

PROCEDIMIENTOS GENERALES DEL ANÁLISIS INSTRUMENTAL POR ACTIVACIÓN CON NEUTRONES APLICADO A ROCAS Y MINERALES

DAVID JORGE TERELL* Y
SURENDRA PAL*

RESUMEN

Este trabajo es un esfuerzo para presentar detalladamente la técnica instrumental de análisis por activación con neutrones, útil en el estudio de un gran número de elementos químicos en rocas y minerales, dando énfasis sobre los procedimientos empleados en el laboratorio de Geofísica Nuclear de este Instituto.

ABSTRACT

This work is an effort to present details of Instrumental Neutron Activation Analysis which is useful in analyzing a number of chemical elements in rocks and minerals; with special reference to the produces employed in the Nuclear Geophysics Laboratory of this Institute.

INTRODUCCIÓN

Cuando un elemento es bombardeado con radiaciones o partículas nucleares, sus núcleos sufren una transformación y cuando la transformación da como resultado núcleos radiactivos, puede usarse la detección de la actividad de los radioisótopos resultantes para determinar la abundancia de los isótopos iniciales cuando se conozcan o determinen los factores que intervienen tanto en la reacción de formación del radioisótopo como en la determinación de la actividad. El equipo de detección y conteo desarrollado hasta la fecha permite determinar un número elevado de elementos (38) sin necesidad de separaciones químicas en una forma totalmente instrumental (Gordon *et al.*, 1968; Brunfelt and Steinnes, 1969; Pal, 1972, 1975; Jerome *et al.*, 1972; Guillum *et al.*, 1972).

* Instituto de Geofísica, UNAM.

Esto, a grandes rasgos, es el principio del análisis cuantitativo de gran precisión, exactitud y sensibilidad llamado —cuando se irradia con neutrones— Análisis Instrumental por Activación con Neutrones —(AIAN).

ACTIVACIÓN

Si tenemos un número N_0 de núcleos como blanco en la irradiación, un flujo ϕ de neutrones/cm² seg y una probabilidad σ de transformar a los núcleos en isótopos radiactivos cuya constante de decaimiento es λ , entonces durante un tiempo Δt_1 de irradiación, se construirán N_0^* radioisótopos (Terrell 1976) donde:

$$N_0^* = \frac{N_0 \phi \sigma}{\lambda} (1 - e^{-\lambda \Delta t_1})$$

y después de un tiempo Δt_2 a partir del final de la irradiación se tendrá por el decaimiento natural del radioisótopo formado, un número N^* de núcleos radiactivos donde:

$$N^* = \frac{N_0 \phi \sigma}{\lambda} (1 - e^{-\lambda \Delta t_1}) e^{-\lambda \Delta t_2}$$

La actividad A de la muestra usando la ecuación anterior será:

$$A = - \frac{dN^*}{dt} = \lambda N^* = N_0 \phi \sigma (1 - e^{-\lambda \Delta t_1}) e^{-\lambda \Delta t_2}$$

donde podemos ver que si medimos A y conocemos ϕ , σ , λ , Δt_1 , y Δt_2 podemos determinar N_0 , que es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra.

Por lo general el conocimiento de ϕ es inexacto e impreciso por lo que para evitar los errores inherentes en la medición de su valor, se irradia en las mismas condiciones junto con la muestra, un patrón de comparación.

IRRADIACIÓN

Para la irradiación se encapsulan en recipientes de polietileno, cantidades aproximadas a 500 mg de muestra pulverizada y 1 ml de solución patrón y se colocan en otros recipientes en grupos de 4 o 5 cápsulas en el sistema rotatorio (CIRCA) del reactor nuclear con el objeto de tener estadísticamente un flujo isotrópico y homogéneo durante la irradiación.

Las irradiaciones se pueden efectuar usando el Reactor Nuclear Triga Marck III en el Centro Nuclear de Salazar (I.N.E.N.); del cual es posible obtener flujos del orden de 10^{12} n/cm² seg. Es necesario efectuar cuando menos dos irradiaciones: una de corto tiempo (~ 5 min) con el objeto de activar a los elementos que, como el Dy y el Na, tienen radioisótopos activables de vida media cortas (\sim horas) y otra irradiación larga (de 30 a 60 min) con el objeto de activar radioisótopos de vida media mayor (meses y años).

Después de la irradiación es necesario dejar "enfriar" las muestras permitiendo que los radioisótopos de vida media muy corta (seg y min) que como el ²⁸Al no serán cuantificados pero cuya activación hace peligroso el manejo de las muestras, además de aumentar el fondo radiactivo produciendo interferencias que impiden la correcta detección de la radiación de los isótopos que nos interesan. Para la irradiación de 5 min en bajo flujo del orden de 10^{11} n/cm² seg, un periodo de enfriamiento de 2 a 3 horas es suficiente y para la irradiación en flujo máximo ($\sim 4 \times 10^{12}$ n/cm² seg) de 30 min, es necesario dejar enfriar las muestras un periodo de 2 a 3 días en el seno del reactor. Aunque la actividad total de las muestras varía de acuerdo a su composición, los periodos de decaimiento señalados son adecuados, obteniéndose niveles de actividad de los recipientes con 4 o 5 cápsulas del orden de decenas de mili-Roetgen (mR) fuera y junto al contenedor blindado y de pocos mR a un metro, como puede verse en la Tabla 1, donde se muestran las actividades de los recipientes al sacarlos del reactor después de una activación de 3 min a un flujo de 10^{11} n/cm² seg y un enfriamiento de 2 horas. El blindaje usado para el transporte de las cápsulas es un cilindro de plomo (1" de pared) más parafina (2" de pared).

PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y PATRONES

Para que los 500 mg de roca pulverizada que se usa como muestra sea representativa de la roca en estudio, es necesario una preparación adecuada del polvo, esto es: debe hacerse con muestreo estadístico en el campo y la pulverización (García *et al.*, 1976), con precaución para no contaminar una roca con polvo de la roca molida anteriormente, para lo cual hay que moler una parte de roca que ayuda a limpiar las partículas de la roca anterior atrapadas en los molinos aún después de haberlos limpiado con brochas y aire comprimido. Una vez hecho esto, se limpian nuevamente los molinos y se procede al molido de aproximadamente 3 Kg de roca a un tamaño de \sim malla 20 que se cuartea para obtener por un lado unos 800 gr que

TABLA 1

ACTIVIDAD DE LOS RECIPIENTES CON LAS CÁPSULAS DOS HORAS
DESPUÉS DE UNA ACTIVACIÓN DE 3 min. CON UN FLUJO DE
 10^{11} n/cm² seg.

Cápsulas en el recipiente*	<i>Actividad Fuera del Blindaje del recipiente (mR)</i>	
	a	1m
5	25	3
5	50	4
5	40	4
5	80	7
5	10	1
5	35	5
4	25	4
5	30	3
5	50	4
5	35	4
5	75	10
5	60	8
5	30	5
5	20	3
5	20	3

* El número de cápsulas está compuesto por muestras y soluciones tratando de hacer una distribución no-preferente.

se usará para el análisis de radiactividad natural y por otro ~ 100 gr que se pulverizará a malla 200, se cuartearán para obtener las muestras que servirán para los análisis químicos y para la activación con neutrones. El resto de la muestra se utilizará para estudios petrográficos (muestra no-pulverizada) para separación de minerales (muestra pulverizada de tamaño entre 80 y 120 mallas).

Los patrones son rocas estándar de calibración analizadas por muchos laboratorios usando diferentes métodos y soluciones preparadas en el laboratorio, de los elementos cuyas concentraciones son del orden de las espera-

das en las rocas ($\sim \mu\text{g/g}$); por lo que se prepararon soluciones madre para diluir de ellas el estándar usado en cada irradiación, como pueden verse algunas en la Tabla 2.

ESPECTROMETRÍA GAMMA

La espectrometría gamma en sus tres etapas (detección, discriminación y cuantificación de los rayos gamma) es la base instrumental del método, que permite, de acuerdo a la calidad del equipo y a los elementos en estudio, evitar preparaciones químicas que dificultan la rutina de análisis e introducen error, aunque en algunos casos las separaciones son recomendables (Goode *et al.*, 1969; Morrison *et al.*, 1969).

DETECCIÓN

De las radiaciones nucleares los rayos gamma han probado su utilidad, pues su carácter discreto y su penetración (Price, 1964) permiten construir detectores eficientes.

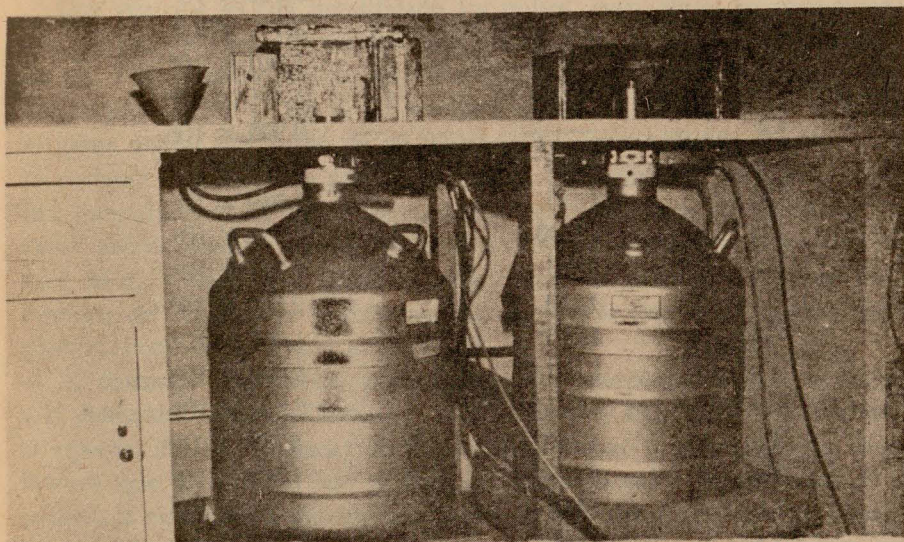


Fig. 1. Detectores LEPD y COAX. Se muestran las cápsulas, parte del blindaje y los termos contenedores de nitrógeno líquido (bajo la mesa se observan los preamplificadores y el filtro para alto voltaje del COAX).

TABLA 2

CONCENTRACIONES DE SOLUCIONES "MADRES" Y LAS DILUCIONES PARA IRRADIACIÓN.

Elemento	Dilución	Concentración del original ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
Na	—	1.001×10^4
K	—	1.994×10^4
Rb	1/10	9.846×10^3
Cs	1/10	1.002×10^3
Ba	1/10	9.980×10^3
Th	1/100	9.927×10^3
U	1/100	5.071×10^3
Zr	—	4.991×10^2
Hf	1/10	2.782×10^2
Mn	—	5.986×10^2
Fe	—	3.707×10^4
Sc	—	1.001×10^2
Co	1/50	1.990×10^2
Cr	—	9.995×10^2
La	1/50	2.484×10^2
Ce	1/50	4.949×10^3
Nd	1/100	2.992×10^4
Sm	1/50	4.953×10^2
Eu	1/50	2.030×10^2
Gd	1/10	1.002×10^3
Tb	1/50	5.009×10^2
Dy	1/50	2.497×10^3
Tm	1/50	5.075×10^2
Yb	1/10	1.009×10^2
Lu	1/50	4.994×10^2
Ta	1/10	1.005×10^3
Sb	1/100	3.021×10^3

Los detectores usados (fig. 1) de estado sólido (marca Ortec) son de Germanio, uno puro y el otro con impurezas de Litio, con una resolución medida a la mitad de la altura del fotopico (Full Width Half Maximum, FWHM) de 575 eV medida a 122 KeV para el primero y 2.2 KeV FWHM a 1.33 MeV para el otro. El primero es usado para detectar rayos gamma de baja energía (Low Energy Photon Detector, LEPD Mod. 1013) con un espesor activo de 5mm, el otro detector es un cilindro coaxial (COAX Mod. 8001) con un volumen activo de $\sim 30 \text{ cm}^3$, usado para rayos gamma con energía en el rango de 200 a 2000 KeV mientras que el LEPD es usado para detectar rayos con energías en el rango de 60 a 210 KeV.

Los voltajes óptimos de operación para estos detectores son 700 Volts negativos para el LEPD y 4000 V positivos para el COAX y se obtienen de las fuentes Ortec Mod. 456 (0-3 KV) y Mod. 459 (0-5 KV), los pulsos obtenidos se amplifican con un sistema formado de los preamplificadores Ortec Mod. 120-4 y los amplificadores espectroscópico Ortec Mod. 452 y gated biased Ortec Mod. 444. En la fig. 2 se muestra un diagrama de bloques donde se menciona también un generador de pulsos (Ortec Mod. 419) y un osciloscopio (Sencore PS 148A) que se utilizan durante las pruebas y calibración del equipo.

Una vez que se han amplificado los pulsos, cuya altura es proporcional a la energía del rayo gamma incidente en el detector, se analizan y almacenan en el Analizador Multicanal (Hewlett Packard Mod. 5401B) que también se muestra en la fig. 2. Al terminar el conteo, los datos son obtenidos en forma digital por medio de un teletipo (Teletype ASR-33) con la opción de perforar una cinta de papel para hacer el análisis de los datos usando una computadora. La fig. 3 muestra diversas unidades electrónicas mencionadas anteriormente. Además se cuenta con un graficador (Hewlett Packard Mod. 7004B) que permite graficar los espectros directamente de la memoria del Analizador Multicanal cuando por su interés lo requiera algún espectro, como el mostrado en la fig. 4.

Al detectar la radiación gama existen fenómenos estadísticos inherentes a la detección (Mann y Garfinkel, 1966; Terrell y Pal, 1977) que deforman el espectro ideal (una línea) en un espectro mucho más complicado, de tal manera que es el área bajo el fotopico proporcional a la actividad de la muestra a esa energía. Puesto que la altura del pico de voltaje, a la salida del amplificador (número de canal en el Analizador), es linealmente proporcional a la energía del rayo gamma, se puede determinar la calibración del sistema usando fuentes radiactivas conocidas. Esto permite identificar al

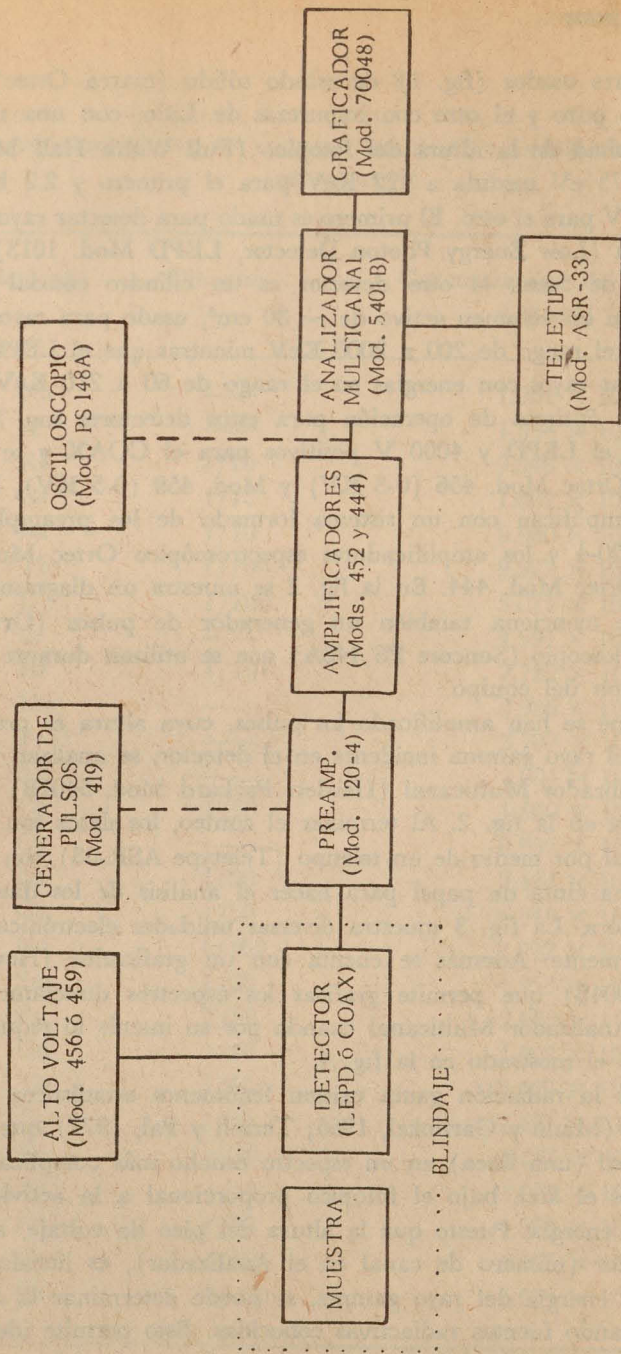


Fig. 2. Diagrama de bloque del sistema de detección y conteo.

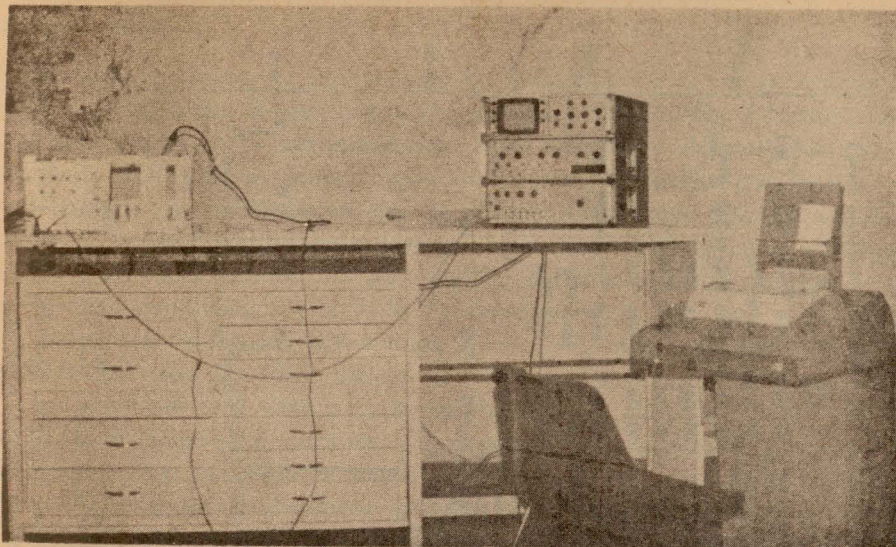


Fig. 3. Sistema de conteo y obtención de datos.

elemento radiactivo en la muestra por las energías de desintegración y por las constantes de decaimiento medidas en conteos — espectros — de la muestra tomados a distintos tiempos, que son característicos de cada radioisótopo. De esta manera, la abundancia se puede conocer al comparar el área del fotopico en la muestra con las áreas de los fotopicos correspondientes en los patrones.

Puesto que la cuantificación es comparativa, es necesario que las mediciones se efectúen en las mismas condiciones, esto es, tiempo y duración del conteo y peso de las muestras o como es el caso, cuando las limitaciones prácticas lo impidan, es necesario normalizar las áreas medidas tomando en cuenta estos tres factores para lo cual usamos la siguiente expresión:

$$A_0 = \frac{A \exp T}{\tau \omega}$$

donde A_0 es el área normalizada que se va a comparar, A es el área medida y T , τ y ω son la fecha (tiempo), duración del conteo y el peso de la muestra respectivamente.

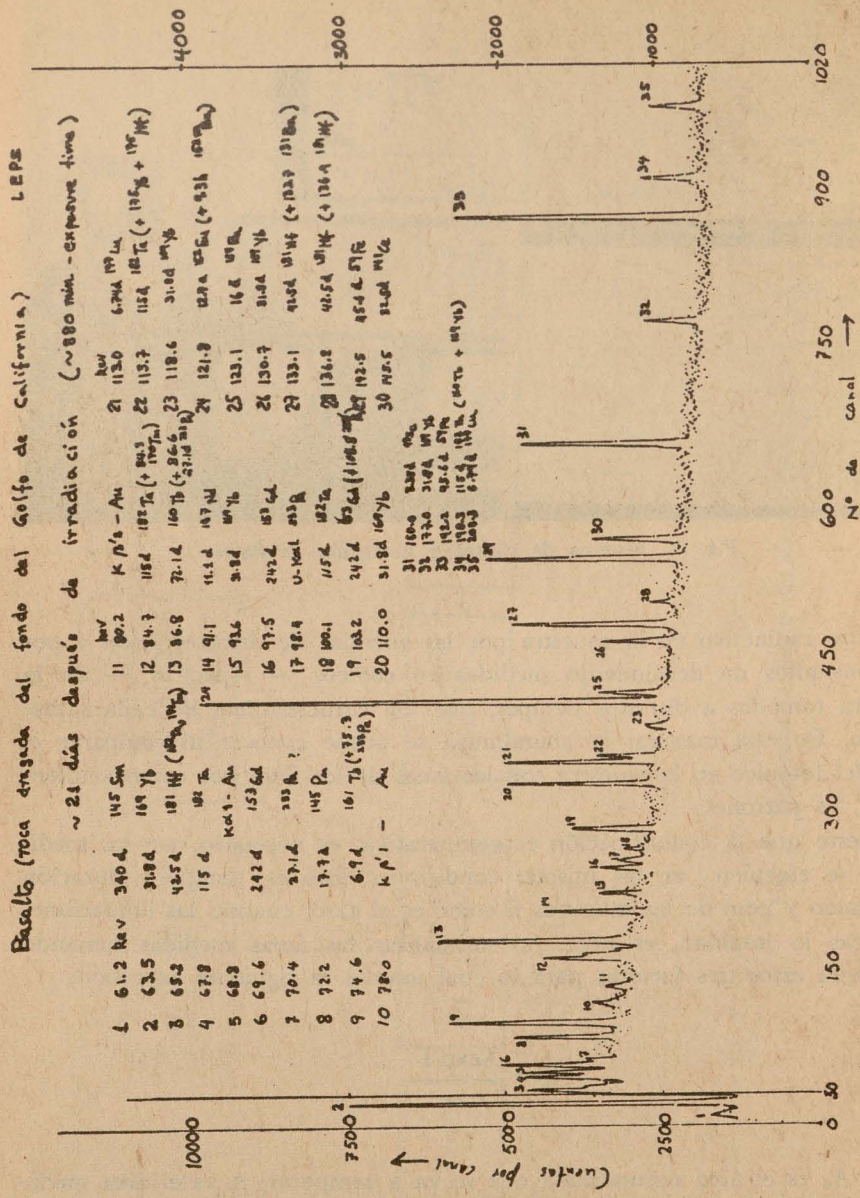


Fig. 4. Un espectro de rayos-γ obtenido para una muestra de roca irradiada (tomado F. A., 1975). (Se ha tratado de identificar los picos prominentes en este espectro.)

DISCRIMINACIÓN

Puesto que el espectro es producto de la desintegración de varios radioisótopos con constantes de desintegración, energía y vida media, diferentes, es necesario identificar la correspondencia entre fotopico y elemento haciendo uso de la calibración del sistema y de los fotopicos producidos por las muestras patrones de los elementos que se quieren determinar (Gordon *et al.*, 1968). Como se dijo anteriormente, con el detector LEPD se cubre el rango de 60 a 210 KeV usando los 1023 canales del analizador se requiere una calibración aproximada de 0.15 KeV /canal, mientras que para el COAX fue usada una calibración aproximada a 1.8 KeV/canal para cubrir de 200 a 2000 KeV con los 1023 canales.

La actividad total detectada es resultado de la actividad de los materiales en el laboratorio, extraños a la muestra y de la misma actividad de la muestra. Sin embargo, la construcción subterránea y en roca basáltica (baja en contenidos radiactivos) permite conteos con poca contribución de fondo radiactivo natural sin que sea necesario contar con sistemas electrónicos y de conteo complicados (circuitos de anticoincidencia) y con un blindaje relativamente pequeño como el mostrado en la fig. 5.

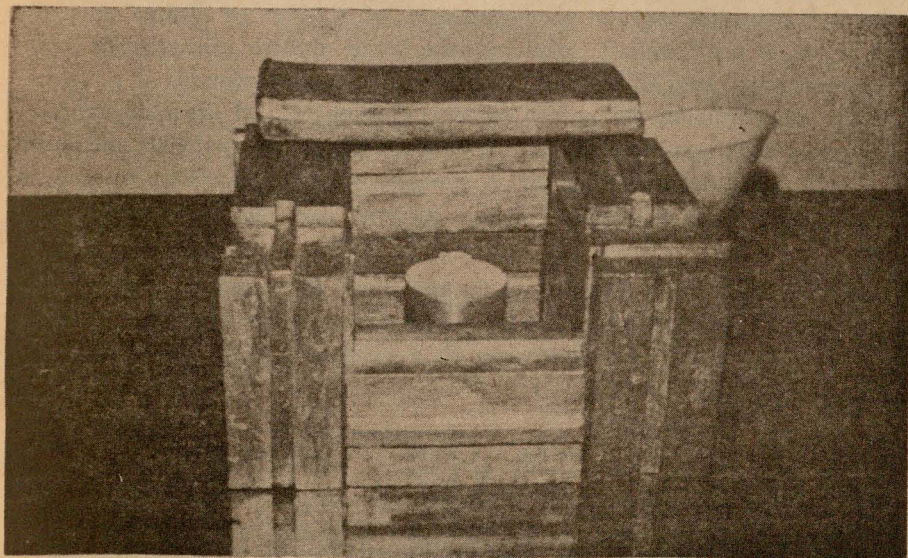


Fig. 5. Vista parcial del blindaje. Se observa parte del detector COAX y una cápsula.

El fondo radiactivo causado internamente es consecuencia de la composición de la muestra ya que los radioisótopos que se desintegran con energías mayores producen el llamado efecto Compton (Kaplan, 1963), por lo que es necesario, en el cálculo del área del fotopico, tomar en cuenta la contribución del fondo en esa región. Para ello se toma el promedio de los valores encontrados, a uno y otro lado del fotopico, usando dos o más canales y multiplicándolo por el número de canales usados para calcular el área total del fotopico que es simplemente la suma de las cuentas en cada canal que forman al fotopico.

QUANTIFICACIÓN

Estadísticamente en cada producción de N cuentas en un fotopico existe — cuando N es grande — un error inherente a la producción de las N cuentas (Hahn, 1964) igual a \sqrt{N} , así que tanto el cálculo del área total P como del fondo bajo el fotopico F tendrá errores, \sqrt{P} y \sqrt{F} que se deberán tomar en cuenta en el cálculo de la concentración. El error en el área será igualmente proporcional al área, de tal manera que si $A = P - F$ entonces 'a' (el error en A) será $\sqrt{P + F}$ — ya que el error en una suma es simplemente la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores de los sumandos. De aquí se encuentra que 'a_o' el error en el área normalizada es: $a_o = a e^{\lambda T} / \tau \omega$, de igual manera como el área normalizada (A_o) se encuentra del área inicial (A) como se dijo anteriormente.

Si la concentración del patrón se identifica por C_s , el área normalizada del fotopico bajo consideración por A_s y su error por a_s podemos encontrar la concentración del elemento en la muestra desconocida (C_x) usando el área normalizada de la muestra (A_x) y su error (a_x) con la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{C_s}{A_s} A_x$$

y el error ϵ_x como:

$$\epsilon_x = \pm \frac{C_s A_x}{A_s} \sqrt{\left(\frac{a_s}{A_s}\right)^2 + \left(\frac{a_x}{A_x}\right)^2}$$

en donde hemos supuesto que el conocimiento de la concentración en el patrón C_s no tiene error o más bien, el error es despreciable.

Tablas conteniendo información sobre los elementos, radioisótopos, vida-media, energías de rayos-gamma frecuentemente utilizados y los periodos recomendados para la medición adecuada de la actividad de los radioisótopos, se pueden encontrar en varios trabajos referidos en el presente trabajo.

Como un ejemplo se muestra en la Tabla 3 el cálculo de la concentración de Europio en 6 muestras proporcionadas por U. S. Geological Survey en donde se usa la muestra BCR-1 como patrón. También se muestran concentraciones encontradas en la literatura.

CONCLUSIONES

Como puede notarse de la discusión anterior el método presenta la gran facilidad de determinar concentraciones bajas de elementos cuyo análisis por otros métodos convencionales es difícil; tal es el caso de las tierras raras.

La resolución del sistema descrito permite determinar a los elementos Na, Cs, La, Ce, Nd, Eu, Gd, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta, Co, Fe, Sc, Cr, Sb, U, Th, etcétera, sin que se tenga que acudir a correcciones por interferencia y permite medir la concentración de los elementos Zr, Sm por medio de correcciones sencillas tomando en cuenta la abundancia de los elementos U, Gd, que interfieren. Además no se han tomado en cuenta los elementos que como Si, O, Mg, Ti, Al, etcétera (Jerome *et al.*, 1972; Guillum *et al.*, 1972), cuyos radioisótopos tienen vida media muy corta pero que se pueden determinar si se cuenta con un sistema de medición rápido como el sistema neumático de los reactores nucleares.

La exactitud del método, para la mayoría de los elementos determinables, permite observar variaciones pequeñas en la concentración — hecho importante en los estudios de difusión por metamorfización, sedimentación, etcétera.

Los autores sienten la limitación de no incluir más sobre la aplicación del método, pues recientemente se ha podido terminar con la fase de instalación y calibración del sistema de espectrometría gamma.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento al Dr. Julián Adem, director del Instituto de Geofísica, UNAM, por su interés y decisivo apoyo durante la integración del Laboratorio de Geofísica Nuclear.

TABLA 3

CÁLCULO DE EUROPIO USANDO BCR-1 COMO ESTÁNDAR

MUESTRA	A ± a	T (días)	(min)	w (g)	A _o ± a _o	Concentración ppm	Otros* ppm
W-1 (Diabasa)	5594 ± 75	8.96	500	0.99992	11.2 ± 0.2	1.08 ± 0.03	<u>1.11</u>
AGV-1 (Andesita)	13463 ± 116	11.78	785.78	1.00000	17.2 ± 0.2	1.66 ± 0.04	1.7
G-2 (Granito)	10944 ± 105	9.85	711.08	1.00010	15.4 ± 0.2	1.49 ± 0.03	<u>1.5</u>
GSP-1 (Granodiorita)	12696 ± 113	10.94	500	1.00003	25.4 ± 0.3	2.46 ± 0.06	2.4
PCC-1 (Peridotita)	279 ± 17	12.57	334.39	1.00027	0.84 ± 0.05	0.08 ± 0.01	<u>0.002</u>
DTS-1 (Dunita)	540 ± 23	12.78	847.15	1.00023	0.64 ± 0.03	0.062 ± 0.004	0.0009
BCR-1 (Basalto)	6033 ± 78	12.33	301.35	1.00000	20.1 ± 0.3	<u>1.94*</u>	

* Tomados de Flanagan (1973). Los valores subrayados son recomendados.

BIBLIOGRAFÍA

- BRUNFELT, A. O. and E. STEINNES, 1969. Instrumental activation analysis of silicate rocks with epithermal neutrons. *Anal. Chim. Acta*, 48: 13-24.
- FLANAGAN, F. J., 1973-1972. Values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1189-1200.
- GARCÍA R., M., S. PAL and D. J. TERRELL, 1976. Espectrometría Gamma para medir U, Th y K en rocas: Detalles experimentales. *An. Inst. Geofis.*, V. 22-23.
- GOODE, G. C., C. W. BAKER and N. M. BROOKE, 1969. An automated solvent extraction technique for radiochemical group separation. *Analyst*, 94: 728-736.
- GORDON, G. E., K. RANDLE, G. G. GOLES, J. B. CORLISS, M. H. BEESON and S. S. OXLEY, 1968. Instrumental Activation Analysis of standard rocks with high-resolution γ -ray detectors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32: 369-396.
- GUILLUM, D. E., W. D. EHMANN, H. WAKITA and R. A. SCHMITT, 1972. Bulk and rare-earth abundances in the Luna-16 Soil, levels A and B. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 13: 444-449.
- HAHN, R. L., 1964. Radiation detectors and counting statistics. In *Guide to Activation Analysis* (Ed. W. S. Lyon Jr.), Van Nostrand, Princeton, New Jersey.
- JEROME, D. Y., J. CL. PHILIPPOT and E. BRICHET, 1972. Determination of 29 elements in Luna-16 soil by non-destructive activation analysis. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 13: 436-440.
- KAPLAN, I., 1963. Nuclear Physics, Addition-Wesley, Mass.
- MANN, W. B. and S. B. GARFINKEL, 1966. Radioactivity and its measurements. Van Nostrand M. Book #10.
- MORRISON, G. H., G. T. GERALD, A. TRAVERSI, R. L. CURRIE, S. F. PETERSON and N. M. POTTER. 1969. Multielement Neutron Activation of rocks using chemical group separation and high resolution gamma-ray spectrometry. *Anal. Chem.*, 41: 1633-1637.
- PAL, S., 1972. Reconnaissance geochemistry of some rocks of the Guanajuato Mineral District, Mexico. *Geofis. Int.*, 12: 163-199.
- PAL, S., 1975. El papel de análisis por activación en Ciencias de la Tierra. II Congreso Nacional de la Academia Mexicana de Ciencia y Tecnología Nucleares, Guanajuato, México.
- PRICE, W. J., 1964. Nuclear radiation detection. 2a. Ed. McGraw-Hill Book Co., New York.
- TERRELL, D. J., 1976. Determinación de elementos trazas en Ciencias de la Tierra, usando el método instrumental por activación con neutrones. Tesis de Maestría en Ciencias, UNAM.
- TERRELL, D. J. y S. PAL, 1977. Medición e importancia de los elementos radiactivos naturales. *Geología y Metalurgia*, 7: 17-32.