



MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA

José Luis Iturbe García

Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Apartado Postal 18-1027, México 11801, D.F., Col. Escandón, Delegación Miguel
Hidalgo, (Mexico)

El análisis por activación neutrónica (AAN) consiste en irradiar algún tipo de muestras para determinar la composición de sus elementos con neutrones térmicos por lo general en un reactor nuclear de investigación. El AAN es una técnica analítica muy sensible y útil para realizar un análisis multielemental tanto cualitativo como cuantitativo en cantidades mayores, menores y elementos que se encuentran al estado de trazas en muestras de casi todos los campos de interés científico y técnico. Para algunos elementos y aplicaciones el AAN ofrece sensibilidades que son superiores a los alcanzados por otros métodos, del orden de ppb o menores. Además, debido a su exactitud y confiabilidad, el AAN generalmente es reconocido como el método de referencia cuando nuevos procesos están siendo desarrollados o cuando otros métodos reportan resultados que no coinciden. Las aplicaciones del AAN en todo el mundo es muy extenso y se estima que anualmente se analizan aproximadamente 100,000 muestras.

El AAN fue descubierto en 1936 cuando Hevesy y Levi encontraron en muestras que contenían ciertos elementos de tierras raras, las cuales resultaron altamente radiactivas después de exponerlas a una fuente de neutrones. De estas observaciones, rápidamente reconocieron el potencial de emplear reacciones nucleares sobre muestras seguido por la medición de la radiactividad inducida para facilitar la identificación tanto cualitativa como cuantitativa de los elementos presentes en las muestras.

Los requerimientos esenciales básicos para realizar un análisis por AAN son la fuente de neutrones, la instrumentación adecuada para detectar la radiación gamma y un conocimiento detallado de las reacciones que ocurren cuando los neutrones interactúan con el núcleo blanco. Una breve descripción del método de AAN se describe y que es la base fundamental para llevar a cabo el análisis, estos son: el reactor como fuente de neutrones y la detección de la radiación gamma.

El método de análisis por activación neutrónica

El método consiste en irradiar una muestra y un blanco de composición conocida con un flujo de neutrones térmicos, es decir, neutrones lentos. Un núcleo atómico de símbolo químico X, de número atómico Z y de masa atómica A, captura un neutrón con una probabilidad intrínseca llamada sección eficaz, formando un núcleo radiactivo del mismo número Z, pero con una masa A+1. Este núcleo se transforma en general por radiactividad beta en un núcleo de otro elemento con símbolo Y con número atómico Z+1. Las reacciones que se realizan son las siguientes:

La secuencia de eventos que ocurren durante el tipo más común de reacciones nucleares utilizadas en el AAN, son especialmente las reacciones de captura de neutrones o mejor conocida como reacción (n, γ) . Cuando un neutrón interactúa con el núcleo blanco vía una colisión no elástica, se forma un núcleo compuesto en estado excitado. La energía de excitación del núcleo compuesto es debido a la energía de unión del neutrón con el núcleo. El núcleo compuesto se desexcita casi



MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



instantáneamente en una configuración más estable a través de la emisión de uno o más rayos gamma inmediatos característicos. En algunos casos esta nueva configuración produce un núcleo radiactivo el cual de igual forma se desexcita o decae por emisión de uno o más rayos gamma llamados retardados también característicos pero con una velocidad mucho más lenta de acuerdo a la vida media del núcleo radiactivo. Dependiendo de las especies radiactivas particulares, sus vidas medias pueden tener un rango de fracciones de segundo a varios años.

En principio, con respecto al tiempo de medición, en el AAN cae dentro de dos categorías: 1) El AAN de rayos gamma inmediatos, donde las mediciones tienen lugar durante la irradiación o 2) El AAN de rayos gamma retardados, donde la medición sigue al decaimiento radiactivo. El segundo modo de operación es el más común; así cuando se menciona el AAN se asume generalmente que se realizó la medida de los rayos gamma retardados. Casi el 70% de los elementos tienen propiedades adecuadas para ser determinados por AAN.

Aunque existen varios tipos de fuentes de neutrones (reactores, aceleradores, radisótopos emisores de neutrones) que se pueden usar para realizar el AAN, los reactores nucleares con sus elevados flujos de neutrones a partir de la fisión del uranio-235 ofrecen la más alta sensibilidad disponible para los elementos a determinar. Diferentes tipos de reactores así como diferentes posiciones pueden variar considerablemente en un reactor de acuerdo a la distribución de la energía de los neutrones y los flujos debido a los materiales usados como moderadores (reducen las energías) de los neutrones de fisión primarios. Sin embargo, la distribución de la energía de los neutrones son muy diferentes y consisten de tres tipos principales: neutrones térmicos, epitérmicos y rápidos.

Los neutrones térmicos consisten en neutrones de baja energía (energías inferiores a 0.5 eV) en equilibrio térmico con átomos en el moderador del reactor. A baja temperatura, el espectro de energía de los neutrones térmicos está mejor descrito por una distribución de Maxwell-Boltzmann con energía promedio de 0.025 eV y a una velocidad más probable de 2200 m/s. En la mayoría de las posiciones de irradiación del reactor del 90 a 95% de los neutrones que bombardean una muestra son neutrones térmicos. En general un reactor de 1 MW de potencia tiene un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente 1×10^{13} neutrones por centímetro cuadrado por segundo.

Componente de los neutrones epitérmicos consiste de neutrones con energías entre 0.5 eV a 0.5 MeV los cuales han sido solo parcialmente moderados. Una hoja de cadmio de 1 mm de espesor absorbe todos los neutrones térmicos pero pasarán los neutrones epitérmicos y los rápidos con energías superiores a 0.5 eV.

AAN instrumental contra el AAN radioquímico

Con el uso del manipuleo de la muestra en forma automática, la medida de los rayos gamma con detectores de estado sólido y el procesamiento de los datos computarizados generalmente es posible medir simultáneamente más de 30 elementos en muestras sin previo tratamiento químico. La aplicación del proceso puramente instrumental es comúnmente llamado análisis por activación neutrónica y es una de las ventajas más importantes que presenta la técnica de AAN sobre otras técnicas analíticas. Si las separaciones químicas se realizan a muestras después de la irradiación para eliminar interferencias o para concentrar el radisótomo de interés, la técnica se llama análisis por activación neutrónica radioquímica (AANR). Esta última técnica es inadecuada debido a lo laborioso y al alto costo.

Determinación de los rayos gamma

La instrumentación usada para medir los rayos gamma de muestras radiactivas generalmente consiste de un detector semiconductor asociado a la electrónica y una



MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



computadora con un programa analizador multicanal (MCA/computadora). Muchos laboratorios que realizan AAN disponen de uno o varios detectores de germanio hiperpuro (HPGe) el cual trabaja a temperaturas del nitrógeno líquido (77 grados K) colocando el cristal de germanio dentro de un criostato al vacío, térmicamente conectado a una barra de cobre que actúa como dedo frío. A pesar de que los detectores HPGe se encuentran en distintos diseños y tamaños, el tipo más común de detectores es un detector tipo coaxial el cual en AAN es útil para medir radiación gamma con energías que se encuentran en un rango de 60 keV a 3 MeV.

Las dos características más importantes que se requieren considerar antes de adquirir un nuevo detector HPGe son la resolución y la eficiencia. Otras características que se deben tomar en cuenta son: la forma como aparece el pico, relación fotopico al Compton, dimensiones y forma del cristal y por supuesto el precio.

La resolución del detector es una medida de su habilidad para separar los picos estrechamente espaciados en un espectro. En general, la resolución del detector esta especificada en términos del ancho del pico a media altura (FWHM) con el fotopico de 122 keV de Co-57 y el fotopico de 1332 keV de Co-60. Para las aplicaciones del AAN, es suficiente un detector con una resolución de 1 keV inferior a 122 keV y 1.8 keV inferior a 1332 keV.

La eficiencia del detector depende de la energía de la radiación medida, el ángulo sólido entre la muestra y el cristal del detector y el volumen activo del cristal. Un detector con gran volumen tendrá una eficiencia mayor. En general, la eficiencia del detector es la medida relativa en un detector de yoduro de sodio de 3 x 3 pulgadas usando una fuente de cobalto-60 (gammas de 1332 keV) a una distancia de 25 cm de la cara del cristal. Una regla general señalada para detectores de germanio es uno por ciento de eficiencia por cada 5 cc de volumen activo. A medida que el volumen de un detector aumenta, la resolución del detector disminuye. Para las aplicaciones del AAN, un detector de HPGe es adecuado si tiene entre 15 y 30% de eficiencia.

La activación neutrónica es útil para determinar tierras raras (La, Ce, Nd, etc.) y otros elementos que se encuentran al estado de trazas como por ejemplo Co, Sc, Hf, U, Th, etc. En concentraciones del orden de $\mu\text{g/g}$. Es un método que permite de igual manera determinar varios elementos mayores tales como Fe y Na. Como ya se mencionó la activación neutrónica consiste en irradiar una muestra con un flujo de neutrones. Los neutrones provocan una radiactividad por captura de un neutrón por ciertos isótopos. Teniendo en cuenta que los átomos son principalmente vacío, las medidas deben tener en cuenta nociones de estadística. La probabilidad que un neutrón choque con un núcleo se mide en barn. El espectro presenta uno o varios picos por numerosos elementos en el cual el área es proporcional a la cantidad de este elemento.

El proceso usado generalmente para calcular la concentración por ejemplo las ppm de un elemento en una muestra desconocida es irradiar dicha muestra junto con un estándar de concentración conocida del elemento de interés en el reactor nuclear. Si la muestra desconocida y el estándar se miden en la misma posición del detector, entonces se debe corregir la diferencia en cuanto al tiempo de decaimiento de ambas muestras. Uno usualmente corrige el tiempo de decaimiento mediante la actividad registrada para ambas muestras considerando el final de la irradiación y la vida media del isótopo medido. La ecuación usada para calcular la masa de un elemento en la muestra desconocida relativa al estándar es:

$$\frac{A_m}{A_e} = \frac{M_m (e^{-\lambda T_d})_m}{M_e (e^{-\lambda T_d})_e}$$

donde A es la actividad de la muestra (m) y estándar (e), m es la masa del elemento, λ la constante de decaimiento para el isótopo y T_d es el tiempo de decaimiento.



MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



Cuando se realizan irradiaciones cortas, los tiempos de irradiación, decaimiento y conteo normalmente se establecen tanto para las muestras como para los estándares tal que el factor que depende del tiempo se cancela. Así la ecuación anterior se simplifica en:

$$C_m = C_e \frac{W_e A_m}{W_m A_e}$$

donde C es la concentración del elemento y W es el peso de la muestra y el estándar. Las sensibilidades para el AAN depende de los parámetros de irradiación (flujo neutrónico, tiempos de irradiación y de decaimiento), condiciones de las mediciones (tiempo de medición, eficiencia del detector), parámetros nucleares de los elementos a ser medidos (abundancia isotópica, sección eficaz de captura neutrónica, vida media y abundancia de los rayos gamma). La tabla 1 se presenta las sensibilidades aproximadas en la determinación de elementos suponiendo que no existe ninguna interferencia en el espectro.

Tabla 1. Límites de detección estimados en el AAN, suponiendo una irradiación en un reactor nuclear con flujo de 1×10^{13} n/cm²seg.

Sensibilidad (pgr)	Elementos
1	Dy, Eu
1 – 10	In, Lu, Mn
10 – 100	Au, Ho, Ir, Re, Sm, W
100 – 1E3	Ag, Ar, As, Br, Cl, Co, Cs, Cu, Er, Ga, Hf, I, La, Sb, Se, Sc, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Yb
1E3 – 1E4	Al, Ba, Cd, Ce, Cr, Hg, Kr, Gd, Ge, Mo, Na, Nd, Ni, Os, Pd, Rb, Rh, Ru, Sr, Te, Zn, Zr
1E4 – 1E5	Bi, Ca, K, Mg, P, Pt, Si, Sn, Ti, Tl, Xe, Y
1E5 – 1E6	F, Fe, Nb, Ne
1E7	Pb, S

Los límites de detección dependen de un elemento a otro y de varios otros factores. Algunos elementos resultan muy radiactivos, peso por peso y pueden ser determinados a muy bajos niveles (ppt). Otros elementos no resultan ser del todo radiactivos o tienen vidas medias muy cortas (menores a 10 segundos) y es difícil llevar a cabo su determinación. Existen 90 elementos naturales de los cuales casi 70 resultan radiactivos usando neutrones térmicos.

El AAN se aplica en casi todas las áreas de la ciencia, así se tiene por ejemplo que se puede utilizar en: Materiales Nucleares, Ciencias Ambientales, Medicina, Ciencias de Materiales, Geología, Arqueología, Ciencias Cómicas, etcétera.