de volumen constante

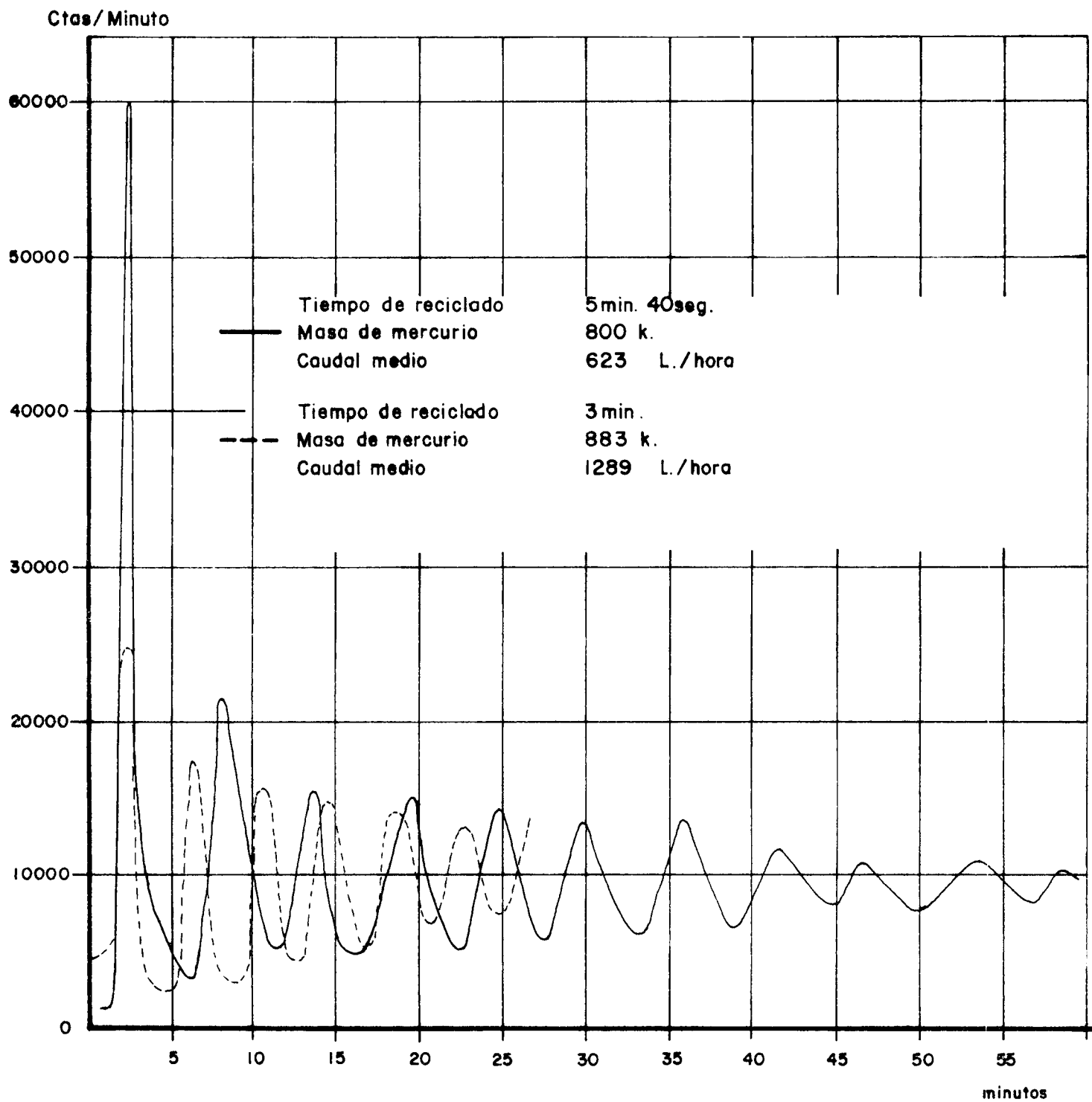


Fig: 5

Curvas de reciclado del mercurio marcado en dos celdas de distintas empresas

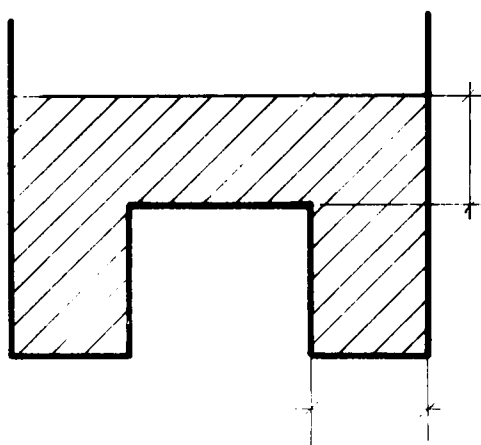


Fig: 6
Recipiente de medición

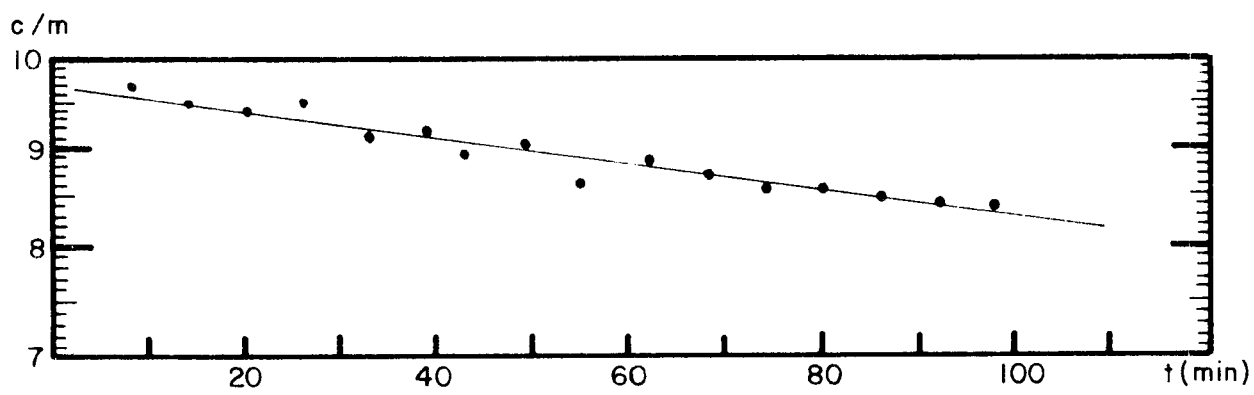


Fig: 7
Curva de regresion (balance en 17 celdas)

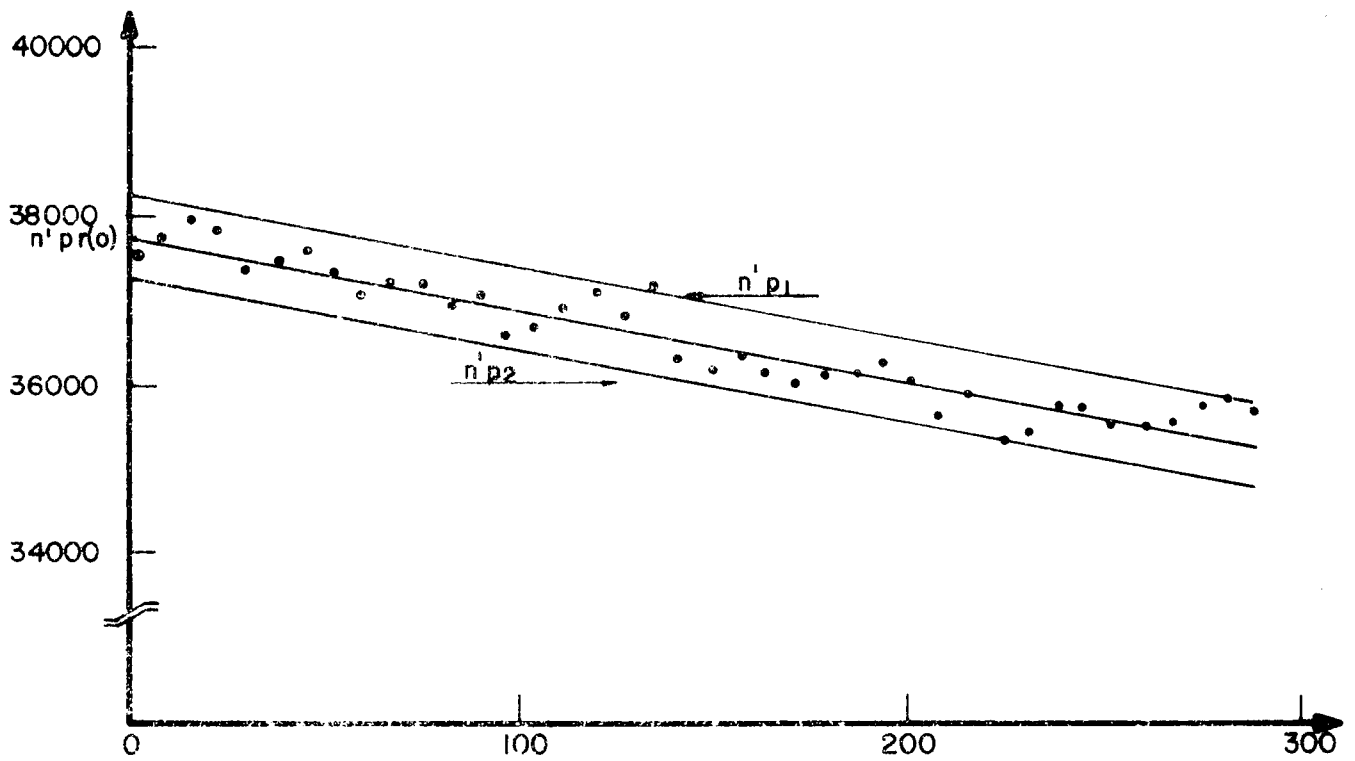


Fig: 8
Límites de predicción

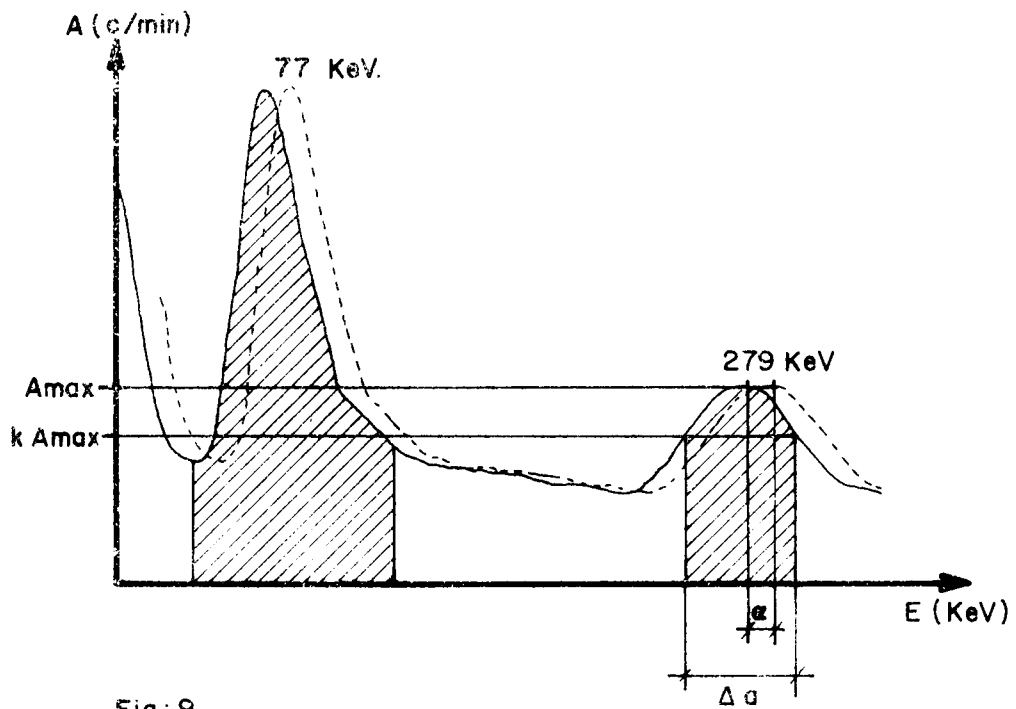


Fig: 9
Derivas en el espectro medido