

Tesis de Posgrado

Aspectos metodológicos y desarrollo de técnicas de análisis por activación neutrónica de microconstituyentes en materiales de origen geológico

Cohen, Isaac M.

1982

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Cohen, Isaac M.. (1982). Aspectos metodológicos y desarrollo de técnicas de análisis por activación neutrónica de microconstituyentes en materiales de origen geológico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1742_Cohen.pdf

Cita tipo Chicago:

Cohen, Isaac M.. "Aspectos metodológicos y desarrollo de técnicas de análisis por activación neutrónica de microconstituyentes en materiales de origen geológico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1982.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1742_Cohen.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

TESIS DOCTORAL

ASPECTOS METODOLOGICOS Y DESARROLLO DE TECNICAS DE
ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA DE MICROCONSTITUYENTES
EN MATERIALES DE ORIGEN GEOLOGICO

Isaac M. Cohen

DIRECTOR DE TESIS: DR. GREGORIO B. BARO

- 1982 -

1742
EJ. 2

A mis padres

A mi esposa

A Laura y Gabriel, mis hijos

RESUMEN

Uno de los objetos del presente trabajo es el de estudiar aspectos de la metodología del análisis por activación neutrónica de microconstituyentes en material geológico, dentro del marco de su aplicación en la actualidad. En términos más precisos, los aspectos a definir se refieren a la forma más corriente del empleo de esta técnica, es decir, al análisis por activación empleando reactores nucleares como fuente de irradiación, y medición, por espectrometría gamma, de la radiación emitida por los productos de las reacciones nucleares. El propósito antes mencionado está relacionado con la obtención, al cabo de un análisis, de un resultado en el cual los factores que puedan afectar tanto a su exactitud como a su precisión hayan sido reconocidos y evaluados. Se ha elegido al análisis de materiales geológicos, porque son las muestras de este origen las que presentan mayores dificultades para el analista, debido a su complejidad y a los diferentes niveles de concentración en los cuales se encuentran los elementos menores y las trazas, aún en el mismo tipo de matrices.

El primero de los fines de este trabajo se complementa con el segundo, que es el desarrollo de métodos de análisis por activación de microconstituyentes en material geológico. Se intenta aquí ilustrar la aplicación de los principios que serán enunciados en la discusión de los aspectos metodológicos, a distintos casos de determinación de elementos menores y trazas, de interés geoquímico, a la vez que describir el desarrollo efectuado en cada una de estas aplicaciones, tratadas como trabajos independientes. Ellos no son solamente una aplicación de la metodología de la técnica, sino que configuran una contribución original a los métodos de determinación elemental en el amplio campo del análisis de muestras geológicas.

Se presentan también los resultados de la aplicación de los métodos desarrollados a la determinación de 23 elementos diferentes en 5 tipos de materiales geológicos, que han contribuido a solucionar interesantes problemas dentro del campo de la Geoquímica, en nuestro país. El total de muestras analizadas, procedentes de distintos puntos de la República Argentina, ha sido de 74, completándose un número de 512 determinaciones, distribuidas en la siguiente forma:

- a) Análisis de In, Cd, Mn, Ga y Co en 20 muestras de blendas.
- b) Análisis de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu en 22 muestras de fluoritas.
- c) Análisis de La, Ce, Eu, Tb, Yb, Sc y Th en 8 muestras de baritinas y celestinas.
- d) Análisis de Cu y Zn en 24 muestras de suelos.

Con el objeto de lograr una mejor exposición de los temas, este trabajo está dividido en tres partes. La primera de ellas está destinada a formular las consideraciones teóricas necesarias para el tratamiento de las dos siguientes, que son experimentales. En estas dos últimas partes se exponen los puntos relacionados con los fines antes enunciados. El trabajo se cierra con un capítulo dedicado a conclusiones y comentarios, donde se analizan los aportes y resultados que se han obtenido en el campo del análisis por activación neutrónica de materiales geológicos.

INDICE

INTRODUCCION GENERAL.....	1
CONSIDERACIONES TEORICAS.....	9
I REACCIONES NUCLEARES INDUCIDAS POR NEUTRONES.....	11
I-1 Interacción de los neutrones con la materia.....	11
I-2 Sección eficaz.....	13
II PRINCIPIOS DEL ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA.....	17
II-1 Ecuaciones de activación.....	17
II-2 Funciones de activación y sensibilidad.....	21
II-3 Análisis cuantitativo.....	26
III ANALISIS POR ACTIVACION EN REACTORES NUCLEARES.....	30
III-1 Características generales de los reactores nucleares.....	30
III-2 Reacciones nucleares en un reactor.....	33
IV FUNDAMENTOS DE ESPECTROMETRIA GAMMA.....	39
IV-1 Interacción de la radiación gamma con la materia.....	39
IV-2 Espectros de medición de radiación gamma.....	42
IV-3 Parámetros que definen el comportamiento de un detector.....	44
V SISTEMAS DE MEDICION POR ESPECTROMETRIA GAMMA.....	46
V-1 Detectores de Ge(Li).....	46
V-2 Preamplificadores y amplificadores.....	49
V-3 Analizadores multicanales.....	52
V-4 Salida de datos.....	54
VI TRATAMIENTO MATEMATICO DE ESPECTROS GAMMA.....	57
VI-1 Métodos de computación de áreas.....	57
VI-2 Alisado de espectros.....	60
VII INTERFERENCIAS Y ERRORES EN ANALISIS POR ACTIVACION.....	63
VII-1 Interferencias por reacciones nucleares.....	63

VII-2	Interferencias en la medición.....	71
VII-3	Errores.....	73
PARTE EXPERIMENTAL: DESCRIPCION Y ASPECTOS METODOLOGICOS.....		81
VIII	CONDICIONES DE TRABAJO.....	83
IX	MATERIALES Y EQUIPOS.....	91
IX-1	Reactor RA-3.....	91
IX-2	Equipos de medición de radiación gamma.....	96
IX-3	Computadora y programas de computación.....	105
X	DESCRIPCION GENERAL DE LOS METODOS.....	108
X-1	Preparación de muestras y standards.....	108
X-2	Irradiaciones.....	112
X-3	Tratamiento del material irradiado.....	115
X-4	Separaciones radioquímicas.....	117
X-5	Mediciones.....	119
XI	EXPERIENCIAS SOBRE REPRODUCIBILIDAD Y ERRORES.....	123
XI-1	Comportamiento de los equipos de medición.....	123
XI-2	Comportamiento de los métodos de computación de áreas.....	130
XI-3	Variaciones por geometría en la medición.....	138
XI-4	Variaciones de flujo.....	138
XI-5	Homogeneidad de muestras y standards.....	143
XII	ELECCION DE LAS CONDICIONES DE DETERMINACION.....	149
XII-1	Elección de los tiempos de irradiación y decaimiento.....	149
XII-2	Irradiación con neutrones térmicos y epitérmicos.....	152
XII-3	Medición con el uso de absorbedores.....	157
XII-4	Resolución de picos complejos.....	162
PARTE EXPERIMENTAL: DESARROLLO DE TECNICAS.....		171
XIII	APLICACION DEL ANALISIS POR ACTIVACION DE NUCLEIDOS DE PERIODO CORTO, CON NEUTRONES TERMICOS Y EPITERMICOS: DETERMINACION DE MANGANESO, INDIO Y CADMIO EN BLENIDAS.....	173

XIII-1	Introducción.....	173
XIII-2	Características de la matriz y de los elementos en estudio..	174
XIII-3	Ensayos preliminares y desarrollo experimental.....	180
XIII-4	Resultados y discusión.....	181
XIV	ANÁLISIS POR ACTIVACION MULTIELEMENTAL, NO DESTRUCTIVO: DETERMINACION DE LOS ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS EN FLUORITAS.....	190
XIV-1	Introducción.....	190
XIV-2	Problemas relacionados con el análisis de tierras raras.....	191
XIV-3	Características de la matriz y de los elementos en estudio.	194
XIV-4	Análisis por activación de tierras raras con neutrones epitérmicos.....	214
XIV-5	Análisis por activación de tierras raras con neutrones térmicos.....	217
XIV-6	Resultados y discusión.....	219
XV	ANÁLISIS POR ACTIVACION MULTIELEMENTAL, NO DESTRUCTIVO Y CON SEPARACION RADIOQUIMICA: DETERMINACION DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS, ESCANDIO Y TORIO EN BARITINAS Y CELESTINAS...	228
XV-1	Introducción.....	228
XV-2	Características de la matriz y de los elementos en estudio..	228
XV-3	Análisis no destructivo.....	233
XV-4	Separación radioquímica.....	235
XV-5	Resultados y discusión.....	236
XVI	APLICACION DEL ANALISIS POR ACTIVACION DE NUCLEIDOS DE PERIODO INTERMEDIO, CON SEPARACION RADIOQUIMICA: DETERMINACION DE GALIO EN BLENDA.....	241
XVI-1	Introducción.....	241
XVI-2	Características nucleares del elemento en estudio.....	241
XVI-3	Ensayos preliminares y separación radioquímica.....	244
XVI-4	Obtención del ^{67}Ga	247
XVI-5	Resultados y discusión.....	248
XVII	APLICACION DEL ANALISIS POR ACTIVACION DE NUCLEIDOS DE PERIODO LARGO, CON SEPARACION RADIOQUIMICA: DETERMINACION DE COBALTO EN BLENDA.....	252
XVII-1	Introducción.....	252
XVII-2	Características nucleares del elemento en estudio.....	253

XVII-3	Separación radioquímica.....	253
XVII-4	Resultados y discusión.....	255
XVIII	ANALISIS POR ACTIVACION EN ROCAS SILICATADAS: DETERMINACION DE COBRE Y ZINC EN SUELOS.....	259
XVIII-1	Introducción.....	259
XVIII-2	Características de la matriz y de los elementos en estudio. Planteo y ensayos preliminares.....	259
XVIII-3	Separación radioquímica.....	265
XVIII-4	Resultados y discusión.....	266
	CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.....	269
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	279

INTRODUCCION
GENERAL

Es difícil hallar puntos de contacto entre los problemas involucrados en la realización, en la actualidad, de un análisis por técnicas de activación, y aquéllos que debían enfrentarse en los primeros tiempos, iniciados hace cerca de cincuenta años (Hevesy y Levy, 1936). En aquel entonces, reducida la potencialidad de esta técnica por la necesidad de efectuar mediciones de actividad con detectores Geiger Müller, la meta perseguida por los analistas era poder aislar al elemento de estudio, llegando a ella luego de separaciones químicas casi siempre largas y complicadas. El mayor énfasis, en consecuencia, estaba puesto en el método separativo, de cuya bondad dependía la selectividad del análisis por activación. La factibilidad de determinar más de un elemento por proceso estaba limitada a la descomposición de las curvas de decaimiento, cuando los períodos de semi-desintegración eran de magnitud muy diferente; el análisis no destructivo era un sueño impensable. No son estas las dificultades que ahora se presentan; reactores nucleares de elevados flujos neutrónicos, espectrometría gamma de alta resolución, técnicas de computación para el tratamiento matemático, son algunas de las facilidades que hacen posible el análisis multielemental, con muy buena sensibilidad, y muchas veces por métodos puramente instrumentales; incluso ha cambiado el tipo de operaciones químicas requeridas para llevar a cabo el análisis.

En la actualidad se reconoce al análisis por activación en reactores nucleares, empleando la espectrometría gamma para la medición de los productos de las reacciones, cualidades que tornan única a la técnica, en algunos sentidos, si es comparada con otras técnicas analíticas. Brevemente, estas ventajas podrían resumirse en:

Variedad de elementos analizables: la mayor parte de los elementos naturales pueden ser determinados por medio del análisis por activación en reactores nucleares.

Sensibilidad: es una de las técnicas de análisis más sen-

sibles, siendo especialmente adecuada para la determinación de elementos en niveles de trazas.

Selectividad: empleando detectores de alta resolución y analizadores de gran número de canales, es posible la identificación de un nucleido con alto grado de confiabilidad. Debe aclararse, sin embargo, que el reconocimiento de productos de reacciones nucleares no implica necesariamente la identificación de los precursores, siendo éste un aspecto que se discutirá extensamente a lo largo del presente trabajo.

Factibilidad de análisis simultáneo de varios elementos: la obtención, al cabo de una medición, de un espectro donde los nucleidos pueden ser identificados a partir de las diferentes energías que emiten, brinda junto con una muy buena selectividad, la posibilidad de determinar varios elementos en forma simultánea.

Eliminación de problemas de contaminación de las muestras por manipulaciones y reactivos, luego de la irradiación: el hecho de que las sustancias adicionadas a la muestra, en forma involuntaria o como reactivos de una separación, luego de la irradiación, no tengan influencia alguna en la medición de la actividad de los productos de una reacción nuclear, evita complicaciones en el tratamiento del material irradiado, y elimina la necesidad de blancos.

Simplicidad de las separaciones químicas: la posibilidad de agregar portadores estables de los elementos a ser determinados, antes de efectuar la separación química de la muestra irradiada, permite trabajar con los niveles de concentración en los cuales aparecen los macrocomponentes, sin las desventajas del comportamiento de los elementos que están presentes en niveles de trazas. No es necesario que la separación sea cuantitativa, pues el rendimiento de la operación se puede averiguar determinando la recuperación del portador adicionado.

A pesar de este interesante conjunto de cualidades, las determinaciones parecieran no corroborar, en ocasiones, las bondades del análisis por activación. Cuando esto sucede, el analista puede llegar a atribuir la razón del resultado insatisfactorio al hecho innegable de que no todas las cualidades de la técnica se encuentran simultáneamente para el total de elementos eventualmente investigados; cabría preguntarse también si todos los aspectos metodológicos involucrados en la realización del análisis fueron debidamente establecidos con anterioridad. En relación a estos interrogantes, el autor entiende que las características del análisis por activación deben ser definidas para cada elemento en los casos reales de determinación, estudiando todos los factores que afectan a su exactitud y su precisión, y que el desarrollo de métodos adecuados permite encontrar las condiciones para las cuales las ventajas de la técnica tengan el máximo aprovechamiento. Tendiendo a demostrar estos puntos, se ha definido el doble objeto de este trabajo: primeramente, estudiar y establecer aspectos metodológicos del análisis por activación neutrónica, más específicamente, del análisis por activación en reactores nucleares; en segundo lugar, contribuir a la resolución de problemas relacionados con la determinación de microconstituyentes en material geológico, mediante el desarrollo de los correspondientes métodos de análisis. El trabajo con matrices de origen geológico, que en general son muy complejas, debido a la variedad de elementos presentes y a las diferencias en los niveles de concentración en que pueden hallarse, requiere que los factores que influyen en la realización de un correcto proceso de análisis sean definidos con claridad. La necesidad de desarrollar los métodos adecuados está así relacionada con los aspectos metodológicos de la técnica, explicando el doble fin propuesto.

Las contribuciones que el autor expone en relación a los puntos antes mencionados, se complementan con la presentación de los resultados de la aplicación de los métodos desarrollados a la determinación de microconstituyentes de diferentes mues-

tras de materiales geológicos, procedentes de distintas zonas de la República Argentina. Las determinaciones efectuadas comprenden:

- a) Análisis de In, Cd, Mn, Ga y Co en 20 muestras de blendas.
- b) Análisis de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu en 22 muestras de fluoritas.
- c) Análisis de La, Ce, Eu, Tb, Yb, Sc y Th en 8 muestras de baritinas y celestinas.
- d) Análisis de Cu y Zn en 24 muestras de suelos.

El planteo de los problemas relacionados con estos trabajos de aplicación ha requerido la revisión de las características de un número considerable de nucleidos, bastante mayor, lógicamente, que el de elementos involucrados, ya sea los analizados o los componentes de las matrices correspondientes, concernientes a su activación o a sus propiedades de absorción de neutrones, con el objeto de estudiar correctamente cada situación, así como evaluar los errores y las interferencias posibles. Se han incluido en varios capítulos datos extraídos de tablas, cuya procedencia no está explicitada en las mismas, para evitar la reiteración de menciones. Se indican aquí las fuentes consultadas para esos datos: los valores de abundancias isotópicas, secciones eficaces y períodos de semidesintegración fueron tomados de la Tabla de Nucleidos de Seelmann-Eggebert y colaboradores, en sus ediciones Tercera y Cuarta (1968 y 1974); los modos de desintegración, con sus porcentajes correspondientes, se extrajeron de la Tabla de Isótopos de Lederer y colaboradores (1968); para las energías gamma y sus intensidades, se consultó el trabajo de Filby y colaboradores (1970); en relación a las integrales de resonancia, cuyos valores presentan mayores divergencias, fueron consultadas las tablas de Van der Linden y colaboradores (1972, 1974) las de Albinsson (1974) y las de Grynta-

kis y Kim (1976, 1978); por último, las secciones eficaces de reacciones umbral se extrajeron de la compilación de Calamand (1974). El autor ha elegido, en ocasiones, el "mejor valor" para las constantes cuyos datos ofrecían discrepancias.

Muchos de los criterios enunciados han sido resultado de la experiencia general acumulada por el autor durante varios años, en la práctica del análisis por activación neutrónica; en otros casos, la conclusión ha surgido de los ensayos que en esta obra se comunican. De cada uno de ellos se ha tratado de extraer una contribución válida para la metodología de la técnica, o para su desarrollo, en la tarea de lograr métodos de análisis elemental de materiales de distinto tipo y procedencia.

CONSIDERACIONES
TEORICAS

I. REACCIONES NUCLEARES INDUCIDAS POR NEUTRONES

El fundamento básico del análisis por activación es la existencia de transformaciones nucleares que ocurren en la materia cuando las partículas elementales interactúan con ella. En particular, en el presente trabajo se hará mención exclusivamente a las transformaciones inducidas por la acción de los neutrones.

I-1 Interacción de los neutrones con la materia

Los procesos que ocurren cuando un haz de neutrones interactúa con un material son diversos, influyendo en forma importante la energía cinética de aquéllos y el tipo de material. La forma más sencilla es la dispersión elástica simple, que se produce cuando un neutrón es desviado de su dirección inicial y continúa en la nueva dirección con su velocidad original. Este proceso siempre puede ocurrir, cualquiera sea la energía del neutrón. Si el neutrón se aproxima suficientemente al núcleo, puede ocurrir que sea capturado por la acción de las fuerzas nucleares y forme con aquél un núcleo compuesto. El nuevo núcleo se encontrará en un estado excitado, con un exceso de energía aproximadamente igual a la suma de la energía cinética inicial del neutrón y la energía de unión. La probabilidad de este proceso es máxima cuando la suma de estas energías es la necesaria para llevar al núcleo compuesto a algunos de sus posibles estados cuánticos excitados. La descomposición del nuevo núcleo ocurre en un tiempo muy breve, del orden de 10^{-12} a 10^{-16} segundos, pasando el mismo a un estado de menor energía. Tres procesos pueden ocurrir, de los cuales los dos últimos son importantes para el análisis por activación. El primero es el de dispersión elástica compuesta o resonante, en el cual se emite un neutrón con velocidad igual o menor a la del absorbido, en este caso con transferencia de energía cinética al núcleo, de forma tal que la energía cinética total se conserva. Este tipo de proceso se representa, en símbolos, (n,n) .

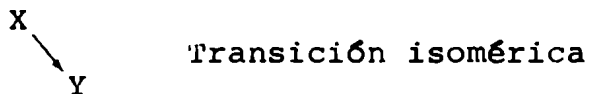
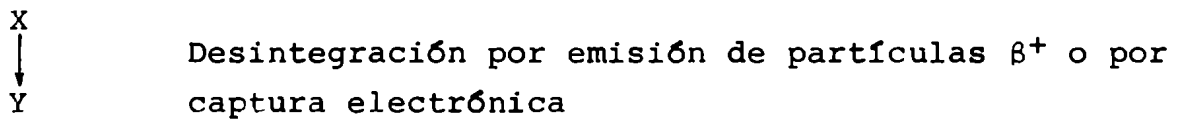
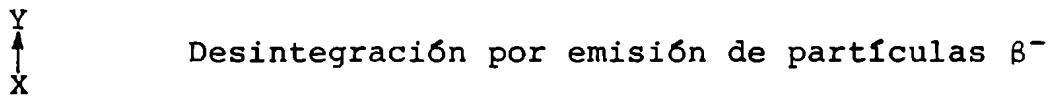
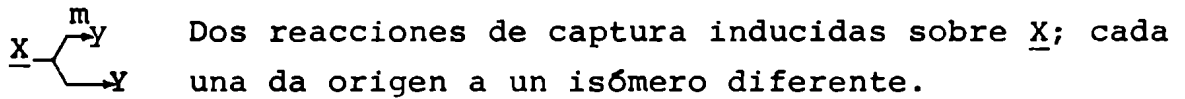
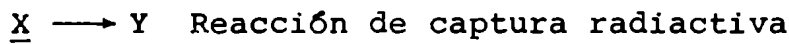
Puede ocurrir también que se emita un neutrón de menor energía que el que fue capturado y el núcleo quede en un estado excitado. La energía cinética no se conserva y la dispersión es inelástica; el proceso se simboliza como (n, n') . El producto puede ser radiactivo. Por último, puede ser que una o más partículas nucleares sean emitidas en la desexcitación del núcleo compuesto, originando las llamadas reacciones nucleares. Pueden, por ejemplo, ser emitidos un protón o una partícula α (reacciones (n, p) y (n, α)), o bien dos neutrones (reacción $(n, 2n)$); en núcleos pesados puede producirse también la fisión, a la cual se hará mención más detallada en el capítulo III. Un caso especial de reacción nuclear es la reacción neutrón-gamma, también llamada de captura radiactiva, que se produce cuando el núcleo compuesto pasa a un estado de energía más baja por emisión de un fotón. El núcleo resultante es un isótopo del núcleo blanco, con su número de masa incrementado en una unidad.

Todas las reacciones nucleares mencionadas pueden conducir a la formación de nucleidos radiactivos y son de importancia en análisis por activación. Los procesos de dispersión inelástica que llevan a nucleidos radiactivos son igualmente importantes y serán considerados en el tratamiento posterior como reacciones nucleares.

Salvo algunas reacciones que se producen con neutrones térmicos en núcleos livianos, las reacciones (n, n') , (n, p) y (n, α) son, en general, endoérgicas, y se requiere que los neutrones posean una cierta energía mínima, o umbral, para que las mismas se inicien. Por esta razón se conoce a estas reacciones con el nombre genérico de reacciones umbral. Las reacciones (n, γ) ocurren sin umbral y son las más probables con neutrones lentos, decreciendo su probabilidad cuando aumenta la energía.

Algunos de los procesos de activación que se verán más adelante, incluyen diversas reacciones que ocurren simultáneamente,

con productos que se desintegran en diferentes modos; es por esta razón que se tratará de adoptar esquemas simples para la representación, omitiendo la mención explícita del proceso, el cual será suficientemente descrito por los símbolos empleados. El método de representación será el siguiente: si con X se simboliza, genéricamente, a un nucleído, toda vez que aparezca subrayado representará a un nucleído estable, y en caso contrario, a uno radiactivo; para las reacciones y modos de desintegración se seguirá la representación que se indica abajo.



I-2 Sección eficaz

Como es lógico suponer, la velocidad de una reacción nuclear determinada es una función que depende del número de partículas incidentes en la unidad de tiempo y del número de núcleos blan-

co que existen en el material irradiado. Debe considerarse, además, un término que expresa la probabilidad de que la partícula reaccione con el núcleo. Este término probabilístico se denomina sección eficaz y depende del núcleo considerado, de la partícula incidente (neutrones en este caso) y de su energía, además de la reacción nuclear específica. La sección eficaz, σ , aparece como una constante de proporcionalidad que relaciona el número de reacciones producidas sobre un número total de casos posibles. Si consideramos un flujo de neutrones definido en unidades de $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, homogéneo y constante, que atraviesa una capa monoatómica de materia que contiene N núcleos blanco por centímetro cuadrado, el número total de casos posibles es $N\phi$. Si consideramos las reacciones producidas por centímetro cuadrado en la unidad de tiempo, tendremos:

$$\frac{\text{N}^\circ \text{de reacciones}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} = \sigma \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{de núcleos}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{N}^\circ \text{de partículas}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

La sección eficaz tiene dimensiones de superficie, y su unidad habitual es el barn ($1\text{b} = 10^{-24} \text{cm}^2$), aunque en algunos casos se utiliza también el milibarn ($1\text{mb} = 10^{-3} \text{b}$).

La función que relaciona el valor de la sección eficaz con la energía de la partícula bombardeante es la llamada función de excitación de la reacción nuclear.

Para reacciones umbral, la sección eficaz tiene el valor cero hasta que la energía de la partícula alcanza el valor umbral de la reacción, a partir del cual aumenta con la energía hasta un valor máximo, comenzando luego a disminuir. Esto ocurre porque al aumentar la energía de las partículas, otras reacciones comienzan a ser energéticamente posibles y compiten con la reacción considerada. Un ejemplo típico se ilustra en la figura 1.

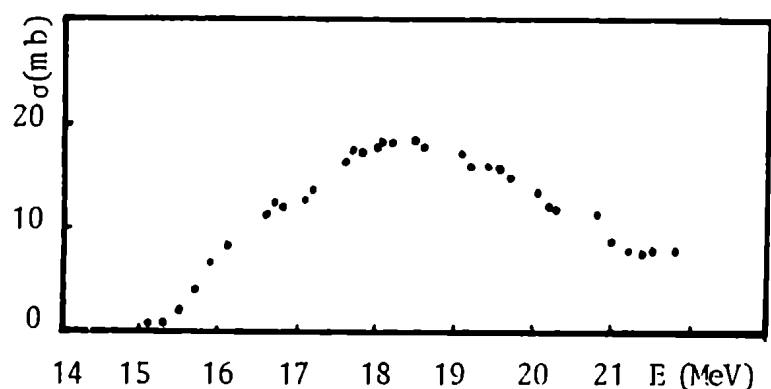


Fig.1- Función de excitación de la reacción $^{12}\text{C}(n,p)^{12}\text{B}$ (Rimmer y Fisher, 1968)

La sección eficaz para las reacciones (n,γ) alcanza su valor máximo para los neutrones térmicos, y decrece cuando la energía de los neutrones aumenta, en forma proporcional a la inversa de la velocidad, según el fenómeno conocido como ley $1/v$. Prácticamente todos los núcleos de los elementos naturales siguen esta ley, con muy pocas excepciones. Una de ellas la constituye un isótopo del cadmio, el ^{113}Cd , resultando este hecho de importancia para el control de los reactores nucleares y también para el análisis por activación, como se verá más adelante. Cualitativamente, el cumplimiento de la ley $1/v$ se interpreta considerando que cuando es menor la velocidad del neutrón, es mayor el tiempo que permanece dentro del campo de acción de las fuerzas nucleares, aumentando en consecuencia la probabilidad de la reacción. A partir de aproximadamente 0,2 eV, se superponen frecuentemente a la parte $1/v$ los llamados máximos de resonancia, para los cuales el valor de la sección eficaz se eleva bruscamente, en determinados intervalos pequeños de la energía de los neutrones. Estos máximos aparecen cuando la suma de la energía cinética del neutrón y la energía de ligadura en el núcleo compuesto coincide con uno de los estados excitados del mismo, aumentando significativamente la probabilidad de su formación. En la figura 2 se ilustra una función de excitación típica con sus máximos de resonancia.

Las consideraciones anteriores son válidas para reacciones que se producen sobre un núcleo determinado; no obstante, es po

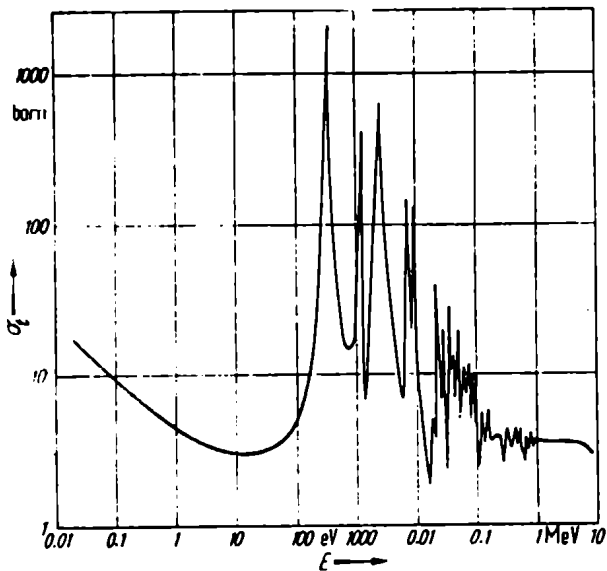


Fig.2- Función de excitación para la reacción (n, γ) sobre ^{55}Mn (tomado de Beckurts y Wirtz, 1964)

sible definir una sección eficaz para un elemento, que es la suma de los productos de las secciones eficaces para cada isótopo y su correspondiente abundancia isotópica relativa. Es importante destacar el hecho de que la reacción de captura sobre nucleídos naturales puede conducir también a la formación de un isótopo estable; este hecho, si bien no tiene importancia para la detección del elemento en el análisis por activación empleado en su forma tradicional, resulta sí importante desde el punto de vista de la depresión del flujo que la presencia del elemento puede ocasionar por absorción de neutrones.

II. PRINCIPIOS DEL ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA

Aunque desde el punto de vista de los fundamentos del análisis por activación los desarrollos matemáticos son similares para cualquier tipo de partículas que inducen una reacción nuclear, las referencias se harán específicamente para neutrones.

II-1 Ecuaciones de activación

Sea un isótopo estable de un elemento que por bombardeo con neutrones monoenergéticos sufre una reacción nuclear (n,x) (se incluirán aquí las reacciones (n,γ) en esta denominación genérica), produciendo el nucleido 2.



Si 2 es radiactivo, la caracterización de las radiaciones que emite haría posible la identificación de su precursor, 1. Igualmente, la detección de las partículas o fotones γ producidos durante la reacción cumpliría con el papel de identificar al precursor 1, en este caso, aún cuando 2 fuera un nucleido estable. En los dos ejemplos se encuentran dadas las condiciones para la utilización de las reacciones nucleares en el análisis cualitativo. Tanto en análisis cualitativo como cuantitativo, la forma más corriente de empleo del análisis por activación es la correspondiente al primero de los casos enunciados, es decir, la medición de las radiaciones que emite el producto de la reacción. Esta es la única utilizada en el presente trabajo, y, por lo tanto, el tratamiento seguirá considerando productos radiactivos.

Tal como se ha visto anteriormente, la velocidad de reacción, esto es, la velocidad de formación de núcleos de 2, es igual al

producto del número de átomos del blanco por la sección eficaz y el flujo neutrónico; como 2 es radiactivo, en la ecuación deberá incluirse un término negativo, proporcional al número de núcleos de 2, con una constante de proporcionalidad λ , que es la constante de desintegración. La ecuación será entonces:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \sigma \phi - \lambda_2 N_2$$

Se puede suponer en primera aproximación, que N_1 es constante durante el tiempo de irradiación. Resolviendo la ecuación diferencial e integrando sobre un tiempo de irradiación t_i , se tendrá:

$$N_2 = \frac{N_1 \sigma \phi}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t_i})$$

y considerando que la actividad A es igual a λN :

$$A_2 = N_1 \sigma \phi (1 - e^{-\lambda_2 t_i})$$

Al cabo de un tiempo de decaimiento t , contado a partir del momento del fin de la irradiación, la actividad será:

$$A_2(t) = N_1 \sigma \phi (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) e^{-\lambda_2 t}$$

Esta es la ecuación general de activación, que relaciona la actividad del producto con la cantidad de átomos del precursor.

El fundamento de la aplicación cuantitativa del análisis por activación está sintetizado en la ecuación anterior. Si se

supone ahora que el producto de la desintegración de 2 es también radiactivo, se tendrá:



(por razones de ilustración, se indica a 2 como emisor de partículas β^- ; el desarrollo siguiente no dependerá, como es obvio suponerlo, del modo de desintegración sino del hecho de que 3 es radiactivo).

La velocidad de formación de cada núcleo será:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \sigma_{12} \phi - \lambda_2 N_2$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3 = N_1 \sigma_{12} \phi (1 - e^{-\lambda_2 t}) - \lambda_3 N_3$$

La ecuación de formación de 2 es formalmente análoga a la anteriormente vista; resolviendo la ecuación para 3 se tiene:

$$A_3 = \frac{N_1 \sigma_{12} \phi}{\lambda_3 - \lambda_2} [\lambda_3 (1 - e^{-\lambda_2 t}) - \lambda_2 (1 - e^{-\lambda_3 t})]$$

La actividad de 3 en un tiempo t , contado a partir del fin de la irradiación se puede calcular resolviendo el nuevo sistema de ecuaciones:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 N_2 \quad \text{y} \quad \frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3$$

$$A_3(t) = \frac{N_1 \sigma_2 \phi}{\lambda_3 - \lambda_2} [\lambda_3 (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) e^{-\lambda_2 t} - \lambda_2 (1 - e^{-\lambda_3 t_i}) e^{-\lambda_3 t}]$$

si se considera ahora el caso:



las ecuaciones correspondientes son:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \sigma_{12} \phi - \lambda_2 N_2$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_1 \sigma_{13} \phi + \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3$$

La expresión correspondiente a la actividad de 3 a fin de la irradiación es:

$$A_3 = \frac{N_1 \phi}{\lambda_3 - \lambda_2} [(\lambda_3 - \lambda_2)(\sigma_{12} + \sigma_{13})(1 - e^{-\lambda_3 t_i}) - \lambda_3 \sigma_{12}(e^{-\lambda_2 t_i} - e^{-\lambda_3 t_i})]$$

y al cabo de un tiempo t:

$$A_3(t) = \frac{N_1 \phi}{\lambda_3 - \lambda_2} \left\{ \lambda_3 \phi_{12} (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_3 t}) + [(\lambda_3 - \lambda_2)(\sigma_{12} + \sigma_{13})(1 - e^{-\lambda_3 t_i}) - \lambda_3 \sigma_{12}(e^{-\lambda_2 t_i} - e^{-\lambda_3 t_i})] e^{-\lambda_3 t} \right\}$$

El hecho común en estos casos de activación es que la actividad del producto, cualquiera sea la vía que conduce a su formación, es directamente proporcional al número de átomos del precursor original. Esto es válido siempre, aún en los casos más complejos que pueden presentarse en el análisis por activación, y resulta la base de su utilización como técnica cuantitativa.

Los desarrollos anteriores se efectuaron para un flujo de neutrones monoenergéticos; cuando el flujo está referido a un espectro neutrónico comprendido entre las energías E_1 y E_2 , el producto $\phi\sigma$ debe ser sustituido por:

$$\int_{E_1}^{E_2} \sigma(E) \phi(E) dE$$

generalizando así las expresiones antes deducidas.

II-2 Funciones de activación y sensibilidad

De acuerdo a lo visto en el punto anterior, la actividad del producto de una reacción nuclear es proporcional al número de átomos del precursor, figurando en la igualdad algunos parámetros nucleares constantes y otros que dependen de las condiciones experimentales. La actividad que se obtenga para una determinada masa de un elemento representaría también una indicación de la sensibilidad del método, pues cuando mayor sea aquélla, se podría inferir que menor va a ser la cantidad mínima detectable del elemento en cuestión.

Travesí (1975) separa los factores que influyen en la sensibilidad del método en dos tipos: los que son independientes del analista, por ser características de los nucleidos que inter

vienen en el proceso, y aquéllos que pueden ser variados por aquél. Si bien esta clasificación es formalmente correcta, se refiere a la sensibilidad para la determinación del elemento aislado, en ausencia de interferencias. En la práctica, algunos principios generales que son válidos para aumentar la sensibilidad en el análisis de un elemento, pueden no ser aplicables cuando existen interferencias.

Los factores que señala Travesí entre los del primer tipo son:

- a) La sección eficaz característica del isótopo considerado. Los órdenes de variación de este parámetro son muy importantes, pues los valores van desde cientos de barns hasta fracciones de milibarns, en reacciones (n,γ) , e incluso microbarns, en las reacciones umbral.
- b) La abundancia isotópica del isótopo que sufre la reacción nuclear.

Los márgenes de variación son algo menores que para las secciones eficaces, aunque también son importantes. Las abundancias isotópicas naturales abarcan un rango que va desde 100% hasta 0,003%.

- c) El flujo de neutrones, que es una característica de la facilidad de irradiación. Este es uno de los factores donde pueden existir discrepancias entre la forma tradicional de encarar la evaluación de la sensibilidad del método y la que se desarrollará en el presente trabajo. En todas las expresiones anteriores, la actividad es proporcional al flujo; en consecuencia, si éste aumenta, la actividad aumentaría en forma similar, aumentando también la sensibilidad. Sin embargo, cuando existen interferencias entre elementos vecinos en la tabla periódica

provocadas por reacciones de segundo orden, debería tenerse en cuenta el hecho de que la actividad en estos casos es proporcional en forma aproximada al cuadrado del flujo neutrónico. La sensibilidad para la determinación de un elemento, considerado en forma aislada, aumenta en un factor 10 cuando el flujo aumenta en un orden de magnitud, pero la actividad de la interferencia, de existir, aumentaría al mismo tiempo en un factor cercano a 100. Esta restricción puede tornar incompatible el criterio de irradiar con mayores flujos para aumentar la sensibilidad, con la lógica exigencia de que la actividad medida corresponda al elemento investigado.

Otro factor a tener en cuenta, especialmente en el análisis por activación en reactores, está relacionado con el hecho de que en un reactor nuclear las posiciones de mayor flujo térmico corresponden a zonas del núcleo o cercanas al mismo, donde existen neutrones rápidos en proporción apreciable, aumentando el riesgo de que una reacción umbral lleve al mismo nucleido que la reacción de captura seleccionada para el análisis de un elemento, conduciendo a resultados erróneos.

- d) El peso atómico del elemento irradiado. Las variaciones del peso atómico no son demasiado importantes, aunque deben ser incluidas en la ecuación con el fin de convertir el número de átomos en la masa del elemento, figurando en el denominador de la expresión. Los elementos livianos están más favorecidos en ese aspecto, pero debe tenerse en cuenta que las secciones eficaces para su activación son, en general, bajas.

Las variables que el analista puede modificar son dos: el tiempo de irradiación y el de decaimiento. Tal como se vió anteriormente, la actividad en una reacción directa es proporcional

al factor $S=1-e^{-\lambda t}$. El máximo valor que S , factor de saturación, puede alcanzar, es 1, que correspondería a un tiempo de irradiación infinito. La función aumenta rápidamente al principio según λt , para luego ir disminuyendo su velocidad de crecimiento con el incremento de λt , tendiendo asintóticamente a su valor máximo.

La actividad para un tiempo infinito de irradiación es la llamada actividad a saturación, A_s , y es la máxima que es posible obtener para una reacción y un flujo determinados.

Dado que $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ ($t_{1/2}$ es el periodo de semidesintegración del nucleido producido), el tiempo óptimo de irradiación está directamente relacionado con esta variable que, por supuesto, tampoco depende del analista. Irradiando la muestra durante un tiempo igual al periodo del nucleido buscado, se obtendrá la mitad de la actividad en saturación. El crecimiento se hará luego mucho más lento, razón por la cual no tiene mucho sentido irradiar más allá de dos periodos. Las nociones anteriores son válidas en la práctica para nucleidos de periodo del orden de a lo sumo algunos pocos días, pues sería absurdo pretender irradiar una muestra por un tiempo equivalente a meses o años, si el periodo tuviera esa magnitud.

Es más difícil predecir el tiempo óptimo de irradiación para reacciones complejas, cuando el producto final es a su vez hijo del producto de una reacción directa, o bien combinación de dos de ellas. Se pueden establecer, sin embargo, principios generales del tipo de los comentados, en función de la reacción principal y el periodo del nucleido de interés.

Estas consideraciones son válidas en ausencia de interferencias. Cuando una reacción de segundo orden da como producto al nucleido investigado, interfiriendo en la determinación, el incremento del tiempo de irradiación representa en todos los casos

un aumento de la interferencia. Puede ocurrir, además, que para las condiciones de irradiación elegidas los elementos mayores de la matriz produzcan actividades grandes, de forma tal que la operación podría implicar una alta exposición a la radiación para el operador, invalidando en consecuencia el cálculo previo.

Con respecto al tiempo de decaimiento, y siempre tomando al producto de una reacción directa, la optimización tiene sentido únicamente en presencia de interferencias, pues para el elemento aislado el tiempo óptimo debería ser siempre cercano a cero, dado que el factor $e^{-\lambda t}$ es más pequeño cuanto mayor es esta variable. Cuando el producto en consideración resulta de un equilibrio madre-hija, es posible que el tiempo óptimo no corresponda al fin de la irradiación, dado que la hija puede seguir creciendo según el decaimiento de la madre.

Por último, se señala como un factor importante en la sensibilidad analítica el tipo y energía de las radiaciones emitidas por el nucleido investigado, al igual que la eficiencia del instrumento utilizado en la medición. En efecto, en la práctica no se efectúan mediciones de la actividad absoluta; lo que se obtiene como resultado del proceso de medición es una cierta velocidad de conteo, C , cuya expresión general es:

$$C = A \cdot i \cdot \epsilon$$

donde i es la relación entre el número de desintegraciones que dan origen a la radiación medida y el número total de desintegrociones (intensidad absoluta) y ϵ es la eficiencia del detector para esa radiación.

En espectrometría gamma resulta muy importante esta expresión, pues la eficiencia del detector no es la misma para todas las energías y no siempre la radiación gamma más intensa es la que conduce a un mayor número de cuentas.

En capítulos posteriores se hará un tratamiento detallado de todas las consideraciones efectuadas en relación a la sensibilidad analítica, extendiendo su estudio al establecimiento de las condiciones de determinación de los elementos en estudio.

11-3 Análisis cuantitativo

Se han revisado los principios generales del análisis por activación y luego los parámetros que relacionan la actividad y la sensibilidad analítica. La razón por la cual se ha enfatizado en las variables que influyen en la sensibilidad de detección es que el análisis por activación constituye una técnica especialmente apta para la determinación de elementos menores y trazas, explicando este hecho su aplicación en múltiples problemas analíticos, pues para el análisis de elementos mayores, salvo en algunos casos especiales, siempre sería más costoso y complicado, y con menor precisión que otras técnicas convencionales. Resulta importante destacar entonces que en la elección del método de análisis por activación que deberá emplearse para la determinación de esos elementos menores o trazas, muy probablemente influirán en forma decisiva otros elementos, distintos de los analizados.

Quando los principios generales enunciados se aplican al análisis cuantitativo, lo señalado en el párrafo anterior tiene particular interés. Teóricamente, las mismas ecuaciones que permiten relacionar la actividad con la masa del elemento precursor, pueden ser utilizadas para averiguar la incógnita. Bastaría para ello conocer los parámetros constantes involucrados, y determinar correctamente las variables experimentales. En la práctica esto resulta bastante más complicado. Entre los parámetros constantes, habitualmente encontrados en tablas, sólo los periodos de semidesintegración, las abundancias isotópicas y los pesos atómicos se conocen con la debida precisión. Los diferen-

tes valores de las secciones eficaces muestran comúnmente dispersiones grandes y errores de determinación altos. La intensidad de las radiaciones medidas puede estar también afectada por una incerteza relativamente grande. Entre las variables experimentales, los tiempos de irradiación y decaimiento pueden ser conocidos con precisión. La eficiencia del detector debe ser determinada teniendo en cuenta la geometría de medición y la forma y el tamaño de la muestra. Por último, el flujo resulta la variable cuya averiguación puede involucrar las mayores complicaciones, pues depende de la posición de irradiación y de las condiciones operativas; además, la presencia de la muestra irradiada, o de las eventuales muestras que pueden ser irradiadas en la vecindad, tiene influencia sobre el flujo efectivo. Por todas estas razones, el método absoluto tiene aplicación restringida y resulta más frecuente el empleo de los métodos que emplean un comparador o standard. El comparador puede ser, simplemente, un monitor de flujo que será irradiado simultáneamente con la muestra y en la misma posición. En ese caso, el flujo efectivo será conocido, siempre que la autodepresión en la muestra no sea significativa, pero subsistirá la incertidumbre en lo que respecta a las demás constantes nucleares. Mucho más frecuente resulta la utilización como standard de cantidades conocidas del elemento a analizar y luego relacionar las actividades producidas en muestra y standard. La siguiente relación tendrá entonces validez:

$$\frac{\text{masa del elemento (muestra)}}{\text{activ. (muestra)}} = \frac{\text{masa del elemento (standard)}}{\text{activ. (standard)}}$$

La aplicación de esta relación supone que las condiciones de irradiación y medición fueron similares, tanto para el standard como para la muestra. Estas condiciones pueden en general ser cumplidas, pero si los elementos de la matriz son fuertemente absorbedores de neutrones, o bien si la forma de la muestra tiene características geométricas muy distintas de las del standard, el flujo puede no ser el mismo en los dos casos. Las solu

ciones pueden ser:

- a) Preparación de un standard que incluya a los elementos absorbedores de la muestra en la proporción adecuada y reproduzca en lo posible su forma. Esta es, por supuesto, la solución ideal, aunque en ocasiones resulta muy laboriosa su aplicación. En otros casos, las mismas características geométricas de la muestra impiden la preparación del standard adecuado (esto podría suceder, por ejemplo, en el análisis de una placa metálica que debe irradiarse sin modificaciones).
- b) Corrección del efecto de autodepresión del flujo empleando modelos matemáticos que tengan en cuenta las secciones eficaces de absorción de los elementos involucrados y la forma de la muestra. (Hogdahl, 1965).
- c) Empleo de un standard interno. Este método fue descrito por Leliaert y colaboradores (1958). Una porción separada de la muestra se mezcla íntimamente con una cantidad conocida del elemento a determinar y se utiliza como standard. Si $m(m)$ y $m(std)$ son las masas de muestra tomadas para efectuar el análisis y para preparar el standard, respectivamente, el peso del elemento en la muestra se calcula según la fórmula:

$$W(m) = \frac{A(m)}{A(std) - \frac{m(std)}{m(m)} A(m)} \cdot W(std)$$

donde $W(std)$ es el peso del elemento agregado a la porción de muestra aislada para la preparación del standard.

Los autores han aplicado este método en series de análisis usando nucleidos de periodo corto, e irradiando muestra y standard interno por separado. Las variaciones de flujo se corregían

utilizando como monitor la actividad producida por un elemento mayor de la muestra, distinto del analizado, logrando de esta forma una ventaja adicional.

- d) Utilización de un elemento mayor de la matriz como comparador. Este método fue empleado por Heurtebise y Lubkowitz (1971) aplicando fórmulas aproximadas y por Gomez y Cohen (1980) y Cohen y colaboradores (1981) con desarrollos más rigurosos. La concentración del elemento incógnita se calcula en forma relativa a la concentración conocida del elemento mayor seleccionado, empleando las constantes nucleares y las variables experimentales per tinentes, con excepción del flujo, que no necesita ser conocido, pues es el mismo para el elemento a determinar y para el comparador. Este método tiene las mismas desventajas que el método absoluto con respecto a la incer tidumbre en el valor de los parámetros que son necesarios para el cálculo; tiene en cambio la ventaja de que no requiere homogeneización o mezcla íntima de ningún elemento para preparar el standard, que pueden estar sujetas a eventuales errores; de que el flujo efectivo es sin lugar a dudas el mismo para incógnita y comparador y de poder aplicarse en todos los casos, cualquiera sea la forma de la muestra.

III. ANALISIS POR ACTIVACION EN REACTORES NUCLEARES

III-1 Características generales de los reactores nucleares

El principio básico del funcionamiento de un reactor nuclear es el fenómeno de la fisión nuclear. En este tipo de reacción, que ocurre sobre algunos átomos pesados, el bombardeo con neutrones conduce a la formación de un núcleo compuesto que casi inmediatamente se parte en dos núcleos de masa aproximada igual a la mitad de la masa total, con producción de un número de neutrones, generalmente 2-3 por cada núcleo fisionado. Algunos de los neutrones producidos en una fisión pueden a su vez originar nuevas fisiones, conduciendo a una reacción en cadena, que controlada adecuadamente permite el funcionamiento del reactor, mientras que los restantes neutrones pueden ser utilizados para la irradiación de las muestras.

Esquemáticamente, un reactor de investigación consiste en un núcleo que contiene elementos combustibles, un moderador, un refrigerante, dado que la reacción de fisión es altamente exotérmica, y elementos estructurales. Aunque algunos nucleidos artificiales, como el ^{233}U y el ^{239}Pu , pueden ser utilizados, el material fisionable más importante en la naturaleza, el ^{235}U , es también el más empleado como combustible en la reacción de fisión, sea en forma de uranio natural o bien enriquecido en ese isótopo. Cuando el ^{235}U fisiona, la energía de los neutrones producidos cubre un rango muy amplio, que va desde aproximadamente 0,001 eV hasta 20 MeV. Como el proceso de fisión se efectúa preferentemente con neutrones térmicos, es conveniente que los neutrones de fisión pierdan progresivamente su energía en procesos de colisión con núcleos livianos, para lo cual se emplean habitualmente agua, agua pesada, berilio o grafito como moderadores. Obviamente, los materiales utilizados como moderadores deben tener baja sección eficaz de absorción de neutrones. El uranio na

tural puede usarse únicamente cuando los moderadores son grafito o agua pesada; en los otros casos debe usarse uranio enriquecido.

Desde el punto de vista del análisis por activación, la distribución de energías de los neutrones es muy importante, puesto que ellas determinan las reacciones posibles. Esta distribución es distinta para cada tipo de reactor y difiere aún para distintas posiciones de un mismo reactor. No obstante, puede enunciarse una clasificación general, cuya forma simplificada incluye tres componentes para el espectro de energía de los neutrones de reactor. Aunque esta división es algo arbitraria, y los límites varían según el criterio de diferentes autores, la ventaja de esta clasificación consiste en que cada región puede ser representada por una función matemática:

- a) $E > 0,5$ MeV - región de neutrones rápidos. La componente de flujo rápido en el reactor surge de la existencia de neutrones que no han sufrido suficientes colisiones con el moderador como para reducir apreciablemente su energía. En esta región, el flujo está descrito en forma aproximada por la distribución de energía de los neutrones producidos en la fisión.

$$\phi(E) = \sqrt{E} e^{-E} \sinh \sqrt{2E}$$

- b) $E < 0,2$ eV - región de neutrones térmicos. Los neutrones cuya energía ha disminuido hasta valores inferiores a 0,2 eV están en equilibrio térmico con los átomos del moderador. El espectro puede aproximarse a una distribución de Maxwell.

$$\phi(E) = \phi_1 \frac{E}{(KT)^2} e^{-\frac{E}{KT}}$$

donde $\phi_t = nv$ (n es la densidad neutrónica y v la velocidad media de la distribución); k es la constante de Boltzman y T la temperatura de la distribución, que puede considerarse aproximadamente igual a la temperatura del moderador.

puesto que:

$$\int_0^{\infty} \frac{E}{(KT)^2} e^{-\frac{E}{KT}} dE = 1$$

en la región térmica de flujo está representada por ϕ_t .

- c) $0,2 \text{ eV} < E < 0,5 \text{ MeV}$ - región de neutrones epitérmicos o de resonancia. Entre las dos regiones antes consideradas se encuentra esta tercera región, caracterizada por los neutrones cuya energía ha disminuído por colisiones con el moderador hasta valores inferiores a $0,5 \text{ MeV}$, pero no se encuentran en equilibrio térmico con el moderador. El flujo en esta región se representa por:

$$\phi(E) = \Delta(E) \frac{\phi_{epi}}{E}$$

donde ϕ_{epi} es la constante y $\Delta(E)$ es una función variable entre 0 y 1 en la zona de empalme entre las regiones térmica y epitérmica. Definiendo una energía umbral μKT , $\Delta(E)$ puede representarse como una función escalón entre los valores 0 y 1. μ es una constante empírica que depende del tipo de reactor; su valor es 4 para los reactores moderados con agua liviana.

III-2 Reacciones nucleares en un reactor

Como ya se ha visto en el punto anterior, el núcleo de un reactor nuclear se caracteriza por los altos flujos que es posible obtener y por el amplio rango de energías del espectro neutrónico. Debe mencionarse, además, la presencia de un importante campo de radiación gamma que emiten los productos de fisión. Las reacciones que ocurren son de varios tipos y pueden clasificarse en:

- a) Reacciones primarias: incluyen las reacciones (n,γ) , (n,p) , (n,α) , $(n,2n)$ y (n,n') . Las cuatro últimas ocurren con neutrones rápidos, mientras que las reacciones (n,γ) se producen en la región de neutrones térmicos y epitérmicos.

Las reacciones (n,γ) son las más importantes para el análisis por activación, puesto que se producen preferentemente en la región donde el flujo neutrónico es mayor, con secciones eficaces habitualmente altas. Tal como se vió anteriormente, la función que relaciona la actividad con la sección eficaz y el flujo es, para una reacción directa:

$$A = N S \int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE$$

Las formas que asume esta expresión son diferentes para las regiones térmica y epitérmica y están dadas por la resolución de la integral. En la región térmica, la sección eficaz es función de $E^{-1/2}$. Si definimos σ_0 como la sección eficaz a 2.200 m.s^{-1} , velocidad más probable de la distribución de Maxwell para $T_0 = 293,2 \text{ }^\circ\text{K}$, vale la fórmula:

$$\sigma_0 \sqrt{E} = \sigma \sqrt{E}$$

y como $E=kT$,

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{\frac{I_0}{T}}$$

Por lo tanto para un flujo térmico descrito por una distribución de Maxwell a una temperatura T , y definido por ϕ_t , la integral resulta:

$$\int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{I_0}{T}} g \sigma_0 \phi_t$$

El factor $\sqrt{\pi}/2$ es el que relaciona la velocidad media de la distribución de Maxwell con la velocidad más probable. Mientras que el flujo térmico fue definido para la velocidad media, el valor σ_0 aparece computado en tablas a la velocidad más probable, y en consecuencia es necesario introducir el factor mencionado en la expresión. El coeficiente g se define para corregir las desviaciones del comportamiento $1/v$ de la sección eficaz en la zona térmica; g es función de la temperatura y su valor es muy cercano a 1, salvo algunos casos especiales.

En la zona epitérmica, se tiene:

$$\int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = \int_{\mu KT}^{\infty} \sigma(E) \frac{\phi_{epi}}{E} dE = I_0 \phi_{epi}$$

donde I_0 es la llamada integral de resonancia, y se define según:

$$I_0 = \int_{\mu KT}^{\infty} \frac{\sigma(E)}{E} dE$$

La suma de las dos contribuciones da la actividad para la reacción de captura en el reactor.

$$A = NS \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{I_0}{T}} \phi_t g \sigma_0 + \phi_{epi} I_0 \right)$$

Las integrales de resonancia se encuentran con frecuencia definidas a partir de una energía de corte de cadmio E_{Cd} , pues su determinación experimental se efectúa corrientemente por métodos de activación en los que se utiliza a este elemento como absorbedor de neutrones térmicos. La energía E_{Cd} es algo mayor que la energía de empalme μkT ; para los espesores de cadmio usualmente empleados, es igual a 0,55 eV.

Si ahora definimos:

$$I = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{\sigma(E)}{E} dE \quad ; \quad \Delta I = \int_{\mu kT}^{E_{Cd}} \frac{\sigma(E)}{E} dE$$

y además:

$$L = \frac{\phi_{epi}}{\phi_t}$$

la actividad puede expresarse según:

$$A = NS \phi_t \left[\sqrt{\frac{I_0}{T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} g \sigma_0 + L(I + \Delta I) \right]$$

Salvo aclaración específica, la sección eficaz para la reacción (n, γ) a 2.200 m.s^{-1} será representada en adelante por σ , sin el subíndice.

Para las reacciones (n,p) , (n,α) , $(n,2n)$ y (n,n') , que ocurren en general a partir de un cierto umbral energético E_u , la expresión de la actividad en una reacción directa es:

$$A = NS \int_{E_u}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE$$

La energía umbral necesaria para iniciar una reacción nuclear varía según el nucleido y el tipo de reacción. El cálculo de la actividad según la fórmula anterior requiere conocer el valor del umbral energético y la función de excitación, como así también la forma del espectro neutrónico por encima del umbral considerado. Resulta más cómodo definir una sección eficaz promediada sobre todo el espectro de fisión $\bar{\sigma}$ en la siguiente forma:

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE}{\int_0^{\infty} \phi(E) dE}$$

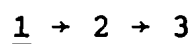
La integral del denominador representa al flujo rápido del reactor, ϕ_r , el que puede representarse con buena aproximación según la función que caracteriza a los neutrones producidos en la fisión, especialmente para umbrales altos.

En consecuencia:

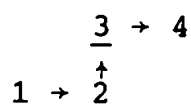
$$A = NS \bar{\sigma} \phi_r$$

b) Reacciones de segundo orden: los altos flujos que es posible obtener en un reactor nuclear hacen posibles las reacciones de segundo orden, en las que un producto de

una reacción primaria es a su vez el blanco para una nueva reacción. En la práctica, son significativas las reacciones sucesivas de captura, del tipo:

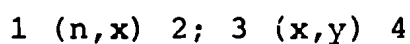


o bien

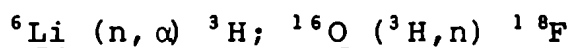


El tratamiento matemático que permite obtener la expresión de la actividad de los productos finales se verá en forma detallada más adelante.

c) Reacciones secundarias: las reacciones secundarias se producen cuando las partículas emitidas en una reacción con neutrones inician a su vez otras reacciones. La ecuación es:



Para algunos elementos livianos, el mismo producto de la primera reacción puede actuar como partícula iniciadora de la segunda. Un ejemplo típico es el de las reacciones:



donde los tritones producidos en la primera de las reacciones inducen la formación de ${}^{18}\text{F}$ sobre el oxígeno, en una reacción que puede ser usada para el análisis por activación de este elemento.

Las reacciones secundarias se producen únicamente sobre átomos livianos, dado que en general las energías de las partículas

cargadas emitidas en las reacciones primarias no son lo suficientemente altas como para iniciar reacciones sobre átomos más pesados. En el presente trabajo no figura ninguna aplicación práctica de estas reacciones, razón por la cual no se profundizará su tratamiento.

- d) Reacciones de excitación inducidas por la radiación gamma: el intenso campo de radiación gamma existente en el núcleo del reactor hace posible la producción de reacciones del tipo:



donde el producto es un isómero radiactivo del precursor estable.

Estas reacciones son equivalentes a las reacciones (n,n'), desde el punto de vista de los reactivos y los productos. Su contribución a la actividad total es casi siempre mucho menor que la correspondiente a estas últimas.

IV. FUNDAMENTOS DE ESPECTROMETRIA GAMMA

No es en absoluto aventurado afirmar que el análisis por activación llegó a establecerse sólidamente como una técnica analítica de importancia, cuando fue posible desarrollar eficientes sistemas de medición de radiación gamma. Hasta entonces, la necesidad de efectuar antes de la medición, largas separaciones hasta aislar al elemento investigado, representaba un serio impedimento a su utilización. En particular, el advenimiento de esos modernos sistemas de medición gamma significó para la técnica el agregar a sus otras cualidades las de selectividad y posibilidad de determinación simultánea de varios elementos.

IV-1 Interacción de la radiación gamma con la materia

La interacción de la radiación gamma con la materia ocurre en tres efectos principales:

- a) Efecto fotoeléctrico: este efecto se produce cuando el fotón cede totalmente su energía a un electrón ligado del medio con el cual interactúa. La energía inicial del rayo gamma se transforma en energía cinética del electrón, menos su energía de unión.

La absorción fotoeléctrica ocurre preferentemente en las capas electrónicas internas; si el fotón posee energía mayor que la energía de unión de los electrones de la capa K, aproximadamente un 80% de los efectos fotoeléctricos tendrá lugar con electrones de esa capa. Como es lógico suponer, la función de la sección eficaz con respecto a la energía gamma, para el efecto fotoeléctrico, muestra discontinuidades agudas cuando la energía alcanza los valores correspondientes a la energía de unión de las capas electrónicas.

El efecto fotoeléctrico es el que predomina en ba-

jas energías. A partir del máximo alcanzado para una energía gamma igual a la energía de unión de la capa K, la sección eficaz cae rápidamente según una función aproximada de $E^{-\gamma}$. Por lo tanto, el efecto fotoeléctrico es importante para energías gamma de hasta aproximadamente 2MeV. La sección eficaz es una función de Z^5 (Z es el número atómico del material).

b) Efecto Compton: en el efecto Compton el fotón transfiere sólo una parte de su energía a un electrón libre o ligado, desviándolo de su dirección original. El electrón dispersado pierde luego su energía a partir de procesos

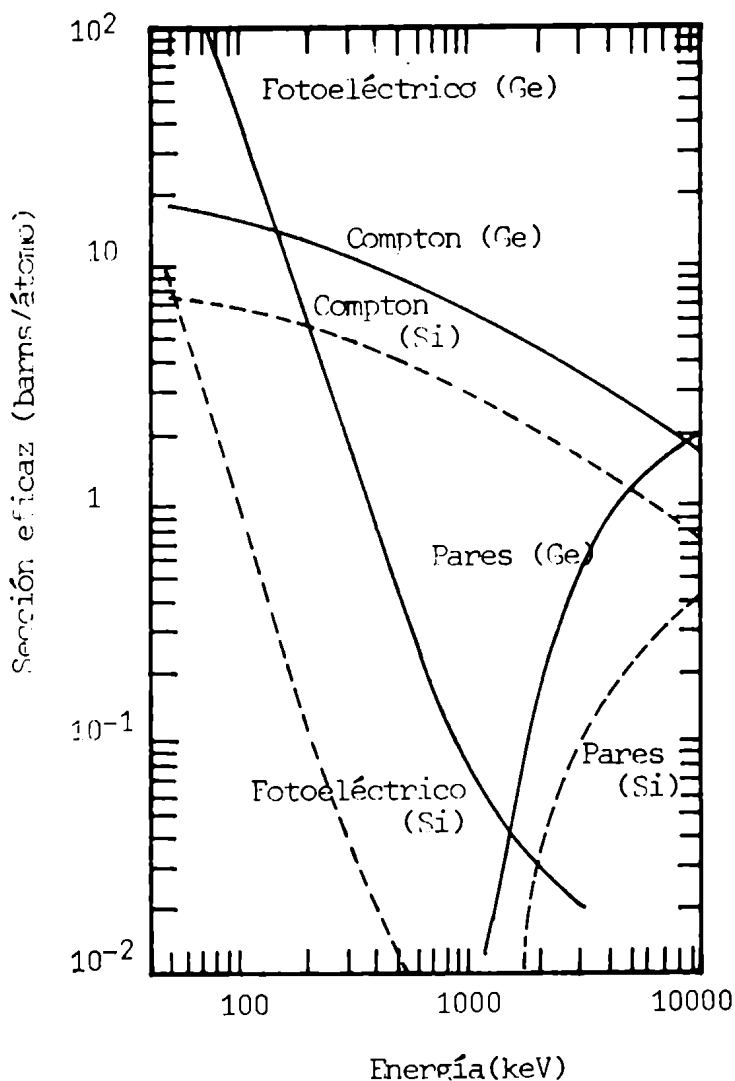


Fig. 3. Sección eficaz en función de la energía para los efectos fotoeléctricos, Compton y producción de pares, en Si y Ge (Ewan y Tavendale, 1964).

de ionización, mientras que el rayo gamma puede escapar

del medio, o interactuar nuevamente.

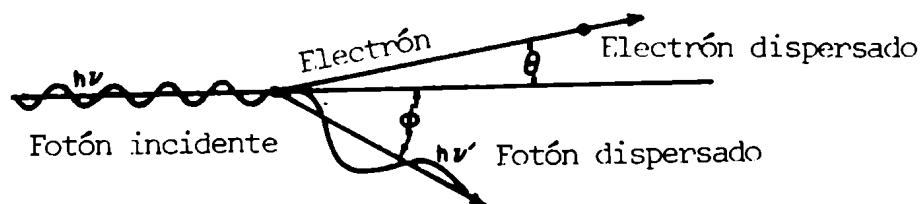


Fig. 4. Representación gráfica del efecto Compton.

La figura 4 muestra una representación del efecto Compton. La energía del electrón dispersado puede derivarse a partir de las condiciones de conservación del momento, y es:

$$E_C = \frac{E_\gamma^2 (1 - \cos\phi)}{E_\gamma (1 - \cos\phi) + mc^2}$$

donde m es la masa en reposo del electrón y c la velocidad de la luz (mc^2 es igual a 511 keV). De esta expresión surge que la distribución en energía de los electrones que sufren dispersión Compton va desde un valor $E=0$, para $\phi=0$, hasta un valor máximo, $E_{\max.}$, cuando $\phi=180^\circ$. Este máximo es el llamado borde Compton

$$E_{\max.} = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{mc^2}{2E_\gamma}}$$

La sección eficaz para el efecto Compton cae mucho más lentamente con la energía que la del efecto fotoeléctrico; es proporcional al número atómico del material, pero como la sección eficaz para el efecto fotoeléctrico es proporcional a Z^5 , el empleo de materiales de alto Z para construcción de detectores favorece a este ú

timo efecto.

c) Producción de pares: cuando la energía del rayo gamma excede el valor de 1.022 keV, puede ocurrir que el mismo se transforme en un par electrón-positrón. Este fenómeno, conocido como producción de pares, ocurre cuando el rayo gamma interactúa en las vecindades de un núcleo con un campo eléctrico fuerte. De la energía original del fotón, 1.022 keV son necesarios para la producción del par; el resto aparece como energía cinética de este par, que es absorbida luego por procesos de ionización. El positrón es inestable, y una vez que pierde su energía cinética interactúa con un electrón del medio, aniquilándose y dando lugar a la formación de dos rayos gamma de 511 keV. La sección eficaz para la producción de pares crece rápidamente por encima del umbral de 1.022 keV; cerca de los 4 MeV es proporcional a $\log E_\gamma$, resultando el proceso de interacción dominante para los rayos gamma de alta energía.

Como la sección eficaz es proporcional a Z^2 , la relación: producción de pares/dispersión Compton se ve favorecida con detectores de número atómico alto.

IV-2 Espectros de medición de radiación gamma

Cuando se efectúa una medición por espectrometría gamma, todos los efectos mencionados ocurren en el detector (la producción de pares ocurre, como se ha dicho, sólo a partir de la energía umbral de 1.022 keV), dando lugar a un espectro característico.

Desde el punto de vista de la medición, son importantes los procesos donde la energía del fotón es entregada totalmente al

detector, como en el efecto fotoeléctrico y la formación de pares, pues es en estos casos cuando la información que se recoge del detector puede vincularse a la energía original del rayo gamma. En cambio, la entrega incompleta de energía que ocurre cuando se produce la dispersión Compton representa tan sólo un efecto indeseable en espectroscopía gamma, pues el fondo continuo que origina interfiere la detección de los fotones de menor energía.

Teóricamente, los procesos donde la energía del fotón es transferida totalmente al detector se traducirían en el espectro como un punto aislado, perfectamente definido, correspondiente a esa energía. En la práctica, dada la naturaleza estadística del proceso de ionización secundaria y de amplificación de los pulsos de salida del detector, en el espectro aparece un pico, de forma aproximadamente igual a la de una gaussiana.

Los rayos gamma que sufren efecto fotoeléctrico originan el llamado fotopico; a este pico contribuyen también todos los fotones que han transferido su energía en forma total al detector por efectos Compton sucesivos, y los que han formado pares electrón-positrón, en los casos en los que toda la energía original del rayo queda en el detector. Es por esta razón que resulta más correcta la denominación: pico de absorción total, en lugar de fotopico.

Los fotones que han sufrido efectos Compton originan una distribución continua desde cero hasta la energía máxima posible; en esos dos puntos se encuentra también el máximo de la distribución.

Tres alternativas son posibles cuando ocurre la formación de pares. Tal como se ha dicho, la energía transferida al par electrón-positrón es entregada rápidamente al detector, y el positrón, de naturaleza inestable, se aniquila junto con un electrón del material, originando dos rayos gamma de 511 keV. Si es

tos dos rayos escapan del detector, la energía efectivamente transferida al detector es: $E=E_{\gamma}-1.022 \text{ keV}$. Puede ocurrir que uno de los rayos gamma escape y el otro entregue su energía al detector, con lo cual la energía transferida es: $E=E_{\gamma}-511 \text{ keV}$. Finalmente, si los dos rayos gamma resultan atrapados por el detector, la energía absorbida por el mismo es: $E=E_{\gamma}$, y el proceso resulta en definitiva análogo al fotoeléctrico, desde el punto de vista del pico formado. En la práctica, y para las energías usualmente medidas, son observables los tres picos, que son los llamados de doble escape, de escape simple y de absorción total. La intensidad relativa de estos tres picos es función del tamaño y la geometría del detector, como así también de la energía del rayo gamma.

IV-3 Parámetros que definen el comportamiento del detector

Tres son los parámetros que definen el comportamiento del detector frente a la radiación gamma, e influyen en la sensibilidad y selectividad en el análisis por activación. Ellos son: la eficiencia, la resolución, y la relación pico a Compton.

La eficiencia del detector se define como la relación entre el número de sucesos contados por el detector y el número total de desintegraciones. Normalmente, las cuentas en el detector se refieren a las registradas para el pico de absorción total, ya que, como se ha dicho, el fondo continuo que genera la distribución Compton no tiene significado útil desde el punto de vista analítico. Para altas energías, pueden también definirse funciones de eficiencia con respecto a los picos de doble escape.

La eficiencia referida al pico de absorción es una función decreciente con el incremento de energía, variable según el tipo de detector. En los detectores de Ge(Li), cuya descripción se verá en el próximo capítulo, para un rango de energías compren

dido entre 100 keV y aproximadamente 3 MeV la eficiencia es proporcional a $E^{-1,4}$. Una expresión que muestra mejor acuerdo con los datos experimentales es:

$$\log \epsilon = a + b \log E + c \log^2 E$$

donde: ϵ es la eficiencia y a , b y c son constantes.

La eficiencia referida a los picos de doble escape es cero, para energías inferiores al umbral de 1.022 keV, y puede ser descrita luego por una expresión del tipo de la escrita anteriormente hasta aproximadamente 3 MeV, siendo una función creciente hasta ese valor de energía; luego decrece en forma más abrupta que la calculada teóricamente, existiendo diferencias del orden del 50-100% en relación a los datos experimentales, hasta 8 MeV.

La resolución del detector está referida a su capacidad de discriminación entre dos picos de energía próxima. Se expresa en función del ancho a mitad de altura del pico, para una energía tomada como referencia. En los detectores de Ge(Li) la energía de referencia es 1.332,5 keV, correspondiente a uno de los picos del ^{60}Co . La resolución es función de la energía, aumentando lentamente con el incremento de esta última. A título de ejemplo se puede mencionar la variación de la resolución nominal con la energía para uno de los detectores utilizados en el presente trabajo; a la energía de 121,9 keV, correspondiente al pico más importante de ^{57}Co , la resolución es de 1,05 keV, mientras que para la energía de 1332,5 keV, el valor es igual a 1,99 keV.

Una medición de la capacidad del detector para distinguir picos de baja energía en presencia de otros de energía más alta, es la relación pico a Compton. En los detectores de Ge(Li), la relación pico a Compton se expresa como el cociente entre la altura del pico de 1332,5 keV sobre el promedio de su distribución Compton, en un rango de energías comprendido entre 1.040 y 1096 keV.

V. SISTEMAS DE MEDICION POR ESPECTROMETRIA GAMMA

Se mantendrá en este capítulo el criterio de describir solamente los materiales, equipos o fenómenos directamente relacionados con el presente trabajo. En relación con la medición de radiación gamma, los equipos que se describirán son los usados en los laboratorios modernos de análisis por activación.

Someramente, un sistema de medición para espectrometría gamma comprende cuatro unidades, compuestas por uno o más equipos: de detección, mediante la cual las radiaciones gamma son convertidas en pulsos eléctricos; de amplificación, que incluye también la modificación de la forma de los pulsos; de análisis de altura de pulsos y almacenamiento de datos, y finalmente, de salida de datos. En este trabajo, las etapas son cumplidas por el detector de Ge(Li), el sistema preamplificador y amplificador, el analizador multicanal y diversas unidades de salida: impresora, teletipo, grabador de cinta magnética y graficador.

V-1 Detectores de Ge(Li)

Los detectores de germanio con litio difundido, o Ge(Li), pertenecen al grupo de los detectores de semiconductores, en ocasiones mal llamados de estado sólido, ya que esta denominación lleva a confusiones: un centellador sólido, pese a su estado físico, no estaría incluido en esa categoría.

El poder de detección de un detector de semiconductores está basado en las propiedades particulares de la llamada unión p-n. Como es sabido, la presencia de impurezas en bajas concentraciones, con sus consiguientes efectos de alteración en la red cristalina, modifica notablemente las características del semiconductor. Así, cuando átomos de un elemento del grupo V (fósforo o arsénico, por ejemplo) reemplazan a algunos átomos de germanio o silicio en su red cristalina, cuatro de sus electrones

de valencia quedan ligados por uniones covalentes, mientras que el quinto permanece muy débilmente unido, y puede escapar fácilmente, dejando una carga fija, positiva, en la red. El semiconductor actúa como donante de electrones, y es conocido como del tipo n. Similarmente la presencia de impurezas de elementos del grupo III introduce en la red cristalina un defecto, y el material actúa como aceptor de electrones; un semiconductor de este tipo es conocido como p. Se interpreta que la conducción ocurre en el primer caso por electrones, y en el segundo por huecos en la banda de valencia. Cuando se efectúa una unión n-p se produce un movimiento espontáneo de electrones, de la región n hacia la región p, y de huecos, de la p hacia la n. Se forma así una zona exenta de portadores de carga, con alta resistividad y en la que existe un campo eléctrico. Cuando se aplica una tensión externa, según sea el sentido de polarización, directa o inversa, la unión p-n presentará muy baja o muy alta resistencia eléctrica. Al aplicar una polarización inversa, aumenta la amplitud de la barrera de potencial y el ancho de la zona libre de portadores de carga, que es la zona útil para la detección de la radiación.

El material de partida para la fabricación de un detector de Ge(Li) es el germanio de tipo p. Sobre un germanio de ese tipo se difunde litio, que actúa como donante, en cantidad suficiente como para convertir a la región en una del tipo n. Se crea así una unión p-n. La difusión del litio se efectúa desde una superficie inicial, haciendo migrar los iones de litio aplicando una tensión inversa al diodo formado, elevando además la temperatura. El proceso se completa cuando se alcanza la profundidad deseada.

Cuando un rayo gamma interactúa en la zona libre de portadores de carga, también llamada intrínseca o compensada, se producen gran cantidad de pares electrón-hueco, provocados por la pérdida de energía de los electrones primarios o secundarios.

Por efecto de la tensión aplicada, los pares producidos migran hacia las zonas de colección. De esta forma, la interacción del fotón con el detector da como resultado un pulso de carga eléctrica. El principio básico de la fabricación de detectores de germanio con litio difundido es válido también para la obtención de detectores de Si(Li), pero debido al mayor número atómico del germanio, el coeficiente de absorción para el efecto fotoeléctrico es mayor, y por lo tanto, es más conveniente usar detectores de este material para espectrometría gamma. Los detectores de Si(Li) son usados para espectrometría de rayos X y gamma de baja energía (<100 keV).

Las ventajas de la utilización de detectores de Ge(Li) están dadas por su excelente poder de resolución y, consecuentemente, su muy buena relación pico a Compton. La razón está dada por el hecho de que es muy baja la energía necesaria para producir un par electrón-hueco en el germanio (2,8 eV). Como medida de comparación, esta energía es 200 veces menor que la necesaria para liberar un fotoelectrón en el cátodo de un detector de centelleo, que es otro de los detectores utilizados en espectrometría gamma. En cambio, la eficiencia es bastante menor, comparada con la de estos últimos detectores. Es usual definir la eficiencia de un detector de Ge(Li) en relación a la eficiencia absoluta de un centellador de INa(Tl) de 3x3 pulgadas, para el pico de 1.332 keV de ^{60}Co , colocado a 25 cm del detector; con respecto a estos últimos, la eficiencia de los detectores de Ge(Li) que se obtienen comercialmente, está en un rango de 10 a 25% aproximadamente.

Para obtener ese especial poder de resolución, se precisa reducir a un mínimo la corriente inducida por los portadores de carga que se forman espontáneamente en el detector (corriente de fuga). A temperatura ambiente esa corriente alcanza valores suficientes como para impedir cualquier medición. Es necesario, entonces, operar el detector a muy bajas temperaturas, que se

obtienen enfriando con nitrógeno líquido. En realidad, la necesidad de enfriar con nitrógeno líquido no es únicamente un criterio operativo, puesto que la migración de los iones litio en el germanio es apreciable a temperatura ambiente y el detector podría sufrir deterioros importantes de ser expuesto a temperaturas mayores que 100°K.

Como requerimiento adicional, necesario para evitar condensaciones sobre el detector frío, éste se encuentra encerrado en un crióstato perfectamente sellado, al que se ha aplicado vacío del orden de 10^{-5} mm de mercurio. La configuración del crióstato depende de la geometría de las fuentes a medir. La tensión de polarización del detector, usualmente de pocos miles de voltios (2000 V a 4000 V para los detectores usados en este trabajo), es suministrada por una fuente de alta tensión con capacidad para entregar corriente muy pequeña, rara vez superior a 10 mA. El valor de la ondulación o componente alterna de la fuente con respecto a su valor nominal (ripple) debe ser muy pequeño, dado que de no ser así, esta componente podría ser tomada como señal de información. Debe tenerse presente que el detector entrega un pulso muy pequeño y surge de este hecho el requerimiento antes enunciado.

V-2 Preamplificadores y amplificadores

Una cualidad de los detectores de Ge(Li), reconocida implícitamente como necesidad en espectrometría gamma de alta resolución, es su capacidad de entregar una respuesta lineal con relación a la energía de la radiación. La etapa de amplificación debe preservar en forma eficiente las características de resolución y linealidad del detector.

Un detector de Ge(Li), constituido por una zona de resistividad elevada, relativamente aislante o dieléctrica, ubicada en

Entre dos zonas que tienen portadores libres de carga, es decir, que son relativamente conductoras, se comporta como un condensador, pero su capacidad no es constante, pues el espesor de la región libre de portadores de carga varía con la tensión de polarización aplicada. Se puede solucionar este inconveniente utilizando un amplificador sensible no a la amplitud de la tensión de entrada, sino a la carga suministrada por el detector, que sí es proporcional a la energía de la radiación gamma. Esta función es cumplida por el preamplificador.

En forma muy esquemática, se puede decir que el preamplificador consiste en un amplificador operacional de ganancia e impedancia de entradas altas y bajo ruido, conectado en paralelo con un condensador muy estable de baja capacidad (1 pF, aproximadamente), y con una resistencia muy alta, del orden de 1.000 M Ω . Cuando un pulso proveniente del detector llega al preamplificador, el condensador se carga muy rápidamente, originando un pulso de tensión cuya amplitud es proporcional a la carga inicial. El condensador se descarga luego sobre la resistencia acoplada en paralelo.

El pulso de salida del preamplificador puede representarse idealmente como una función escalón, por ser muy corto su tiempo de crecimiento y muy lenta su descarga. Debe tenerse presente que, para los valores de capacidad y resistencia antes mencionados, esto es, 1 pF y 1.000 M Ω , la constante RC del circuito es 1 milisegundo. Un requerimiento básico en espectrometría es que cada pulso debe ser contado individualmente. El efecto de apilamiento de esos pulsos escalón causaría una pérdida de la linealidad del sistema, y debe ser por lo tanto evitado. Por otra parte, como la salida del preamplificador consiste no solamente en pulsos proporcionales a la energía de la radiación gamma, sino también en pulsos de ruidos provenientes del detector o del mismo preamplificador, debe existir un sistema capaz de mejorar la relación señal-ruido. Las dos funciones, de evitar el apila-

miento de pulsos y de mejorar la relación señal-ruido, son cumplidas por el amplificador.

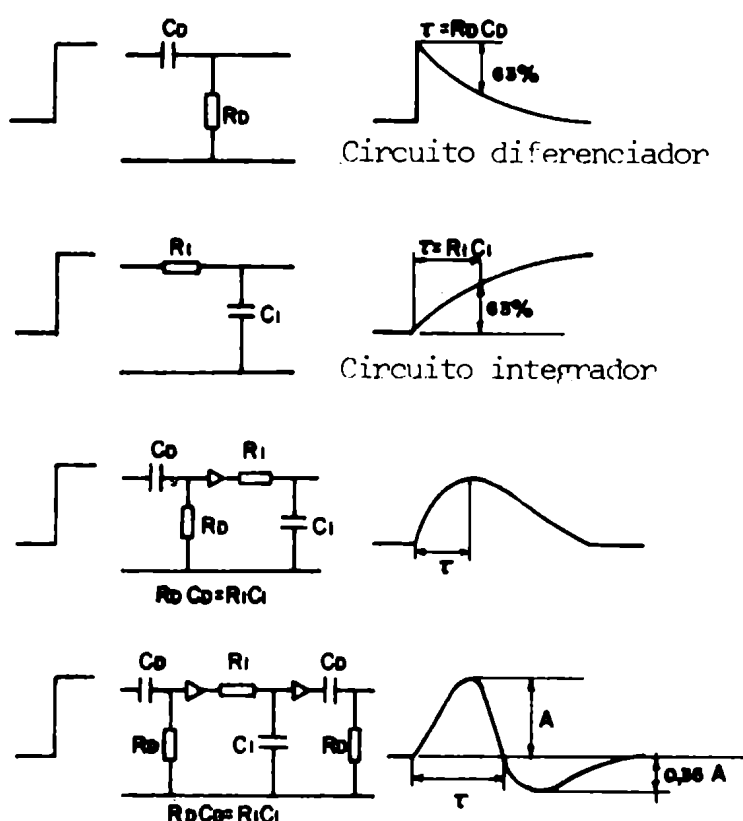


Figura 5- Bloques circuitales de un amplificador (tomado de Crouthamel, 1970).

En la figura 5 aparecen representados los bloques circuitales de un amplificador. Un circuito diferenciador con constante de tiempo fija provoca la rápida caída de los pulsos provenientes del preamplificador, reduciendo el efecto de apilamiento. Otro circuito diferenciador, cuya constante de tiempo puede ser seleccionada por el analista, actúa como un filtro que atenúa la contribución del ruido de baja frecuencia. En forma similar, un circuito integrador representa un filtro para el ruido de alta frecuencia. Ambos circuitos modifican la forma de un pulso escalón, tal como se representa en la figura. La combinación de un circuito de diferenciación y varios circuitos de integración

permite obtener pulsos de forma aproximada a la de una gaussiana (salida unipolar), con una relación señal-ruido óptima. La diferenciación de este pulso produce una salida bipolar, que en ocasiones se utiliza con el fin de obtener un rápido retorno a cero de la señal. La constante de tiempo para la integración puede ser también seleccionada de acuerdo a las características del detector y del preamplificador. La relación óptima señal-ruido se obtiene cuando las constantes de diferenciación e integración son iguales.

V-3 Analizadores multicanales

Las funciones de analizar la altura de los pulsos a la salida del amplificador, que, como se recordará, son proporcionales a la energía de la radiación gamma incidente, y de efectuar el conteo de los pulsos analizados, es decir, de almacenar los datos adquiridos, son cumplidas por el analizador multicanal, el cual, además, es el equipo encargado de comandar las unidades de salida de datos.

El análisis de altura de pulsos se efectúa por medio del conversor analógicodigital, o ADC (analog to digital converter), que es un circuito de conversión amplitud-tiempo.

Uno de los tipos más sencillos funciona de la siguiente manera: cuando un pulso llega al ADC, un circuito envía un pulso de control que habilita una compuerta, la cual permite que aparezca un tren de pulsos iguales provenientes de un oscilador; simultáneamente se genera un pulso lineal creciente. Cuando este pulso creciente alcanza el valor de la amplitud del pulso de entrada, la compuerta se inhabilita y no pasan más los pulsos del oscilador. De esta forma el número de pulsos a la salida del ADC es proporcional a la altura del pulso de entrada.

La tarea de registrar y almacenar el dato proveniente del ADC es cumplida por la unidad de memoria, que consta de tres componentes: un registro de direcciones, la memoria propiamente dicha y el registro de datos. La memoria en los analizadores multicanales funciona en la misma forma que las de las computadoras. Consiste en un número de núcleos de memoria, magnéticas o de semiconductores, agrupados en planos integrados por los núcleos dispuestos en forma de matriz cuadrada. El número de canales es igual al número de núcleos de cada plano, y cada plano está asociado a un dígito binario. Se utilizan cuatro planos por década, relacionando los mismos a los números 1, 2, 4 y 8; cualquier otro número de la misma década puede ser representado por una adecuada combinación de los anteriores. Un multicanal de 4.096 canales, con capacidad de almacenamiento de 999.999 cuentas por canal, tiene una memoria de 24 planos de 4.096 núcleos, ordenados en una matriz de 64 x 64.

Cuando una cuenta debe ser almacenada, el registro de direcciones selecciona la columna y la fila correspondientes al canal elegido según la instrucción codificada del ADC. El contenido previo de la memoria es transferido al registro de datos; se agrega luego esa cuenta y el nuevo registro es llevado otra vez a la memoria. Mediante este sistema, todos los canales comparten el mismo registro de direcciones y de datos.

El procesado de un pulso requiere un tiempo durante el cual el sistema debe ser bloqueado para que ningún otro pulso pueda ser admitido en ese lapso. El análisis de la altura del pulso por el ADC requiere un tiempo proporcional a esa altura, mientras que el tiempo de almacenamiento de una cuenta en la memoria es el mismo, cualquiera sea el número de canal al cual debe agregarse dicha cuenta. Las memorias magnéticas han sido reemplazadas en los últimos tiempos por las de semiconductores, que resultan más baratas y rápidas; éstas tienen, sin embargo, la desventaja de que los datos se pierden cuando se corta la fuente de alimento.

tación del sistema. Las memorias con este defecto se denominan volátiles.

El tiempo durante el cual el multicanal permanece inhabilitado para recibir otros pulsos, por estar ocupado en el análisis de uno previo, es conocido como tiempo muerto. El sistema debe proveer alguna forma de computar el tiempo efectivo de medición, con el objeto de evitar errores en la determinación de la actividad. Esto es posible en todos los modernos multicanales, que poseen relojes encargados de medir únicamente el tiempo vivo. La indicación del tiempo muerto en un multicanal puede dar una idea aproximada de la actividad total de la muestra. Deben evitarse las mediciones con tiempo muerto alto, porque en esas condiciones, independientemente de la respuesta del multicanal, el comportamiento de los otros componentes del sistema (detector, preamplificador y amplificador) puede no ser bueno; el apilamiento de los pulsos puede afectar a la linealidad del sistema, distorsionándose la forma de los picos y empeorando la resolución; la precisión de la determinación puede verse entonces seriamente afectada.

V-4 Salidas de datos

La función de las salidas de datos es la de proveer al analista un medio para obtener la información producida en el analizador multicanal en forma adecuada para su tratamiento posterior.

El primer sistema de salida se encuentra en general integrado al analizador multicanal y consiste en la representación visual de los datos sobre una pantalla. Se utiliza para ello un tubo de rayos catódicos, siendo el espectro mostrado con series de fuentes de desplazamiento horizontal, proporcionales al número de canal, representándose el número de cuentas en cada canal

con un desplazamiento vertical. El control del circuito de la representación visual efectúa el barrido de todos los canales de la memoria en forma secuencial, mientras que tensiones de deflexión vertical, proporcionales al número de cuentas, son suministradas por un convertidor digital análogo. El tiempo de barrido es suficientemente breve como para que el analista tenga una observación prácticamente continua.

Los otros sistemas de salida pueden ser de tipo análogo, como la salida de un graficador, o digital, como las cintas impresas o perforadas. En ocasiones, la representación gráfica de un espectro permite adquirir una idea rápida de la actividad relativa de los picos en una muestra; en otras, espectros sucesivos de una misma muestra posibilitan una inspección rápida del desarrollo de un proceso de separación, o del decaimiento de los nucleidos de interés en determinaciones instrumentales. Por estas razones se utiliza frecuentemente la salida analógica de los datos. El área de los picos era obtenida antiguamente sobre la representación gráfica, pero ahora se utilizan métodos de cálculo directo, a partir de los datos que proporcionan las salidas digitales. Estas pueden ser en cinta impresa, cuando el tratamiento matemático que se dará al espectro es relativamente sencillo, o en cinta perforada, para su procesado por computadoras.

Una opción adicional de salida utilizada en este trabajo, también de tipo digital, es la grabación del espectro en cinta magnética. La grabación permite el almacenamiento rápido de los datos, posibilitando su utilización posterior. Este sistema es especialmente útil cuando se trabaja con nucleidos de periodo corto, o en grupos de muestras, cuando se emplean intercambiadores para la medición.

La mayoría de los multicanales permite la selección de conjuntos de canales tomados como regiones de interés, de forma tal que la salida de datos se efectúe sólo en esas regiones.

Se consume así menos tiempo en la operación, evitándose también la necesidad de almacenar datos innecesarios, junto con los datos de interés.

VI. TRATAMIENTO MATEMATICO DE ESPECTROS GAMMA

Uno de los aspectos más importantes del análisis por activación está relacionado con el tratamiento matemático de los espectros de radiación gamma. Algunos procesos del mismo son sencillos, como el que se aplica al efectuar una curva de calibración en energías, que consiste simplemente en el ajuste a una recta de los datos que relacionan el número de canal con la energía, ya que la respuesta del sistema es lineal, según se ha mencionado en el capítulo V. A veces es necesario la adición de un término cuadrático pequeño, para corregir ligeras desviaciones de la linealidad. La función que vincula a la eficiencia con la energía, discutida en el capítulo IV, es algo más compleja y forma parte, ocasionalmente, del tratamiento de la información obtenida.

En el análisis cuantitativo, la operación matemática de mayor importancia es la averiguación de las áreas de los picos de energía gamma. La elección del método más conveniente para discriminar adecuadamente la fracción del número de cuentas integradas que debe ser atribuida al pico lleva implícita una decisión que influye en la exactitud y la precisión del análisis.

VI-1 Métodos para la integración de picos

Son varios los métodos que han sido propuestos para la integración de las áreas de los picos de un espectro gamma. Algunos de ellos tratan en forma directa la información digital obtenida del analizador multicanal, mientras que otros realizan un ajuste previo de los datos a una función, que es después integrada para calcular el área del pico. Se hará aquí mención de los tres métodos digitales utilizados en este trabajo. Ellos son:

- a) Método del área total (Yule, 1968)

El área del pico se calcula según la fórmula:

$$A = \sum_{j=i}^d a_j - (a_i + a_d) \frac{(d-i+1)}{2}$$

donde:

a_j = número de cuentas acumuladas en el canal j

i = número del canal que representa el límite izquierdo del pico

d = número del canal que representa el límite derecho del pico

b) Método de Wasson

Es una modificación del método del área total, que ha sido citada por Baedeker (1971)

$$A = \sum_{j=-n}^n a_j - (n + \frac{1}{2})(b_n + b_{-n})$$

n = número de canales tomados a la derecha y a la izquierda del canal cero, centro del pico

b_n = número de cuentas del fondo en el canal n , determinado por una línea recta tendida entre los canales i y d , límites del pico

c) Método de Covell (1959)

$$A = \sum_{j=-n}^n a_j - (n + \frac{1}{2})(a_n + a_{-n})$$

Los símbolos tienen el mismo significado que antes

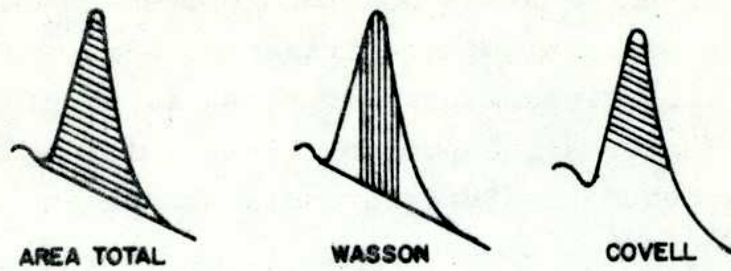


Fig. 6: Representación gráfica del área de un pico, según los diferentes métodos (Baedecker, 1971)

Se formulan ahora algunos comentarios acerca de los tres métodos. En principio parece lógico efectuar la integración del pico sobre su área total, lo cual sería intrínsecamente correcto y básicamente más seguro, si por alguna causa existiera una pérdida de resolución en el sistema. Sin embargo, son varias las objeciones que pueden hacerse a este método, la primera de ellas referida a los límites del pico, que no siempre resultan identificables con claridad. En ocasiones, la inspección de los datos digitales indica que el límite se encuentra cuando cambia el signo de la pendiente en los flancos del pico. Matemáticamente, esto representa un cambio en el signo de la primera derivada. También se emplea como criterio la comparación entre el número de cuentas en canales vecinos, evaluando el significado estadístico de las diferencias entre las mismas; se considera que cuando la diferencia no es estadísticamente significativa, se ha llegado a los límites del pico. En el trabajo comparativo, los límites varían cuando difiere la relación entre el pico y el fondo; se puede cometer, por lo tanto, errores motivados por la elección de límites diferentes para muestra y standard, cuando los respectivos fondos son distintos. Más aún, las diferencias en el fondo pueden causar variaciones en el cómputo de las áreas, pues se supone una distribución lineal de aquél, cuando ésta en realidad puede asumir otras formas (por ejemplo, si el pico está localizado sobre el borde Compton de otro nucleido). Este tipo de aproximación puede causar errores no demasiado importantes, si la estadística del pico es buena, al igual que su relación

con el fondo, pero si estas dos condiciones no se cumplen, los errores pueden pesar significativamente. Por otra parte, si los límites están modificados por la presencia de picos cercanos, se introducen errores que pueden llegar a ser de consideración, especialmente cuando la interferencia ocurre en las muestras y no en el standard.

En el método de Covell no existe el problema de la elección de los límites del pico, ya que se computa una fracción del mismo, que debe ser siempre la misma para el standard y las muestras. Tiene la ventaja de ser un método objetivo, al no requerir la intervención del analista en la identificación de los límites, y de ser menos sensible a la influencia de picos vecinos, pero el error en la determinación del área aumenta con respecto al método del área total.

El método de Wasson, en el cual se computa la fracción del pico que se distingue más netamente del fondo, presenta intrínsecamente menor error estadístico que el de Covell, pero tiene las mismas desventajas que el método del área total, en lo que respecta a la elección de los límites del pico, y a la influencia de interferencias por picos vecinos.

Los resultados de la aplicación de los tres métodos en las determinaciones realizadas serán comentados más adelante.

VI-2 Alisado de espectros

Entre los problemas que deben resolverse en el análisis por activación, se encuentra la identificación de los picos en el espectro. En los casos en los que se distingue la presencia de un pico deficientemente definido en relación al fondo, el problema del análisis de un elemento estaría resuelto sólo en su aspecto cualitativo, pues al pasar al cálculo del área efectiva del

mismo, se encontrarían dificultades para definir adecuadamente sus límites o su centro. En ocasiones, la indefinición puede ser de un orden tal que la existencia misma del pico pasaría a ser el interrogante principal.

La técnica conocida como alisado de espectros se aplica usualmente para la resolución de problemas como los citados precedentemente, y se basa en el concepto de función de convolución. El proceso se realiza tomando una serie fija de canales del espectro, cuyos valores en cuentas se ajustan a una función determinada, mediante el uso de factores llamados integradores de convolución. Efectuado el ajuste, el número de cuentas correspondientes al canal central de la serie de puntos tomados se reemplaza por el valor que resulta de la función ajustada. Se desecha luego en la serie el canal de la izquierda; se agrega un nuevo canal, a la derecha, y se realiza otra vez el ajuste, resultando así otro valor, que reemplazará al número de cuentas del canal central de esta nueva serie. Repitiendo el proceso, se obtendrá la función de alisado correspondiente al espectro o a la zona de interés, excluyendo, claro está, a los canales extremos a la izquierda y a la derecha, los que no pueden ser alisados.

Para que el alisado pueda aplicarse, la variación de la función que describe el espectro debe ser relativamente suave, es decir que no debe haber variaciones bruscas entre canal y canal. Savitzky y Golay (1964) describieron una forma simplificada de efectuar el ajuste a un polinomio por cuadrados mínimos, utilizando apropiados factores de normalización, que tabularon para polinomios de segundo hasta quinto grado, con series de puntos de 5 a 25. Con la utilización de estos factores todo el proceso de alisado se simplifica enormemente, al punto tal que puede ser efectuado por calculadoras programables, sin necesidad de emplear grandes computadoras. Obviamente, el proceso de alisado debe ser elegido sobre la base de una función correcta. En el caso de los espectros de energía gamma, para series pequeñas de puntos, el

proceso es correctamente descrito por un polinomio de tercer grado. El número de puntos que debe elegirse para las series es función de la resolución del sistema (Yule, 1967). Este número es el inmediato inferior a la resolución, que es posible emplear para el ajuste (debe tenerse presente que la serie se compone de números impares). Series con menos puntos conducen a un alisado insatisfactorio, mientras que si el número de canales es superior al óptimo, los picos tienden a achatarse, distorsionando la información.

El alisado de espectros es muy útil para disminuir la influencia de las fluctuaciones estadísticas del fondo. La experiencia del autor tiende a confirmar las bondades de este método, salvo cuando existen picos superpuestos, o vecinos con muy poca separación; en esos casos, la variación del número de cuentas con el número de canal es lo suficientemente abrupta como para que la información correspondiente a un pico influya en la del otro; es corriente que el alisado aplicado a picos superpuestos conduzca a un pico ancho, en lugar del pico doble original.

VII. INTERFERENCIAS Y ERRORES EN ANALISIS POR ACTIVACION

El estudio sobre las condiciones de determinación de elementos mediante la técnica de análisis por activación neutrónica está íntimamente ligado a la investigación de las interferencias y errores posibles. Comenzando con las interferencias, en este trabajo se las ha clasificado en dos tipos: las causadas por reacciones nucleares y las que ocurren durante la medición del radio nucleido analizado.

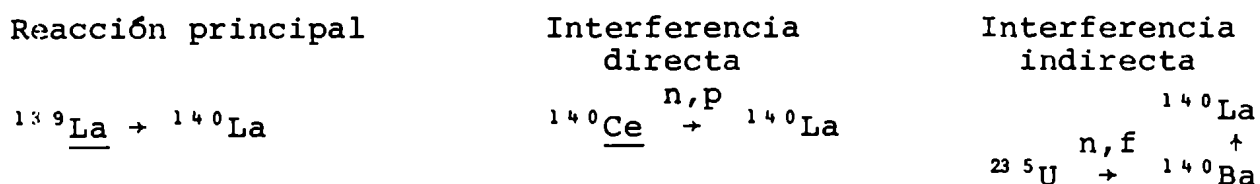
VII-1 Interferencias por reacciones nucleares

Este tipo de interferencias comprende a todas las reacciones nucleares, distintas de la reacción principal, que conducen al radionucleido considerado. Pueden dividirse en primarias, cuando ocurren únicamente con reacciones inducidas por la partícula bombardeante, neutrones en nuestro caso, y secundarias, cuando por una primera reacción se producen otras partículas nucleares, que inducen a su vez la reacción interferente. El ejemplo citado en III-2 (producción de ^{18}F a partir de Li y O) puede ilustrar un caso de interferencia por reacción secundaria, para una reacción principal: $^{19}\text{F}(n,2n)^{18}\text{F}$.

Tal como se aclaró en ese capítulo, no ocurren reacciones secundarias relevantes entre los elementos considerados, razón por la cual el tratamiento de las interferencias que provocan no pasará de la simple mención anterior. En cambio, las interferencias primarias pueden ser importantes, y se tratarán extensamente. Se dividen en interferencias de primero y segundo orden.

Las interferencias de primer orden son aquéllas provocadas por una única reacción nuclear, en forma directa (el producto de la reacción es el nucleido de interés) o indirecta (el nucleido

do de interés se forma a partir del decaimiento del producto de la reacción de interferencia). Ejemplos de los dos casos son:



Si con el subíndice p caracterizamos al elemento sobre el cual se induce la reacción principal, incluyendo al radionucleido producido, que se supone originado por esta reacción, y con i a la interferencia, la medición de la actividad del producto implicará la suposición de la validez de la igualdad:

$$A_p = \frac{m_p N_{AV} \theta_p}{PA_p} \phi t \left[\sqrt{\frac{T_0}{T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} g_p \sigma_p + L(I_p + \Delta I_p) \right] (1 - e^{-\lambda_p t_{ir}}) e^{-\lambda_p t}$$

(Se ha cambiado aquí el subíndice del tiempo de irradiación, para evitar falsas identificaciones con la interferencia)

La actividad medida puede estar, en realidad, originada por la interferencia. Si esto ocurre, tenemos para el primer caso, reacción umbral inducida por neutrones rápidos, lo siguiente:

$$A_p = \frac{m_i N_{AV} \theta_i}{PA_i} \phi r \bar{\sigma}_i (1 - e^{-\lambda_p t_{ir}}) e^{-\lambda_p t}$$

La suposición de que la actividad medida ha sido originada por la reacción principal, dará como resultado, luego de la medición y el cálculo, una concentración errónea de p en la matriz considerada, que llamaremos concentración aparente, $|p|_{ap}$.

Esta concentración aparente puede expresarse en función de la contribución del elemento interferente, $|i|$, igualando los tér

menos de las dos ecuaciones anteriores. Queda de esta forma:

$$[p]_{ap} = [i] \frac{\theta_i PA_p \phi_T}{\theta_p PA_i \phi_T} \frac{\bar{\sigma}_i}{\sqrt{\frac{T_0}{T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} g_p \sigma_p + L(I_i + \Delta I_i)}$$

Debe observarse que la interferencia producida por i no depende, en este caso, de los tiempos de irradiación o de decaimiento; en cambio, varía según la posición de irradiación en el reactor, pues es función de las relaciones entre las componentes de flujo rápido, epitérmica y térmica.

La actividad de la interferencia producida por reacción i directa es:

$$A_p = \frac{\pi I N_{AV} \theta_i R_i}{(\lambda_p - \lambda_i) PA_i} \phi_T \left[\sqrt{\frac{T_0}{T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} g \sigma_i + L(I_i + \Delta I_i) \right] \left[\lambda_p (1 - e^{-\lambda_i t_{ir}}) e^{-\lambda_i t} - \lambda_i (1 - e^{-\lambda_p t_{ir}}) e^{-\lambda_p t} \right]$$

En este caso, el subíndice i designa también al radionucleido producido en forma directa por la reacción de interferencia (el radionucleido i es la madre del radionucleido p). R_i es el rendimiento de la reacción de fisión para la producción del radionucleido i .

La concentración aparente de p producida por i es, en este caso:

$$[p]_{ap} = [i] \frac{R_i \theta_i PA_p \left[\sqrt{\frac{T_0}{T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} g_i \sigma_i + L(I_i + \Delta I_i) \right]}{(\lambda_p - \lambda_i) \theta_p PA_i \left[\sqrt{\frac{T_0}{T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} g_p \sigma_p + L(I_p + \Delta I_p) \right]} \left[\lambda_p \frac{(1 - e^{-\lambda_i t_{ir}})}{(1 - e^{-\lambda_i t_{ir}})} e^{-(\lambda_i - \lambda_p)t} - \lambda_i \right]$$

La función resulta bastante más compleja que la anterior, dependiendo además de los tiempos de irradiación y decaimiento. En el caso ilustrado, que se refiere a la fisión de ^{235}U inducida por neutrones térmicos y epitérmicos, el flujo térmico no aparece en la ecuación, pero sí la relación $\phi_{\text{epi}}/\phi_{\text{t}}$. En otros casos donde la interferencia podría ser causada en forma indirecta por una reacción umbral, la relación $\phi_{\text{r}}/\phi_{\text{t}}$ figura explícitamente en la expresión.

Las interferencias de segundo orden son siempre indirectas, y se producen por doble captura neutrónica, en reacciones como las ejemplificadas en III-2. Los pares reacción principal-interferencia, pueden ser del tipo:

Reacción principal	Interferencia
a) $\underline{3} \rightarrow 4$	$\begin{array}{c} \underline{3} \rightarrow 4 \\ \uparrow \\ \underline{1} \rightarrow 2 \\ \phantom{\underline{1} \rightarrow 2} \uparrow \\ \phantom{\underline{1} \rightarrow 2} 5 \end{array}$
b) $\underline{4} \rightarrow 5$	$\underline{1} \rightarrow 2 \rightarrow 3$

Se reservará la denominación de interferencia de segundo orden para los pares esquematizados en a), mientras que las del caso b) serán conocidas en adelante como interferencia por reacciones sucesivas de captura. Esta denominación es arbitraria, y se realiza únicamente para diferenciar los casos posibles.

En las ecuaciones que siguen, y con el objeto de simplificar las expresiones, σ se referirá a la sección eficaz efectiva en un reactor, es decir, al término $(T_0/T)^{1/2}(\pi^{1/2}/2)g\sigma + L(I + \Delta I)$, y ϕ será el flujo térmico. El tratamiento matemático diferirá con respecto a los vistos hasta ahora en la consideración del quemado del blanco, a consecuencia de la reacción nuclear; resulta lógico suponer que los efectos de interferencia serán significativos cuando las secciones eficaces involucradas son altas,

y, en este caso, el quemado del blanco podría ser igualmente significativo.

La expresión de la actividad del nucleido 4 en la interferencia de segundo orden se puede obtener resolviendo los siguientes sistemas de ecuaciones:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \sigma_{12} \phi$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \sigma_{12} - \lambda_2 N_2$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - N_3 \sigma_{34} \phi$$

$$\frac{dN_4}{dt} = N_3 \sigma_{34} \phi - \lambda_4 N_4$$

y se obtienen las expresiones:

$$N_1 = N_{01} e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}}$$

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \sigma_{12} \phi} N_{01} \sigma_{12} \phi (e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_2 t_{ir}})$$

$$N_3 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \sigma_{12} \phi} N_{01} \sigma_{12} \phi \left[\frac{1}{(\sigma_{34} - \sigma_{12}) \phi} (e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}} - e^{-\sigma_{34} \phi t_{ir}}) - \frac{1}{\sigma_{34} \phi - \lambda_{12}} (e^{-\lambda_2 t_{ir}} - e^{-\sigma_{34} \phi t_{ir}}) \right]$$

$$A_4 = \lambda_4 \lambda_2 N_{01} \sigma_{12} \sigma_{34} \phi^2 \left[\frac{1}{(\sigma_{34} - \sigma_{12}) \phi (\lambda_4 - \sigma_{12} \phi) (\lambda_2 - \sigma_{12} \phi)} (e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_4 t_{ir}}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{(\lambda_4 - \lambda_2) (\lambda_2 - \sigma_{34} \phi) (\lambda_2 - \sigma_{12} \phi)} (e^{-\lambda_2 t_{ir}} - e^{-\lambda_4 t_{ir}}) - \right. \\ \left. - \frac{1}{(\sigma_{34} - \sigma_{12}) \phi (\lambda_4 - \sigma_{34} \phi) (\lambda_2 - \sigma_{34} \phi)} (e^{-\sigma_{34} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_4 t_{ir}}) \right]$$

La actividad del nucleido 4, según la reacción principal, es:

$$A_4 = \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \sigma_{34} \phi} N_{03} \sigma_{34} \phi (e^{-\sigma_{34} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_4 t_{ir}})$$

Siguiendo la nomenclatura empleada anteriormente, se simboliza con p a todas las variables involucradas en la reacción principal (3 + 4), mientras que con i serán designadas las dependientes de la primera reacción de interferencia. Efectuando la igualdad de las dos expresiones de A y el cambio de subíndices, la concentración aparente de p en función de la concentración i resulta:

$$[p] a_p = [i] \lambda_i \frac{\theta_i P A P}{\theta_p P A_i} \sigma_i \phi \left[\frac{1}{(\sigma_p \phi - \lambda_i) (\sigma_p - \sigma_i) \phi} + \frac{(\lambda_p - \sigma_p \phi)}{(\lambda_p - \sigma_i \phi) (\lambda_i - \sigma_i \phi) (\sigma_p - \sigma_i) \phi} \right. \\ \left. \frac{(e^{-\sigma_i \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}})}{(e^{-\sigma_p \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}})} \frac{(\lambda_p - \sigma_p \phi)}{(\lambda_p - \lambda_i) (\sigma_p \phi - \lambda_i) (\lambda_i - \sigma_i \phi)} \frac{(e^{-\lambda_i t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}})}{(e^{-\sigma_p \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}})} \right]$$

Debe observarse que la expresión final es función del flujo térmico y de la relación $\phi_{epi}/\phi t$, que aparece a través de la sección eficaz efectiva. Es función, además, del tiempo de irradiación, pero no del tiempo de decaimiento.

Para las interferencias por reacciones de captura, las ecuaciones que deben resolverse son:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \sigma_{12} \phi$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \sigma_{12} \phi - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi) N_2$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_2 \sigma_{23} \phi - \lambda_3 N_3$$

$$\frac{dN_5}{dt} = \lambda_3 N_3 - \lambda_5 N_5$$

Resultan entonces las siguientes expresiones, correspondientes al fin de la irradiación:

$$N_1 = N_{01} e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}}$$

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 + (\sigma_{23} - \sigma_{12}) \phi} N_{01} \sigma_{12} \phi \left[e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}} - e^{-(\lambda_2 + \sigma_{23} \phi) t_{ir}} \right]$$

$$A_3 = \frac{\lambda_3}{\lambda_2 + (\sigma_{23} - \sigma_{12}) \phi} N_{01} \sigma_{12} \sigma_{23} \phi^2 \left\{ \frac{1}{\lambda_3 - \sigma_{12} \phi} (e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_3 t_{ir}}) - \frac{1}{\lambda_3 - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi)} \left[e^{-(\lambda_2 + \sigma_{23} \phi) t_{ir}} - e^{-\lambda_3 t_{ir}} \right] \right\}$$

$$A_5 = \frac{\lambda_5 \lambda_3}{\lambda_2 + (\sigma_{23} - \sigma_{12}) \phi} N_{01} \sigma_{12} \sigma_{23} \phi^2 \left\{ \frac{1}{(\lambda_3 - \sigma_{12} \phi)(\lambda_5 - \sigma_{12} \phi)} (e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_5 t_{ir}}) - \frac{1}{[\lambda_5 - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi)][\lambda_3 - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi)]} \left[e^{-(\lambda_2 + \sigma_{23} \phi) t_{ir}} - e^{-\lambda_5 t_{ir}} \right] + \frac{\lambda_2 + (\sigma_{23} - \sigma_{12}) \phi}{(\lambda_5 - \lambda_3)[\lambda_3 - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi)](\lambda_3 - \sigma_{12} \phi)} (e^{-\lambda_3 t_{ir}} - e^{-\lambda_5 t_{ir}}) \right\}$$

Al cabo de un tiempo t , la ecuación que debe resolverse es:

$$\frac{dN_5}{dt} = \lambda_3 N_3 - \lambda_5 N_5$$

resultando entonces:

$$A_5(t) = \frac{\lambda_5 \lambda_3}{\lambda_2 + (\sigma_{23} - \sigma_{12}) \phi} N_{01} \sigma_{12} \sigma_{23} \phi \left\{ \frac{1}{\lambda_5 - \lambda_3} \left[\frac{1}{\lambda_3 - \sigma_{12} \phi} (e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_3 t_{ir}}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{\lambda_3 - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi)} [e^{-(\lambda_2 + \sigma_{23} \phi) t_{ir}} - e^{-\lambda_3 t_{ir}}] \right] (e^{-\lambda_3 t} - e^{-\lambda_5 t}) + \right. \\ \left. + \left[\frac{1}{(\lambda_3 - \sigma_{12} \phi)(\lambda_5 - \sigma_{12} \phi)} (e^{-\sigma_{12} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_5 t_{ir}}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{[\lambda_5 - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi)][\lambda_3 - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi)]} [e^{-(\lambda_2 + \sigma_{23} \phi) t_{ir}} - e^{-\lambda_5 t_{ir}}] + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\lambda_2 + (\sigma_{23} - \sigma_{12}) \phi}{(\lambda_5 - \lambda_3)[\lambda_3 - (\lambda_2 + \sigma_{23} \phi)](\lambda_3 - \sigma_{12} \phi)} (e^{-\lambda_5 t_{ir}} - e^{-\lambda_3 t_{ir}}) \right] e^{-\lambda_5 t} \right\}$$

Efectuando el planteo para la reacción principal, se encuentra que este caso es formalmente análogo a otros vistos anteriormente, pues consiste en el decaimiento del producto de una reacción directa. Su expresión es:

$$A_5(t) = \frac{\lambda_5}{\lambda_5 - \sigma_{45} \phi} N_{04} \sigma_{45} \phi (e^{-\sigma_{45} \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_5 t_{ir}}) e^{-\lambda_5 t}$$

Denominando, como antes, con i a la primera de las reacciones que conducen a la interferencia, y con ii a la segunda, sien

do p la reacción principal, e igualando las dos expresiones de A_5 , se obtiene:

$$\begin{aligned}
 [p] \sigma_p = [i] & \frac{\lambda_{ii}(\lambda_p - \sigma_p \phi)}{\lambda_i + (\sigma_{ii} - \sigma_i) \phi} \frac{\theta_i \rho_A \rho_{\sigma_i} \sigma_{ii} \phi}{\theta_p \rho_A \sigma_p} \left\{ \frac{1}{\lambda_p - \lambda_{ii}} \left[\frac{1}{\lambda_{ii} - (\lambda_i + \sigma_{ii} \phi)} \right. \right. \\
 & \frac{[e^{-(\lambda_i + \sigma_{ii} \phi)t_{ir}} - e^{-\lambda_{ii}t_{ir}}]}{[e^{-\sigma_p \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}}]} - \frac{1}{\lambda_{ii} - \sigma_i \phi} \frac{[e^{-\sigma_i \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_{ii}t_{ir}}]}{[e^{-\sigma_p \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}}]} \left. \left. \right] [1 - e^{-(\lambda_{ii} - \lambda_p)t}] + \right. \\
 & + \frac{1}{(\lambda_{ii} - \sigma_i \phi)(\lambda_p - \sigma_i \phi)} \frac{[e^{-\sigma_i \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}}]}{[e^{-\sigma_p \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}}]} - \frac{1}{[\lambda_p - (\lambda_i + \sigma_{ii} \phi)][\lambda_{ii} - (\lambda_i + \sigma_{ii} \phi)]} \\
 & \left. \frac{[e^{-(\lambda_i + \sigma_{ii} \phi)t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}}]}{[e^{-\sigma_p \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}}]} + \frac{\lambda_i + (\sigma_{ii} - \sigma_i) \phi}{(\lambda_p - \lambda_{ii})[\lambda_{ii} - (\lambda_i + \sigma_{ii} \phi)](\lambda_{ii} - \sigma_i \phi)} \frac{(e^{-\lambda_{ii}t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}})}{(e^{-\sigma_p \phi t_{ir}} - e^{-\lambda_p t_{ir}})} \right\}
 \end{aligned}$$

La expresión que liga a la concentración aparente de p con la concentración de la interferencia es función del flujo térmico y de la relación ϕ_{epi}/ϕ_{it} , así como también de los tiempos de irradiación y decaimiento.

VII-2 Interferencias en la medición

Las interferencias que ocurren durante la medición del nucleido de interés son provocadas, en algunos casos, por la existencia de actividades altas de otros nucleidos, y en otros por superposición total o parcial de los picos.

Tomemos el primer factor: el pico a medir puede encontrarse en la zona de la distribución Compton de la interferencia, aumentando el error del método de determinación de su área, debido a la necesidad de restar un fondo alto; en los casos más extremos, el pico estará o bien deficientemente definido en relación al fondo, o peor aún, totalmente enmascarado por éste. Es en estos casos cuando la separación radioquímica, destinada a aislar el elemento a determinar, o bien a eliminar las inter-

ferencias mayores, surge como una necesidad.

Otro aspecto del mismo problema es la presencia de altas actividades de un nucleido que, siendo emisor de rayos gamma de menor energía que el de interés, interfiere en la medición al impedir aproximar la muestra al detector, con la consiguiente pérdida de sensibilidad. Esta interferencia puede suprimirse empleando métodos de separación química, o bien interponiendo absorbedores entre la muestra y el detector, método que será discutido en el capítulo XII. La superposición de los picos debe ser tratada en forma diferente, según que se produzca en forma total o parcial. En el primer caso, se puede estimar la concentración aparente del elemento principal, en función de la concentración de la interferencia, a partir de la ecuación de activación. Debe tenerse presente que las actividades involucradas no corresponden al mismo nucleido, como en los casos tratados en el punto anterior, sino que se trata simplemente de la incorrecta asignación de un pico. Recordando también que $A=c \cdot e^{-\lambda} \cdot in^{-1}$ (se simboliza aquí la intensidad con in en lugar de i , para evitar confusiones) y suponiendo que los dos nucleidos involucrados se producen por activación directa, se tiene:

$$I_{p/ap} = I_i \frac{\theta_i PA_p in_i \left[\sqrt{\frac{I_0 \sqrt{\pi}}{T}} g_i \sigma_i + L(I_i + \Delta I_i) \right] (1 - e^{-\lambda_i t_{irr}}) e^{-(\lambda_i - \lambda_p) t}}{\theta_p PA_i In_p \left[\sqrt{\frac{I_0 \sqrt{\pi}}{T}} g_p \sigma_p + L(I_p + \Delta I_p) \right] (1 - e^{-\lambda_p t_{irr}})}$$

Cuando el nucleido producido por la interferencia emite rayos gamma de otras energías, es posible hacer una determinación experimental del grado en que llega a interferir en el análisis del nucleido en estudio, partiendo de la relación entre el pico de interés y los restantes.

La superposición parcial de los picos representa un problema de naturaleza diferente. En primer lugar, es perceptible en el análisis del espectro, puesto que la interferencia aparece como una distorsión en la forma del pico medido, y por lo tanto, resulta sencillo el reconocimiento de su existencia. En cambio, las mayores dificultades se presentan en el tratamiento matemático, especialmente cuando se emplean para calcular el área de los picos métodos que consideran sólo una fracción del mismo, como los de Covell y Wasson, citados en el capítulo anterior. Tanto el cálculo a partir de las actividades formadas como la determinación experimental de la relación de los picos de la interferencia son, en este caso, sólo aproximadamente útiles para demostrar, por ejemplo, que el grado de interferencia no es grande, pero cuando esto no sucede es necesario descomponer por medios matemáticos el pico compuesto.

En los capítulos correspondientes a las partes experimentales se discutirán todos los casos de interferencia mencionados, tanto en su aspecto cuantitativo, como en las soluciones propuestas para cada problema.

VII-3 Errores

Es corriente identificar a los errores en análisis por activación con las variaciones estadísticas del conteo. Este factor es, efectivamente, una de las fuentes de error, aunque no siempre resulta la más importante. Como es sabido, la ley de desintegración radiactiva sigue una distribución binominal, que puede aproximarse en casi todos los casos a una de Poisson. En mediciones integradas de actividad, admitida la aproximación a la distribución de Poisson, la varianza es igual al número de cuentas registradas. Cuando se realizan mediciones por espectrometría gamma, se obtiene un espectro donde se supone que las cuentas en cada canal siguen una distribución normal. Si además se

admite que la correlación entre las cuentas de los diferentes canales es cero, es decir, que las cuentas son estadísticamente independiente (Eckoff, 1969) es válida la fórmula:

$$V = \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial a_j} \right)^2 a_j$$

donde A es el área del pico en consideración, V su varianza y a_j el número de cuentas en cada canal j utilizado en el cálculo.

Si denominamos i al límite izquierdo del pico y d al límite derecho, mientras que c es el canal en el cual se encuentra el máximo de cuentas, las áreas definidas en VI-1 se pueden expresar en la forma:

$$A = \sum_{j=i}^d a_j - \frac{(d-i+1)}{2} (a_i + a_d) \quad (\text{AREA TOTAL})$$

$$A = \sum_{j=c-n}^{c+n} a_j - (n + \frac{1}{2}) (b_{c-n} + b_{c+n}) \quad (\text{WASSON})$$

$$A = \sum_{j=c-n}^{c+n} a_j - (n + \frac{1}{2}) (a_{c-n} + a_{c+n}) \quad (\text{COVELL})$$

Como se recordará, b representa el fondo en los canales que indica el subíndice, definido según una línea recta trazada entre los límites del pico.

Las varianzas resultan de aplicar la fórmula de propagación de errores escrita anteriormente. Se tiene así, para el método de área total:

$$v = A + \frac{(d-i+1)(d-i-1)}{4} (a_i + a_d)$$

y para el método de Covell:

$$v = A + (n + \frac{1}{2})(n - \frac{1}{2})(a_{c-n} + a_{c+n})$$

Se ha dejado deliberadamente para el final la expresión de la varianza para el método de Wasson, pues el autor del presente trabajo ha encontrado un error en la fórmula publicada en el ya citado artículo de Baedeker, en el cual se describe este método. La varianza para el método de Wasson, según Baedeker, es:

$$v^* = \sum_{j=c-n}^{c+n} a_j + (n + \frac{1}{2})^2 (b_{c-n} + b_{c+n})$$

El asterisco ha sido agregado aquí con el objeto de destacar que esta fórmula no expresa correctamente la varianza. Este aspecto es particularmente importante, pues otros autores (Travesí, 1974; Rocca, 1976; Mignosin, 1982) han utilizado la expresión incorrecta, y no se ha encontrado mención en la bibliografía que consigne el desarrollo adecuado.

El error conceptual proviene de considerar a los términos b como independientes, y tratar su varianza como si ellos fueran un número de cuentas efectivamente acumulado en un canal, lo cual implica suponer que $V_b = b$. En realidad, tanto b_{c-n} como b_{c+n} son funciones de a_i y a_d , verdaderos términos independientes. Expresando los términos según su definición, se tiene:

$$b_{c-n} = a_1 + \frac{(c-n-i)}{d-i} (a_d - a_1)$$

$$b_{c+n} = a_1 + \frac{(c+n-i)}{d-i} (a_d - a_1)$$

y por lo tanto:

$$(n + \frac{1}{2}) (b_{c-n} + b_{c+n}) = \frac{(2n+1)}{d-i} [(d-c) a_1 + (c-i) a_d]$$

con lo cual la varianza del área resulta:

$$v = \sum_{j=c-n}^{c+n} a_j + \left(\frac{2n+1}{d-i}\right)^2 [(d-c)^2 a_1 + (c-i)^2 a_d] \quad (1)$$

mientras que la expresión propuesta por Baedeker es:

$$v^* = \sum_{j=c-n}^{c+n} a_j + (n + \frac{1}{2}) (b_{c-n} + b_{c+n}) =$$

$$= \sum_{j=c-n}^{c+n} a_j + \frac{(2n+1)^2}{2(d-i)} [(d-c) a_1 + (c-i) a_d] \quad (2)$$

Obsérvese que las expresiones (1) y (2) son iguales únicamente cuando $(d-i) = 2(d-c) = 2(c-i)$, es decir, cuando el pico es perfectamente simétrico en relación al máximo. En el caso general, la fórmula que expresa correctamente la varianza es (1).

Un artículo reciente (Spyrou y colaboradores, 1981) señala que en la medición de nucleidos de periodos cortos, la aplicación de la estadística de Poisson cuando $\lambda t > 0,131$ conduce a

una sobrestimación del error, proponiendo en su reemplazo la función de Ruark-Devol. Los autores concluyen preguntándose si la precisión (al 95% de confianza) no debería calcularse según la expresión $(Se^{-\lambda_S t} + 2Be^{-\lambda_B t}) \cdot S^{-1}$, en lugar de $(S + 2B)^{1/2} \cdot S^{-1}$, donde S es la señal del isótopo de interés, de constante de desintegración λ_S , y B el fondo bajo el pico, con λ_B como constante de desintegración "de matriz". Aunque la propuesta es formalmente correcta, la aplicación de esta función haría necesario el conocimiento exacto de la función de decaimiento del fondo bajo el pico de interés, lo cual requeriría no sólo la identificación de todos los nucleidos presentes, sino también la proporción relativa en la que cada uno de ellos contribuye al fondo, además de la distorsión que provoca el tiempo muerto. En la mayoría de los casos, este requerimiento sería de muy difícil, si no imposible, cumplimiento. En este trabajo se han empleado las fórmulas que resultan de aplicar la estadística de Poisson; debe admitirse, en consecuencia, una sobrestimación del error en las mediciones de nucleidos de corto periodo de semidesintegración, aunque con la aclaración de que la aplicación incorrecta de la función propuesta en reemplazo de la de Poisson, muy probable, por otra parte, atendiendo a los problemas mencionados, podría conducir a expresiones inadecuadas para el error, incluyendo una peligrosa subestimación.

La consideración de las variaciones estadísticas del conteo como fuente de error no excluye la mención de otras posibles fuentes. Estas son:

- a) Autoblindaje de las muestras debido a diferentes tamaños y concentraciones: este factor ya fue mencionado en II-3, incluyendo las posibles soluciones. El efecto de autoblindaje debe ser siempre investigado. Se ha propuesto un método para reconocer la existencia del mismo (Bowen y Gibbons, 1963) que consiste en irradiar muestras del material a analizar, de tamaño variable, para luego grafi

car la actividad específica en función de la masa de la muestra. Se puede plantear una restricción a este método, que estaría dada por la posibilidad de que el flujo varíe por efecto de geometría, y no de absorción, llevando a una conclusión errónea. Por ejemplo, si variaciones en la actividad específica de una muestra se deben a variaciones del flujo por geometría en la dirección axial, se puede utilizar como standard otro material, siendo suficiente que su tamaño sea el mismo que el de la muestra, para que el trabajo comparativo sea correcto. Si, en cambio, las diferencias se deben a la autoabsorción, deben considerarse las opciones comentadas en II-3. En general, resulta aconsejable irradiar muestras pequeñas, cuando se desea hacer mínima la autoabsorción.

- b) Variaciones del flujo neutrónico para diferentes posiciones de la muestra: la posibilidad de existencia de variaciones del flujo por la geometría de la irradiación, como fuente de error, quedó sugerida implícitamente en la discusión anterior. Puesto que, obviamente, es imposible irradiar muestras y standards al mismo tiempo y en el mismo lugar, es necesario efectuar una evaluación previa de las variaciones posibles del flujo en la posición de irradiación elegida.
- c) No reproducibilidad de la geometría de las fuentes con respecto al detector: este efecto está relacionado con el tamaño de muestras y standards, siendo más significativo cuando las fuentes se miden cerca del detector.
- d) Inhomogeneidad de la muestra: este problema afecta a cualquier técnica analítica, pero puede resultar más importante en análisis por activación, donde la porción de la muestra seleccionada para el análisis es, en ge-

neral, pequeña, según lo discutido en a). Cuando se irradiana material geológico, el peso de la muestra no sobrepasa las decenas de miligramos, siendo menor en ocasiones. Deben realizarse pruebas de homogeneidad, con el objeto de evaluar la influencia de este factor en el error total.

- e) Variaciones en la respuesta del equipo: uno de los problemas que pueden presentarse en la medición es el de los pequeños corrimientos que eventualmente se producen durante el transcurso de la misma. No se trata aquí a los causados por las mediciones efectuadas en condiciones inadecuadas de geometría, con velocidades de conteo excesivamente altas para la respuesta del equipo, los que implican además una distorsión evidente en la formación de los picos, pues el realizar este tipo de mediciones representa simplemente una mala práctica. En cambio, los pequeños corrimientos que ocurren por un factor externo, tal como los cambios en la temperatura ambiente, son independientes de los cuidados que el analista ponga en la realización de la medición. Esos corrimientos se traducen en pérdida de la resolución, con el consiguiente ensanchamiento del pico. En el caso de que la respuesta del equipo no haya sido constante durante la medición de muestra y standard, y si el método de cálculo de áreas pertenece al tipo de los que toman una fracción del mismo, se producirá un error al efectuar la comparación, pues las fracciones relativas no serán las mismas en los dos casos.
- f) Diferencias en el comportamiento de los métodos para el cálculo de áreas: este factor está relacionado con la necesidad de restar el fondo bajo el pico, común a todos los métodos de cálculo de áreas. Estos métodos son así influenciados en mayor o menor grado, por las caracte

terísticas del fondo, su forma y dimensión. En la medi
da en que el fondo bajo el pico de interés sea diferen
te para standard y muestra, y que el método de cálculo
sea sensible a estas diferencias, ocurrirá un error,
tanto más grande cuanto mayores sean esos efectos.

PARTE
EXPERIMENTAL:
DESCRIPCION
Y
ASPECTOS
METODOLOGICOS

VIII. CONDICIONES DE TRABAJO

Se han revisado en los capítulos anteriores los factores generales de importancia en análisis por activación neutrónica. En el presente capítulo, se detallarán todos los pasos que, a juicio del autor, deben seguirse para la realización de un análisis adecuado, mientras que en capítulos posteriores se describirán las experiencias efectuadas, tendientes a definir cada uno de los aspectos mencionados.

Las condiciones de trabajo planteadas comprenden los siguientes pasos:

- 1) Selección y toma de muestras.
- 2) Elección de los elementos a determinar.
- 3) Búsqueda de datos nucleares de la matriz y de los elementos en consideración.
- 4) Búsqueda bibliográfica general.
- 5) Estudio y predicción de interferencias.
- 6) Ensayos previos.
- 7) Elección de los tiempos de irradiación y decaimiento.
- 8) Definición de las condiciones de irradiación.
- 9) Preparación de patrones para el análisis.
- 10) Preparación de muestras y standards para la irradiación.
- 11) Pruebas de homogeneidad en muestras y standards.
- 12) Investigación sobre variaciones del flujo neutrónico.
- 13) Ensayos de separación química.
- 14) Elección del método de separación.
- 15) Determinación del rendimiento.
- 16) Preparación de las muestras para la medición.
- 17) Definición de las condiciones de medición.
- 18) Estudio de fluctuaciones durante la medición.
- 19) Tratamiento matemático del espectro.
- 20) Elección del método de computación de áreas.
- 21) Realización del cálculo de concentración.
- 22) Estudio sobre el significado del valor hallado.

- 23) Elaboración de las conclusiones sobre el método empleado.

Los pasos 13), 14) y 15) son alternativos, y aplicables sólamente cuando la determinación debe realizarse en forma destructiva. Otros pasos, los numerados 12), 18) y 20) son parte de estudios generales sobre la aplicación de la técnica, que definen condiciones para cualquier análisis. Aunque su numeración ha sido decidida en función del momento en el cual aparecen como factores a considerar en la secuencia del proceso de determinación, las experiencias se han realizado en forma independientes de las aplicaciones particulares.

Las etapas de las condiciones de trabajo antes delineadas han sido cumplidas en la forma que se detalla:

- 1) y 2) El autor no ha intervenido, salvo en algunas cuestiones de asesoramiento general, en la selección y toma de las muestras, ni en la elección de los elementos a determinar. Los estudios descritos en este trabajo respondieron en todos los casos a requerimientos planteados por geólogos de reconocida experiencia en el estudio de problemas geoquímicos, interiorizados de las precauciones necesarias para asegurar la representatividad de la fracción entregada al análisis en relación al sistema total.

La mayor parte de las muestras provino de la Cátedra de Geología de Yacimientos de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata; en otras ocasiones, la fuente fue la Gerencia de Exploración de Materias Primas, de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

- 3) Efectuado el requerimiento de análisis se realizó la búsqueda de los datos nucleares de los elementos

a ser determinados, con el objeto de definir primeramente si el problema podría ser resuelto mediante el análisis por activación, teniendo en cuenta para ello las condiciones operativas del reactor; si, definida la factibilidad, existía más de una opción para la determinación, es decir, si la activación de un elemento conducía a más de un nucleido radiactivo, y, si ése era el caso, cuál de las posibilidades resultaba a priori más favorable. Los datos nucleares de los elementos mayores de la matriz, por otra parte, contribuían a definir las interferencias primarias que podían esperarse en el análisis, y, simultáneamente, sus características como material absorbedor de neutrones.

- 4) La búsqueda bibliográfica se efectuó con el fin de encontrar posibles referencias acerca de trabajos similares. Este aspecto es común a cualquier trabajo de investigación, siendo, obviamente, un punto de suma importancia.
- 5) Sobre la base del conocimiento de las características de la matriz se planteó el estudio y la predicción de las interferencias posibles, en forma complementaria a los ensayos previos.
- 6) Se definió un esquema tentativo de trabajo, que comprendió en casi todos los casos la preparación de irradiaciones y mediciones con tiempos diferentes de irradiación y decaimiento. Se definieron así, experimentalmente, las posibilidades de determinación en análisis no destructivo, o, alternativamente, la necesidad de desarrollar métodos radioquímicos para separar al elemento a determinar.
- 7) Los tiempos de irradiación y decaimiento se decidie

ron sobre la base de la información recogida en los ensayos previos, tratando de encontrar condiciones óptimas para la medición de las actividades de los nucleidos de interés, en relación con la actividad total del material, cuando ello resultaba posible, sin perder de vista la necesidad, en muchos casos, de determinación simultánea de más de un elemento.

- 8) La definición de las condiciones de irradiación se realizó teniendo en cuenta la conveniencia o no de elegir posiciones del reactor con altas relaciones de flujo térmico a epitérmico y rápido, o de irradiar con neutrones epitérmicos. Este aspecto, aún no comentado, será tratado en detalle en el capítulo XII. Se decidió igualmente, cuando la opción era válida, entre la utilización de los tubos neumáticos o de las cajas de irradiación.
- 9) Los ensayos previos, complementados con los ensayos de separación, cuando éstos resultaban necesarios, aportaron información provisoria sobre los órdenes de concentración de los elementos a determinar. Sobre esa base, considerando además las características de la matriz, se prepararon los patrones para el análisis. Se prepararon también los correspondientes blancos.
- 10) La preparación de las muestras y standards para la irradiación comprendió las etapas de homogeneización, envasado y acondicionamiento de las cápsulas de irradiación, según las condiciones de irradiación fijadas. Cuando se efectuaron separaciones químicas posteriores a la irradiación, el material fue pesado previamente; en determinaciones no destructivas, la pesada se efectuó en el recipiente de medición.

- 11) Con el objeto de probar la homogeneidad de las muestras y de los standards preparados, se efectuaron determinaciones de la actividad específica de algunos nucleidos en diferentes fracciones del material correspondiente, sometidas a irradiación. Para que esta experiencia resultara válida fue necesario definir adecuadamente la forma de preparación de ese material para la irradiación y la medición. Estos ensayos, por otra parte, debieron necesariamente completarse con experiencias en relación al punto siguiente, investigación sobre variaciones del flujo neutrónico.

- 12) Este punto se refiere a la investigación de las posibles variaciones del flujo neutrónico en las diferentes posiciones del reactor, o, para una posición determinada, en el interior de la cápsula de irradiación. Tal como se ha mencionado, estas experiencias se complementan con las descritas en 11), pues las variaciones de flujo pueden investigarse utilizando un material homogéneo, o bien la homogeneidad del material puede ser controlada en un flujo homogéneo. De hecho, una misma experiencia puede resultar confirmatoria de ambos aspectos, si resulta positiva. En este trabajo, se ha utilizado este método de doble prueba, pero también, y en forma independiente a la realización de los análisis en particular, se realizaron experiencias utilizando monitores de flujo adecuados.

- 13) Cuando las experiencias previas demostraron la imposibilidad de realizar el análisis en forma no destructiva, se efectuaron ensayos de separación química, con el fin de elegir el método adecuado, y obtener la información primera sobre el contenido del elemento investigado, que los ensayos de análisis

sis puramente instrumental no habían podido suministrar.

- 14) Sobre la base de las experiencias mencionadas en el punto anterior, se decidió el método separativo definitivo. En general, los métodos empleados tendieron no a aislar al elemento en consideración, sino a eliminar las interferencias mayores, de forma tal de compatibilizar, en lo posible, la necesidad de determinación con la simplicidad de las operaciones.
- 15) La determinación del rendimiento de las separaciones químicas se efectuó, en algunos casos, utilizando trazadores radiactivos producidos en ciclotrón. Cuando este método no pudo emplearse, el rendimiento se evaluó previamente, realizando las experiencias con trazadores producidos en el reactor.
- 16) La preparación de las muestras para la medición incluyó también la pesada en los recipientes de medición, en las determinaciones no destructivas. En todos los casos, se estudió el montaje adecuado como para asegurar condiciones reproducibles.
- 17) Las condiciones de medición se fijaron eligiendo la geometría conveniente para cada caso, estudiando igualmente los errores por eventuales variaciones en la misma, e incluyendo el uso de absorbedores cuando fue demostrada su ventaja.
- 18) El estudio de fluctuaciones durante la medición se efectuó, como se mencionó anteriormente, en forma general, comprendiendo la investigación sobre el comportamiento de los equipos de medición, y el desarrollo matemático para predecir el error que cau

sarían eventuales fluctuaciones.

- 19) Se realizó el tratamiento matemático de la información obtenida, abarcando aspectos generales, tales como la determinación de las curvas de eficiencia de los detectores, la calibración en energías de los analizadores multicanales, la interpretación de los espectros gamma, y otros aspectos particulares, como el alisado de los espectros o el empleo de métodos de resolución de picos complejos, cuya aplicación se realizó cuando fue necesario hacerlo.
- 20) Aunque inicialmente la elección de los métodos de computación de áreas se decidió sobre la base de la información existente en la bibliografía general, se efectuaron luego ensayos tendientes a lograr una definición propia del problema, los que modificaron, en cierta forma, los criterios hasta entonces empleados.
- 21) La fase final del análisis, el cálculo de la concentración del elemento investigado, se efectuó empleando programas simples de computación, los que fueron preparados a tal efecto. Como paso alternativo, aplicable cuando el elemento en cuestión no era detectado, se averiguaron los límites superiores de concentración posibles, utilizando métodos de composición de espectros de las muestras y el standard, o aplicando criterios matemáticos, que establecían los límites buscados sobre la base de la distribución del fondo en las muestras medidas, y de sus fluctuaciones.
- 22) Una vez hallado el valor de la concentración según la aplicación del cálculo, se analizaron los resultados en comparación con los que arrojaba la predic

ción de las interferencias; se compararon los datos obtenidos a partir de la medición de varios picos en un mismo radionucleido, o varios radionucleidos originados por activación sobre un mismo elemento, cuando ello era factible. Se evaluó también la influencia de los factores de error sobre el resultado obtenido.

- 23) Se elaboraron finalmente las conclusiones sobre el método empleado, tratando de definir si el mismo resultaba satisfactorio para los fines propuestos; si existían alternativas eventualmente más favorables que merecían un estudio detallado, y si era posible esbozar condiciones generales de aplicación para otro tipo de problemas analíticos.

IX. MATERIALES Y EQUIPOS

IX-1 Reactor RA-3

Todas las irradiaciones empleadas en el desarrollo del presente trabajo fueron efectuadas en el reactor RA-3, del Centro Atómico Ezeiza. El reactor RA-3 es del tipo de tanque abierto, con combustible de uranio enriquecido, agua desmineralizada como moderador y refrigeración por circulación forzada de agua. Operando a la potencia de 3,1 MW, potencia normal de trabajo, el flujo térmico varía entre $8,9 \times 10^{12}$ y $3,7 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, para las diferentes posiciones del núcleo.

El reactor consiste en un tanque principal de acero inoxidable, de forma cilíndrica, con el extremo superior abierto. Su altura es de 10,90 m, mientras que el diámetro varía desde 3,34 m en la parte superior, hasta 3,02 m, en la mitad inferior; el espesor de acero inoxidable es de 3 mm. Una grilla de soporte con cuatro patas permite el alojamiento del núcleo, a una altura de 1,9 m sobre el fondo.

Un blindaje de hormigón de densidad $3,5 \text{ g/cm}^3$ y 2,50 m de espesor rodea el tanque. En su interior se encuentran conductos que forman parte del sistema de refrigeración y de las facilidades de experimentación. Se halla también la columna térmica, que es una caja de 2 m x 2 m, en cuyo interior se encuentran apilados bloques de grafito de pureza nuclear, y que atraviesan el blindaje y la pared del tanque. La columna térmica es una facilidad de irradiación que permite la activación con flujos de neutrones térmicos, con contribuciones de neutrones epitérmicos y rápidos muy bajas o despreciables, según la posición elegida. En este trabajo no se han realizado irradiaciones con esta facilidad, razón por la cual no se hará una descripción más detallada de la misma.

En el interior del tanque, a un costado del núcleo, se halla una plataforma que soporta parte de los instrumentos de detección de neutrones. Sobre una estructura en voladizo, ubicada a nivel de boca del tanque, se fijan los mecanismos de control del reactor. Un puente corredizo lateral permite el acceso al interior del tanque, incluyendo las proximidades del núcleo, por medio de herramientas de prolongación.

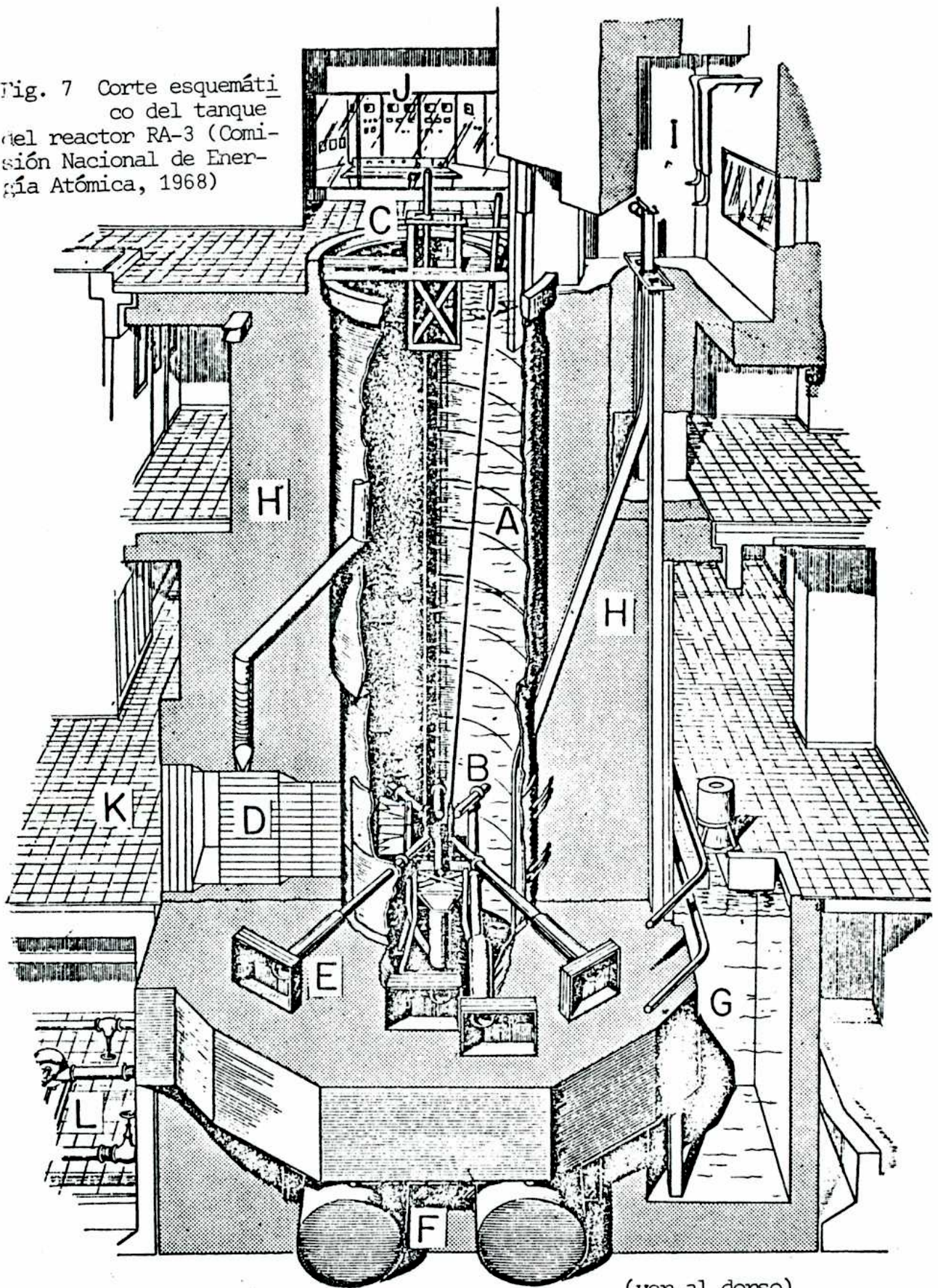
El núcleo está compuesto por elementos del tipo MTR (Material Testing Reactor), que tienen la forma de un prisma de sección cuadrada de aproximadamente 8 cm de lado y 80 cm de altura; estos elementos están integrados por 19 placas paralelas de una aleación de aluminio y uranio enriquecido al 90%, recubierta con un espesor de 0,4 mm de aluminio. La masa de ^{235}U contenida en cada placa es del orden de 10,5 g.

Los elementos combustibles pueden ser dispuestos en las 80 posiciones de la grilla de 10 x 8 que le sirve de apoyo. Con el objeto de permitir una ubicación fija en dicha grilla, los elementos combustibles terminan en una boquilla cilíndrica, que penetra en los orificios de la misma.

Una cámara en forma de embudo, ubicada en la parte inferior de la grilla, conecta a ésta con el circuito primario de refrigeración. El tanque permanece lleno de agua durante la operación del reactor, con el objeto de proveer el medio refrigerante y moderador, el que a su vez funciona como blindaje vertical.

El conjunto de elementos combustibles del núcleo está rodeado por un reflector de grafito de pureza nuclear, mejorando así el balance neutrónico. La configuración del núcleo en operación normal es de 28 elementos, cinco de los cuales son de control, y se les ha quitado parte de las placas combustibles para insertar las barras de control y seguridad.

Fig. 7 Corte esquemático del tanque del reactor RA-3 (Comisión Nacional de Energía Atómica, 1968)



(ver al dorso)

- A - Tanque Principal
- B - Núcleo
- C - Mecanismo Barras de Control
- D - Columna Térmica
- E - Conductos de Irradiación
- F - Tanques de Decaimiento
- G - Pileta de Decaimiento
- H - Blindaje de Hormigón
- I - Celda Caliente
- J - Sala de Comando
- K - Hall de Experimentación
- L - Sala de Bombas

En un orificio libre de la grilla soporte está colocada la fuente de americio-berilio que inicia el proceso de fisión.

El control del reactor se realiza mediante 4 barras de cadmio, de control grueso, y una barra de regulación, que se utiliza en la operación rutinaria. El desplazamiento vertical de las barras permite la modificación de la reactividad.

Las facilidades de irradiación que se emplearon en este trabajo fueron de 2 tipos: los circuitos neumáticos se utilizaron para activaciones cortas, y las cajas de irradiación para irradiaciones más largas. Los sistemas neumáticos, actualmente fuera de uso por hallarse obturados, eran dos, y llegaban hasta las proximidades del núcleo. Desde dos estaciones diferentes ubicadas en laboratorios del edificio del reactor, se podía efectuar la carga y descarga de cápsulas irradiadas. Las irradiaciones en cajas de irradiación pueden efectuarse en cualquiera de las cinco cajas de 16 posiciones cada una, que se encuentran entre los elementos combustibles del núcleo. Finalizada la irradiación, la muestra se transfiere a la celda caliente, y de allí a las bocas de descarga. La celda caliente es un recinto construido en hormigón pesado de 90 cm de espesor, donde el material irradiado puede ser manejado y eventualmente alojado sin riesgos para el personal. Está comunicada con el tanque principal de dos maneras: a través de la parte frontal, que se proyecta sobre la boca del tanque, donde se encuentra el acceso a la celda, y por medio de un conducto de sección cuadrada que llega desde las proximidades del núcleo hasta su piso, atravesando el blindaje de hormigón. Una caja metálica, dentro de la cual se transportan los elementos irradiados desde el núcleo hasta la celda caliente, se desplaza por el interior de ese conducto. Otros dos conductos se encuentran situados lateralmente al interior, en el piso de la celda. Uno de ellos llega hasta la pileta de decaimiento de la planta baja del reactor, mientras que el otro comunica con la celda de apertura de cápsulas, ubicada en el primer piso

del reactor.

La preparación de las irradiaciones y el tratamiento del material irradiado serán descritos en detalle en el capítulo siguiente.

IX-2 Equipos de medición de radiación gamma

Los equipos de medición de radiación gamma que han sido utilizados en el presente trabajo son los siguientes:

- a) Detectores de Ge(Li) y preamplificadores
Detector Princeton Gamma Tech, modelo LGC 40SD, acoplado a un preamplificador Canberra modelo 1408C.
Detector Nuclear Diodes, modelo LGCC, acoplado a un preamplificador Nuclear Diodes, modelo 103A.
Detector Princeton Gamma Tech, N°de serie 1571, acoplado a un preamplificador Princeton Gamma Tech, modelo RG11A.
- b) Fuentes de alta tensión
Fuente de alta tensión Nuclear Diodes, modelo 403.
Fuente de alta tensión Harshaw, modelo NV-23.
- c) Amplificadores
Amplificador Ortec 450.
Amplificador Canberra, modelo 8623 (incluido en el analizador multicanal Canberra serie 80).
- d) Analizadores multicanales
Analizador multicanal Packard, modelo 45, con salida de datos por graficador, impresora, perforadora rápida y grabador de cinta magnética.
Analizador multicanal Hewlett-Packard, serie 5401 A/B,

con salida de datos por teletipo.

Analizador multicanal Canberra, serie 80, con módulos adicionales para análisis de datos, y salida por teletipo.

e) Sistemas complementarios

Intercambiador de muestras, con capacidad de hasta 12 muestras.

Estructuras metálicas blindadas, de 5 y 10 cm de espesor, con perfiles de acero y paredes forradas con ladrillos standards de plomo con antimonio al 5%, y chapas de acero.

Se detallarán a continuación las características nominales de los equipos mencionados, para el análisis de altura de pulsos, por ser éste el único modo de empleo relacionado con el presente trabajo.

La tensión de trabajo del detector Princeton Gamma Tech LGS 40SD es 2.000 V, negativa. El volumen activo es de 40 cm³. La resolución del sistema es 3,2 keV, su relación pico a Compton es 13, y su eficiencia es 6%.

El volumen activo del detector Nuclear Diodes LGCC es 80 cm³, y su tensión de trabajo es de 2.700 V, negativa. Las características del sistema son: resolución de 2,3 keV, relación pico a Compton igual a 30, y eficiencia del 14%. La tensión de trabajo del detector Princeton Gamma Tech N° de serie 1571, de 70 cm³ de volumen activo, es de 4.000 V, positiva. La resolución nominal del sistema es de 2,0 keV, siendo su relación pico a Compton igual a 39, mientras que su eficiencia es 14%.

Tanto la fuente Nuclear Diodes modelo 403, como la fuente Harshaw modelo NV-23, pueden suministrar tensiones negativas o positivas. El rango de tensión de la primera de ellas es de 200

a 5.000 V, y su corriente es de 1 mA. La fuente Harshaw suministra tensiones comprendidas entre 500 y 3.000 V, y su corriente es de 10 mA.

El amplificador Ortec 450 acepta pulsos negativos o positivos de hasta 12 V, provenientes del preamplificador. La polaridad de entrada puede ser normal o diferencial. El nivel de ruido en unipolar, es menor o igual que 3 μ V; la no linealidad, tanto para entrada unipolar como para bipolar, es menor o igual al 0,05%. El rango de ganancia es de 2,5 a 3.000, con control grueso y fino. Las constantes de tiempo pueden ser graduadas de 0,1 a 10 μ s, con secuencias de 1, 2, 5 por década. El pulso de salida puede ser unipolar o bipolar. Con el objeto de minimizar la contribución negativa que cada pulso unipolar tiene en su parte final, la que podría introducir distorsiones en la amplitud de un pulso que debe ser contado a continuación, el amplificador cuenta con un circuito cancelador de polos y ceros que se encuentra agregado al circuito diferenciador, y que puede ser ajustado por el operador. Como la cancelación de polos y ceros está limitada en la práctica por la necesidad de eliminar ruidos de baja frecuencia, el amplificador utiliza además un restaurador de la línea de base, que, como su nombre lo indica, tiene la misión de llevar rápidamente la señal, cuando aparece la contribución negativa, a la línea de base original. El restaurador de la línea de base puede estar en posiciones adecuadas para bajo, mediano y alto conteo, o desconectado.

El amplificador Canberra modelo 8623, es, como ya se ha mencionado, un módulo integrante del multicanal Canberra serie 80. Acepta pulsos positivos o negativos del preamplificador, con amplitud de 0 a 12 V. El nivel de ruido es menor o igual que 3,5 μ V. La ganancia tiene un rango de 3,2 a 3.000, con controles grueso y fino. Las constantes de tiempo son: 0,5; 1,5; 3 y 4 μ s. La salida es positiva, unipolar. Tiene restaurador de línea de base, que se habilita mediante una compuerta, y un sistema de

rechazo de apilamiento de pulsos, que permite eliminar pulsos apilados tanto en el comienzo como en el final del pulso.

El analizador Packard modelo 45 es un multicanal de 4096 canales. La memoria es de tipo magnética, con capacidad de almacenamiento de 10^5 cuentas/canal. El tiempo de resolución es de 1 μ s. Las operaciones pueden ser de adición o sustracción, seleccionables. El conversor analógico digital modelo 160, compatible con la memoria modelo 45, tiene una linealidad integral (definida más correctamente como no linealidad) de 0,2% sobre el 100% de rango. La estabilidad con respecto a la temperatura es de 0,03%/°C, siendo operable a temperaturas entre 10°C a 40°C. El tiempo de conversión para el análisis de los pulsos puede ser variable, igual a $(3 + 0,05n)$ μ s, donde n es el número de canal, o fijo, de 30, 60, 120 y 240 μ s. El tiempo de transferencia es de 2 μ s. Tiene discriminadores superior e inferior, regulables entre 0,1 y 10 V.

El osciloscopio permite la visualización de un espectro en 4096 canales, o en dos fracciones de 2048, 1024, 512 o 256; cada imagen puede ser posicionada horizontal y verticalmente en forma independiente. La selección del canal inicial de la imagen puede hacerse por cuatro botones, que representan los canales 256, 512, 1024 y 2048, siendo posible la combinación de los mismos. Cada imagen puede expandirse en factores de 2, 4 y 8. La visualización puede hacerse en escala lineal, con un número de cuentas en escala plena variable entre 50 y 100.000, en pasos de 1, 2 y 5 por década; también puede utilizarse una escala logarítmica.

La operación del multicanal puede realizarse en tiempo vivo o de reloj, en forma manual, automática en medición simple, o reciclable. El multicanal cuenta con dos contadores de tiempo para ser empleados en este último modo de operación; uno de los contadores registra el tiempo de medición, y el otro puede ser

comandado para su disparo desde el tiempo de iniciación de la medición de cada muestra, o bien desde la finalización de la operación de salida de datos; un sistema adicional permite el borrado del espectro luego de efectuada ésta, y una nueva muestra puede ser contada, luego de finalizado el tiempo de espera prefijado. El multicanal puede comandar la operación de un intercambiador de muestras. La relación de los tiempos puede hacerse desde 6 a 59.994 s, con intervalos de 6 s.

El analizador multicanal Hewlett-Packard modelo 5401A/B, de 4096 canales, posee una memoria magnética, con capacidad de almacenamiento de 10^6 cuentas/canal. La memoria es divisible en mitades o cuartos, y el contenido de cualquier cuarto o mitad puede ser transferido a otro grupo equivalente, siendo los grupos receptores borrados antes de la transferencia. La instrucción de borrado puede hacerse, además, en forma independiente para cualquiera de los grupos citados. Puede operar en adición o sustracción, en forma seleccionable.

El conversor analógico digital tiene linealidad integral mejor que 0,75%, y diferencial mejor que 1%, sobre el rango total. El tiempo de conversión es $(5,8 + 0,005 n)$ μ s (n: número de canal). El tiempo de transferencia es ajustable entre 1 y 15 μ s, o fijo, de 3 μ s. El rango de los discriminadores superior e inferior es de 0 a 10 V.

El procesador tiene una precisión en el tiempo vivo de 99,5%. El conteo puede elegirse entre un tiempo seleccionado o un número de cuentas prefijado. El rango de selección de tiempos, vivo o verdadero, es de 0,01 a 5.000 min, seleccionable en pasos de 1, 2 y 5 por década.

La visualización de los datos puede ser en escala lineal o logarítmica. El espectro se puede dividir en cuartos, que pueden ser visualizados en números de 1, 2 ó 4 (espectro total).

Los cuartos o mitades pueden ser superpuestos, pudiendo ser uno de ellos desplazado verticalmente. La expansión puede hacerse horizontalmente en factores de 1 a 20, y de 1 a 3, verticalmente, en ambos casos en forma continua. El número de cuentas verticales por cm (5 cm es la máxima escala vertical) abarca un rango de 200 a 200.000, seleccionables en pasos de 1, 2 y 5 por dé cada.

La operación puede ser manual o automática, en medición simple o en ciclos de acumulación. En este último caso los datos son borrados automáticamente luego de la salida, y se inicia una nueva medición sin tiempo de espera.

El multicanal Canberra serie 80 es de 4096 canales, de memoria de semiconductores con capacidad de almacenamiento de $(2^{20}-1)$ cuentas/canal, que es expandible hasta 16.384 canales. Debe incluirse la memoria de análisis, independiente de la de almacenamiento.

El porcentaje de no linealidad integral del conversor analógico digital es menor que 0,025% del 99% del tope de la escala, mientras que la no linealidad diferencial es menor que el 1%. El corrimiento de ganancia es menor que 0,01%/°C, y en el cero es menor que 0,01%/°C. La entrada puede ser unipolar positiva, desde el amplificador interno, o bien, desde un amplificador externo, bipolar o unipolar.

Las condiciones de medición pueden fijarse en tiempo vivo o verdadero, o bien según las siguientes opciones: cuentas en un canal seleccionado, cuentas integradas sobre una región de interés, área neta sobre la región o en porcentaje de error estadístico.

La visualización de los datos en el osciloscopio puede hacerse sobre todo el espectro o sobre zonas de 256, 512, 1024 y

2048 canales; se pueden borrar los datos de cualquiera de las fracciones, en forma independiente. La presentación vertical de los datos puede efectuarse en escala lineal, logarítmica o raíz cuadrada. El rango de visualización puede ser automático, o controlable en números de cuentas a escala plena de 64, 256, 1024, 4096, 16K, 65K, 1048K (K= 1.000 cuentas). Los cursores controlados digitalmente permiten seleccionar porciones de espectro para el análisis; el sistema muestra, en la región definida por los cursores, el número de cuentas integradas, el error estadístico y la velocidad de conteo.

La operación puede realizarse en forma manual, con instrucciones a cargo del operador; en un ciclo simple (almacenamiento y salida automática), o reciclada (al imprimir el resultado, la memoria se borra y recomienza el ciclo de almacenamiento). El multicanal suministra la información tanto de tiempo vivo como de tiempo verdadero. El prefijado de los tiempos puede hacerse desde 1 a 99.999 s, con intervalos de 1 s.

Las opciones de análisis de datos incluídas en el multicanal Canberra serie 80 son:

El módulo de análisis de picos (modelo 8641) permite efectuar la calibración en energías, la localización de picos y su área neta, y la entrada de factores destinados a establecer o modificar los parámetros asociados con las funciones de análisis. La calibración de energías puede realizarse en unidades de MeV o keV, con curvas de primero o segundo orden, según elija el operador. La localización de picos se efectúa determinando el centroide de la función de localización; el operador selecciona el modo de búsqueda. El área es calculada restando el fondo, el cual se determina por una línea recta que se obtiene promediando n puntos ($1 < n < 265$) a cada lado del pico.

El módulo de manipulación de datos espectrales (modelo 8642) se utiliza para efectuar las operaciones de alisado, normalización, "stripping" y cálculo de relaciones. El alisado se puede efectuar sobre 3 ó 5 puntos por intervalo. La función normalización se puede efectuar sobre espectros en factores de multiplicación o adición. El "stripping" se realiza sobre fracciones del espectro, con factores tomados por relaciones computadas por el sistema, o fijadas por el operador. El cálculo de relaciones se efectúa sobre dos elementos de los datos espectrales, que pueden ser tiempos de almacenamiento, cuentas en un canal, o área de picos.

El módulo de análisis cualitativo (modelo 8643) se compone de una biblioteca de espectros no volátil, suministrada por el multicanal, y otra volátil, para entrada del usuario. Informa cuáles de los picos de sus bibliotecas pueden haber originado un pico identificado en el espectro. Como ya se ha mencionado, la volatilidad es el defecto de una memoria que pierde la información cuando se produce un corte en la alimentación.

El módulo de análisis cuantitativo (modelo 8644) provee la calibración en eficiencia y el análisis isotópico cuantitativo. Las tablas de eficiencia en función de la energía son establecidas y almacenadas. Usando esta tabla, el sistema puede calcular automáticamente y mostrar la actividad para cada isótopo identificado con el programa de identificación.

Con los equipos mencionados se armaron diferentes líneas de medición, cuyas configuraciones fueron alternativamente modificadas con el objeto de aprovechar las características de los elementos integrantes, teniendo como única restricción su compatibilidad. Así, por ejemplo, el intercambiador de muestras estuvo siempre asociado al multicanal Packard, que poseía las opciones

nes de comando, y a la estructura blindada de 5 cm de espesor, en cuyo montaje estaban incluidos los soportes para su ubicación; el amplificador Canberra 8263 se utilizó únicamente para el multicanal Canberra serie 80, mientras que la tensión de alimentación del detector Pinceton Gamma Tech N° 1571 fue provista por la fuente Nuclear Diodes, pues el voltaje máximo de la fuente Harshaw no era suficiente para suministrar la alta tensión requerida por este detector. Las estructuras blindadas no fueron utilizadas en algunas de las experiencias que se describirán más adelante, pues los equipos estaban inicialmente montados en el primer piso del edificio del Reactor RA-3, en el cual no podía agregarse una carga de la magnitud que dichas estructuras representaban.

Cabe aclarar, finalmente, que las opciones de análisis de picos incluidas en el multicanal Canberra serie 80 fueron utilizadas en forma mucho más restringida que lo que la descripción de sus características podría sugerir. En primer lugar, y por razones que serán comentadas en el capítulo XI, el método de computación de áreas empleado en la mayor parte de las experiencias no fue el que suministra el multicanal, que es el método del área total. El programa de localización incluye condiciones que implican el no reconocimiento de algunos picos reales en el espectro, sin resolver, además, los picos complejos; por último, las bibliotecas de isótopos resultan insuficientes para el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de los espectros resultantes de la activación de muestras geológicas. Por estas razones, las opciones descritas se han empleado como complemento, pero no en sustitución, de los programas de análisis preparados para la computadora Hewlett-Packard 9810A, que será descrita en el punto siguiente.

IX-3 Computadora y programas de computación

Para la realización de los diferentes problemas de cálculo involucrados en las experiencias de este trabajo, se utilizó una computadora de mesa Hewlett-Packard 9810A, con varios módulos periféricos adicionados, constituyendo el conjunto el sistema de cálculo Hewlett-Packard 9800. Básicamente, la calculadora, integrada a un grupo de opciones adicionadas, puede albergar programas de hasta 2036 pasos, teniendo disponibles 111 registros de memoria; las teclas de operación se convierten en pasos equivalentes de programa, no siendo necesaria la utilización de un lenguaje especial de programación.

La computadora utiliza varias memorias, que pueden ser clasificadas en dos tipos: "leer/escribir" o "leer solamente". La memoria programable y la de almacenamiento de datos son del primer tipo, puesto que la información puede ser tomada de éstas (leer) o almacenada en las mismas (escribir). Otros bloques de memoria son del segundo tipo; en ellas la información se encuentra almacenada en forma permanente y no puede ser cambiada por el operador. La inclusión de estos bloques amplía las posibilidades de la computadora, al permitir la resolución por teclado, sin programación previa por parte del usuario, de diferentes funciones matemáticas o estadísticas. Entre estas últimas, se incluyen la búsqueda de máximos y mínimos, el ajuste por cuadrados mínimos de polinomios de hasta cuarto grado, efectuando la regresión y correlación, y la ejecución de las pruebas del chi cuadrado y t pareado.

Tanto los pasos de programa como los datos pueden ser grabados en tarjetas magnéticas. Típicamente una tarjeta magnética puede almacenar en uno de sus dos lados 506 pasos de programas o 49 registros. Con la memoria de cassettes periférica es posible almacenar en una cinta más de 6.000 registros de datos o 48.000 pasos de programa; esta memoria verifica, en forma rutinaria, si la información a ser entrada en la calculadora corres

ponde exactamente a la originalmente grabada. De no ser así, el archivo correspondiente es automáticamente recargado en aquélla.

Un lector de cinta perforada permite la operación en dos modos: a) el normal, en el cual la computadora es programada por la cinta perforada, y las instrucciones son almacenadas en la memoria o ejecutadas cuando son leídas, según se desee; b) el modo donde los dígitos del 0 al 9, el signo menos y el punto decimal son transferidos de la cinta al registro X de la computadora, y mediante caracteres especiales se puede ordenar el continuar la lectura, interrumpirla, o desechar una zona, que no será tenida en cuenta. Este modo es especialmente útil para el tratamiento de datos de mediciones contenidas en cinta perforada, cuando se emplea la perforadora rápida o la teletipo de los multicanales. Finalmente, un graficador asociado a la computadora, comandable en forma directa o por un programa previo, permite la realización de gráficos en un área útil de 25 cm x 38 cm.

Se han desarrollado con la computadora Hewlett-Packard 9810A varios programas para el análisis de datos, que se relacionan con todos los aspectos del trabajo en análisis por activación. Entre ellos, pueden mencionarse los desarrollados por Rocca: optimización de tiempos de irradiación y decaimiento (1973) y análisis de espectros (1976). Además, ha preparado otros programas (1972 a 1974, no publicados) entre los cuales se mencionan: cálculo de concentración usando el método de Wasson, calibración, cálculo de energías y áreas; ajuste de gaussianas y cálculo de áreas; cálculo de concentración con interferencias; predicción de actividades para varios casos de activación.

El autor del presente trabajo ha desarrollado otros programas de utilidad en análisis por activación; entre ellos figuran: cálculo de áreas (Covell), concentración y error y corrección por decaimiento; resolución y cálculo de áreas de picos complejos; alisado de espectros; cálculos de periodos de semidesinte-

gración y error por cuadrados mínimos; predicción de interferencias por reacciones umbral; predicción de interferencias por reacciones de segundo orden.

X. DESCRIPCION GENERAL DE LOS METODOS

X-1 Preparación de muestras y standards

Tal como ha sido mencionado en el capítulo VIII, las muestras fueron seleccionadas por terceros, quienes en ocasiones se encargaron también de la molienda y homogeneización. Cuando la primera de estas operaciones debió efectuarse en los laboratorios del autor, un mortero de ágata fue empleado para ese fin. Luego de cada molienda, el mortero fue cuidadosamente lavado con ácido clorhídrico diluído, agua, detergente, agua y finalmente alcohol. La homogeneización se llevó a cabo utilizando un micromolino a vibración, Grindomat MM, (F Kurt-Retsch KG, Germany), con velocidad de vibración regulable y prefijado de tiempo de operación. El micromolino poseía juegos de recipientes para molienda y bolas de 7 y 12 mm de diámetro, compuestos por los siguientes materiales: acero inoxidable, carburo de tungsteno, corindón y plástico de la familia de las poliamidas. Unicamente los juegos de plástico fueron utilizados, con el fin de evitar los eventuales riesgos de contaminación que los otros materiales podían introducir. El molino fue así empleado como homogeneizador, reservando el mortero de ágata para la molienda. Se introducían las muestras, junto con dos o tres bolas de diferente tamaño, en los recipientes, que luego se ajustaban por rosca al mecanismo de vibración, y se operaba el equipo durante algunos minutos. Posteriormente, se rotaba el recipiente y se continuaba la operación. Este procedimiento se repetía varias veces para diferentes posiciones del recipiente, hasta completar el proceso. Se efectuaron pruebas del grado de homogeneización obtenido sobre muestras elegidas al azar, tanto en las preparadas en la forma descripta, como en las que fueron entregadas molidas y homogeneizadas. Los detalles experimentales serán indicados más adelante. Se encontró en todos los casos que la homogeneización resultaba satisfactoria.

Los standards fueron preparados de acuerdo a los requerimientos particulares de cada muestra, tanto en lo que respecta a la geometría de la irradiación, como en lo relacionado con sus características nucleares.

Se ha destacado antes (II-3, análisis cuantitativo) la necesidad de asegurar que el flujo recibido por el standard y la muestra sea efectivamente el mismo. En los análisis efectuados, las situaciones cubrían grados de complejidad creciente. Un caso sencillo fue aquél en el cual la muestra se irradió y midió extendida en tubos de polietileno de 9,3 mm de diámetro, de forma tal que el espesor resultaba prácticamente despreciable, sin necesidad de efectuar consideraciones especiales por autodepresión del flujo, y con uno o dos elementos a ser analizados. En ejemplos como el citado, el standard de comparación fue simplemente un pequeño volumen de la solución patrón del elemento de interés, evaporado sobre recipientes similares a los usados para las muestras.

Las determinaciones multielementales presentaron otro tipo de requerimientos. Aún sin contar las características propias de la muestra, es obvio que la utilización de tantos standards como elementos hubiera habido que determinar podría haber representado un impedimento de orden físico, debido a la capacidad limitada de la cápsula de irradiación. Por otra parte, existía la necesidad de reproducir adecuadamente la situación en la cual se determinaba cada elemento; en las determinaciones puramente instrumentales, cada nucleido aparecía formando parte de un espectro complejo al cual contribuían los demás nucleidos producidos durante la activación. Como los métodos de computación de áreas están, de una manera u otra, influidos por el fondo en la zona del pico, la medición de un nucleido puro en el standard, comparada con la medición del mismo nucleido en el espectro complejo de la muestra no hubiera sido totalmente deseable.

Se optó entonces por la preparación de standards multielementales. La idea de emplear soluciones en volúmenes equivalentes a las que ocupaban las muestras en sus recipientes de irradiación fue descartada, por cuanto el agua se hubiera comportado como moderador del flujo neutrónico, distorsionando la relación con respecto a las muestras. Aunque esos efectos ya fueron estudiados por Reynolds y Mullins (1963), y para los volúmenes involucrados podían esperarse diferencias no demasiado significativas en activaciones con neutrones predominantemente térmicos, quedaba aún abierto el interrogante con respecto a las irradiaciones con neutrones epitérmicos. Otro factor que luego pesó en la decisión de no irradiar standards líquidos, se refería a la recuperación del material envasado. El autor comprobó que luego de la irradiación parte de la actividad del radionucleido producido por el standard quedaba en las paredes de los recipientes de irradiación, y casi siempre era laborioso y sujeto a errores el proceso de recuperar esa fracción.

La preparación de un standard sólido involucraba mayores dificultades, dada la necesidad de asegurar una adecuada dispersión de los elementos de interés en el medio sólido elegido como soporte o matriz. Randa y colaboradores (1978), mencionan la conveniencia de no incluir en un standard multielemental a elementos que por activación conduzcan a nucleidos con muchos picos de energía gamma, criterio que el autor de este trabajo no comparte. Si bien es cierto que la idea de no emplear elementos de esas características favorece el trabajo en el standard, disminuyendo el riesgo de superposiciones de picos, no es menos cierto que en la muestra esas dificultades no pueden soslayarse, y que el ignorar una eventual interferencia sobre un pico de interés puede conducir a errores de importancia. Resulta en ese caso más lógico preparar el standard incluyendo a todas las dificultades que se encontrarán en la muestra, puesto que, siendo conocida la concentración elemental de aquél, el estudio de las características de los espectros que originare, será factible en un gra

do mucho mayor, en relación con los espectros de la muestra.

En la preparación de un standard multielemental para determinar tierras raras en fluoritas, que se citará como ejemplo, los siguientes pasos fueron cumplidos: la concentración media de los elementos en las muestras fue estimada primeramente utilizando standards relativamente simples, que contenían dos o tres de los elementos a analizar. Los standards preparados fueron:

- a) Ce, Tm y Sc; b) Dy, Er y Eu; c) Gd, Pr y Ho; d) Sm y La;
- e) Tb y Lu; f) Yb y Nd.

Los radionucleidos que originaban esos elementos en cada standard, no tenían problemas de superposición de picos; por otra parte, sus períodos de semidesintegración eran de orden semejante, de forma tal que podía planearse el trabajo de determinación en un esquema con diferentes tiempos de irradiación y decaimiento, analizando los elementos por grupos. Sobre la base de los resultados obtenidos con estos standards, se resolvió preparar un standard multielemental. Se partió inicialmente de CaCO_3 , que se disolvió en HCl , agregándose a la solución volúmenes conocidos de soluciones patrón de los elementos. Se agregó luego H_2SO_4 , llevando por último a sequedad. En el residuo final de CaSO_4 quedaron incorporadas las tierras raras en la concentración deseada. El standard fue homogeneizado en la forma antes descrita. La ventaja de utilizar la base de CaSO_4 para el standard de comparación de muestras de CaF_2 radicaba en sus características similares, desde el punto de vista nuclear, aunque con la desventaja de que resultaba algo higroscópico. Se ensayó también con éxito la utilización de un standard preparado a partir de la evaporación de soluciones patrón sobre una suspensión de SiO_2 . El proceso de homogeneización, y las pruebas posteriores, que se detallarán más adelante, fueron similares a las usadas para las muestras.

En todos los casos, las drogas utilizadas fueron de pureza espectrográfica (Spec-Pure, de Johnson, Matthey and Co, London). Aunque la pureza de estas drogas está certificada por los fabricantes, se efectuaron irradiaciones de las mismas, con el fin de verificar la ausencia de cantidades significativas de los otros elementos que integraban el standard, en cada una de ellas. Los ácidos empleados fueron de grado p.a.

Blancos compuestos por el material base de cada standard, sometido al mismo tratamiento que el utilizado en la preparación de estos últimos, fueron utilizados como control.

X-2 Irradiaciones

Para las irradiaciones efectuadas en las cajas de irradiación, se emplearon cápsulas standard de aluminio, de forma cilíndrica, con una solapa en su parte superior, destinada a permitir su cierre. Sus dimensiones eran: 70,3 mm de altura; 22,9 mm de diámetro externo y 1,2 mm de espesor, siendo de 4,0 mm el ancho de la solapa superior. La estanqueidad de la cápsula se aseguraba por un proceso de soldadura en frío, que se efectuaba puliendo su solapa y su tapa; las dos partes se introducían en matrices de cierre y corte adosadas a una prensa hidráulica, y el cierre final se efectuaba a presión.

En el interior de la cápsula se acondicionaron ampollas de cuarzo de alta pureza ("Vitreosil", The Thermal Syndicate Limited, London), preparadas a partir de tubos de 4,2 mm de diámetro externo y 0,4 mm de espesor, conteniendo a las muestras, standard y blancos. La masa del material pesado en las ampollas fue usualmente de 10-50 mg, con lo cual la altura de la carga dentro de la ampolla no fue en ningún caso superior a 5 mm. Luego de la pesada, las ampollas fueron selladas a la llama de un soplete gas-oxígeno. Un manto de lana de cuarzo fue introducido en la cápsula.

sula de aluminio antes de cada irradiación, para proteger a las ampollas de eventuales golpes que pudieran causar su rotura. Cuando se efectuaron irradiaciones con neutrones epitérmicos las caras internas de las cápsulas fueron revestidas por una doble cobertura de cadmio, con las ranuras enfrentadas entre sí, resultando un espesor total de 0,5-0,6 mm. Las cápsulas fueron sometidas a un decapado con solución de NaOH, previo a la irradiación, con el objeto de eliminar impurezas superficiales que pudieran aumentar la actividad total producida, y, en consecuencia, el riesgo radiológico. Las ampollas de cuarzo fueron sometidas a una exhaustiva limpieza, que consistió en un tratamiento con HNO₃ durante todo un día, lavando varias veces con agua destilada, y finalmente con agua bidestilada.

Las series de irradiaciones fueron usualmente de 4 a 6 muestras, junto con un standard y un blanco. Aunque la capacidad de las cápsulas de aluminio permitía la introducción de más ampollas, el criterio operativo fue el de no irradiar más muestras que el número citado, para posibilitar la inspección segura de cada espectro en las determinaciones no destructivas, o bien controlar la marcha de cada proceso de separación, en los análisis destructivos.

Para las irradiaciones efectuadas en los tubos neumáticos del reactor, se probaron inicialmente cápsulas de poliamida, con tapa a rosca. Dos modelos diferentes fueron utilizados; primeramente se emplearon cápsulas de forma aproximadamente cilíndrica, con el diámetro algo ensanchado en la zona inferior y superior, donde se enroscaba la tapa. Se demostró que este diseño era inadecuado para la libre circulación de las cápsulas por el tubo neumático; frecuentemente las mismas quedaban atascadas en los codos del tubo, con la consiguiente pérdida de las muestras irradiadas y los problemas posteriores para evacuar el sistema. Se probaron luego otras cápsulas, en forma semejante a la de un huso, es decir, con el diámetro ensanchado en su parte media, don

de estaba torneada la rosca, de forma tal que las dos partes que integraban el recipiente eran aproximadamente iguales; este diseño, favorable en relación a la circulación por el tubo neumático, tenía la desventaja de reducir notablemente el espacio útil para la carga del material a ser irradiado, pues el cuerpo superior no podía emplearse para ese fin. Por otra parte, tanto en este caso como en el modelo descrito anteriormente, existían varios inconvenientes importantes: en primer lugar, como no se justificaba una producción en gran escala de las cápsulas, hasta ese momento en estado de prueba, se disponía de un número reducido de ellas, que se habían torneado especialmente; además, la necesidad de desenroscar la tapa luego de la irradiación hacía más lenta la recuperación del material, aumentando la exposición del operador; el problema más serio, sin embargo, radicaba en el número muy limitado de ensayos que se podía efectuar con cada cápsula, pues la irradiación introducía cambios en las características del material estructural, el cual se tornaba gradualmente más frágil, aumentando el riesgo de rotura cada vez que el recipiente, impulsado a gran velocidad, llegaba a su posición final, donde chocaba con fuerza.

La solución al problema de la activación en el sistema neumático se encontró utilizando, como cápsulas de irradiación, recipientes de polietileno ya existentes en el Laboratorio de Análisis por Activación, que resultaron muy convenientes para ese fin. Sus dimensiones eran: 54,5 mm de altura; 29,2 mm de diámetro externo y 1,1 mm de espesor. Su capacidad podía aprovecharse plenamente para la carga del material; el sellado se efectuaba en forma simple, por calentamiento con un soldador eléctrico, y su apertura también era muy sencilla, pues bastaba con presionar el cuerpo de ese recipiente para expulsar la tapa; además, se demostró que el polietileno era menos sensible a los efectos de la radiación (el autor efectuó, con fines de ensayo, series de varias irradiaciones cortas con una cápsula, o bien irradió durante lapsos de dos horas en forma continua sin notar cambios

apreciables); finalmente, se disponfa de una gran cantidad de estas cápsulas, provistas por una firma comercial y no con ese fin específico, con lo cual se aseguraba su disponibilidad. Por todas estas razones, estos recipientes de polietileno fueron adoptados definitivamente.

En el interior de las cápsulas de irradiación se colocaron las muestras pesadas en tubos de polietileno de 24,4 mm de altura, y 9,3 mm de diámetro interno, extendidas como para que su espesor fuera mínimo. Los standards se cargaron en estado líquido, evaporando luego lentamente con una lámpara, tratando de obtener un depósito extendido en el fondo de cada tubo. Las irradiaciones con neutrones epitérmicos en los sistemas neumáticos se realizaron empleando cápsulas de cadmio colocadas en el interior de las cápsulas de irradiación, y separadas de las paredes por un manto delgado de lana de cuarzo, para impedir deformación del polietileno por el calentamiento del metal durante el proceso. Tanto los tubos conteniendo a las muestras y standards, como las cápsulas de irradiación, fueron sometidos a idéntico tratamiento de limpieza, que consistió en un lavado previo con detergente y agua, y luego con HNO₃ diluido, varias veces en agua destilada, y finalmente agua bidestilada.

El grabado de los números o letras identificatorias, tanto en las cápsulas de irradiación, como en los tubos de polietileno y ampollas de cuarzo, se efectuó utilizando un lápiz eléctrico EGVF (Furuya y Cía., Buenos Aires) diseñado para marcar por percusión o electroerosión, con púas especiales para cada caso.

X-3 Tratamiento del material irradiado

Los sistemas de apertura de cápsulas irradiadas, al igual que el material constituyente de las mismas, estuvieron condicionados por los requerimientos posteriores a la irradiación.

La activación en cajas de irradiación, en cápsulas metálicas soldadas, se reservó para los casos en los cuales la recuperación del material no resultaba tan perentoria. Varias razones fundamentaban la decisión: tanto la introducción de la caja de irradiación en el núcleo del reactor como su extracción del mismo eran operaciones que insumían varios minutos; debía esperarse el tiempo suficiente como para que la actividad del principal producto de activación (^{26}Al , $t_{1/2} = 2,3$ min) decayera a niveles compatibles con la seguridad radiológica, y, por último, era necesario incluir la operación de apertura. Para liberar a la cápsula de su tapa soldada se utilizaron abridores especialmente diseñados. El sistema funcionaba de la siguiente forma: la cápsula se introducía en la cavidad de un eje roscado exteriormente, cuyo desplazamiento vertical era accionado por un conjunto de tornillo sin fin y cremallera. Una mordaza trababa la tapa, para una posición fija del conjunto. Luego, se ascendía el eje, con la cápsula en su interior, provocando el movimiento de la mordaza, vinculada mecánicamente con aquél. Este movimiento causaba la deformación de la tapa, hasta culminar con su extracción. Inicialmente, uno de los abridores fue instalado en una de las campanas del laboratorio, en cuya parte frontal se había instalado una pared protectora de plomo. La cápsula debía recibirse en contenedores de plomo colocados en la boca de descarga y ser llevada luego hasta el sitio de apertura. La operación se simplificó cuando fue instalada una celda blindada que permitía efectuar allí tanto la recepción como la apertura de las cápsulas, con el auxilio de telemanipuladores. Aún así, cabe destacar que en la realización de esta tarea, actualmente incorporada a la rutina operativa del trabajo de análisis por activación, se emplean varios minutos.

La apertura de las cápsulas irradiadas en los sistemas neumáticos era mucho más sencilla: el polietileno no conducía a productos de activación importantes, la transferencia de la cápsula se realizaba en 2-3 segundos, y, tal como se ha mencionado,

la simple presión con una pinza para crisoles bastaba para abrir la cápsula.

Luego de abiertas las cápsulas de irradiación, los recipientes conteniendo el material fueron sometidas a diferentes tratamientos, según el destino final de la muestra. Los tubos de polietileno, en los cuales se efectuó directamente la medición de las muestras, fueron lavados con HNO_3 diluido, y luego con agua. Las ampollas de cuarzo fueron lavadas con mezcla $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ y posteriormente con agua; finalmente, se seccionaron, y su contenido fue transferido a los recipientes de medición, o bien a los vasos de precipitados donde se iniciaría la disolución del material para la separación química.

X-4 Separaciones radioquímicas

Aunque en este punto no puede enunciarse, como en los anteriores, un método único, pues los procesos separativos dependieron de las matrices y de los elementos a analizar, se formularán aquí las características generales de los procedimientos empleados.

Tal como se ha mencionado en el capítulo VIII, los esquemas de separación fueron diseñados con el objeto de eliminar las interferencias mayores, antes que aislar el elemento a ser determinado. El autor entiende que este último criterio debe emplearse únicamente cuando los requerimientos de sensibilidad son tales que hacen necesarios el empleo de detectores de mayor eficiencia, aunque menor resolución, como los de INa(Tl) . De no ser así, el aislar cada elemento implica agregar en la separación operaciones químicas que hacen más laborioso y caro todo el proceso. Por otra parte, el criterio de eliminar solamente interferencias mayores en la separación puede posibilitar la determinación de más de un elemento.

En los ejemplos que se mencionarán en este trabajo, se obtuvieron resultados satisfactorios aplicando métodos de separación relativamente simples.

La separación química se inició con la disolución de las muestras. Para tal fin, las ampollas conteniendo el material irradiado fueron seccionadas y su contenido transferido a los vasos de precipitados correspondientes. Se observó que no resultaba posible pasar totalmente el material, pues algunas partículas pequeñas quedaban retenidas en las paredes; para solucionar ese inconveniente, se decidió, en los casos en los que el medio de disolución no atacaba a la ampolla, incluir a la misma durante el ataque, asegurando la circulación del disolvente por su interior; en cambio, cuando la mezcla destinada a disolver la muestra contenía HF, se inició el proceso con otro ácido que no atacara al cuarzo de las ampollas, efectuando un arrastre mecánico de su contenido, para después extraerlas y lavarlas, agregando los líquidos de lavado al medio de disolución. El HF se adicionaba después de terminado este proceso.

En las separaciones se emplearon resinas de intercambio iónico y absorbentes inorgánicos, en algunos casos; también fueron utilizadas reacciones de precipitación y coprecipitación.

Los rendimientos de las separaciones químicas fueron averiguados empleando trazadores radiactivos, en dos formas diferentes: en algunos casos, el trazador fue utilizado para determinar el rendimiento de cada separación, adicionándolo desde el comienzo, y efectuando su medición junto con la medición del espectro final de cada muestra; en otras ocasiones, el rendimiento fue evaluado para el método global, realizando repetidos ensayos con la muestra inactiva, y sólo el trazador como material activado. Las diferencias en el modo de empleo de los trazadores fueron fijadas por la disponibilidad de los mismos. Aplicaciones como las descritas en primer término requieren que el trazador no

sea producido por reacciones con neutrones, que su periodo de semidesintegración sea lo suficientemente largo como para seguir la marcha del proceso, que emita radiación gamma, y que esa radiación no cause interferencias en la medición del radionucleido. A esto debe agregarse la posibilidad de obtenerlo con alta pureza radionucleídica y a un costo razonable. Como es lógico presumir, este conjunto de condiciones no siempre puede reunirse y, en esos casos, el método no es aplicable. Cuando ello ocurrió, se optó por la opción descrita en segundo término, es decir, la evaluación del rendimiento del método y no de cada separación. Con ese objeto se realizaron los ensayos, utilizando como trazadores a nucleidos producidos por reacciones de captura radiactiva, en general, a los mismos nucleidos que servirían luego para determinar el elemento investigado. El propósito, en esos casos, fue el de verificar que el rendimiento era reproducible, para posibilitar luego la aplicación del método en el trabajo de determinación.

X-5 Mediciones

En este punto se detallarán los criterios seguidos por el autor para obtener adecuadas condiciones de medición, con el objeto de asegurar un procedimiento correcto en el trabajo comparativo. Los aspectos generales comprendieron el estudio de la geometría y el montaje para la medición en muestras y standards, las características del material y del recipiente utilizado para la irradiación, en determinaciones no destructivas, y el estado final de la fracción a medir, luego de una separación química.

Cuando el material fue irradiado en tubos de polietileno, la medición se efectuó directamente en los mismos, luego de su lavado, ya descrito en X-3. Aunque desde el punto de vista analítico el procedimiento más seguro hubiera sido el de utilizar

recipientes inactivos, la necesidad de reducir el tiempo operativo luego de la irradiación llevó al planteo de la posibilidad de usar los mismos tubos para efectuar mediciones. (Debe recordarse que el empleo de tubos de polietileno estaba asociado a activaciones en el sistema neumático, para el análisis de nucleidos de corto periodo). El autor efectuó varios ensayos, irradiando y midiendo tubos vacíos en las mismas condiciones que las propuestas para el trabajo de determinación, detectando únicamente pequeñas actividades de ^{24}Na , que no causarían interferencias en la medición de los nucleidos de interés. Las diferencias en la distribución de la muestra, depósito extendido, y standard, solución evaporada sobre el fondo del tubo, se minimizaron midiendo en geometrías alejadas del detector.

Para las irradiaciones efectuadas en ampollas de cuarzo, se realizaron inicialmente algunos intentos de medición directa en esas ampollas, según el criterio empleado por algunos autores (De Lange y colaboradores, 1969; Anovski y colaboradores, 1972). Luego de varias experiencias, que incluyeron la irradiación y medición de ampollas vacías, en diferentes condiciones, el autor del presente trabajo descartó el procedimiento, pues resultó evidente que el grado de pureza del cuarzo era mucho menor que el del polietileno, y que la determinación de algunos elementos (Na, K, Ca, Co, Cr, Cu, entre otros) podía estar interferida por su presencia en las ampollas. Un factor importante, que debía tenerse en cuenta en los ensayos de determinación, era la diferencia entre las masas involucradas: mientras que, como se indicó, las muestras pesaban entre 10 y 50 mg, la masa de las ampollas era siempre superior al gramo, aumentando así el grado de interferencia. Lieser y Neitzert (1976) han determinado la concentración de 20 elementos en ampollas de cuarzo de diferentes marcas comerciales, con el objeto de estimar su influencia en el análisis no destructivo de aguas, proponiendo correcciones en algunos casos, tomando los valores hallados como blanco. Para la aplicación de esta propuesta al análisis de muestras geo-

lógicas, el autor encuentra varias dificultades: en primer lugar, como la ampolla debe soldarse en su extremo abierto luego de pesadas las muestras, su masa original disminuye, y sería necesaria una nueva pesada para conocer la masa de ampolla irradiada; además, la longitud de una ampolla cerrada difícilmente sea igual a la de otra, pues existen diferencias motivadas por la falta de definición precisa acerca de la zona en la cual la llama del soplete producirá la fusión del cuarzo, implicando ese hecho que habría diferencias en la geometría de medición; finalmente, el irradiar como blanco una ampolla que, obviamente, debe haberse obtenido sobre una porción del tubo de cuarzo distinta del resto de las ampollas, implica que la concentración de impurezas a lo largo del tubo, o, eventualmente, entre tubo y tubo, según la procedencia de las ampollas, se supone constante, situación que no necesariamente es cierta. Existen otros factores, además de la existencia de blancos significativos, que hacen no recomendable la medición en las ampollas de cuarzo: los extremos, aún cerrados por operarios de experiencia, presentan pequeñas desigualdades que podrían alterar la geometría de la medición; por otra parte, resulta difícil asegurar en todos los casos el mismo nivel de carga del material, y se puede adicionar así un nuevo factor de incertidumbre en la geometría.

Habiéndose descartado la medición en las ampollas, se imponía por un lado la utilización de standards sólidos, para posibilitar la recuperación total de la actividad del radionucleido de interés, según lo discutido en X-1, y por el otro, la elección de recipientes que permitieran el montaje adecuado del material. Se resolvió, después de otras pruebas, que una forma conveniente de disponer la muestra para la medición era la de formar un depósito uniforme sobre tubos de polietileno de 8,3 mm de altura y 10,8 mm de diámetro interno, utilizando para su cierre otro tubo del mismo diámetro externo, cuya base, entrando y presionando como un émbolo, impedía el movimiento del material cargado. La base del tubo inferior, de 2,95 mm de espesor, hacía las ve-

ces de absorbedor de la radiación beta. Para efectuar el depósito, la ampolla se seccionaba, y la sección que contenía a la muestra, era cubierta por una pipeta Pasteur invertida, colocada a la manera de un capuchón. Al invertir el conjunto sección de ampolla-pipeta Pasteur, se transfería el contenido de aquélla a esta última, pasando luego de ésta al tubo tarado donde finalmente sería medida la muestra; se montaron así fuentes extendidas, de geometría perfectamente reproducible.

Las fracciones resultantes de una separación química, destinadas a la medición, difirieron en forma y estado físico. La disposición de fuentes líquidas para la medición resultó muy simple, pues con sólo asegurar el mismo volumen para cada fracción a ser medida, y utilizar recipientes standard para contenerlas, se resolvió el problema de la reproducibilidad. Los precipitados se midieron utilizando como soporte los filtros de membrana de 23 mm de diámetro empleados en su filtración al vacío, en los cuales se depositaban uniformemente, montándolos luego sobre reciipientes de plástico, y sellándolos finalmente con papel auto-adhesivo. En ocasión de efectuar la medición de un lecho de resina, la columna fue evacuada empleando agua, enviada a presión, con una jeringa, desde su parte inferior. Para obtener condiciones reproducibles se cuidó especialmente que el volumen del líquido y el del lecho de resina, fueran iguales entre todas las muestras.

XI. EXPERIENCIAS SOBRE REPRODUCIBILIDAD Y ERRORES

En los puntos que siguen, se hará la descripción de las experiencias que el autor ha realizado con el objeto de investigar los errores a los que se ha hecho mención en VII-3, que inciden en la exactitud y la precisión del método. La secuencia de presentación elegida responde a los pasos que es necesario asegurar en cada uno de los ensayos, para distinguir sólo una fuente de error por vez.

XI-1 Comportamiento de los equipos de medición

Para la definición del comportamiento de los equipos de medición son varios los parámetros que fueron analizados periódicamente a lo largo de este trabajo. El más común de ellos fue la verificación de la constancia de la calibración en el tiempo, en ausencia de factores externos de variación, como por ejemplo, cortes de tensión. Igualmente, se efectuaron controles periódicos de la resolución del sistema.

Entre las experiencias destinadas a verificar la constancia de las condiciones de funcionamiento de los equipos, se detalla la siguiente:

Se efectuaron mediciones de 20 minutos de una fuente de ^{60}Co , obtenida por irradiación del material standard de referencia SRM N° 953 (National Bureau of Standards, Washington), consistente en una aleación de 0,1% de cobalto en aluminio, en forma de cable de 0,5 mm de diámetro. Se tomó una pieza de 5 mm de largo, de forma tal de obtener una fuente de geometría similar a la que luego se utilizaría en la investigación de las variaciones de flujo. La duración total de la experiencia fue de 6 horas, del orden de la duración de un trabajo real de medición de muestras y standard en análisis por activación, realizándose un total de 12 mediciones. En los dos picos de energías 1173,2 keV

y 1332,5 keV, se registraron los siguientes parámetros, asociados al comportamiento del sistema: a) área del pico y su error; b) localización; c) resolución. Con respecto al método de cálculo de áreas se eligió para esta experiencia el método de área total, con el objeto de independizar a ese valor de las eventuales variaciones de la resolución que hubieran podido encontrarse. Debe tenerse presente que, como ya se ha discutido en VII-3, las variaciones en la resolución afectan al comportamiento de los métodos de cálculo de áreas que toman sólo una fracción del pico. La localización del pico fue averiguada por ajuste de los cinco canales de mayor número de cuentas (2 a cada lado del máximo) a una parábola, empleando el método de los cuadrados mínimos, y determinando luego el centroide. Para el cálculo de la resolución, se restó el fondo del pico, supuesto como una línea recta, procediendo luego a determinar el ancho a mitad de altura.

Los resultados se indican en las tablas XI-I y XI-II; puede apreciarse con claridad que las desviaciones standard de los valores medios de las variables controladas son muy pequeñas. La desviación standard para una determinación del área es del mismo orden que el error estadístico. En la localización, las variaciones son notablemente bajas. Con respecto a la resolución, se ha interpretado el significado de las desviaciones standard observadas, en relación a su influencia en el cálculo de las áreas por los diferentes métodos estudiados. En una representación análoga, y suponiendo una función gaussiana para la representación del pico, suprimido el fondo, el área neta según el método de Wasson $A(W)$, está representada por:

$$A(W) = \frac{2A}{\sqrt{2\pi}} \int_0^T e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

TABLA XI-I

Resultados de las pruebas del comportamiento de los equipos de medición (fuente de ^{60}Co ; pico de 1173 keV)

N°de medición	Area (cuentas)	Error (%)	Localización (N°de canal)	Resolución (canales)
1	17419	0,85	2390,0	4,7
2	17614	0,85	2390,0	4,8
3	17590	0,85	2390,0	4,6
4	17317	0,85	2390,0	4,7
5	17575	0,85	2390,0	4,8
6	17299	0,85	2389,0	4,7
7	17500	0,85	2389,0	4,7
8	17629	0,85	2389,0	4,7
9	17541	0,85	2389,0	4,8
10	17809	0,85	2389,0	4,7
11	17581	0,85	2389,0	4,8
12	17508	0,85	2389,0	4,7
Promedio	17532		2389,94	4,73
s (%)	0,80		0,0023	1,3
s.n ^{-1/2} (%)	0,23		0,00065	0,38

s: desviación porcentual para una determinación;

$$s = 100 \left| \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \right|^{1/2}$$

s.n^{-1/2}: desviación standard del promedio

TABLA XI-II

Resultados de las pruebas del comportamiento de los equipos de medición (fuente de ^{60}Co ; pico de 1332,5 keV)

N° de medición	Area (cuentas)	Error (%)	Localización (N° de canal)	Resolución (canales)
1	15413	0,85	2713,8	4,9
2	15298	0,85	2713,8	4,9
3	15566	0,85	2713,7	4,9
4	15451	0,85	2713,7	4,8
5	15687	0,85	2713,7	4,9
6	15501	0,79	2713,6	4,8
7	15543	0,85	2713,5	4,9
8	15456	0,85	2713,5	4,9
9	15373	0,85	2713,5	4,9
10	15548	0,85	2713,6	4,9
11	15511	0,85	2713,4	5,0
12	15671	0,85	2713,6	4,9
Promedio	15476		2713,62	4,89
s (%)	0,84		0,0047	1,05
s.n ^{-1/2} (%)	0,24		0,0014	0,30

donde:

A: área total de la gaussiana

$T = (n + \frac{1}{2}) \sigma^{-1}$ n: número de canales tomados a cada lado del máximo;

σ : desviación standard

(Se supone que el pico está centrado en la mitad del canal en el cual se registra el número máximo de cuentas; la validez de esta aproximación se discutirá en detalle en XII-4)

Para el método de Covell, la representación analógica es:

$$A(C) = \frac{2A}{\sqrt{2\pi}} \int_0^T e^{-\frac{t^2}{2}} dt - T e^{-\frac{T^2}{2}}$$

Puede verse que el error que introduciría una eventual variación en la resolución es función del valor inicial de la resolución y el número de canales tomados a cada lado del pico para calcular el área, además, claro está, de la magnitud de la variación. Tomando el pico de 1332,5 keV de ^{60}Co , se estimará la influencia en el cálculo del área, según los métodos de Wasson y de Covell, cuando la resolución se degrada en un 2% con respecto a su valor inicial. Si R es la resolución inicial y R' el nuevo valor, la igualdad $R' = 1,02 R$ implica también:

$$\sigma' = 1,02 \sigma,$$

$$\text{puesto que } R = 2(2 \ln 2)^{1/2} \sigma = 2,355 \sigma$$

De acuerdo a los datos de la tabla XI-II, se obtienen los valores:

$$\sigma = 2,08 \text{ y } \sigma' = 2,12$$



Si se toman 3 canales a cada lado del máximo, se tiene:

$$T = 1,68; T' = 1,65$$

Las áreas del pico, según el método de Wasson, son:

$$A(W) = \frac{2A}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{1,68} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = 0,907 A$$

y

$$A'(W) = \frac{2A}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{1,65} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = 0,901 A$$

con lo cual resulta una variación porcentual relativa igual a -0,66.

En el método de Covell, las áreas son:

$$A(C) = \frac{2A}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_0^{1,68} e^{-\frac{t^2}{2}} dt - 1,68 e^{-\frac{1,68^2}{2}} \right) = 0,580 A$$

y

$$A'(C) = \frac{2A}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_0^{1,65} e^{-\frac{t^2}{2}} dt - 1,65 e^{-\frac{1,65^2}{2}} \right) = 0,564 A$$

La variación es en este caso, de -2,76%.

Para el cálculo en el que se considera 4 canales a cada lado del máximo, los nuevos valores son:

$$\begin{aligned} T &= 2,16; T' = 2,12 \\ A(W) &= 0,969A; A'(W) = 0,966A \\ A(C) &= 0,802A; A'(C) = 0,787A \end{aligned}$$

Las variaciones relativas son ahora -0,31%, para el método de Wasson, y -1,87% para el de Covell.

Tal como podía esperarse, el error que se introduce por la variación en la resolución es menor cuando aumenta el número de canales tomados para computar el área. En este caso, se han elegido en los ejemplos los números de canales tomados por Baedecker (1971) en su trabajo sobre los métodos de cálculo de áreas (3 canales) y los que resultan de aplicar los criterios seguidos por Heydorn y Lada (1972) para la selección de los límites de integración en el método de Covell. Según este criterio, el número de canales a cada lado del pico debe ser igual a $0,90758 R$, con el objeto de asegurar la máxima precisión. Para el pico analizado, el cálculo da un valor de 4,4 canales.

Se puede concluir, de acuerdo a los resultados de esta experiencia, que las variaciones en el comportamiento del sistema analizado son pequeñas, siendo su incidencia mayor en el cálculo de áreas para el método de Covell, con respecto al método de Wasson. Se han supuesto condiciones más desfavorables que las realmente observadas, con el objeto de establecer criterios operativos de aplicación más amplia.

La experiencia que se detalla a continuación es otro ejemplo entre los ensayos destinados a investigar el comportamiento de los equipos de medición. Se trata de una muestra mineral en cuyo espectro se observaron principalmente nucleidos originados por la activación de elementos de las tierras raras. La muestra

se midió en una posición fija, con tiempo de medición de 50 min.; se realizaron 6 mediciones durante 10 horas de un día de trabajo, reanudándose las mediciones al día siguiente, luego de 15 horas; se hicieron en ese día 4 mediciones de la misma duración, en un lapso total de 5 horas. Los picos estudiados fueron los de 298,8 keV y 879,3 keV de ^{160}Tb , y el método utilizado para el cálculo de áreas fue el de Covell. Los datos de las cuatro últimas mediciones fueron corregidos por decaimiento. Los resultados se indican en la tabla XI-III.

Puede verse que, a pesar de las condiciones más desfavorables para esta experiencia, en relación a la descrita anteriormente, los resultados siguen siendo satisfactorios. La desviación standard de los promedios aumenta cuando aumenta el error estadístico de los datos promediados, pero no se observan valores para esas dispersiones que no puedan ser explicados en función de los errores de cada dato.

XI-2 Comportamiento de los métodos de computación de áreas

Los métodos de cálculo de áreas utilizados en el presente trabajo han sido ya descriptos en VI-1, y sus errores en VII-3. El autor ha elegido estos tres métodos por ser ellos los más adecuados para el cálculo cuando, como en este caso, no se dispone de computadoras de gran tamaño para el tratamiento de los datos del espectro. La característica común a los tres es que los datos correspondientes al pico no son ajustados a una función determinada en forma previa al cálculo.

Ya ha sido discutida en el punto anterior la incidencia de las variaciones de la resolución sobre el comportamiento de los métodos de cálculo. En este punto se tratará el comportamiento de estos métodos en condiciones de relación pico a fondo decreciente, es decir, cuando el pico se encuentra sobre una distri-

TABLA XI-III

Resultados de las pruebas del comportamiento de los equipos de medición (análisis de ^{160}Tb en una muestra mineral)

N°de medición	Area del pico 298,8 keV (c)	Error (%)	Area del pico 879,3 keV (c)	Error (%)	Relación de áreas (x)	Error (%)
1	3798	2,3	1251	3,8	3,04	4,6
2	3755	2,3	1295	3,6	2,90	4,1
3	3722	2,2	1290	3,6	2,89	4,2
4	3842	2,2	1237	4,0	3,11	4,5
5	3868	2,2	1242	3,9	3,11	4,5
6	3847	2,2	1271	3,9	3,03	4,6
7	3718	2,3	1232	4,1	3,02	4,6
8	3930	2,2	1264	3,9	3,11	4,5
9	3850	2,2	1345	3,7	2,86	4,2
10	3740	2,3	1332	3,6	2,81	4,3
Promedio	3807		1276		2,99	
s (%)	1,9		3,1		3,8	
s.n ^{-1/2} (%)	0,59		0,97		1,2	

(c): cuentas

(x): relación entre las áreas de los picos de 298,8 keV y 879,3 keV

lución Compton creciente. En el artículo de Baedeker (1971) antes citado, el tema es tratado en detalle; el autor, luego de efectuar varias mediciones de una muestra irradiada en presencia de actividades de fondo creciente de ^{60}Co , y calcular el área de los picos según diferentes métodos, concluye recomendando al método de Wasson. En un trabajo posterior (Hertogen y colaboradores, 1974) se han discutido las experiencias de Baedeker, observando que algunos de los resultados obtenidos por este autor podrían deberse no al comportamiento de los métodos de cálculos, sino a un incorrecto diseño de la experiencia; se señalaba con acierto que, con velocidades de conteo altas, pueden ocurrir efectos de degradación de la resolución, pérdida de cuentas por apilamiento de los pulsos, e inclusive fallas en el circuito contador de tiempo vivo. Para evitar estos problemas, Hertogen y colaboradores analizaron espectros obtenidos adicionando a un espectro de referencia sucesivos espectros de fondo. Entre los resultados encontrados por ellos, se observaba un error siempre negativo en el área, según el método de Covell, cuando el fondo aumentaba.

El autor de este trabajo ha efectuado una experiencia sobre el comportamiento de los métodos de computación de áreas, con el objeto de elaborar un criterio propio. El método seguido fue el siguiente: se midió inicialmente una fuente de ^{137}Cs y se obtuvieron los datos del espectro. La muestra fue luego retirada, y, sin borrar los datos anteriores, se comenzó la medición de una fuente de ^{60}Co ; de esta forma, un fondo creciente se iba adicionando al pico de 661,6 keV de ^{137}Cs ; el conteo se interrumpía periódicamente, para extraer los datos, y luego se continuaba. Se obtuvieron así 7 espectros, de los cuales el primero de ellos, correspondiente a la fuente de ^{137}Cs aislada, fue tomado como referencia. La localización y el ancho a mitad altura del pico fueron controlados; se observó un pequeño corrimiento en la localización a medida que el fondo aumentaba, el que llegó hasta 0,4 canales con respecto a su valor inicial; en cambio, no se

encontraron variaciones en la resolución, la que se mantuvo constante en 4,1 canales. Los métodos investigados fueron: a) método de Wasson, computado sobre un número total de 7 canales; b) método de Wasson, sobre 9 canales; c) método de Covell, sobre 7 canales; d) método de Covell, sobre 9 canales; e) método del área total; f) método del área total modificado, con el fondo obtenido promediando dos canales vecinos en los límites. Se hace notar que, aplicando el criterio de Heydorn y Lada, comentado en el punto anterior, el número óptimo de canales para el método de Covell, en este caso, es 8,4, razón por la cual se han elegido los números 7 y 9. Los datos se han tabulado considerando la relación pico a fondo y las variaciones relativas del área obtenida según cada método, tomando a la primera de ellas como valor de referencia, que se supone es correcto. La relación pico a fondo se obtuvo efectuando el cociente entre el número de cuentas neto del máximo del pico, y el promedio del número de cuentas de los límites del mismo. Los resultados se detallan en las tablas XI-IV, XI-V y XI-VI. De acuerdo a estos resultados, no se han hallado tendencias hacia desviaciones negativas en el método de Covell, en el que se encontraron desviaciones, en general pequeñas, en uno u otro sentido; en cambio, se han observado tendencias hacia desviaciones positivas en los métodos de Wasson y el del área total, además de ser mayores en valor absoluto a las encontradas para el método de Covell. El autor ha efectuado una comparación de resultados de concentraciones de cadmio en blendas (el trabajo será descrito en detalle en el capítulo XIII) empleando los métodos de Covell y de Wasson. Los valores, que se indican en la tabla XI-VII, mostraron un acuerdo aceptable. En esa ocasión, se optó por los datos obtenidos aplicando el método de Wasson, por ser los de menor error estadístico; en trabajos posteriores se decidió utilizar el método de Covell.

TABLA XI-IV

Comportamiento de los métodos de computación de áreas - Método de Wasson (medición de ^{13}Cs con fondos crecientes de ^{60}Co)

Relación pico/fondo	Area del pico 7 canales (c)	Desviación relativa (%)	Area del pico 9 canales (c)	Desviación relativa (%)
257	3132 ± 57	-----	3240 ± 58	-----
14,0	3079 ± 70	- 1,7	3189 ± 77	- 1,6
1,4	3380 ± 150	+ 7,9	3590 ± 190	+ 10,8
0,4	3700 ± 280	+ 18,1	3930 ± 350	+ 21,3
0,2	3840 ± 400	+ 22,6	4070 ± 500	+ 25,6
0,15	3920 ± 450	+ 25,2	4280 ± 560	+ 32,1
0,12	4200 ± 510	+ 34,0	4560 ± 640	+ 40,7

TABLA XI-V

Comportamiento de los métodos de computación de áreas - Método de Covell (medición de ^{137}Cs con fondos crecientes de ^{60}Co)

Relación pico/fondo	Area del pico 7 canales (c)	Desviación relativa (%)	Area del pico 9 canales (c)	Desviación relativa (%)
257	2011 ± 70	-----	2757 ± 67	-----
14,0	2074 ± 75	+ 3,1	2810 ± 77	- 1,9
1,4	2000 ± 130	- 0,55	2660 ± 160	- 3,5
0,4	2020 ± 220	0,45	2890 ± 290	+ 4,8
0,2	2070 ± 300	+ 2,9	3010 ± 410	+ 9,2
0,15	2290 ± 340	+ 13,9	2670 ± 450	- 3,2
0,12	2030 ± 390	+ 0,94	2920 ± 510	+ 5,9

TABLA XI-VI

Comportamiento de los métodos de computación de áreas. Método del área total (medición de ^{137}Cs con fondos crecientes de ^{60}Co)

Relación pico/fondo	Area del pico fondo simple (c)	Desviación relativa (%)	Area del pico fondo promediado (c)	Desviación relativa (%)
257	3290 ± 59	-----	3261 ± 59	-----
14,0	3215 ± 89	- 2,3	3246 ± 88	- 0,46
1,4	3660 ± 210	+ 11,2	3420 ± 220	+ 4,9
0,4	3950 ± 380	+ 20,1	3431 ± 390	+ 5,2
0,2	4070 ± 500	+ 23,7	3773 ± 570	+ 15,7
0,15	4280 ± 560	+ 30,1	4120 ± 660	+ 26,3
0,12	4560 ± 640	+ 38,6	4520 ± 710	+ 38,6

TABLA XI-VII

Comparación entre resultados obtenidos aplicando los métodos de Covell y de Wasson: análisis de cadmio en muestras de blendas (concentraciones en %)

N°de muestra	Covell	Wasson
1	0,34 ± 0,02	0,33 ± 0,01
2	0,37 ± 0,03	0,33 ± 0,02
3	0,30 ± 0,03	0,31 ± 0,02
4	0,43 ± 0,05	0,38 ± 0,03
5	0,27 ± 0,03	0,32 ± 0,02
6	0,34 ± 0,08	0,30 ± 0,05
7	0,15 ± 0,03	0,13 ± 0,01
8	0,15 ± 0,02	0,13 ± 0,01
9	0,18 ± 0,01	0,159 ± 0,009
10	0,17 ± 0,02	0,13 ± 0,01
11	0,25 ± 0,02	0,22 ± 0,01
12	0,40 ± 0,02	0,38 ± 0,01
13	0,37 ± 0,07	0,31 ± 0,04
14	0,153 ± 0,003	0,154 ± 0,002
15	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,01
16	0,42 ± 0,05	0,43 ± 0,03
17	0,42 ± 0,01	0,429 ± 0,009
18	0,333 ± 0,007	0,344 ± 0,005
19	0,21 ± 0,02	0,20 ± 0,01
20	0,24 ± 0,05	0,27 ± 0,03

XI-3 Variaciones por geometría en la medición

Las mediciones dentro de una serie fueron realizadas en geometrías con respecto al detector, fijadas por espaciadores que no fueron cambiados durante el proceso de cada serie. Como, por otra parte, el espesor de las muestras era muy pequeño, como en el caso de los análisis no destructivos, o bien perfectamente ajustado entre standard y muestra, cuando se midieron fracciones resultantes de una separación radioquímica, no cabía esperar diferencias por geometría en sentido vertical. Con el objeto de investigar la influencia de las diferencias de geometría en el mismo plano, se realizaron mediciones de una fuente de ^{60}Co , del tipo de la descrita en XI-1. La experiencia se efectuó seleccionando la geometría más sensible a este tipo de variaciones, es decir, con la fuente colocada prácticamente en contacto con el detector; luego de cada medición, la fuente se extraía del recinto blindado y se volvía a colocar sobre el detector, determinando así un cambio al azar en la posición; se efectuaron así 12 mediciones, registrando en todas ellas el área de los dos picos de ^{60}Co , por el método del área total, con el fondo promediado. Los resultados se detallan en la tabla XI-VIII. Puede observarse que la desviación standard de los resultados es del orden del error de las mediciones individuales, siendo levemente inferior que éstas para el primer pico, y algo superior para el segundo. Se ha concluido que, en las condiciones de la experiencia, las variaciones por geometría no son significativas.

XI-4 Variaciones de flujo

El tema de las posibles variaciones del flujo neutrónico en el reactor asume una notable importancia cuando se emplea el análisis por activación con comparador o standard. En el reactor RA-3, el flujo en las diferentes posiciones ha sido estudiado en detalle (Porto y colaboradores, 1971).

TABLA XI-VIII

Variaciones por geometría en la medición. Medición de una fuente de ^{60}Co , con modificaciones en el mismo plano

Nº de medición	Area del pico 1173,2 keV(c)	Error (%)	Area del pico 1332,5 keV(c)	Error (%)
1	17050	0,91	15032	0,85
2	17219	0,85	15180	0,85
3	17050	0,85	14991	0,85
4	17304	0,85	15110	0,85
5	17251	0,85	15098	0,85
6	17070	0,85	14816	0,85
7	17231	0,85	15087	0,85
8	17239	0,85	14881	0,85
9	17068	0,85	14792	0,85
10	17017	0,85	15072	0,85
11	16962	0,85	14794	0,85
12	16894	0,91	14815	0,85
Promedio	17120,4		14972,3	
s (%)	0,78		0,96	
s.n ^{-1/2} (%)	0,23		0,28	

El autor ha investigado las variaciones del flujo en el interior de las cápsulas de irradiación empleadas en este trabajo, en sentido longitudinal y radial. Se describe primeramente la experiencia realizada para definir las variaciones en sentido longitudinal. Sobre una cartulina de 68 mm de largo, equivalente a la longitud interior de las cápsulas, se fijaron con cinta adhesiva cuatro hojuelas de cobalto de 2 mm de diámetro y 0,05 mm de espesor; la masa de estas hojuelas era del orden de 0,05 mg, y la variación máxima entre los valores extremos era del 4,3%. Las geometrías elegidas fueron: a) 10 mm del extremo superior de la cartulina; b) 20 mm del extremo superior; c) 20 mm del extremo inferior y d) 10 mm del extremo inferior. La cartulina con los monitores adheridos fue acondicionada en una cápsula de irradiación, en sentido vertical, e irradiada en una de las posiciones del reactor más frecuentemente utilizadas en este trabajo; luego de la irradiación, las hojuelas fueron lavadas y medidas. Los resultados, que se indican en la tabla XI-IX, muestran que existe una variación significativa del flujo a lo largo de la cápsula de irradiación, en una función rectilínea.

Teniendo en cuenta estos resultados, no se hicieron irradiaciones de muestras en distintos planos horizontales. De acuerdo a los resultados anteriores puede estimarse el error que se cometería si, en muestras depositadas en un mismo plano horizontal, sobre la base de la cápsula de irradiación, se compararan una muestra y un standard con niveles de carga de 3 mm y 5 mm; este error sería del 0,4%. Se puede considerar que esta estimación reproduce en forma muy aproximada la situación real planteada en las irradiaciones efectuadas en este trabajo, sobrestimando la diferencia de niveles de carga; de todos modos, debe observarse que el manto de lana de cuarzo depositado sobre la base de las cápsulas para lograr el acondicionamiento de las ampollas, puede introducir distorsiones del plano horizontal; en esas condiciones, una estimación del error podría llegar a un máximo del 1%. Las variaciones del flujo a lo largo de la cápsula de irradiación

TABLA XI-IX

Variaciones del flujo en el interior de una cápsula de irradiación, en sentido longitudinal

Posición	Act. esp. del monitor (c.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	Error (%)
a	95,359	0,44
b	92,520	0,41
c	82,842	0,45
d	80,548	0,38

La actividad de los monitores corresponde al pico de 1332,5 keV de ⁶⁰Co.

Correlación del ajuste a una recta: 0,997

Pendiente: - 0,138 ± 0,024

Ordenada al origen: 98,6 ± 1,7

empleada en el tubo neumático se han encontrado del orden de 10% entre los extremos.

La estimación de las variaciones de flujo en sentido radial en la cápsula de irradiación de aluminio se realizó en la siguiente forma: sobre un recipiente cilíndrico de polietileno de 2,4 cm. de diámetro y 0,5 cm. de altura, monitores de flujo iguales al descrito en el punto 1 fueron dispuestos en su interior a intervalos regulares, como muestra la figura 8, en sentido vertical, introduciéndolos en pequeños agujeros practicados en el material.

Un recipiente análogo fue utilizado como tapa, sellando el conjunto con un soldador eléctrico.

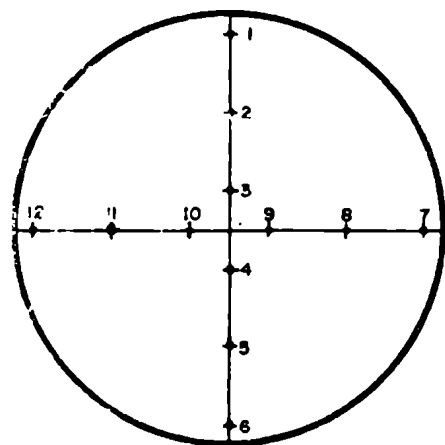


Fig. 8 Esquema de la distribución de los monitores de flujo (investigación de las variaciones del flujo neutrónico en sentido radial)

Las masas promedio de los alambres monitores fue de 2,79 mg; el error en la pesada fue estimado en un máximo de 0,4% y la diferencia entre los valores de masas superior e inferior para esos monitores fue del 7%, en relación al promedio. El conjunto recipiente y tapa, conteniendo los monitores, fue colocado en la base de la cápsula de irradiación; con los monitores irradiados se investigó la distribución del flujo térmico, incluyendo la contribución de la componente epitérmica, por medición de la actividad de ^{60}Co producida por reacción de captura; además, se estudiaron las variaciones del flujo rápido, a través de la me-

dición de la actividad de ^{24}Na originada por la reacción $^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$. Se empleó el método del área total para el cálculo. Los resultados están indicados en las tablas XI-X y XI-XI.

Puede apreciarse que la desviación standard de una determinación es algo superior al error estadístico de cada medición. La inclusión del error en la pesada no alcanza para explicar esta diferencia. Teniendo en cuenta los resultados de las pruebas del comportamiento de los equipos de medición y la investigación por cambios en la geometría, se concluye que existe una variación del flujo neutrónico en el sentido radial, cuyo orden aproximado es del 2%; los datos no permiten definir una función de variación a lo largo de los dos ejes sobre los que se distribuyeron los monitores.

XI-5 Homogeneidad de muestras y standards

Ya se ha mencionado en los capítulos VIII y X que en muestras tomadas al azar, y en los standards multielementales, se efectuaron pruebas de homogeneización. Las pruebas consistieron en la determinación de la actividad específica de algunos elementos traza característicos en las muestras, y de algunos de los componentes en los standards, sobre diversas fracciones irradiadas simultáneamente en la misma cápsula de irradiación. Con el objeto de evitar la repetición de datos se detallarán solamente dos experiencias típicas, que serán tomadas como ejemplo de la metodología aplicada.

Para controlar la homogeneidad de una muestra de fluorita (N° 18) se encapsularon y acondicionaron para su irradiación, en la forma descrita en X-1, 10 fracciones de esa muestra, tomadas al azar; luego de la irradiación, se prepararon las fracciones para su medición, tal como se ha descrito en X-5.

TABLA XI-X

Variaciones del flujo térmico en sentido radial. Medición de ^{60}Co

N°de monitor	Actividad específica 1173 keV(x)	Error estadístico (%)	Actividad específica 1332 keV(x)	Error estadístico (%)
1	5107	0,85	4484	0,85
2	5234	0,85	4539	0,85
3	5259	0,85	4643	0,85
4	5317	0,85	4742	0,85
5	5523	0,85	4836	0,85
6	5623	0,85	4794	0,85
7	5322	0,85	4625	0,85
8	5332	0,85	4631	0,85
9	5357	0,85	4692	0,85
10	5244	0,85	4649	0,85
11	5344	0,85	4757	0,85
12	5303	0,85	4616	0,85
Promedio	5330		4667	
s (%)	2,5		2,2	
s.n ^{-1/2} (%)	0,72		0,63	

(x) Expresada en: $\text{c.s}^{-1}.\text{mg}^{-1}$

TABLA XI-XI

Variaciones del flujo rápido en sentido radial. Medición del pico de 1368,4 keV de ^{24}Na

Nº de monitor	Actividad específica ($\text{c.s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	Error estadístico (%)
1	8288	0,97
2	8378	1,0
3	8559	1,0
4	8903	0,91
5	9046	0,91
6	8976	0,97
7	8863	0,97
8	8688	0,97
9	9108	0,97
10	8775	0,97
11	8580	1,0
12	8476	1,0
Promedio	8720	
s (%)	3,1	
$s \cdot n^{-1/2}$ (%)	0,89	

El valor promedio de las masas de las fracciones que debían ser medidas fue 33,3 mg, con dispersión del 16% (desviación standard para una muestra); el error de las pesadas, efectuadas con aproximación al microgramo, se consideró despreciable. En cada una de las fracciones se determinó la actividad específica de ^{153}Sm y ^{160}Tb ; la medición se efectuó en un intervalo total de 8 horas, y el método de computación de áreas empleado fue el de Covell. Los resultados se detallan en la tabla IX-XII. Si se considera el error estadístico de las mediciones, estimando además los siguientes factores de error: 2% por diferencias en el comportamiento del método de computación de áreas; 1% por variación de flujo en sentido axial; 2% por variaciones de flujo en sentido radial, y se aplican las fórmulas de propagación de errores (Ku, 1966), el grado de homogeneidad de la muestra investigada es del orden de 97%.

Como ejemplo de pruebas de homogeneidad en standards se detalla una experiencia con un standard multielemental de tierras raras, de base SiO_2 , que fue investigado de manera análoga a la muestra de fluorita. La masa promedio de las fracciones fue de 19,9 mg, con una dispersión del 9%. Se midió la actividad específica de ^{177}Lu , ^{153}Sm y ^{141}Ce . Los resultados se indican en la tabla IX-XIII. Puede observarse que la desviación standard aumenta cuando aumenta el error estadístico de las mediciones individuales. Estimando, como antes, los errores involucrados, el grado de homogeneización para este standard es mayor que 99%.

TABLA XI-XII

Pruebas de homogeneidad de muestras. Medición de ^{153}Sm y ^{160}Tb en diferentes fracciones de una muestra de fluorita

Fracción	Act. esp. ^{153}Sm (x)	Error estadístico (%)	Act. esp. ^{160}Tb (xx)	Error estadístico (%)
1	46670	0,58	1474	4,9
2	46700	0,51	1420	4,4
3	49410	0,55	1343	5,3
4	47520	0,55	1330	5,2
5	45170	0,51	1246	4,9
6	52480	0,63	1592	5,4
7	51240	0,64	1386	6,0
8	48490	0,68	1283	6,9
9	50790	0,53	1448	4,6
10	49090	0,41	1382	3,6
Promedio	48756		1390	
s (%)	4,8		7,2	
s.n ^{-1/2} (%)	1,5		2,3	

(x) Actividad específica del pico de 103,2 keV, en c.g⁻¹.min⁻¹

(xx) Actividad específica del pico de 298,8 keV, en c.g⁻¹.min⁻¹

TABLA XI-XIII

Pruebas de homogeneidad en standards. Medición de ^{177}Lu , ^{153}Sm y ^{141}Ce en un standard multielemental de tierras raras, de base SiO_2

Fracción	Act. esp. $^{177}\text{Lu}(x)$	Error (%) (xx)	Act. esp. $^{153}\text{Sm}(x)$	Error (%) (xx)	Act. esp. $^{141}\text{Ce}(x)$	Error (%) (xx)
1	73,98	0,57	61,73	0,75	19,36	1,7
2	71,32	0,77	58,60	1,0	19,10	2,2
3	73,89	0,68	60,44	0,89	19,83	1,9
4	76,25	0,68	61,79	0,92	10,58	1,9
5	71,05	0,73	58,06	1,0	18,74	2,1
6	73,31	0,71	59,64	0,96	19,91	2,0
7	69,73	0,70	57,07	0,96	18,30	2,0
8	71,78	0,75	58,90	1,0	18,96	2,1
9	71,30	0,69	57,52	0,96	18,63	2,0
10	68,38	0,81	54,40	1,2	17,83	2,3

Promedio 72,10 58,82 19,12

s(%) 3,2 3,8 4,3

s.n^{1/2}(%) 1,0 1,2 1,4

(x) Actividad específica expresada en c.min⁻¹.mg⁻¹

(xx) Error estadístico

Los picos medidos fueron: 208,3 keV(^{177}Lu); 103,2 keV(^{153}Sm) y 145,5 keV(^{141}Ce)

XII. ELECCION DE LAS CONDICIONES DE DETERMINACION

En este capítulo se revisarán los métodos que el autor ha empleado para encontrar o mejorar las condiciones de determinación de algunos elementos. Aunque los principios generales pueden ser aplicados también al análisis con separaciones químicas, su significado adquiere mayor relevancia en las determinaciones no destructivas.

XII-1 Elección de los tiempos de irradiación y decaimiento

Se ha señalado en II-2 el significado de la elección de los tiempos de irradiación y decaimiento en la sensibilidad analítica, mencionando también la importancia de las interferencias presentes en esta elección. Si no consideramos, por el momento, a las reacciones de segundo orden que conducen al radionucleido de interés, las interferencias se deberán a las actividades de otros nucleidos. En principio, parece lógico plantear el problema de la elección de los tiempos de irradiación y decaimiento desde el punto de vista de la relación de actividades, es decir, buscar el máximo de la actividad del nucleido de interés en relación a las actividades de las interferencias. Sobre la base de este planteo, Isenhour y Morrison (1964) desarrollaron un programa de computación para resolver matemáticamente el problema de la averiguación de estos máximos. Rocca (1973) desarrolló un programa similar, con tiempos fijos de irradiación y decaimiento, para la computadora Hewlett-Packard 9810 A del Laboratorio de Análisis por Activación de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Fedoroff (1971) calculó tiempos de irradiación, decaimiento y contaje como para obtener un límite de detección mínimo; Zikovsky (1974) planteó la posibilidad de doble contaje con un tiempo de espera entre ambos, mientras que Watterson (1975) ha enfocado el problema de la minimización de la desviación standard del conteo, según la estadística de medición.

El autor de este trabajo ha encontrado de muy relativa utilidad a estos desarrollos, en relación a su aplicación práctica. En primer lugar, son, en general, muy complicados, y se refieren exclusivamente a reacciones directas, con lo cual los nucleidos que se forman por combinación de capturas y decaimientos no pueden ser tenidos en cuenta. Algunos de estos trabajos consideran únicamente la relación de actividades, y no las energías e intensidades de los rayos gamma emitidos por los nucleidos, que son factores decisivos en el grado de interferencia. Además, debe destacarse que es imposible optimizar el tiempo de irradiación o el de decaimiento para un nucleido de periodo de semidesintegración más corto que los de las interferencias, pues la relación es siempre desfavorable; si, en cambio, se intenta optimizar los tiempos para nucleidos de periodo largo, como el ^{60}Co (5,27 a) o el ^{152}Eu (12,4 a), se obtienen resultados absurdos, desde el punto de vista práctico, pues los tiempos óptimos serían del orden de varios años. Como, por otra parte, las condiciones diferirán para cada nucleido, la elección de los tiempos de irradiación y decaimiento deberá hacerse en función de un nucleido único; observando que no son demasiado frecuentes los casos en los cuales se han identificado todas las interferencias presentes y se conoce su concentración, debe agregarse que, aún admitiendo esa posibilidad, como la concentración de los elementos menores y trazas suele variar notablemente en materiales geológicos, la optimización serviría no para un nucleido en una serie de muestras, sino para ese nucleido en una muestra única. Pero la mayor restricción a la aplicación práctica de estos programas consiste en el hecho de que, para establecer matemáticamente el máximo de la relación entre actividad del nucleido de interés y la suma de las actividades de las interferencias, es necesario conocer no sólo la concentración de las interferencias, sino también la del elemento investigado.

Por las razones expuestas, el autor no ha empleado los métodos de optimización basados en los planteos anteriores. La op

ción utilizada en este trabajo, es la realización de pruebas experimentales sobre la base de la definición de nucleidos críticos, entendiendo como tales a los que, entre una serie de elementos a analizar en una dada matriz que conduzcan a radionucleidos de diferentes características, se haya postulado que serán los de más difícil determinación. La variable primera que guió a la definición de los aquí llamados nucleidos críticos ha sido su periodo de semidesintegración. Ya se ha mencionado que la relación de actividades es siempre desfavorable para un nucleido de periodo más corto que sus interferencias, tanto con el incremento del tiempo de irradiación como del tiempo de decaimiento; si éste es muy largo, se puede llegar a perder la posibilidad de determinar al nucleido; si es el tiempo de irradiación el que se hace muy largo, la relación de actividades se puede tornar tan desfavorable, que también en este caso podría no resultar factible la determinación; como contrapartida, un tiempo de irradiación demasiado corto podría conducir a actividades insuficientes para la detección. El criterio seguido ha sido, en principio, el de fijar las condiciones de irradiación para el nucleido de periodo más corto de la serie de nucleidos a ser determinados, efectuando la medición en el tiempo operativo menor que haya sido posible lograr, y analizando la posibilidad de que las condiciones elegidas fueran también satisfactorias para la determinación de los otros nucleidos. Cuando esto no ocurrió, las muestras volvieron a medirse, con tiempos de decaimiento mayores. Sobre la base de estas experiencias, y en el caso de que el primer esquema planteado no hubiera dado los resultados esperados en relación a la determinación de los nucleidos de periodos de semidesintegración más largo, se fueron ajustando las condiciones de irradiación, incrementando el tiempo en la medida en que su aumento no fuera incompatible con la determinación de los nucleidos de corto periodo. Se trató de desarrollar esquemas que contemplaran una única irradiación y posteriores mediciones, con diferentes tiempos de decaimiento, cuando ello resultara necesario. Operativamente, este criterio se justifica en el hecho de

que resulta más laborioso y costoso preparar varias irradiaciones que multiplicar el número de mediciones. Como criterio adicional se agregó el de incluir en los esquemas tiempos de irradiación relativamente cortos, del orden de las horas, a lo sumo, con el objeto de hacer mínimas las eventuales interferencias por reacciones de segundo orden.

Aunque la magnitud del periodo de semidesintegración tuvo importancia predominante en la elección de las condiciones de irradiación y decaimiento, no fue éste el único parámetro tenido en cuenta en la definición de los nucleidos críticos. Cuando los periodos de los nucleidos fueron comparables, se evaluaron otras constantes nucleares; primeramente, las energías de los rayos gamma que emiten, y su intensidad, pues, como ya se ha mencionado, la medición de radiaciones de baja energía está más interferida, aunque, obviamente, la intensidad de la radiación tiene peso destacado; además, se analizaron las otras constantes nucleares: abundancia isotópica, sección eficaz e integral de resonancia; los valores de estas dos últimas orientaron acerca de otra posibilidad de efectuar la activación, la de irradiar con neutrones epitérmicos, que será discutida en el punto siguiente. Considerando todos los factores mencionados se realizaron los planteos preliminares. Los ensayos experimentales hicieron modificar, en ocasiones, estos planteos, pues la concentración de los elementos, desconocida en el momento de esbozar los primeros pasos, tuvo, como es lógico suponer, un peso considerable en la definición de las condiciones finales.

XII-2 Irradiación con neutrones térmicos y epitérmicos

En las irradiaciones efectuadas en reactores nucleares, la mayor parte de la actividad obtenida es la inducida por reacciones de captura con neutrones térmicos. La contribución de los neutrones epitérmicos, es, casi siempre, mucho menor.

Una de las formas de modificar la relación entre las actividades del elemento a determinar y las actividades de las interferencias, es efectuar la irradiación con el uso de filtros de neutrones térmicos, de forma tal que sólo la componente epitérmica origine las reacciones de captura. Se comprende intuitivamente que el proceso tenderá a favorecer al nucleido de interés si su integral de resonancia es grande, aunque en términos reales, es el cociente I/σ el que irá a determinar su utilidad; es to, por supuesto, también relacionado con el valor de ese mismo cociente para la interferencia. Teniendo en cuenta que el filtro más corriente para neutrones térmicos es el cadmio, Brune y Jir low (1964) definieron un factor, que ellos llamaron factor de ventaja, con el objeto de representar cuantitativamente la conveniencia o no de irradiar las muestras bajo cobertura de este material. El factor de ventaja, tal como fue definido por esos autores es:

$$f = \frac{(R_{Cd})_d}{(R_{Cd})_D}$$

Donde R_{Cd} es la relación de cadmio, mientras que los subíndices d y D representan respectivamente a la interferencia y al elemento que se desea analizar. La relación de cadmio es el cociente entre la actividad de la muestra desnuda y la actividad de la muestra irradiada bajo cadmio.

Un factor de ventaja mayor que 1 muestra la conveniencia de irradiar bajo cadmio, pues el cociente de actividades entre elemento investigado a interferencia mejora en esas condiciones. Aunque se podría observar que, de alguna forma, la expresión del factor de ventaja es contraria a un concepto intuitivo, pues la variable correspondiente al elemento de interés figura en el de nominador del cociente, refleja adecuadamente y en forma simple la situación de las relaciones de actividades.

En forma simplificada, la relación de cadmio se puede expresar como:

$$R_{Cd} = 1 + \frac{\phi_{th} \sigma_{th}}{\phi_{epi} \Gamma}$$

Donde ϕ_{th} es el flujo térmico expresado según la velocidad más probable de la distribución, y σ_{th} es:

$$\sigma_{th} = g\sigma + \frac{\phi_{epi}}{\phi_{th}} \int_{\mu KT}^{E_{Cd}} \frac{\sigma(E)}{E} dE$$

La integral puede resolverse en la mayoría de los casos, cuando no hay picos de resonancia entre la energía de empalme μkT y la energía de corte de cadmio, normalmente igual a 0,55 eV. En ese caso, debe computarse únicamente la contribución $1/v$ y la expresión se transforma en:

$$\int_{\mu KT}^{E_{Cd}} \frac{\sigma(E)}{E} dE = \sigma \sqrt{E_0} \int_{\mu KT}^{E_{Cd}} \frac{dE}{E^{3/2}}$$

De esta forma, si se determina la relación ϕ_{epi}/ϕ_{th} para la posición de irradiación elegida, y se conocen los valores de las secciones eficaces e integrales de resonancia involucradas, es posible averiguar los factores de ventaja, y, en consecuencia, definir la posibilidad de irradiar con neutrones epitérmicos.

Los primeros trabajos de análisis por activación con neutrones epitérmicos en material geológico fueron realizados en tiempos relativamente recientes (Steinnes, 1969; Steinnes y Brune, 1969; Brunfelt y Steinnes, 1969), aplicados a determinaciones en rocas silicatadas. El autor del presente trabajo ha empleado

esta técnica para la determinación de indio y cadmio en blendas (Cohen, 1973), que fue, posiblemente, la primera contribución publicada sobre análisis por activación con neutrones epitérmicos en material geológico no silicatado. También sobre un material no silicatado (fluoritas) ha utilizado la activación con neutrones epitérmicos para la determinación de elementos de las tierras raras (Cohen, 1978).

Aunque estos trabajos serán descriptos en detalle en los capítulos XIII y XIV, se hará aquí mención al primero, desde el punto de vista de la definición de "nucleidos críticos" comentada en el punto anterior. Los nucleidos que debían ser analizados, ^{111m}Cd , e $^{116m1}\text{In}$, aparecían como nucleidos críticos en función de sus periodos (48,6 min y 54 min, respectivamente), en relación a los nucleidos que producía la matriz, en especial ^{69m}Zn ($t_{1/2}=13,9$ h) y ^{65}Zn ($t_{1/2}=244$ d). Podría agregarse, en principio, como nucleido crítico, al ^{56}Mn ($t_{1/2}=154,6$ min), aunque en menor medida, por ser su periodo algo más largo. Los ensayos experimentales mostraron que, debido a las concentraciones generalmente altas de manganeso en las blendas, y a sus muy buenas características nucleares, no existía ningún impedimento para su determinación; más aún, la presencia de ^{56}Mn constituía la interferencia más seria para la determinación de cadmio e indio. Agotadas las posibilidades de ajustar las condiciones de irradiación, o decaimiento (recuérdese que la optimización no era posible, porque ambos nucleidos tenían periodo más corto que las interferencias) se decidió ensayar la activación epitérmica. Los factores de ventaja para ^{111m}Cd e $^{116m1}\text{In}$, calculados con respecto a ^{56}Mn , eran 14,4 y 11,8, respectivamente, pero había un detalle adicional: tal como se mencionó en el punto anterior, otros parámetros fueron tenidos en cuenta para la definición de nucleidos críticos, cuando los periodos eran comparables; entre el ^{111m}Cd y el $^{116m1}\text{In}$ era el primero el que aparecía en situación más desventajosa, debido a las características de su precursor (sección eficaz, integral de resonancia y abundancia isotópica bajas) y

a sus energías gamma, menores que las del ^{116m}In . También la activación epitérmica ayudaba en ese caso: el factor de ventaja para ^{111m}Cd , tomando ahora al ^{116m}In como interferencia, era 1,22, con lo cual se obtenían nuevas condiciones favorables para el que aparecía como el nucleido de más difícil determinación. Este aspecto de la elección de las condiciones de activación fue siempre considerado, teniendo en cuenta que el eventual cambio puede modificar las nociones acerca de la interferencia más importante. Debe notarse que el factor de ventaja se define para una sola interferencia, de modo que si son varios los nucleidos que interfieren, deberán calcularse los factores con respecto a todos ellos, y decidir no sólo sobre la base de los resultados, sino también sobre el grado en el que esos nucleidos interfieran, acerca de la conveniencia de irradiar con neutrones epitérmicos.

No siempre los casos analizados fueron tan favorables como el mencionado en el ejemplo anterior. En la determinación de tierras raras en fluoritas, algunos elementos no resultaron favorecidos por la aplicación de esta técnica, que era muy conveniente para los otros. La decisión de irradiar con neutrones térmicos o epitérmicos se tomó sobre la base del número de elementos cuya determinación se veía más favorecida por una u otra técnica, considerando además si los restantes elementos podían analizarse, aún en condiciones menos ventajosas. En ocasiones, se resolvió la combinación de ambos métodos.

El valor de los factores de ventaja no fue el único criterio empleado en la decisión del tipo de irradiación. Fueron tenidos en cuenta otros factores de importancia en análisis por activación con neutrones epitérmicos, relacionados con la posibilidad de errores o interferencias. Con respecto a los primeros, se analizó la posibilidad de que los elementos de la matriz investigada tuvieran picos de resonancia de energías coincidentes con resonancias de los elementos a determinar, creando efectos de autoabsorción del flujo neutrónico en esa zona. En relación a las interferencias, se consideró la modificación que sobre aqué

llas producidas por reacciones de segundo orden originaba la activación epitérmica; además, se evaluó el incremento del grado de interferencia producido por reacciones umbral, motivado por el hecho de que la actividad inducida por una reacción de este tipo no se modifica al irradiar bajo cobertura de cadmio, mientras que la actividad debida a la reacción de captura disminuye significativamente. Un ejemplo ilustra la aplicación de este criterio: en la determinación de cobre y zinc en sedimentos, que se detallará en el capítulo XVIII, la principal interferencia es el ^{24}Na ($t_{1/2}=15,0$ h). Puesto que los nucleidos que se intentaban determinar, ^{64}Cu y $^{69\text{m}}\text{Zn}$ tenían periodo menor (12,70 h y 13,9 h, respectivamente) no era posible elegir condiciones óptimas para los tiempos de irradiación y decaimiento. Con referencia a la posibilidad de activación con neutrones epitérmicos, se encontraron factores de ventaja de 1,8 para el ^{64}Cu y 4,1 para el $^{69\text{m}}\text{Zn}$ en la posición de irradiación estudiada. Sin embargo, esta posibilidad fue desechada, pues, pese a la disminución del grado de interferencia de ^{24}Na que se podría haber obtenido, aumentaba notablemente la interferencia que producía la reacción $^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$ en la determinación de cobre (el error por exceso hubiera llegado hasta 300% en algunos casos). Se optó, en cambio, por la irradiación en una posición de mayor relación $\phi t/\phi_{\text{epi}}$, y efectuar separación química para eliminar la interferencia de ^{24}Na .

XII-3 Medición con el uso de absorbedores

En los dos puntos anteriores se discutió la posibilidad de mejorar la relación entre la actividad inducida por el elemento a determinar con respecto a las de las interferencias. Cuando, al efectuar la medición, se interpone entre muestra y detector un material absorbedor de radiación gamma (se utilizó plomo en este trabajo, aunque es posible emplear otros materiales), se logra modificar la relación de las actividades que llegan al dede

tector, en función de las energías de los picos. Esta modificación favorecerá al nucleido de interés, si la energía de la radiación gamma que emite es mayor que las emitidas por las interferencias. La ventaja se traducirá en la posibilidad de medir en geometrías más cercanas al detector. En cada experiencia se tendrá un espesor óptimo del absorbedor, a partir del cual un aumento provocaría la reducción de la actividad del pico de interés en proporción indeseable.

Esta técnica ya fue utilizada en el laboratorio del autor (Gomez y Cohen, 1980; Cohen y colaboradores, 1981). El desarrollo fue efectuado determinando los factores de eficiencia relativa del detector con y sin el uso de absorbedores (fig. 9 y 10). Sobre la base de la expresión matemática de las curvas obtenidas, se definió un factor de ventaja para la medición con absorbedor, en la siguiente forma:

$$f = \frac{\frac{(\epsilon_p)}{\epsilon_i} c/a}{\frac{(\epsilon_p)}{\epsilon_i} s/a}$$

donde ϵ_p y ϵ_i son las eficiencias relativas para la medición del pico principal y de la interferencia, respectivamente; c/a y s/a se refieren respectivamente a la medición con y sin absorbedor. Obsérvese que los factores son así definidos para picos individuales, tanto del nucleido a determinar como de las interferencias, y pueden obtenerse tantos factores como pares de picos involucrados haya.

En los trabajos antes citados, todos los factores eran mayores que uno, por cuya razón la medición con el uso del absorbedor resultaba conveniente. En este trabajo, la técnica se ha aplicado a problemas algo más complejos; los detalles experimentales serán descritos en capítulos posteriores; se hará aquí una mención preliminar, en relación al criterio empleado para

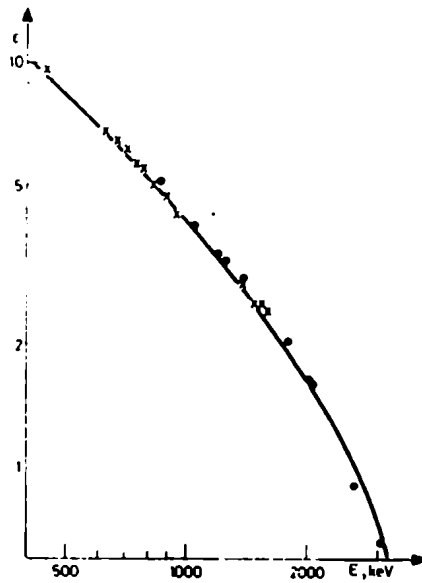


Fig. 9 Curva normal de eficiencia relativa del detector (unidades arbitrarias).

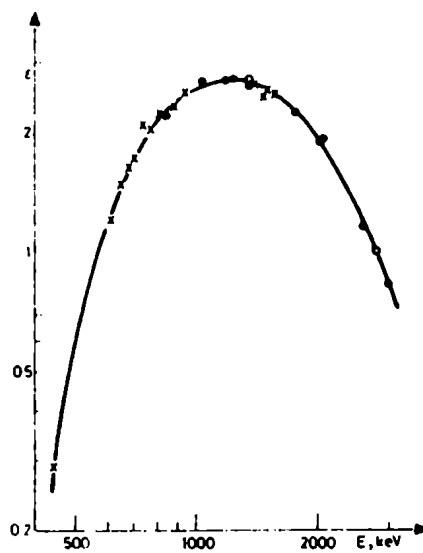


Fig. 10 Curva de eficiencia relativa del detector, con absorbedor de plomo (unidades arbitrarias).

decidir la elección de la medición con absorbedor.

En la medición de ^{140}La para el análisis de elementos de las tierras raras en fluoritas, los factores de ventaja para el pico de 1596,6 keV eran mayores que uno, tanto con respecto a los picos más prominentes de la matriz (1297,1 keV; 807,9 keV y 498,2 keV, de ^{47}Ca ; 160,0 keV, de su hija, ^{47}Sc) como a los de los picos provenientes de los nucleidos originados por la activación de las restantes tierras raras, pero en relación a otra interferencia mayor, ^{24}Na , la situación era ambigua: favorable con respecto al pico de 1368,4 keV ($f=1,15$) y desfavorable para el pico de 2754,1 keV ($f=0,90$). Experimentalmente, se comprobó que la medición con absorbedores de plomo reducía el error de la medición del pico de 1596,6 keV, como lo prueban los resultados que se detallan en la tabla XII-I. Sin embargo, la medición con absorbedor impedía la determinación de otros picos de ^{140}La , los de 328,8 keV y 815,8 keV, que sí eran determinables en el otro caso. Así planteada la situación, se hacía necesario optar entre un sistema que permitía la reducción del error en la medición de un pico y otro en el cual se podía efectuar la medición simultánea de los tres picos del mismo nucleido. Desde el punto de vista estadístico, la medición de los tres picos, en el segundo caso, era equivalente a tres mediciones independientes, que podían promediarse, disminuyendo el error total. Si las ventajas quedaban equiparadas, no se justificaba la medición con el uso del absorbedor, pues de la otra forma se medían no sólo ^{140}La , sino también otros nucleidos (^{153}Sm , ^{166}Ho , $^{152\text{m}}\text{Eu}$, ^{171}Er , ^{159}Gd) que permitían la determinación de otros elementos de interés. En cambio, para el análisis de lantano en baritinas y celestinas, que será descrito en el capítulo XV, fue necesario adoptar el sistema de la medición con absorbedor como única forma de determinación, pues los otros picos no fueron detectados, y tampoco se pudieron detectar los otros nucleidos investigados.

La necesidad de encontrar condiciones adecuadas para la de

TABLA XII-I

Resultados de la determinación de lantano en muestras de fluoritas, en mediciones individuales con y sin absorbedor (radiación medida: 1596,6 keV de ^{140}La)

Muestra	La , con absorbedor (ppm)	La , sin absorbedor (ppm)
13	0,367 ± 0,032	0,324 ± 0,072
14	8,50 ± 0,17	8,24 ± 0,32
15	8,70 ± 0,17	8,54 ± 0,33
16	8,36 ± 0,15	8,57 ± 0,28
17	3,384 ± 0,075	3,32 ± 0,15
18	1,610 ± 0,048	1,392 ± 0,092

TABLA XII-II

Resultados de la determinación de praseodimio en muestras de fluoritas, en mediciones individuales con y sin absorbedor (radiación medida: 1575,6 keV de ^{142}Pr)

Muestra	Pr , con absorbedor (ppm)	Pr , sin absorbedor (ppm)
13	nd < 1,0	nd < 4,7
14	4,27 ± 0,97	5,0 ± 2,1
15	3,22 ± 0,94	5,8 ± 2,1
16	3,5 ± 1,0	3,0 ± 1,5
17	1,71 ± 0,71	nd < 2,7
18	nd < 1,6	nd < 3,3

nd: no detectado

terminación de varios elementos con características diferentes hizo necesaria, en ocasiones, la utilización de ambos sistemas de medición. Si bien se mencionó antes que el uso de absorbedores no se justificaba desde el punto de vista de la medición del ^{140}La en las fluoritas, la situación era diferente para la determinación de praseodimio. El ^{142}Pr es emisor de un único rayo gamma, cuya energía es de 1575,6 keV; debido a la baja intensidad de la radiación (3,7%), raras veces es detectado en material geológico activado. En el caso de las fluoritas, se encontró que la medición con absorbedor reducía notablemente el error, que era muy alto, o bien contribuía a bajar el límite superior de concentración, en los casos en los cuales no se detectaba (tabla XII-II). La decisión final fue la de utilizar los dos sistemas de medición, posibilitando así la inclusión de praseodimio entre los elementos analizados.

XII-4 Resolución de picos complejos

A lo largo de este capítulo se han revisado los criterios de operación que permiten mejorar las condiciones de determinación de un nucleido en presencia de interferencias. En este punto se tratará el caso particular de la resolución de los picos compuestos que se forman cuando aparecen en el espectro picos de emisores gamma de energía semejante, que no llegan a ser completamente resueltos por el detector. Un ejemplo ilustrará mejor el problema: la determinación de tulio debe realizarse a partir de la medición del ^{170}Tm , único nucleido que es posible producir por reacción de captura sobre este elemento; debido a las favorables características nucleares de su precursor ($\sigma=103$ b; $I=1710$ b) pueden esperarse buenas actividades de ese nucleido, luego de la irradiación. Sin embargo, la medición del pico de 84,3 keV del ^{170}Tm resulta interferida por la presencia del pico de 86,8 keV de ^{160}Tb . Puesto que la relación I/σ es semejante para los dos elementos (16,1 para el ^{159}Tb ; 16,6 para el

^{169}Tm) la activación con neutrones epitérmicos no cambia significativamente la situación. Por otra parte, los periodos son lo suficientemente largos ($t_{1/2}$ del $^{170}\text{Tm}=128,6$ d; $t_{1/2}$ del $^{160}\text{Tb}=72,1$ d) como para que no pueda esperarse que el ^{160}Tb decaiga y luego medir al ^{170}Tm sin interferencias. Como, además, los dos elementos están normalmente asociados, la interferencia citada ocurre prácticamente siempre. Las opciones posibles son: emplear un método de separación química, con todos los inconvenientes que en este caso podrían plantearse, dada la semejanza de comportamientos, o bien el planteo matemático de la resolución del pico compuesto, para la determinación no destructiva.

Se describirá a continuación el método desarrollado por el autor para la resolución matemática de picos complejos, resultantes de la composición de dos picos simples de energía conocida, en detectores de alta resolución; el mismo es adecuado para el trabajo en análisis por activación, donde las interferencias deben caracterizarse antes de iniciar la determinación cuantitativa, y, a diferencia de otros métodos que requieren computadoras relativamente grandes, puede ser aplicado empleando una calculadora simple.

No existen muchos antecedentes acerca de métodos manuales de resolución de picos. Carnahan (1964) fue el primero en tener en cuenta la naturaleza discontinua de los datos a ser procesados, considerando que su representación correcta correspondía a un histograma, y no a una curva continua; desarrolló así un excelente método, aunque algo complicado en su aplicación. Lukens (1969) desarrolló un método más simple, pero incorrecto, a juicio del autor de este trabajo, pues supone que en el número de cuentas presentes en los canales cercanos a uno de los máximos de un pico complejo, sólo uno de los picos simples integrales contribuye. El presente método reconoce, como en el de Carnahan, la naturaleza discontinua de los datos, suponiendo también que en un pico simple, ellos siguen una ley de distribución nor

mal. Se agregan dos suposiciones:

- a) La resolución del detector no varía significativamente para el rango de energías en el cual dos picos pueden llegar a superponerse. Esto fue comprobado midiendo picos puros de energías muy próximas.
- b) El centro de cada pico se encuentra en la mitad del canal para el cual la calibración en energías indica que debe producirse el máximo. Esta suposición representa, en forma rigurosa, sólo una aproximación a la realidad, pues el centro exacto puede encontrarse algo desplazado. No obstante, debe destacarse que trabajando con pendientes del orden de 0,5 keV/canal, el máximo error que puede cometerse por aplicación del criterio anterior en la ubicación del centro, es de 0,25 keV, que corresponde al mismo orden que las diferencias que se encuentran en distintas tablas para las energías de un mismo nucleido.

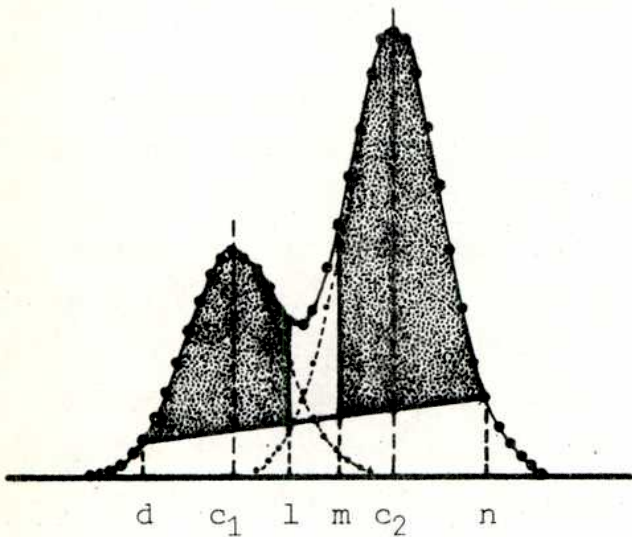


Fig. 11 Representación del pico complejo, con ajuste de sus componentes a dos gaussianas.

La fig. 11 es la representación de un pico complejo, ya restado el fondo, y ajustados sus componentes a dos gaussianas, con centro en c_1 y c_2 y alturas h_1 y h_2 ; para computar las áreas de

los picos se ha seleccionado un número de canales tal que se cumplen las siguientes igualdades:

$$\left| c_1 - d \right| = \left| c_2 - n \right| \quad (1)$$

$$\left| c_2 - l \right| = \left| c_2 - m \right| \quad (2)$$

es decir que el número de canales elegidos a la izquierda del máximo del pico 1 es igual al número elegido a la derecha del máximo del pico 2, y viceversa.

El área neta sobre la curva, entre el principio del canal d y el principio del canal 1 es:

$$S_{d,1} = \sum_{i=d}^{l-1} a_i - \frac{1}{2} \frac{(l-d)}{(n-d)} \left[(2n-l-d) a_{d-1} + (l-d) a_n \right]$$

y su varianza:

$$V_{S_{d,1}} = \sum_{i=d}^{l-1} a_i + \frac{1}{4} \frac{(l-d)^2}{(n-d)^2} \left[(2n-l-d)^2 a_{d-1} + (l-d)^2 a_n \right]$$

Similarmente, el área neta entre el principio del canal m y el principio del canal n es:

$$S_{m,n} = \sum_{i=m}^{n-1} a_i - \frac{1}{2} \frac{(n-m)}{(n-d)} \left[(n-m) a_{d-1} + (m+n-2d) a_n \right]$$

siendo su varianza:

$$V_{s,m,n} = \sum_{l=m}^{n-1} a_l + \frac{1}{4} \frac{(n-m)^2}{(n-d)^2} \left[(n-m)^2 a_{d-1} + (m+n-2d)^2 a_n \right]$$

Para pasar al análisis del pico complejo como composición de dos gaussianas, se utilizará una nomenclatura similar a la propuesta por Carnahan en el trabajo antes citado, esto es:

$$t_{1,j} = \frac{1}{\sigma} |c_{1-j}|$$

$$e_{1,j} = e^{-\frac{1}{2} t_{1,j}^2}$$

$$I(t_{1,j}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{t_{1,j}} e^{-\frac{1}{2} x^2} dx$$

Las áreas cuyo valor se pretende averiguar son:

$$S_1 = \sqrt{2\pi} h_1 \sigma$$

$$S_2 = \sqrt{2\pi} h_2 \sigma$$

(Debe recordarse que se ha supuesto que la resolución no varía para ambos picos)

En el sistema compuesto por las dos gaussianas, las áreas vistas anteriormente se expresan como sigue:

$$S_{d,L} = S_1 \left[I(t_{1,d}) + I(t_{1,l}) \right] + S_2 \left[I(t_{2,d}) - I(t_{2,l}) \right] - \frac{L-d}{2(n-d)} \left[(n-d)(h_1 e_{1,d} + h_2 e_{2,d}) + (L-d) \right]$$

$$(h_1 e_{1,n} + h_2 e_{2,n}) + (n-l)(h_1 e_{1,d} + h_2 e_{2,d}) \quad | =$$

$$= S_1 \left[I(t_{1,d}) + I(t_{1,l}) \right] + S_2 \left[I(t_{2,d}) - I(t_{2,l}) \right] - \frac{(l-d)}{\sqrt{8\pi\sigma(n-d)}} \left\{ \left[(2n-d-1)e_{1,d} + (l-d)e_{1,n} \right] S_1 + \left[(2n-d-1)e_{2,d} + (l-d)e_{2,n} \right] S_2 \right\} \quad (3)$$

$$S_{m,n} = S_1 \left[I(t_{1,n}) - I(t_{1,m}) \right] + S_2 \left[I(t_{2,m}) + I(t_{2,n}) \right] - \frac{(n-m)}{\sqrt{8\pi\sigma(n-d)}} \left\{ \left[(n+n-2d)e_{1,d} + (n-m)e_{1,d} \right] S_1 + \left[(n+m-2d)e_{2,d} + (n-m)e_{2,d} \right] S_2 \right\} \quad (4)$$

Las igualdades (1) y (2) implican:

$$e_{1,d} = e_{2,n}$$

$$e_{1,n} = e_{2,d}$$

Y además

$$I(t_{1,d}) + I(t_{1,l}) = I(t_{2,m}) + I(t_{2,n})$$

$$I(t_{1,n}) + I(t_{1,m}) = I(t_{2,d}) + I(t_{2,l})$$

Reemplazando los términos de estas igualdades en (3) y (4), y agrupando en términos dependientes de S_1 y S_2 , se obtiene:

$$\sqrt{8\pi\sigma(n-d)} S_{d,l} = \left\{ \sqrt{8\pi\sigma(n-d)} \left[I(t_{1,d}) + I(t_{1,l}) \right] - (l-d) \left[(2n-d-1)e_{1,d} + (l-d)e_{1,n} \right] \right\} S_1 + \left\{ \sqrt{8\pi\sigma(n-d)} \left[I(t_{1,n}) - I(t_{1,m}) \right] - (l-d) \left[(l-d)e_{1,d} + (2n-d-1)e_{1,n} \right] \right\} S_2 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{8\pi\sigma(n-d)}S_{m,n} = & \left\{ \sqrt{8\pi\sigma(n-d)} \left[I(t_{1,n}) - I(t_{1,m}) \right] + (n-m) \left[(n-m)e_{1,d} + (n+m-2d)e_{1,n} \right] \right\} S_1 + \\ & + \left\{ \sqrt{8\pi\sigma(n-d)} \left[I(t_{1,d}) + I(t_{1,l}) \right] - (n-m) \left[(n+m-2d)e_{1,d} + (n-m)e_{1,n} \right] \right\} S_2 \end{aligned} \quad (6)$$

Definiendo ahora:

$$\begin{aligned} A = & \sqrt{8\pi\sigma(n-d)} \left[I(t_{1,d}) + I(t_{1,l}) \right] - (l-d) \left[(2n-d-l)e_{1,d} + (l-d)e_{1,n} \right] = \\ = & \sqrt{8\pi\sigma(n-d)} \left[I(t_{1,d}) + I(t_{1,l}) \right] - (n-m) \left[(n+m-2d)e_{1,d} + (n-m)e_{1,n} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B = & \sqrt{8\pi\sigma(n-d)} \left[I(t_{1,n}) - I(t_{1,m}) \right] - (l-d) \left[(l-d)e_{1,d} + (2n-d-l)e_{1,n} \right] = \\ = & \sqrt{8\pi\sigma(n-d)} \left[I(t_{1,n}) - I(t_{1,m}) \right] - (n-m) \left[(n-m)e_{1,d} + (n+m-2d)e_{1,n} \right] \end{aligned}$$

y reemplazando en (5) y (6):

$$\sqrt{8\pi\sigma(n-d)}S_{d,l} = AS_1 + BS_2$$

$$\sqrt{8\pi\sigma(n-d)}S_{m,n} = BS_1 + AS_2$$

resultando finalmente:

$$S_1 = \frac{\sqrt{8\pi\sigma(n-d)}(BS_{m,n} - AS_{d,l})}{B^2 - A^2}$$

$$S_2 = \frac{\sqrt{8\pi\sigma(n-d)}(AS_{m,n} - BS_{d,l})}{A^2 - B^2}$$

siendo sus varianzas:

$$V_{s_1} = 8\pi \left[\frac{\sigma(n-d)}{B^2-A^2} \right]^2 (B^2 V_{s_{m,n}} + A^2 V_{s_{d,l}})$$

$$V_{s_2} = 8\pi \left[\frac{\sigma(n-d)}{B^2-A^2} \right]^2 (A^2 V_{s_{m,n}} + B^2 V_{s_{d,l}})$$

Tal como se ha mencionado anteriormente, el método puede aplicarse utilizando calculadoras simples. Las integrales pueden extraerse de tablas de curvas normales de error, y el σ para cada energía se determina a partir de la medición de la resolución del detector para picos puros ($R=2,355 \sigma$). En este trabajo se preparó un programa de cálculo para la computadora Hewlett-Packard 9810A, que permitió simplificar las operaciones.

El método fue probado inicialmente efectuando la descomposición de los ya mencionados picos de ^{170}Tm y ^{160}Tb en muestras activadas de fluorita, comparando luego los resultados obtenidos para terbio a partir del programa de descomposición con los que se encontraban por determinación de los picos de 298,8 keV y 879,3 keV, que no tenían interferencias.

Los datos que se indican en la tabla XII-III muestran que existe un buen acuerdo entre los resultados de la aplicación del método de descomposición de picos complejos y los que se obtienen por cálculo a partir de los picos puros. Las diferencias observadas, explicables dentro del error de las mediciones, son del orden de los que se aprecian entre los resultados de los picos puros. Sobre la base de estos resultados, se concluyó que el método era correcto, y que podía aplicarse a la determinación de tulio en las muestras a partir de la descomposición del doblete 84,3 keV (^{170}Tm) - 86,8 keV (^{160}Tb). Los detalles experimentales y los resultados serán expuestos en el capítulo XIV.

TABLA XII-III

Comparación de los resultados obtenidos para terbio en fluoritas empleando el método de descomposición de picos y la medición de picos puros

Muestra	86,8 keV (pico complejo)	298,8 keV (pico puro)	879,3 keV (pico puro)
1	0,59 ± 0,03	0,54 ± 0,02	0,52 ± 0,04
2	2,20 ± 0,05	2,28 ± 0,04	2,21 ± 0,10
3	1,35 ± 0,06	1,24 ± 0,03	1,32 ± 0,07
4	3,09 ± 0,06	3,07 ± 0,05	3,05 ± 0,11
5	2,42 ± 0,05	2,42 ± 0,05	2,15 ± 0,11
6	0,60 ± 0,02	0,60 ± 0,02	0,54 ± 0,04

(Concentraciones en ppm. Se indica solamente el error estadístico de cada determinación individual)

PARTE
EXPERIMENTAL:
DESARROLLO
DE
TECNICAS



XIII. APLICACION DEL ANALISIS POR ACTIVACION DE
NUCLEIDOS DE PERIODO CORTO, CON NEUTRONES
TERMICOS Y EPITERMICOS: DETERMINACION DE
MANGANESO, INDIO Y CADMIO EN BLENIDAS

XIII-1 Introducción

La clasificación que divide a los periodos de semidesintegración de los radionucleidos en "cortos", "intermedios" y "largos" es arbitraria y depende de cada autor. Sin embargo, la idea siempre presente cuando se aplican estos términos en relación a los nucleidos involucrados en un análisis, es la de la magnitud del decaimiento de la actividad al cabo de un cierto tiempo. Sobre la base de esta idea, y admitiendo la arbitrariedad de la elección de los límites en la clasificación, se considera aquí como nucleido de periodo corto a todo aquél cuya actividad disminuya en un orden de magnitud, o más, en un intervalo de ocho horas, es decir, la duración de una jornada normal de trabajo. Definida así la frontera, son nucleidos "cortos" aquéllos de periodo menor que 145 min. Se incluirá en el trabajo que se describirá a continuación al ^{56}Mn , ($t_{1/2}=154,6$ min.), por haber sido su determinación encarada en conjunto con dos nucleidos cuyos periodos están situados dentro del grupo de los de periodo corto, según la definición anterior.

El método que se describe forma parte de un trabajo más general, destinado a la determinación de elementos menores y trazas en blendas (minerales de ZnS). Desde el punto de vista metodológico, su desarrollo difiere significativamente con respecto a los otros, correspondientes a la determinación de galio y cobalto, que serán descritos en capítulos posteriores. Por ello, aunque relacionado con el análisis de la misma matriz, este trabajo debe considerarse en forma independiente. Una parte del mismo ha sido ya publicada (Cohen, 1973).

Los elementos citados, incluyendo al galio y al cobalto, tienen importancia desde el punto de vista geoquímico y genético, ya que sus contenidos suelen variar según las temperaturas a las que precipita la blenda. De acuerdo a las proporciones en las que se encuentran los elementos mayores, menores y trazas, y del conocimiento de otras características, tales como textura, estructura cristalina y propiedades ópticas, es posible llegar a determinar la temperatura de formación de los diferentes yacimientos y establecer al mismo tiempo otras condiciones físico-químicas que existían durante la depositación de las menas.

XIII-2 Características de la matriz y de los elementos en estudio

Los datos nucleares de los elementos mayores de las blendas están detallados en la tabla XIII-I. Sobre la base de estos datos se estimó el factor de autodepresión del flujo térmico por absorción de neutrones en la muestra, siguiendo los lineamientos propuestos por Zweifel (1960). Se define el factor f_t como:

$$f_t = \frac{\phi_m}{\phi^\infty}$$

donde ϕ_m es el flujo promedio en el interior de la muestra, y ϕ^∞ es el flujo que habría en la posición de irradiación si la muestra no estuviera presente. Las fórmulas propuestas para el cálculo de este factor son:

$$f_t = 1 - \frac{\tau}{2} \left(0,923 + \ln \frac{1}{\tau} \right), \text{ en una hojuela}$$

$$f_t = 1 - \frac{9}{8} \tau, \text{ en una esfera}$$

$$f_t = 1 - \frac{4}{3} \tau, \quad \text{en un cable}$$

τ es un parámetro de forma, igual a e/l para una hojuela, $2r/3l$ para una esfera, y r/l para un cable; e es el espesor de la hojuela, r es el radio de la esfera o de la base del cable y l es el camino libre medio de absorción de neutrones en la muestra, definido por:

$$l = \frac{1}{\sum_i n_i \sigma_i^p}$$

donde n_i es la densidad del nucleido i en átomos/cm³, y σ_i^p su sección eficaz promedio; en una distribución Maxwelliana su valor es:

$$\sigma_i^p = \sqrt{\pi}/2 \sqrt{T_0/T} \sigma_i$$

Para muestras de forma irregular o polvos los factores pueden ser calculados en términos de una esfera equivalente (Reynolds y Mullins, 1963).

El factor de autoabsorción se calculó para dos geometrías diferentes: una hojuela (muestra extendida irradiada en el tubo neumático) y una esfera equivalente (muestra en ampolla de cuarzo, irradiada en las cápsulas de aluminio). En ambos casos se realizó una estimación suponiendo para el primer caso un espesor de 0,1 mm, y para el segundo, un radio equivalente a 1,2 mm, calculados sobre la base de las masas empleadas.

Considerando los siguientes datos: densidad: 4,10 g/cm³; σ para el azufre: 0,52 b y σ para el Zn: 1,10 b, se obtuvieron los factores 0,998 y 0,997, respectivamente, comprobándose así que no era necesario considerar un efecto de matriz significati

TABLA XIII-I

Datos nucleares de activación de los componentes mayores de las blendas

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Zinc</u>							
^{64}Zn	48,9	0,78	1,45	^{65}Zn	C.E. (98,3 %)	244 d	1115,5 (52,4)
^{68}Zn	18,6	0,072	0,23	$^{69\text{m}}\text{Zn}$	β^+ (1,7 %)	13,9 h	439,1 (99,9)
					T.I. (>99 %)		
					β^- (0,03%)		
^{70}Zn	0,62	0,0087		^{69}Zn	β^-	56 m	-----
				$^{71\text{m}}\text{Zn}$	β^-	3,9 h	387,0 (100)
							488,0 (69,0)
							620,0 (62,0)
				^{71}Zn	β^-	2,4 m	390,0 (130)
							910,1 (31)
<u>Azufre</u>							
^{34}S	4,2	0,240	0,554	$^{35\text{g}}\text{S}$	β^-	87,5 d	-----
^{36}S	0,015	0,15		^{37}S	β^-	5,1 m	3105,3 (94,0)

vo en la zona térmica.

Con respecto al factor de autoabsorción en la zona epitérmica, que por la presencia de picos de resonancia y la falta de datos para algunos nucleidos era más difícil de calcular, se efectuó una estimación experimental. Con este fin se compararon, cuando ello fue posible, los resultados de la concentración de un elemento (indio) luego de irradiación en un flujo predominantemente térmico y en un flujo epitérmico, bajo cadmio. El standard fue en ambos casos el residuo de evaporación de una alícuota de una solución patrón del elemento. No se encontraron diferencias, dentro de los límites del error estadístico, en los casos analizados. Se concluyó que no existía autoabsorción significativa en la región epitérmica del espectro neutrónico, por la muestra.

El examen de los datos contenidos en la tabla XIII-I hacía suponer que debían esperarse interferencias importantes por la actividad de los nucleidos ^{69m}Zn y ^{65}Zn , especialmente en irradiación del orden de horas o días. En cambio, en relación a los nucleidos de periodo más corto producidos por los elementos de la matriz, se estimó que, debido a las bajas secciones eficaces, integrales de resonancia y abundancias isotópicas de sus precursores, sus actividades no representarían interferencias tan serias. Sobre la base de estas consideraciones, se pensó que sería conveniente intentar el análisis irradiando las muestras en tiempos muy pequeños, y midiendo los productos de activación de corto periodo.

Estudiando los datos nucleares de los elementos en estudio (tabla XIII-II) se evaluaron las posibilidades de efectuar el análisis con los nucleidos de periodo corto inducidos por activación. El caso más simple era el del manganeso, pues la única posibilidad de análisis era la medición de ^{56}Mn . Aún siendo ésta la única alternativa, sus constantes nucleares permitían predecir que la determinación no ofrecería dificultades. Entre los

TABLA XIII-II

Datos nucleares de activación de los elementos en estudio

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Manganeso</u>							
^{55}Mn	100	13,3	13,9	^{56}Mn	β^-	154,6 min.	846,7(100) 1811,2(29,4) 2112,6(16,0)
<u>Indio</u>							
^{113}In	4,3	7,5	258	$^{114\text{m}}\text{In}$	T.I. (96,5%) C.E. (3,5%)	49,5 d	189,9(13,4) 558,3(3,5)
		3,9	1050 (*)	^{114}In	β^- (98,1%) C.E. (1,9%)	71,9 s	
^{115}In	95,7	92		$^{116\text{m}2}\text{In}$	T.I.	2,25	164,0(38,5)
		65	2440 (**)	$^{116\text{m}1}\text{In}$	β^-	54 min.	417,0(33,0) 1097,1(49,0) 1293,4(82,0)
		45		^{116}In	β^-	14 s	1293,4(1,2)

(*) Incluye al $^{114\text{m}}\text{In}$

(**) Incluye al $^{116\text{m}2}\text{In}$

TABLA XIII-II (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Cadmio</u>							
^{106}Cd	1,2	1,0		^{107}Cd	C.E. (99,7%) β^+ (0,3%)	6,5 h	-----
^{108}Cd	0,9	1,1		^{109}Cd	C.E.	453 d	-----
^{110}Cd	12,4	0,10	2,0	$^{111\text{m}}\text{Cd}$	T.I.	48,6 min	150,8 (30,4) 245,4 (95,2)
^{112}Cd	24,0	0,06		$^{113\text{m}}\text{Cd}$	β^- (99,9%) T.I. (14,6 a	-----
^{114}Cd	28,8	0,036	3	$^{115\text{m}}\text{Cd}$	β^-	44,8 d	934,1 (2,5) 1289,9 (1,0)
				^{115}Cd	β^-	53,38 h	492,3 (8,1)
				$^{115\text{m}}\text{In}$	T.I. (95 %) β^- (5 %)	4,50 h	336,2 (45,2)
^{116}Cd	7,6	0,027		$^{117\text{m}}\text{Cd}$	β^-	3,31 h	564,4 (15) 1029,1 (12) 1066,0 (23)
				^{117}Cd	β^-	2,42 h	89,7 (3,3) 273,3 (29)
				$^{117\text{m}}\text{In}$	T.I. (47 %) β^- (53 %)	1,95 h	158,4 (16,0) 315,2 (18,4)
				^{117}In	β^-	38 min	258,4 (99) 352,9 (100)

nucleidos posibles para el indio, el que aparecía como más apropiado era el ^{116m}In , pues reunía la condición de su periodo corto junto con constantes nucleares favorables. El caso más complicado era el del cadmio. La elección del ^{111m}Cd como nucleido a partir del cual se intentaría el análisis, surgía solamente por su periodo corto, pues ni la abundancia isotópica de su precursor, ni tampoco su sección eficaz y su integral de resonancia tenían valores altos como para suponer que el análisis sería posible. Por otra parte, sus energías gamma bajas agregaban el inconveniente de la interferencia de la distribución Compton de los otros nucleidos. Debían entonces realizarse las pruebas experimentales para comprobar la factibilidad de su determinación.

XIII-3 Ensayos preliminares y desarrollo experimental

Las muestras y los standards fueron preparados para su irradiación en los sistemas neumáticos del reactor RA-3 en la forma descrita en X-1. El flujo térmico en esa posición era de $1,7 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, y la relación ϕ_t/ϕ_{epi} era de 54,7. El tiempo de irradiación fue de 30s.

Los primeros ensayos experimentales confirmaron las predicciones efectuadas en el punto anterior. La medición de manganeso se pudo realizar en forma muy simple; el indio pudo ser determinado en sólo la mitad de los casos, mientras que en ningún caso se identificaron actividades de ^{111m}Cd . Con el objeto de estudiar las posibilidades de mejorar las condiciones de indio y cadmio por irradiación bajo cadmio, se estudiaron los factores de ventaja de ^{116m}In y ^{116m}Cd con respecto al ^{56}Mn . El fundamento teórico del cálculo fue descrito en XII-2, mostrando la aplicación al presente caso como ejemplo. En consecuencia, solamente se recordará aquí que los factores calculados fueron 11,8 para el indio y 14,4 para el cadmio.

Sobre la base de los resultados de los factores de ventaja, se efectuó una nueva irradiación de las muestras, bajo una cobertura de cadmio, en tiempos de irradiación variables entre 1 y 2 minutos, según la información preliminar obtenida en la anterior serie de irradiaciones. El tiempo de medición fue de 60-120 min., luego de un tiempo operativo de 10 min. desde el fin de la irradiación. Los picos utilizados en el cálculo fueron: 1097,1 keV, para $^{116m1}\text{In}$; 245,4 keV, para ^{111m}Cd y 846,7 keV para ^{56}Mn . Se midieron además, con el objeto de confirmar los datos por la relación de áreas, los siguientes picos de cada uno de los nucleidos antes citados: 417,0 keV ($^{116m1}\text{In}$); 150,8 keV (^{111m}Cd) y 1811,2 keV (^{56}Mn). El pico más intenso de $^{116m1}\text{In}$, de 1293,4 keV, no pudo ser utilizado para el cálculo debido a la presencia del pico de 1293,8 keV de ^{41}Ar , que aparecía como fondo del cuarto de mediciones, en el edificio del reactor, y también por activación del aire contenido en los recipientes de irradiación.

Los resultados se obtuvieron utilizando un programa preparado por Rocca (1972, no publicado) cuyas partes eran: alisado de los datos, cálculo del área por el método de Wasson, corrección por decaimiento y, finalmente, cálculo de la concentración.

XIII-4 Resultados y discusión

Los resultados correspondientes a 20 muestras de blendas de la República Argentina están indicados en la tabla XIII-III. Se ha mencionado el hecho de que con la activación con neutrones predominantemente térmicos no era posible el análisis de cadmio en ninguna de las muestras, y que sólo en la mitad de ellas se podía determinar indio. Los resultados de la tabla XIII-III muestran que por irradiación con neutrones epitérmicos fue posible la determinación de ambos elementos en todos los casos, probando así la eficacia del método.

TABLA XIII-III

Resultados de la determinación de indio, cadmio y manganeso en blendas

Muestra	Procedencia	In (ppm)	Cd (%)	Mn (%)
1	"Pumahuasi", Jujuy	0,51 ± 0,03	0,33 ± 0,01	0,116 ± 0,004
2	Veta Blanca, Marayes, San Juan	5,5 ± 0,1	0,33 ± 0,02	0,305 ± 0,008
3	Castaño Viejo (Veta Compañía), San Juan	16,4 ± 0,3	0,31 ± 0,02	0,121 ± 0,003
4	"Angela", Los Manan- tiales, Chubut	188 ± 3	0,38 ± 0,03	0,114 ± 0,002
5	Alto de la Blenda, Aguada de Dionisio, Catamarca	0,42 ± 0,07	0,32 ± 0,02	0,532 ± 0,009
6	"Eufemia", Córdoba	220 ± 2	0,30 ± 0,05	0,009 ± 0,001
7	Gualilán, San Juan	4,5 ± 0,1	0,13 ± 0,01	1,77 ± 0,03
8	"Cristal Blenda", San Juan	21,7 ± 0,4	0,13 ± 0,01	0,065 ± 0,001
9	Sierra de Aguilar, Jujuy (blenda oscura)	2,5 ± 0,1	0,159 ± 0,009	1,80 ± 0,05
10	Sierra de Aguilar, Jujuy (blenda marrón)	0,14 ± 0,06	0,13 ± 0,01	1,51 ± 0,04
11	"Los Cóndores", San Luis	33,9 ± 0,7	0,22 ± 0,01	0,57 ± 0,01

TABLA XIII-III (continuación)

Muestra	Procedencia	In (ppm)	Cd (%)	Mn (%)
12	"Victoria", Huayelón, Neuquén	0,88 ± 0,08	0,38 ± 0,01	0,0097 ± 0,0004
13	Las Picazas, Mendoza	154 ± 3	0,31 ± 0,04	0,358 ± 0,009
14	"Cuatro Amigos", Casta- ño, San Juan	0,26 ± 0,02	0,154 ± 0,002	0,067 ± 0,002
15	"Gonzalito", Río Negro	0,15 ± 0,07	0,30 ± 0,01	0,283 ± 0,007
16	"La Peregrina", Famati- na, La Rioja	5,0 ± 0,1	0,43 ± 0,03	0,49 ± 0,01
17	Lago Fontana, Chubut	4,19 ± 0,07	0,429 ± 0,009	0,0346 ± 0,0006
18	"Helvecia", La Rioja	0,08 ± 0,02	0,344 ± 0,005	0,00113 ± 0,00007
19	Paramillos de Uspalla- ta, Mendoza	11,5 ± 0,2	0,20 ± 0,01	0,241 ± 0,003
20	Capillitas, Catamarca	136 ± 1	0,27 ± 0,03	0,0080 ± 0,0005

Se consigna solamente el error estadístico de las mediciones

La comparación entre los resultados para indio por irradiaciones con y sin cadmio (tabla XIII-IV) muestra que existe un acuerdo aceptable entre los datos, pero el error estadístico es mucho menor empleando la activación con neutrones epitérmicos. Estos resultados permiten comprobar, además, que no hay un factor de autoabsorción significativo en la zona epitérmica para las blendas. Podría pensarse, por otra parte, que los contenidos relativamente altos de cadmio generarían depresión del flujo en la zona térmica. Calculando nuevamente los factores de autoabsorción con la inclusión de las concentraciones halladas, se obtienen los siguientes valores, correspondientes al máximo de concentración de cadmio: 0,991 para la hojuela, y 0,979 para la esfera equivalente. En este caso, la comparación entre standards de indio y de manganeso, que no contenían cadmio, con las muestras de blendas, en las que se encontraron las concentraciones indicadas en la tabla XII-III, representa un error por defecto cuyo valor máximo es menor que 1%.

Examinando los resultados para indio y cadmio, especialmente para este último, puede notarse que el error consignado varía, a veces notablemente, para niveles de concentración semejante. Esta diferencia en los errores se debió, fundamentalmente, al hecho de haber analizado dos muestras por irradiación; la segunda muestra de la serie se encontraba, invariablemente, en condiciones más desfavorables para la medición, puesto que el ^{56}Mn , debido a su periodo de semidesintegración más largo, interfería en mayor medida. Es obvio que la situación hubiera mejorado analizando sólo una muestra por irradiación, pero todo el proceso hubiera resultado en ese caso más largo y costoso.

Podría plantearse el interrogante acerca de las posibilidades de determinación de manganeso con neutrones epitérmicos, aún cuando las condiciones no serían en este caso las ideales. La figura 12 muestra un espectro de la muestra N° 14 irradiada con neutrones epitérmicos. Puede observarse que, aunque la concentra

TABLA XIII-IV

Comparación entre los resultados de la determinación de indio en algunas blendas, por irradiación con neutrones predominantemente térmicos (sin Cd) y con neutrones epitérmicos (con Cd)

Blenda	In , (sin Cd)	In , (con Cd)
3	18,6 ± 2,1	16,4 ± 0,3
8	18,6 ± 1,6	21,7 ± 0,3
13	144 ± 12	154 ± 3
17	3,8 ± 1,0	4,19 ± 0,07
19	13,5 ± 3,3	11,5 ± 0,2

Las concentraciones están expresadas en ppm. El error consignado corresponde únicamente a la dispersión estadística de las mediciones.

ción de manganeso (0,067%) no es alta, en comparación con la de otras muestras analizadas, el pico de 846,7 keV se identifica con claridad. Compárese, por ejemplo, su altura, en relación a la de los picos de ^{111m}Cd , pese a que en la blenda N° 14 la concentración de cadmio es más del doble de la de manganeso. Sin embargo, y a pesar de que la determinación por activación epitérmica parece factible, no resulta aconsejable como práctica analítica en el caso de las blendas. La tabla XIII-V indica las reacciones umbral que conducen a los nucleidos analizados, planteando las interferencias posibles (no se han considerado reacciones de segundo orden, pues su probabilidad de producción es extremadamente baja, debido a los cortos tiempos de irradiación). Mientras que la reacción $^{110}\text{Cd} \rightarrow ^{111m}\text{Cd}$ no tiene interferencias, el indio y el manganeso pueden estar interferidos por la presencia de estaño, en el primer caso, y de hierro y cobalto, en el segundo. El autor no ha encontrado indicios de la presencia de estaño en las blendas, en ninguno de los ensayos efectuados con este material. Con respecto al cobalto, cuya determinación se verá en detalle en el capítulo XVII, los niveles encontrados fueron del orden de trazas. La situación es diferente para el hierro; las pruebas experimentales demostraron que este elemento podía encontrarse en concentraciones elevadas, del orden de las partes por ciento. Si se consideran los valores extremos que las blendas pueden alcanzar (26%, según mencionan Deer y colaboradores, 1962), se puede apreciar por los datos de la tabla XIII-V que la interferencia del hierro en la determinación del manganeso alcanzaría niveles inaceptables si el análisis se efectuara con neutrones epitérmicos. De acuerdo a los datos, una concentración de 10% de hierro originaría una concentración aparente de 69 ppm de manganeso, en activación epitérmica, mientras que en irradiaciones con flujo predominantemente térmicos la concentración aparente sería de 2,1 ppm. Cabe aclarar que estos datos fueron calculados para irradiaciones en la caja de irradiación, pues no fue posible disponer de información sobre el flujo rápido en el sistema neumático. Como la relación flujo rápido a flujo tér

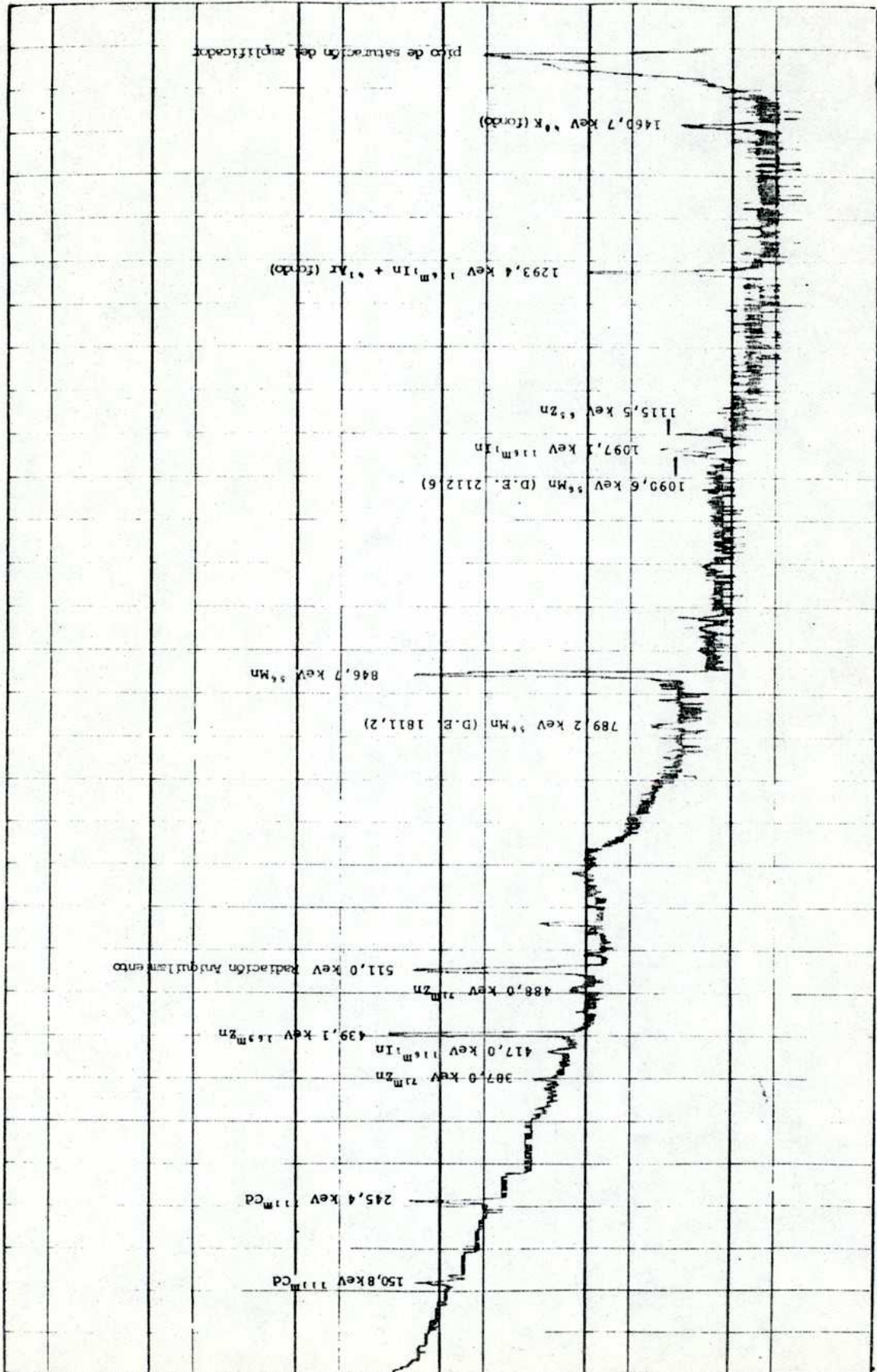


Fig. 12 Espectro de una blenda, luego de irradiación corta (1 min) con neutrones epitérmicos.

TABLA XIII-V

Interferencias por reacciones umbral en el análisis de indio y manganeso

Reacción principal	Interferencias	$\bar{\sigma}_I$ (mb)	θ_I (%)	$ p _{ap}^{(*)}$ (sin Cd)	$ p _{ap}^{(*)}$ (con Cd)
$^{115}\text{In} \rightarrow ^{116\text{m}}\text{In}$	$^{116}\text{Sn } n, p \rightarrow ^{116\text{m}}\text{In}$	0,031	14,30	$6,4 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-8}$
$^{55}\text{Mn} \rightarrow ^{56}\text{Mn}$	$^{56}\text{Fe } n, p \rightarrow ^{56}\text{Mn}$	1,07	91,7	$2,1 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-4}$
	$^{59}\text{Co } n, \alpha \rightarrow ^{56}\text{Mn}$	0,156	100	3×10^{-6}	$1,0 \times 10^{-4}$

(*) Concentración expresada en ppm. aparentes del elemento analizado, producidas por una concentración de interferencia de 1ppm.

mico es algo menor en este sistema, la interferencia está sobrestimada, pero los órdenes siguen siendo válidos.

Concluyendo, la activación con neutrones térmicos para la determinación de manganeso resulta el método más seguro para minimizar las interferencias por reacciones umbral, siendo además el más sencillo. En cambio, es recomendable la irradiación con neutrones epitérmicos para el análisis de indio y cadmio. En esas condiciones, es posible la determinación de hasta décimas de partes por millón, en presencia de altas concentraciones de manganeso; para el cadmio, la sensibilidad es notablemente menor, resultando prácticamente imposible el análisis de concentraciones menores que 100 ppm.

XIV. ANALISIS POR ACTIVACION MULTIELEMENTAL, NO
DESTRUCTIVO: DETERMINACION DE LOS ELEMENTOS
DE LAS TIERRAS RARAS EN FLUORITAS

XIV-1 Introducción

El conocimiento de la concentración de tierras raras en material geológico brinda una información de indudable valor para los estudios geoquímicos orientados hacia la determinación de fuentes y evolución de diferentes tipos de rocas y minerales. Aunque el comportamiento de esta familia se aproxima al de un elemento simple, en los procesos geoquímicos pueden observarse pequeñas variaciones; una de las más interesantes la constituye la cristalización fraccionada o selectiva en las rocas fundidas.

Los elementos de las tierras raras sustituyen al calcio en las fluoritas; el interés geoquímico en su determinación radica en el hecho de que la dispersión adquiere un grado variable. El estudio tiene dos aspectos fundamentales:

- a) la definición de provincias fluoríticas, caracterizadas por la existencia de ciertos elementos y el contenido con el cual se presentan
- b) la posibilidad de averiguar si generaciones de fluoritas de un mismo yacimiento, diferenciadas por coloraciones típicas, registran variaciones en la concentración de los elementos de las tierras raras y, si así ocurriera, qué relación tendrían esas variaciones con el color.

En este trabajo se ha efectuado la determinación de los elementos de las tierras raras en 22 muestras de fluoritas, provenientes de 7 yacimientos de la República Argentina. La procedencia y las características de las muestras se indican en la tabla

XIV-I.

XIV-2 Problemas relacionados con el análisis de tierras raras

Es evidente que la determinación individual de los elementos de las tierras raras, basada en la separación de cada una de ellas, es una tarea muy difícil y tediosa, a causa de la similitud de su comportamiento químico, razón por la cual los métodos no destructivos son preferidos para el análisis. El advenimiento de los detectores de alta resolución posibilitó el aprovechamiento pleno de las hasta entonces potenciales posibilidades del análisis por activación en determinaciones puramente instrumentales. Gordon y colaboradores (1968) desarrollaron un importante trabajo, posiblemente el primero, relacionado con el análisis instrumental de rocas standard; de los 23 elementos analizados por estos autores, 8 pertenecen a la familia de los lantánidos. En un estudio más reciente, realizado por Nadkarni (1976), se llegó a la conclusión de que no más de 10 elementos de las tierras raras podían determinarse en una amplia variedad de materiales geológicos a partir del análisis por activación con neutrones térmicos y espectrometría gamma de alta resolución con detectores de Ge(Li). Parekhy y Möller (1977) trabajaron en la determinación de elementos de las tierras raras en tres minerales de calcio, fluorita entre ellos, restringiendo a siete el número de elementos que pueden ser analizados en forma rutinaria e inequívoca en los minerales. Durante el desarrollo de este trabajo se apreciará que, al menos en lo que respecta a las fluoritas, una adecuada combinación de las condiciones de irradiación y decaimiento, y de la medición, puede conducir a la determinación de un número mayor de elementos de las tierras raras, llegando hasta 14, en los casos más favorables.

TABLA XIV-I

Procedencia y características de las muestras analizadas

Muestra N°	Yacimiento	Provincia	Coloración
1	La Pebeta	Mendoza	blanca
2			blanca grisácea
3			amarillenta
4			amarillo-violácea
5			verde
6			violeta
7	Liana	Mendoza	violeta oscuro
8			gris azulado
9			amarillo claro
10			ambar
11			gris azulado (tipo sacaroidé)
12	Navidad 65	Río Negro	blanca
13			amarillo
14			verde
15	Boccardirio	Río Negro	blanca
16			verde
17			violeta oscuro
18			violeta claro
19	Lechoza	Río Negro	verde
20			violeta
21	Los Cóndores	San Luis	violeta
22	Buena Suerte	Catamarca	violeta

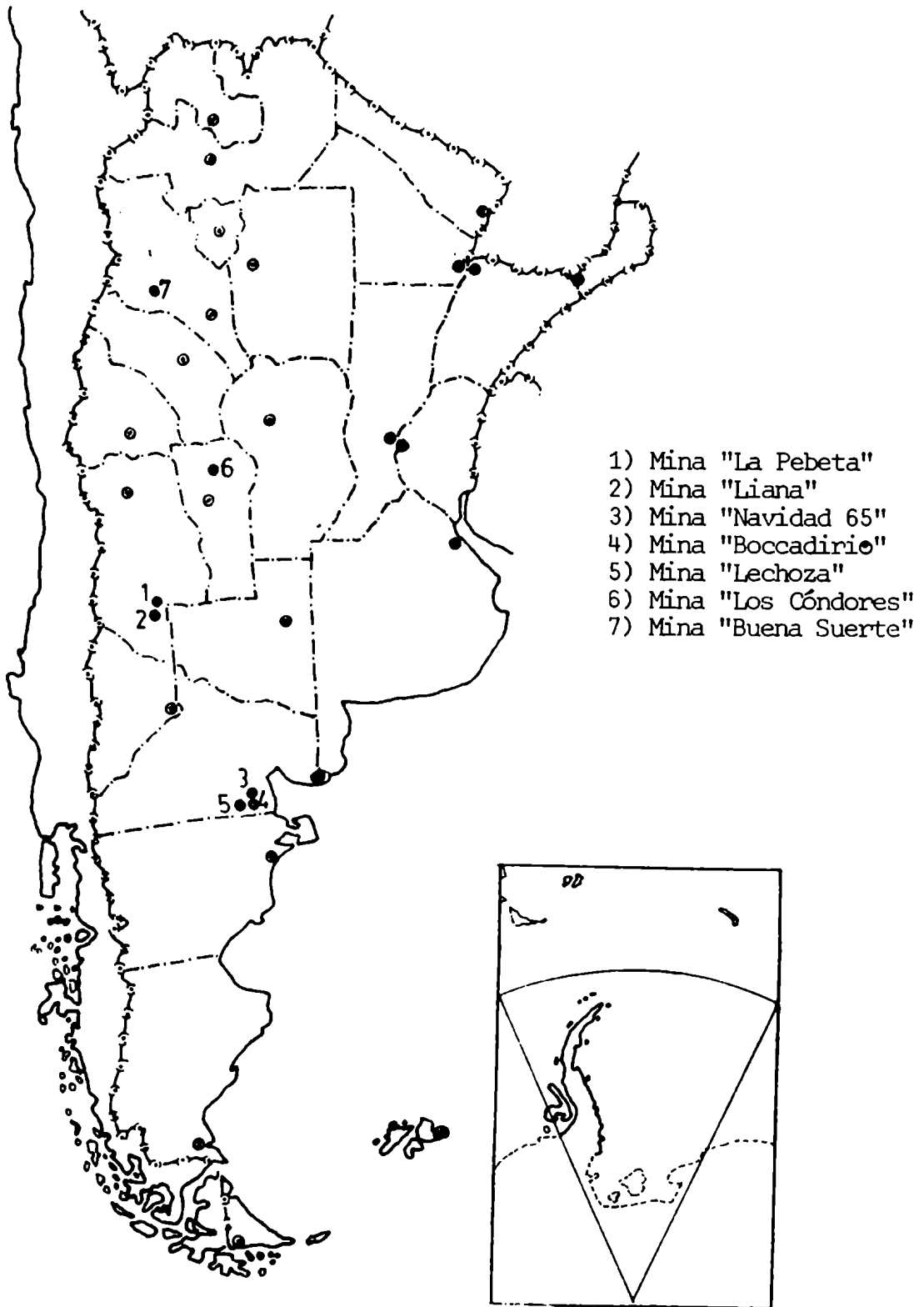


Fig. 13 Ubicación de los yacimientos de fluoritas.

XIV-3 Características de la matriz y de los elementos en estudio

El cálculo del factor de autodepresión del flujo térmico en las fluoritas fue efectuado para una esfera equivalente, en forma análoga a la descrita en el capítulo XIII. Considerando los datos de las secciones eficaces (0,436 b para el Ca, y 0,0095 b para el F) y la densidad de la fluorita ($3,18 \text{ g.cm}^{-3}$), el factor resultante para neutrones térmicos es de 0,9992, con lo cual se demuestra que es despreciable la autoabsorción. Es interesante consignar que el camino libre medio para neutrones térmicos en las fluoritas es 106,9 cm; para el sulfato de calcio, el camino libre medio es 107,2 cm, prácticamente igual. Se verifica de esta forma que la elección del CaSO_4 como base para la preparación de un standard es correcta. En relación al SiO_2 , utilizado en la síntesis de otro standard, el camino libre medio es aún mayor (277 cm). Se puede concluir que ni la matriz, ni los materiales empleados en los standards presentan factores significativos de autodepresión del flujo térmico. Para la evaluación de la autoabsorción en la zona de neutrones epitérmicos se empleó nuevamente el método de comparar los resultados obtenidos para los elementos detectables en las dos condiciones de irradiación (flujo predominantemente térmico y flujo epitérmico). Tal como era de esperar, teniendo en cuenta los valores bajos de las integrales de resonancia de los elementos mayores, no se encontraron diferencias significativas entre esos resultados.

Los datos nucleares de los elementos que componen la matriz se encuentran detallados en la tabla XIV-II. Las interferencias que podían preverse estaban relacionadas con los nucleidos de periodo corto e intermedio, producidas por el ^{49}Ca y el par ^{47}Ca - ^{47}Sc . Otras interferencias podían provenir de elementos menores, tales como manganeso o sodio, a partir de la formación de ^{56}Mn y de ^{24}Na . Las características del primero de los nucleidos han sido discutidas en el capítulo XIII. Con respecto al ^{24}Na , puede mencionarse que es un nucleido de periodo intermedio

TABLA XIV-II

Datos nucleares de activación de los componentes mayores de la matriz

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Calcio</u>							
^{40}Ca	96,94	0,40		^{41}Ca	C.E.	$1,3 \times 10^5 \text{ a}$	-----
^{44}Ca	2,08	1,0	0,56	^{44}Ca	β^-	163 d	-----
^{46}Ca	0,003	0,25	0,32	^{47}Ca	β^-	4,54 d	489,2(6,9) 807,9(6,9) 1297,1(77,1)
^{48}Ca	0,19	1,1	0,90	^{47}Sc	β^-	3,42 d	160,0(45,5)
				^{49}Ca	β^-	8,72 min.	3084,4(91,7) 4071,9(7,4)
				^{49}Sc	β^-	57,2 min.	-----
<u>Fluor</u>							
^{19}F	100	0,0095	0,039	^{20}F	β^-	11,0 s.	1633,7(100)

(15,0 h) que interfiere seriamente la determinación de otros nucleidos de periodo comparable, pues es emisor de rayos gamma de alta energía (1368,4 keV y 2754,1 keV), con intensidad del 100%. Cabe aclarar que estas predicciones se vieron confirmadas experimentalmente, pues tanto ^{56}Mn como ^{24}Na , especialmente este último, fueron caracterizados en las fluoritas como interferencias de importancia.

Los datos nucleares de los elementos en estudio se indican en la tabla XIV-III. En la tabla XIV-IV se encuentran los datos necesarios para el cálculo de interferencias entre los elementos de las tierras raras, tomando únicamente las reacciones principales que se consideraron más favorables para el análisis. Las estimaciones numéricas del grado de interferencia, que se discutirán más adelante, han sido realizadas por el autor, y complementadas por los cálculos efectuados por Resnizky y Cohen (1979) para las reacciones umbral; se han consultado además los trabajos sobre interferencias por reacciones de segundo orden realizados por Op de Beeck (1970), Kubota (1977) y Kramar (1980). La estimación de la interferencia de Dy en Ho, por reacción de doble captura neutrónica, ha sido evaluada en un trabajo de Cohen y colaboradores (1976).

Sobre la base de los datos nucleares de los elementos y los ensayos experimentales preliminares se elaboraron las consideraciones sobre sus posibilidades de determinación, que se indican a continuación.

Lantano:

Reacción principal: $^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$

Interferencias (1er. orden): $^{140}\text{Ce}(n,p)^{140}\text{La}$

Interferencias (2do. orden): $^{138}\text{Ce}(n,\gamma)^{139}\text{Ce}(\text{CE})^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$

La única opción para el análisis es a partir del ^{140}La , pero las constantes nucleares para su producción, así como sus energías gamma e intensidades, son muy favorables, razón por la cual

TABLA XIV-III

Datos nucleares de activación de los elementos en estudio

Precursor	$\theta(\%)$	$\sigma(b)$	I(b)	Producto	Modo de desintegración	$t_{1/2}$	$E_{\gamma}(keV)$ e intensidad(%)
<u>Lantano</u>							
^{139}La	99,91	9,0	11,5	^{140}La	β^-	40,2 h	328,8(20,4) 487,0(47,2) 815,8(23,0) 1596,6(95,5)
<u>Cerio</u>							
^{136}Ce	0,19	0,95		^{137m}Ce	T.I. (99,4%) C.E. (0,6%)	34,4 h	254,5(10,9)
		6,3		^{137}Ce	C.E.	9,0 h	446,0(2,0) 436,0(0,31)
^{138}Ce	0,26	0,015		^{137}La	C.E.	6×10^4 a	-----
		1,1		^{139m}Ce	T.I.	56,6 s	754,4(100)
^{140}Ce	88,5	0,57	0,43	^{139}Ce	C.E.	137,5 d	165,9(82,0)
^{142}Ce	11,1	0,95	1,05	^{141}Ce	β^-	32,51 d	145,5(49,0)
				^{143}Ce	β^-	33,0 h	293,3(46,5) 350,6(3,4) 664,4(5,9) 721,8(5,5)

TABLA XIV-III (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de desintegración	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
				^{141}Pr	β^-	13,57 d	-----
<u>Praseodimio</u>							
^{141}Pr	100	3,9		$^{142\text{m}}\text{Pr}$	T.I.	14,6 min.	-----
		7,6	20,7 (*)	^{142}Pr	β^-	19,2 h	1575,6 (3,7)
<u>Neodimio</u>							
^{146}Nd	17,2	1,3	2,64	^{147}Nd	β^-	10,98 d	91,1 (27,2) 531,0 (12,0)
				^{147}Pm	β^-	2,62 a	-----
^{148}Nd	5,7	2,48	13,9	^{149}Nd	β^-	1,73 h	114,3 (21,2) 211,4 (24,1) 269,6 (13,7)
				^{149}Pm	β^-	53,1 h	285,8 (3,0) 850,0 (0,3)
^{150}Nd	5,6	2,48	14	^{151}Nd	β^-	12,4 min.	116,4 (68,4) 174,0 (17,8) 255,6 (19,2) 1180,7 (15,0)

TABLA XIV-III (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de desintegración	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
				^{151}Pm	β^-	28 h	167,8 (11,4) 275,1 (6,9) 339,9 (24,0)
<u>Samario</u>							
^{144}Sm	3,1	0,7		^{145}Sm	C.E.	340 d	61,2 (12,9)
^{150}Sm	7,4	102	252	^{145}Pm	C.E.	17,7 a	67,0 (098)
^{152}Sm	26,7	206	3141	^{151}Sm	β^-	93 a	-----
				^{153}Sm	β^-	46,75 h	69,7 (4,4)
^{154}Sm	22,8	5,5	27,0	^{155}Sm	β^-	22,4 min	103,2 (28,2) 104,3 (72,5) 141,4 (2,3) 245,7 (3,9)
				^{155}Eu	β^-	4,96 a	86,1 (33,5) 105,3 (22,8)
<u>Europio</u>							
^{151}Eu	47,8	4,0		$^{152\text{m}2}\text{Eu}$	T.I.	96 min	89,8 (75,8)
		3300	3036	$^{152\text{m}1}\text{Eu}$	β^- (77%)	9,3 h	121,8 (7,8)
					C.E. (23%)		344,2 (2,6) 841,6 (13,0)

TABLA XIV-III (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de desintegración	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
^{153}Eu	52,2	390	1829	^{154}Eu	β^-	8,5 a	123,1 (40,5) 722,3 (17,4) 1274,4 (33,5)
		5900	3700	^{152}Eu	C.E. (72%) β^- (28%)	12,4 a	963,3 (10,8) 121,8 (33,2) 344,2 (28,4) 779,1 (13,3) 964,4 (15,0) 1112,2 (24,0) 1408,1 (21,6)
<u>Gadolinio</u>							
^{152}Gd	0,20	1100	3000	^{153}Gd	C.E.	241,6 d	97,5 (36,5) 103,2 (26,6)
^{156}Gd	24,7	2,5	83,3	^{159}Gd	β^-	18,56 h	58,0 (2,4) 363,3 (11,5)
^{160}Gd	21,7	0,77	7,0	^{161}Gd	β^-	3,6 min.	102,2 (11,9) 314,6 (26,0) 360,4 (70,2)
				^{161}Tb	β^-	6,90 d	57,2 (3,5) 74,6 (21,7)

TABLA XIV-III (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de desintegración	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Terbio</u>							
^{159}Tb	100	25,5	410	^{160}Tb	β^-	72,1 d	86,8 (13,7) 298,6 (27,1) 873,3 (30,0) 962,1 (10,2) 966,1 (24,7) 1178,1 (14,8) 1271,9 (7,4)
<u>Disproσιο</u>							
^{156}Dy	0,96	33	960	^{157}Dy	C.E.	8,1 h	182,3 (2,4) 326,4 (95,6)
^{158}Dy	0,10	43	120	^{157}Tb	C.E.	150 a	-----
^{164}Dy	28,2	1700		^{159}Dy	C.E.	144,4 d	58,2 (4,0)
				$^{165\text{m}}\text{Dy}$	T.I. (97,5%) β^- (25%)	1,3 min	108,2 (21,2) 360,5 (3,6) 514,8 (11,7)
				^{165}Dy	β^-	2,35 h	94,5 (4,4) 361,7 (1,3) 545,8 (2,0)

TABLA XIV-III (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de desintegración	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Holmio</u>							
^{165}Ho	100	3,5		$^{166\text{m}}\text{Ho}$	β^-	1200 a	184,5 (90,4) 280,1 (35,7) 711,8 (65,5) 810,8 (68,7)
		63,0	636	^{166}Ho	β^-	26,7 h	80,6 (6,2) 1380,0 (0,93)
<u>Erbio</u>							
^{162}Er	0,14	19	480	^{163}Er	C.E.	75 min	430,0 (0,06) 1100,0 (0,04)
^{164}Er	1,6	13	105	^{163}Ho	C.E.	33 a	
^{166}Er	33,4	15		^{165}Er	C.E.	10,3 h	
^{168}Er	27,0	1,95	36	$^{167\text{m}}\text{Er}$	T.I.	2,3 s	207,8 (66,7)
^{170}Er	15,0	5,7	23,9	^{169}Er	β^-	9,3 d	
				^{171}Er	β^-	7,5 h	111,6 (20,5) 124,0 (9,4) 295,9 (29,5) 308,3 (65,0)

TABLA XIV-III (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de desintegración	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Tulio</u>							
^{169}Tm	100	103	1710	^{170}Tm	β^-	128,6 d	84,3(9,5)
<u>Iterbio</u>							
^{169}Yb	0,14	3470(*)	25000(*)	$^{169\text{m}}\text{Yb}$	T.I.	46 s	-----
				^{169}Yb	C.E.	30,7 d	63,5(93,4) 110,0(29,1) 130,7(18,2) 177,0(51,7) 197,8(57,0) 307,5(17,7)
^{174}Yb	31,8	65	38	^{175}Yb	β^-	4,2 d	113,5(2,0) 282,6(4,0) 396,1(6,5)
^{176}Yb	12,7	2,4(*)	9,2(*)	$^{177\text{m}}\text{Yb}$	T.I.	6,5 s	140,0(65,8) 228,0(23,3)
				^{177}Yb	β^-	1,9 h	150,3(24,4) 1079,8(7,3)
				^{177}Lu	β^-	6,71 d	113,0(6,4) 208,3(11,0)

TABLA XIV-III (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de desintegración	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Luterio</u>							
^{175}Lu	97,4	16,4	547	$^{176\text{m}}\text{Lu}$	β^-	3,68 h	88,3 (14,4)
^{176}Lu	2,6	7	3,8	$^{177\text{m}}\text{Lu}$	β^- (78%) T.I. (22%)	161 d	113,0 (25,0) 208,3 (67,6)
							228,5 (40,0) 378,8 (31,0) 418,8 (22,5)
		2100	1090	^{177}Lu	β^-	6,71 d	113,0 (6,4) 208,3 (11,0)

(*) Suma de isómeros

puede suponerse que su determinación no debe ofrecer dificultades. En las fluoritas, el pico de 487,0 keV puede estar interferido por el de 489,2 keV de ^{47}Ca . Los restantes picos no tienen interferencias mayores; un caso especial es el del pico de 1596,6 keV, que puede considerarse completamente libre de interferencias. La formación de ^{140}La a partir de la reacción (n,p) sobre ^{140}Ce puede despreciarse, desde el punto de vista práctico, cuando se irradia en un flujo predominantemente térmico; para las activaciones con neutrones epitérmicos, la interferencia puede introducir un error del 0,35%, en las condiciones experimentales empleadas, suponiendo iguales concentraciones de ambos elementos. La interferencia de segundo orden es despreciable.

Cerio:

Reacción principal: $^{140}\text{Ce}(n,\gamma)^{141}\text{Ce}$

Interferencias (1er. orden): $^{141}\text{Pr}(n,p)^{141}\text{Ce}$

$^{144}\text{Nd}(n,\alpha)^{141}\text{Ce}$

Interferencias (2do. orden): $^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}(\beta^-)^{140}\text{Ce}(n,\gamma)^{141}\text{Ce}$

$^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}(n,\gamma)^{141}\text{La}(\beta^-)^{141}\text{Ce}$

Los nucleidos de características más propicias para la determinación son el ^{141}Ce y el ^{143}Ce . Este último, de energías gamma bajas, tiene como interferencia principal la distribución Compton del ^{47}Ca . Aunque el ^{141}Ce tiene también la desventaja de su baja energía, es posible efectuar la medición cuando las actividades inducidas sobre los componentes mayores de la matriz decaen hasta niveles compatibles con los requerimientos de la medición, quedando como interferencia la distribución Compton de los nucleidos formados por activación de elementos menores y trazas. La irradiación en flujos predominantemente térmicos parece ser la adecuada, pues las integrales de resonancia para el cerio son bajas. En esas condiciones, las interferencias de primero y segundo orden son despreciables. Para las irradiaciones con cobertura de cadmio, puede esperarse un error por exceso del 0,28% en igualdad de concentraciones de cerio y praseodimio, debido a la reacción $^{141}\text{Pr}(n,p)^{141}\text{Ce}$.

Praseodimio:

Reacción principal: $^{141}\text{Pr}(n, \gamma) ^{142}\text{Pr}$

Interferencias (1er. orden): $^{141}\text{Nd}(n, p) ^{142}\text{Pr}$

Interferencias (2do. orden): $^{140}\text{Ce}(n, \gamma) ^{141}\text{Ce}(\beta^-) ^{141}\text{Pr}(n, \gamma) ^{142}\text{Pr}$

La alternativa válida para el análisis es el ^{142}Pr . Aunque las interferencias por reacciones umbral y de segundo orden son despreciables, el principal problema para su determinación es la formación de altas actividades de ^{24}Na . El periodo comparable de ambos nucleidos hace descartar la posibilidad de optimizar los tiempos de irradiación y decaimiento. Debe notarse, además, que la intensidad del rayo gamma de 1575,6 keV es baja, reduciendo por consiguiente la sensibilidad.

Neodimio:

Reacción principal: $^{146}\text{Nd}(n, \gamma) ^{147}\text{Nd}$

Interferencias (1er. orden): $^{150}\text{Sm}(n, \alpha) ^{147}\text{Nd}$

Interferencias (2do. orden): no existen

De todos los nucleidos que se forman por activación de este elemento, el que aparece con mayores posibilidades para la determinación es el ^{147}Nd . Entre los otros, el ^{151}Nd tiene la interferencia del ^{49}Ca , particularmente importante por sus altas energías, y también la del ^{56}Mn , nucleido que interfiere igualmente al ^{149}Nd . Tanto el ^{149}Pm como el ^{151}Pm tienen la interferencia del ^{47}Ca . Para la medición de ^{147}Nd , el pico de 531,0 keV parece ser el más adecuado, pues el de 91,1 keV está en una zona donde puede haber varias interferencias. La formación de ^{147}Nd por reacción (n, α) sobre ^{152}Sm es despreciable.

Samario:

Reacción principal: $^{152}\text{Sm}(n, \gamma) ^{153}\text{Sm}$

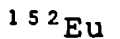
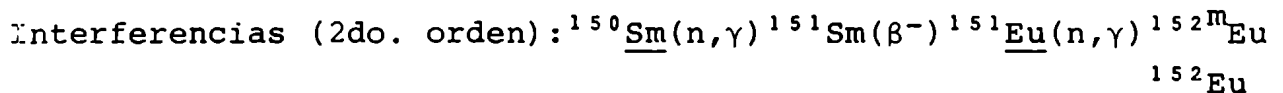
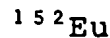
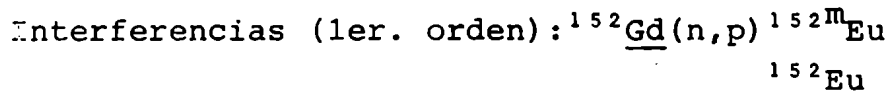
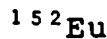
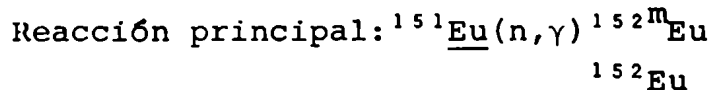
Interferencias (1er. orden): $^{153}\text{Eu}(n, p) ^{153}\text{Sm}$

$^{156}\text{Gd}(n, \alpha) ^{153}\text{Sm}$

Interferencias (2do. orden): $^{151}\text{Eu}(n, \gamma) ^{152\text{m}}\text{Eu}(\text{CE}_{\beta^+}) ^{152}\text{Sm}(n, \gamma) ^{153}\text{Sm}$
 $^{152}\text{Eu}(\text{CE}_{\beta^+})$

El ^{153}Sm es el nucleido que se produce en forma predominante por activación del samario. Todos sus picos, incluyendo el de 103,2 keV, tienen interferencias, pero siendo muy altas la sección eficaz y la integral de resonancia para la formación del ^{153}Sm , se puede predecir que la actividad de este nucleido será también muy alta. Por esa razón, se supone que las interferencias no serán importantes dentro de un tiempo de decaimiento no muy grande. Nadkarni recomienda el empleo de ^{155}Sm , pero con este isótopo la sensibilidad es bastante menor. En la producción de ^{153}Sm , las interferencias de primer orden son despreciables; lo mismo ocurre con la interferencia de segundo orden, vía ^{151}Eu , si el tiempo de irradiación es del orden de algunas horas.

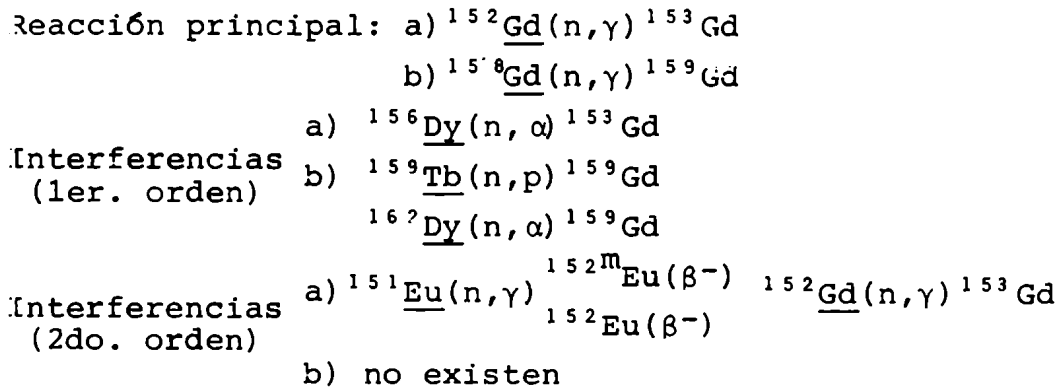
Europio:



La determinación de este elemento puede intentarse a partir del $^{152\text{m}}\text{Eu}$ o del ^{152}Eu . El primero de estos nucleidos se forma en elevada proporción luego de la activación, teniendo como única desventaja su corto periodo. Dos de sus rayos gamma más prominentes (121,8 keV y 344,2 keV) están interferidos por los picos de la misma energía del ^{152}Eu , que puede causar errores en el factor de corrección por decaimiento, pero en los dos primeros días, luego de la activación, esta interferencia es despreciable. El ^{152}Eu puede emplearse como alternativa en el análisis.

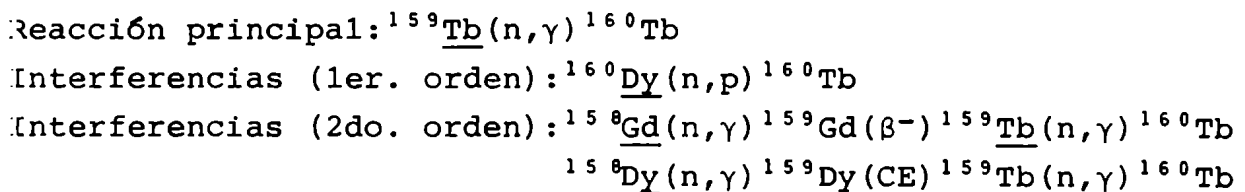
Ninguna de las reacciones señaladas como posibles interferencias tiene importancia, tanto en la relación a la producción de $^{152\text{m}}\text{Eu}$ como a la del ^{152}Eu .

Gadolinio:



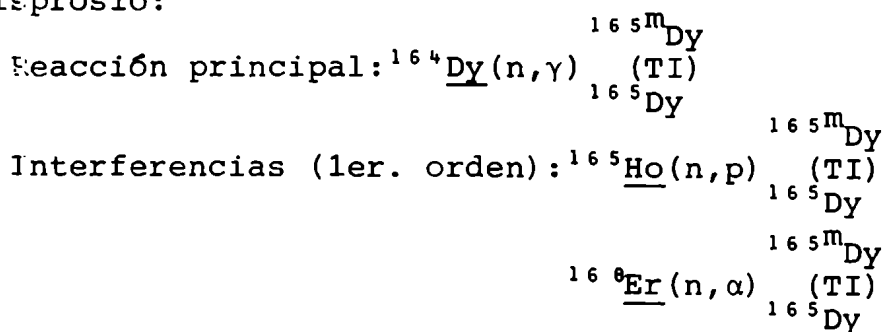
De los nucleidos que se producen por activación de gadolinio, deben descartarse a los dos que tienen como precursor al ^{160}Gd . El ^{161}Gd tiene un periodo muy corto, y sus rayos gamma de bajas energías son interferidos por la distribución Compton del ^{49}Ca ; en cuanto al ^{161}Tb , sus energías gamma son demasiado bajas, y son varias las interferencias de mayor energía. El ^{153}Gd tiene el inconveniente de su periodo comparable al del ^{24}Na , que dificulta la determinación. La alternativa de irradiar con neutrones epitérmicos, que será discutida más adelante, surge como opción aplicable. El ^{153}Gd tiene bajas energías, interferidas por varios nucleidos; es necesario esperar que el ^{153}Sm decaiga totalmente, antes de efectuar la medición del pico de 103,2 keV. Mientras que las reacciones umbral no son relevantes como interferencia, la formación de ^{153}Gd a partir del ^{151}Eu por reacción de segundo orden es significativa, y resulta muy importante para tiempos de irradiación largos. En las condiciones elegidas en este trabajo, la interferencia del europio puede llegar hasta el 1%, suponiendo concentraciones iguales de ambos elementos.

Terbio:



La única posibilidad para el análisis es la producción de ^{160}Tb . No obstante, las favorables constantes nucleares relacionadas con la producción de este radionucleido, y sus múltiples picos de energía gamma, permiten predecir la determinación de este elemento sin mayores dificultades. Las interferencias de primero y segundo orden son despreciables.

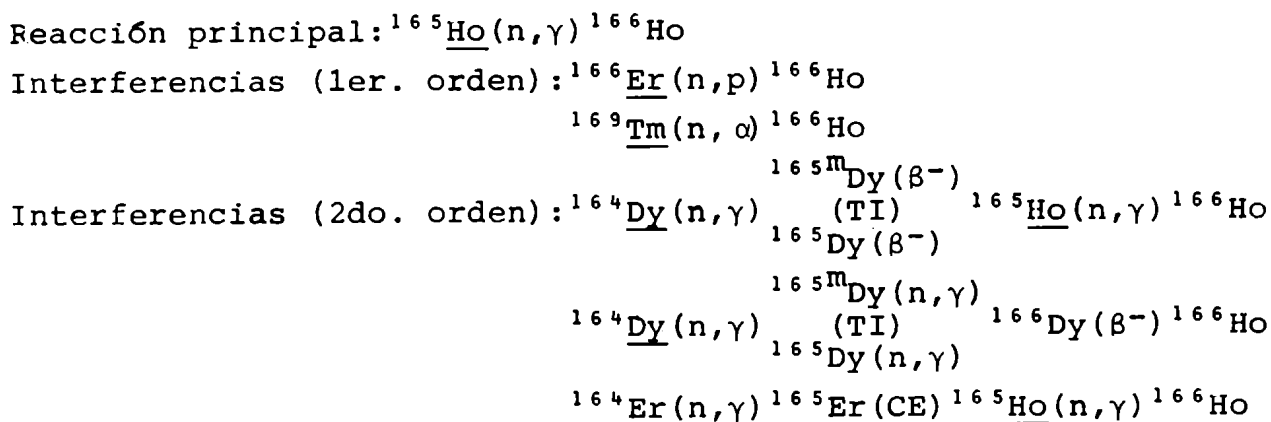
Disprosio:



Interferencias (2do. orden): no existen

^{165}Dy es el nucleido que aparece como el indicado para el análisis de disprosio. Tiene el inconveniente de su corto periodo y sus bajas energías e intensidades, pero la sección eficaz de su precursor es muy alta, como también lo es su integral de resonancia. No son relevantes las reacciones de interferencia.

Holmio:



Descartando al $^{166\text{m}}\text{Ho}$ por su largo periodo, queda la única

opción del ^{166}Ho . La sección eficaz para su producción es muy alta, y también lo es su integral de resonancia, pero lamentablemente, la energía del pico más prominente, y su intensidad, son muy bajas. En presencia de grandes cantidades de sodio, la determinación puede intentarse mediante activación con neutrones epitérmicos.

Las interferencias de primer orden no son significativas, como tampoco lo son las de segundo orden. Si el tiempo de decaimiento es menor que 24 horas, la interferencia por doble captura sobre disprosio es menor que 1%.

Erbio:

Reacción principal: $^{170}\text{Er}(n, \gamma) ^{171}\text{Er}$

Interferencias (1er. orden): $^{174}\text{Yb}(n, \alpha) ^{171}\text{Er}$

Interferencias (2do. orden): no existen

A pesar de que son varios los radionucleidos inducidos por activación de erbio, sólo el ^{171}Er aparece con algunas posibilidades de determinación. Sus principales energías tienen picos de interferencia de otros nucleidos de las tierras raras: el pico de 111,6 keV tiene como interferencia a los picos de 110,0 keV de ^{169}Yb , 113,5 keV de ^{175}Yb y 113,0 keV de ^{177}Lu ; el pico de 124,0 keV, la interferencia del de 121,8 keV de $^{152\text{m}}\text{Eu}$; el pico de 298,6 keV de ^{160}Tb puede interferir la medición del pico de 295,9 keV, y el de 307,5 keV de ^{169}Yb , la medición del pico de 308,3 keV. Si la medición se efectúa a las pocas horas del fin de la irradiación, se pueden tomar los picos de 295,9 keV y de 307,5 keV para la determinación, sin interferencias notables de ^{160}Tb y ^{169}Yb .

La activación con neutrones epitérmicos puede colaborar en el mejoramiento de las condiciones de activación. La reacción $^{174}\text{Yb}(n, \alpha) ^{171}\text{Er}$ no tiene importancia práctica como interferencia en la determinación del erbio.

Tulio:

Reacción principal: $^{169}\text{Tm}(n, \gamma) ^{170}\text{Tm}$

Interferencias (1er. orden): $^{170}\text{Yb}(n, p) ^{170}\text{Tm}$

Interferencias (2do. orden): $^{168}\text{Er}(n, \gamma) ^{169}\text{Er}(\beta^-) ^{169}\text{Tm}(n, \gamma) ^{170}\text{Tm}$
 $^{168}\text{Yb}(n, \gamma) ^{169}\text{Yb}(\text{CE}) ^{169}\text{Tm}(n, \gamma) ^{170}\text{Tm}$

El caso del tulio ha sido discutido en XII-4; la aplicación de un método de resolución de picos complejos es la opción que se impone para solucionar el problema de su determinación. La única interferencia significativa es debida a la superposición de los picos de ^{170}Tm y ^{160}Tb , pues las ocasionadas por reacciones nucleares no tienen relevancia.

Yterbio:

Reacción principal: a) $^{168}\text{Yb}(n, \gamma) ^{169}\text{Yb}$

b) $^{174}\text{Yb}(n, \gamma) ^{175}\text{Yb}$

Interferencias (1er. orden): a) no existen

b) $^{175}\text{Lu}(n, p) ^{175}\text{Yb}$

Interferencias (2do. orden): a) no existen

b) no existen

Los dos nucleidos más apropiados para la determinación son ^{169}Yb y ^{175}Yb . Ambos tienen la posibilidad de ser analizados sin problemas, a partir de la medición de algunos de sus picos libres de interferencia. La única reacción nuclear que puede interferir es: $^{175}\text{Lu}(n, p) ^{175}\text{Yb}$, pero el grado de interferencia es despreciable.

Lutecio:

Reacción principal: $^{176}\text{Lu}(n, \gamma) ^{177\text{m}}\text{Lu}$

(TI)

^{177}Lu

Interferencias (1er. orden): $^{176}\text{Yb}(n, \gamma) ^{177}\text{Yb}(\beta^-) ^{177}\text{Lu}$

Interferencias (2do. orden): no existen

La determinación de lutecio puede hacerse a partir de la medición del pico de 208,3 keV de ^{177}Lu , pero es necesario recordar que este nucleido se forma también por reacción $(n, \gamma) (\beta^-)$

TABLA XIV-IV

Características de los nucleidos involucrados en los cálculos de interferencia mutua

Nucleido	θ (%) $\sigma t_{1/2}$	σ (b)	I (b)	σ (n, p) (mb)	σ (n, α) (mb)
^{139}La	99,91	9,0	11,5		
^{140}La	40,2 h	2,7	70		
^{141}La	3,90 h				
^{138}Ce	0,26	1,115			
^{139}Ce	137,5 d				
^{140}Ce	88,5	0,57	0,43	4,3	
^{141}Ce	32,5 d				
^{141}Pr	100	11,5	20,7	0,12	
^{142}Pr	19,2 h				
^{142}Nd	27,2			0,042(*)	
^{144}Nd	23,8				0,027(*)
^{146}Nd	17,2	1,3	2,64		
^{147}Nd	10,98 d				
^{150}Sm	7,4	102	252		
^{151}Sm	87 a	15000	3300		
^{151}Eu	47,9	5900 (f) 3300 (m)	3700 3036		
^{152}Eu	9,30 h				
^{152}Eu	12,4 a				
^{153}Eu	52,2			0,015(*)	
^{152}Gd	0,20	1100	3000	0,050 (f+m)	
^{153}Gd	241,6 d				
^{156}Gd	20,6				0,0006(*)
^{158}Gd	24,7	2,4	83,3		
^{159}Gd	18,56 h				
^{159}Tb	100	25,5	410	0,010(*)	
^{160}Tb	72,1 d	500	1140		
^{156}Dy	0,06				0,010(*)

TABLA XIV-III (continuación)

Nucleido	θ (%) $\sigma t_{1/2}$	σ (b)	I (b)	σ (n,p) (mb)	σ (n, α) (mb)
^{153}Dy	0,10	43	120		
^{159}Dy	144,4 d				
^{160}Dy	2,3				0,039 (*)
^{162}Dy	22,5				0,0005 (*)
^{164}Dy	28,2	1000 (f) 1700 (m)	810 (f+m)		
$^{165\text{m}}\text{Dy}$	1,3 m	2100			
^{165}Dy	2,35 h	4000	22000		
^{166}Dy	81,46 h				
^{165}Ho	100	66,5	636	0,004 (*)	
^{166}Ho	26,83 h				
^{164}Er	1,6	13	105		
^{165}Er	10,3 h				
^{166}Er	33,4			0,022 (*)	
^{168}Er	27,0	1,95	36		0,0004 (*)
^{170}Er	15,0	5,7	23,9		
^{171}Er	7,52	300			
^{169}Tm	100	103	1710		0,001 (*)
^{170}Tm	128,6 h	92	460		
^{169}Yb	0,14	3470	25000		
^{169}Yb	30,7 d				
^{170}Yb	3,1			0,063 (*)	
^{174}Yb	31,8	65	38		0,002 (*)
^{175}Yb	4,2 d				
^{176}Yb	12,7	2,4	9,2		
^{177}Yb	19 h				
^{175}Lu	97,4			0,08 (*)	
^{176}Lu	2,6	7 (m) 2100 (f)	3,8 1090		
^{177}Lu	6,71 d				
$^{177\text{m}}\text{Lu}$	161 d				

(*) Valores calculados; (f): isómero fundamental; (m): isómero metaestable.

sobre ^{176}Yb . La interferencia es del orden del 0,36% en activación térmica, y 2,6% en activación epitérmica, para concentraciones iguales de los dos elementos. Resulta interesante la posibilidad de análisis empleando el $^{176\text{m}}\text{Lu}$, en activación con neutrones epitérmicos, pues la integral de resonancia para su producción es alta. La interferencia del pico de 89,8 keV de $^{152\text{m}2}\text{Eu}$ en la medición del pico de 88,3 keV de $^{176\text{m}}\text{Lu}$ no puede ser evaluada en este caso, por falta de datos acerca de la integral de resonancia para la formación del primero; sólo puede apreciarse mediante la inspección del espectro, investigando posibles distorsiones en la forma del pico.

XIV-4 Análisis por activación de tierras raras con neutrones epitérmicos

Se han detallado en los puntos anteriores las características de los elementos mayores de la matriz y las de las tierras raras, discutiendo las posibles interferencias y la factibilidad del análisis. La evaluación previa permite distinguir entre los elementos que se supone no ofrecen dificultades para su determinación, y aquéllos para los cuales la definición de las condiciones de análisis es más problemática, ya sea por las interferencias presentes, o por sus constantes nucleares desfavorables. Con el objeto de encontrar condiciones más propicias para la determinación de estos últimos, se investigaron las posibilidades del análisis por activación con neutrones epitérmicos. Los factores de ventaja fueron calculados para las interferencias de ^{56}Mn , ^{24}Na y ^{47}Ca . No fue considerada la interferencia del ^{49}Ca , pues, dados los periodos de semidesintegración de los nucleidos seleccionados, era factible medir luego de un tiempo suficiente como para que decayera la actividad de este nucleido.

En la tabla XIV-V se indican los factores de ventaja para la posición de irradiación elegida ($\phi_{\text{epi}}/\phi_{\text{t}}=0,035$). Aunque en

TABLA XIV-V

Factores de ventaja

Nucleido	$\sigma(b)$	I(b)	R Cd	$f^{24}\text{Na}$	$f^{47}\text{Ca}$	$f^{56}\text{Mn}$
^{24}Na	0,53	0,35	38,58	---	---	---
^{47}Ca	0,25	0,32	20,39	---	---	---
^{56}Mn	13,3	13,9	24,74	---	---	---
^{140}La	9,0	11,5	20,42	1,89	1,00	1,21
^{141}Ce	0,57	0,43	33,89	1,14	0,60	0,73
^{143}Ce	11,1	0,95	23,45	1,65	0,87	1,06
^{142}Pr	11,5	20,7	14,79	2,61	1,38	1,67
^{147}Nd	1,3	2,64	13,22	2,92	1,54	1,87
^{153}Sm	206	3141	2,63	14,67	7,75	9,40
$^{152\text{m}}\text{Eu}$	3300	3036	27,97	1,73	0,73	0,88
^{152}Eu	5900	3700	40,57	0,95	0,50	0,61
^{153}Gd	1100	3000	10,10	3,82	2,02	2,45
^{159}Gd	2,5	83,3	1,74	22,17	11,72	14,22
^{160}Tb	25,5	410	2,54	15,19	8,03	9,74
^{165}Dy	2700	810	83,71	0,46	0,24	0,30
^{166}Ho	63,0	636	3,46	11,15	5,89	7,15
^{171}Er	5,7	23,9	6,92	5,58	2,95	3,58
^{170}Tm	103	1410	2,81	13,73	7,26	8,80
^{169}Yb	3470	25000	4,44	8,69	4,59	5,57
^{175}Yb	65	38	43,45	0,89	0,47	0,57
$^{176\text{m}}\text{Lu}$	16,4	547	1,74	22,17	11,72	14,22
^{177}Lu	2100	1090	48,81	0,79	0,42	0,51

principio no tiene mucho sentido la definición de estos factores para nucleidos cuyo periodo es suficientemente largo como para esperar el decaimiento de las interferencias, se ha incluido su cálculo con el objeto de evaluar las condiciones de su determinación en presencia de los otros nucleidos de periodo largo, tomados éstos como interferencias. Los factores de ventaja son en casi todos los casos mayores que 1. Entre los nucleidos cuyos factores son menores, existen tres cuya determinación, en principio, no ofrece dificultades, pues las integrales de resonancia para su producción son muy altas, y aseguran buena sensibilidad. Ellos son: ^{152m}Eu , ^{165}Dy y ^{177}Lu . (El ^{152}Eu , que puede considerarse en las mismas condiciones, no fue luego utilizado). Es diferente el caso del ^{175}Yb , de factor de ventaja menor que 1 e integral de resonancia no muy alta; aquí la opción es determinar iterbio a partir del ^{169}Yb . El caso del cerio es desfavorable para los dos nucleidos, especialmente teniendo en cuenta los valores altos de los factores de ventaja para algunos nucleidos de los restantes elementos. Resultan especialmente interesantes los factores para nucleidos tales como ^{159}Gd , ^{166}Ho y ^{171}Er , que, como ya se señaló, presentan inconvenientes para su determinación. Es también significativo el caso del ^{176m}Lu .

Inicialmente, se encaró la determinación de los nucleidos de periodo corto irradiando las muestras durante 10 minutos, preparando irradiaciones de mayor duración para los nucleidos de periodo más largo. Este esquema fue modificado, con el objeto de encontrar condiciones que permitieran la determinación de todos los elementos en una misma irradiación. El procedimiento adoptado finalmente fue el siguiente: las muestras, junto con un standard multielemental cuya preparación se describió en X-1, fueron irradiadas durante 7 horas, en condiciones de total absorción de neutrones térmicos, es decir, bajo cobertura de cadmio. Las mediciones se realizaron con diferentes intervalos de decaimiento, elegidos según el periodo de semidesintegración de los nucleidos producidos; ellos fueron establecidos en 8 horas; 1,8 y 20

días. Se observó luego que era necesario medir el primer grupo con un tiempo de espera menor, del orden de las 3 horas, con el objeto de evitar el decaimiento excesivo del ^{165}Dy . Los nucleidos incluídos en cada grupo, ordenados según periodo creciente, fueron:

Grupo 1: ^{165}Dy , $^{176\text{m}}\text{Lu}$, ^{171}Er , $^{152\text{m}}\text{Eu}$.

Grupo 2: ^{159}Gd , ^{142}Pr , ^{166}Ho , ^{143}Ce , ^{140}La , ^{153}Sm .

Grupo 3: ^{175}Yb , ^{177}Lu , ^{147}Nd .

Grupo 4: ^{169}Yb , ^{141}Ce , ^{160}Tb , ^{170}Tm .

No fue incluído el ^{153}Gd , pues se estimó que existían condiciones más favorables para el análisis a partir del ^{159}Gd . Los nucleidos indicados en los grupos precedentes son aquéllos cuya determinación fue intentada; los resultados de estas experiencias, que no siempre fueron positivas, serán discutidos más adelante.

XIV-5 Análisis por activación de tierras raras con neutrones térmicos

En forma general, debe entenderse que el análisis por activación con neutrones térmicos en el núcleo del reactor se refiere a la irradiación con flujo de neutrones predominantemente térmicos, pues la contribución epitérmica está siempre presente.

Los ensayos con neutrones térmicos se realizaron con el objeto de encontrar condiciones adecuadas para algunos elementos no favorecidos por la activación epitérmica. En ese sentido, hay que mencionar nuevamente el hecho de que, al estar algunos nucleidos notablemente beneficiados por la irradiación con neutrones epitérmicos, pasan a constituirse en interferencias de los otros. Debe recordarse, además, que la sensibilidad disminuye en esas condiciones, pues las actividades formadas pueden no ser suficientemente altas como para posibilitar la detección.

El esquema adoptado para las irradiaciones con neutrones térmicos fue bastante parecido al descrito en el punto anterior. Se comprobó que la medición de ^{176m}Lu no era posible en este caso, pues se formaban preferencialmente ^{165}Dy y $^{152m1}\text{Eu}$, que interferían. El decaimiento para el primer grupo podía ser mayor, debido a que la producción de ^{165}Dy se veía favorecida. Las mayores actividades totales permitían el empleo de absorbedores en uno de los pasos de la medición, con lo cual se reunían mejores condiciones para la determinación de praseodimio. La división de los nucleidos en grupos, según el tiempo de decaimiento, fue:

1er grupo:	$^{165}\text{Dy} - ^{171}\text{Er} - ^{152m1}\text{Eu}$	6-7 hs. de decaimiento
2do grupo:	$^{159}\text{Gd} - ^{166}\text{Ho} - ^{140}\text{La} - ^{153}\text{Sm}$	24 hs. de decaimiento
3er grupo:	(medición con absorbedor de 2,5 cm de plomo): $^{142}\text{Pr} -$ ^{140}La (pico de 1596,6 keV)	30 hs. de decaimiento
4to grupo:	$^{175}\text{Yb} - ^{177}\text{Lu} - ^{147}\text{Nd}$	8 días de decaimiento
5to grupo:	$^{169}\text{Yb} - ^{141}\text{Ce} - ^{160}\text{Tb} - ^{160}\text{Tm}$ $^{153}\text{Gd} - ^{152}\text{Eu}$	15 días de decaimiento

La medición del quinto grupo se repetía a los 30 días, con el objeto de tener un duplicado. De la misma forma, algunos nucleidos fueron medidos alternativamente en otros grupos, además del indicado: así, por ejemplo, ^{153}Sm fue medido en ocasiones junto con el primer grupo, mientras que ^{177}Lu y ^{147}Nd fueron medidos junto con el quinto grupo. El propósito fue siempre el de disponer de datos que permitieran confirmar los resultados de cada medición. Se adoptó, además, toda vez que ello fue posible, el procedimiento de extraer los datos de más de un pico por nucleido medido. Este procedimiento ya había sido empleado con éxito en las determinaciones luego de la activación epitérmica.

XIV-6 Resultados y discusión

Los resultados del análisis por activación con neutrones epitérmicos y térmicos se indican en las tablas XIV-VI y XIV-VII, respectivamente. Los picos de energías gamma seleccionados para la medición de los radionucleidos se incluyen en la tabla XIV-VIII.

En los casos en los cuales no se detectó al elemento investigado, se estimaron los límites superiores de concentración con un nivel de confianza del 95%, siguiendo los criterios sugeridos por Currie (1968) y Rogers (1970).

Aunque en relación a los elementos mayores de la matriz la activación con neutrones epitérmicos resulta aconsejable para lantano, la irradiación con neutrones térmicos permite la medición del pico de 1596,6 keV del ^{140}La empleando absorbentes de plomo; al efectuar el promedio, la inclusión del dato que se obtiene en esas condiciones posibilita la disminución del error estadístico para la activación térmica.

Teniendo en cuenta que el ^{140}La es uno de los productos de la fisión del uranio, la presencia de este elemento fue investigada en las fluoritas analizadas. El nucleido buscado fue el ^{239}Np , formado por la reacción: $^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}(\beta^-)^{239}\text{Np}$, cuyos picos de energías gamma son notablemente mayores que los del ^{140}La producido por fisión. En ningún caso fue detectado ese nucleido, razón por la cual se concluyó que la interferencia era despreciable. Cabe destacar que cuando existen cantidades significativas de uranio, la activación con neutrones epitérmicos es el método recomendable, ya que minimiza la interferencia de la fisión.

Tal como podía esperarse, según lo discutido en XIV-4, el cerio debe determinarse por activación térmica. El único nucleido que pudo emplearse en el análisis es el ^{141}Ce , pues no se obtuvieron resultados favorables en la medición del ^{143}Ce . En los

TABLA XIV-VI

Resultados del análisis por activación de fluoritas con neutrones epitérmicos (concentraciones en ppm)

N°	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	0,43 ± 0,06	nd < 7	nd < 2,3	nd < 25	1,052 ± 0,008	0,229 ± 0,006	1,7 ± 0,3
2	1,7 ± 0,1	8 ± 4	nd < 5,0	nd < 35	4,77 ± 0,02	1,08 ± 0,01	8,5 ± 0,5
3	0,93 ± 0,09	8 ± 4	nd < 2,9	nd < 59	2,54 ± 0,01	0,352 ± 0,007	5,1 ± 0,5
4	1,7 ± 0,1	11 ± 4	nd < 3,9	nd < 73	6,18 ± 0,02	0,779 ± 0,009	10,6 ± 0,6
5	11,4 ± 0,3	43 ± 8	nd < 5,1	nd < 71	9,43 ± 0,03	2,62 ± 0,02	11,0 ± 0,9
6	6,4 ± 0,1	23 ± 4	nd < 3,4	nd < 72	3,27 ± 0,02	0,97 ± 0,01	2,7 ± 0,5

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	0,55 ± 0,02	3,4 ± 0,2	0,89 ± 0,01	3,1 ± 0,3	0,55 ± 0,04	2,7 ± 0,3	0,30 ± 0,03
2	2,27 ± 0,04	15,3 ± 0,4	3,83 ± 0,02	13,5 ± 0,5	1,75 ± 0,08	11,9 ± 0,5	1,36 ± 0,04
3	1,25 ± 0,03	7,1 ± 0,2	2,22 ± 0,02	6,9 ± 0,4	1,33 ± 0,08	7,7 ± 0,4	1,08 ± 0,04
4	3,06 ± 0,04	18,1 ± 0,5	5,21 ± 0,03	18,4 ± 0,6	2,95 ± 0,09	18 ± 1	2,48 ± 0,06
5	2,38 ± 0,05	10,9 ± 0,4	2,86 ± 0,04	8,1 ± 0,7	1,08 ± 0,08	4,6 ± 0,4	0,66 ± 0,04
6	0,59 ± 0,02	4,2 ± 0,1	0,70 ± 0,02	2,2 ± 0,4	0,22 ± 0,04	1,0 ± 0,3	0,19 ± 0,03

Se consignan únicamente los errores estadísticos de las mediciones

casos en los que fue intentada la determinación a partir de este nucleido, se encontró que el pico de 293,3 keV tenía interferencia apreciable por parte del pico de 298,6 keV de ^{160}Tb , mucho más prominente, obligando a la aplicación del método de descomposición de picos; los resultados obtenidos de esta forma tuvieron siempre error estadístico alto.

Praseodimio es, probablemente, el elemento de las tierras raras que más dificultades presenta para su determinación. Aunque, en principio, la activación con neutrones epitérmicos aparecía como el método más recomendable, se observó en las pruebas experimentales la interferencia del pico de 1582,4 keV de ^{166}Ho , nucleido notablemente favorecido por esas condiciones de irradiación. Por otra parte, la disminución de la actividad total que representaba la activación con neutrones epitérmicos impedía la utilización, con éxito, de absorbedores en la medición. Este último método es el aconsejable, siguiendo a una irradiación con neutrones térmicos.

Se observa con claridad que la activación térmica da mejores resultados para el análisis de neodimio, aunque no es simple explicar el porqué. Tal vez los resultados desfavorables para las irradiaciones con neutrones epitérmicos se deban a la menor actividad producida, que puede resultar no detectable, aún cuando, en principio, se hayan mejorado las condiciones en relación a las interferencias.

La determinación de samario está favorecida por la irradiación con neutrones epitérmicos, según puede comprobarse por los errores consignados para los dos tipos de activación. En cambio, para el análisis de europio se encuentran mejores resultados con la activación térmica. En ambos casos, la determinación de los dos elementos no ofrece dificultades. Los resultados para europio en irradiación con neutrones térmicos han sido expresados según la medición de $^{152\text{m}}\text{Eu}$, habiendo sido verificados con los

TABLA XIV-VII

Resultados del análisis por activación de fluoritas con neutrones térmicos (concentraciones en ppm)

Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm
7	2,74 ± 0,09	11,9 ± 0,2	nd < 2,7	7 ± 2	2,86 ± 0,02
8	2,44 ± 0,07	10,3 ± 0,2	nd < 2,9	6 ± 2	2,43 ± 0,03
9	0,44 ± 0,02	2,1 ± 0,1	nd < 1,8	2 ± 1	0,80 ± 0,01
10	0,64 ± 0,03	3,3 ± 0,1	nd < 2,3	5 ± 1	1,34 ± 0,02
11	0,15 ± 0,01	0,78 ± 0,06	nd < 1,2	1,8 ± 0,7	0,171 ± 0,005
12	5,7 ± 0,1	22,1 ± 0,4	3 ± 1	22 ± 4	9,68 ± 0,07
13	0,38 ± 0,02	2,1 ± 0,1	nd < 1,0	2,9 ± 0,8	0,34 ± 0,01
14	8,5 ± 0,1	28,8 ± 0,4	4,3 ± 0,7	17 ± 2	5,57 ± 0,04
15	8,7 ± 0,1	30,8 ± 0,4	3,7 ± 0,7	21 ± 3	7,91 ± 0,05
16	8,5 ± 0,1	28,1 ± 0,4	3,4 ± 0,6	14 ± 2	2,77 ± 0,02
17	3,48 ± 0,06	11,0 ± 0,2	1,5 ± 0,5	7 ± 1	2,44 ± 0,02
18	1,58 ± 0,04	6,0 ± 0,1	nd < 1,6	4 ± 1	1,77 ± 0,01
19	10,2 ± 0,2	35,5 ± 0,4	5 ± 1	22 ± 4	8,08 ± 0,08
20	2,76 ± 0,06	9,1 ± 0,1	1,7 ± 0,8	6 ± 1	1,82 ± 0,02
21	3,3 ± 0,1	14,7 ± 0,3	3 ± 2	15 ± 6	3,49 ± 0,07
22	4,4 ± 0,2	25 ± 2	10 ± 5	40 ± 10	38,5 ± 0,4

Se consignan únicamente los errores estadísticos de las mediciones

TABLA XIV-VII (continuación)

Muestra	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
7	0,259 ± 0,002	5,0 ± 0,7	1,36 ± 0,02	9,6 ± 0,2	1,73 ± 0,05
8	0,200 ± 0,002	3,7 ± 0,6	1,08 ± 0,02	7,5 ± 0,1	1,32 ± 0,05
9	0,124 ± 0,002	2,0 ± 0,4	0,73 ± 0,02	5,6 ± 0,1	1,17 ± 0,09
10	0,191 ± 0,003	3,6 ± 0,6	1,17 ± 0,02	9,5 ± 0,2	1,85 ± 0,06
11	0,017 ± 0,001	nd < 0,50	0,105 ± 0,006	0,75 ± 0,04	0,16 ± 0,02
12	2,64 ± 0,01	16 ± 2	3,70 ± 0,06	19,5 ± 0,4	2,58 ± 0,09
13	0,065 ± 0,002	0,5 ± 0,2	0,200 ± 0,007	1,73 ± 0,03	0,36 ± 0,03
14	1,384 ± 0,005	7,6 ± 0,8	1,77 ± 0,03	9,85 ± 0,08	1,20 ± 0,06
15	2,000 ± 0,007	11 ± 1	2,30 ± 0,03	12,8 ± 0,1	1,52 ± 0,07
16	0,658 ± 0,003	3,0 ± 0,4	0,63 ± 0,01	3,29 ± 0,04	0,39 ± 0,03
17	0,622 ± 0,003	3,2 ± 0,4	0,71 ± 0,01	3,87 ± 0,04	0,50 ± 0,03
18	0,488 ± 0,002	2,7 ± 0,3	0,69 ± 0,01	4,21 ± 0,04	0,60 ± 0,03
19	1,97 ± 0,01	12 ± 1	2,55 ± 0,03	14,70 ± 0,09	1,87 ± 0,09
20	0,493 ± 0,003	2,8 ± 0,4	0,51 ± 0,01	3,11 ± 0,03	0,36 ± 0,03
21	1,147 ± 0,009	nd < 0,27	0,94 ± 0,01	6,19 ± 0,09	1,1 ± 0,1
22	6,13 ± 0,03	100 ± 2	26,0 ± 0,4	189,6 ± 0,08	28,3 ± 0,7

Se consignan únicamente los errores estadísticos de las mediciones

TABLA XIV-VII (continuación)

Muestra	Er	Tm	Yb	Lu
7	5,6 ± 0,4	1,36 ± 0,07	6,74 ± 0,07	1,221 ± 0,009
8	4,3 ± 0,4	1,00 ± 0,05	5,05 ± 0,06	0,974 ± 0,008
9	3,8 ± 0,3	1,03 ± 0,05	5,53 ± 0,07	1,004 ± 0,008
10	6,4 ± 0,5	1,61 ± 0,08	9,07 ± 0,09	1,64 ± 0,01
11	nd < 0,58	0,13 ± 0,02	0,71 ± 0,02	0,145 ± 0,002
12	6,7 ± 0,7	1,5 ± 0,1	5,9 ± 0,1	0,935 ± 0,009
13	1,5 ± 0,3	0,32 ± 0,01	1,22 ± 0,03	0,255 ± 0,004
14	3,7 ± 0,4	0,71 ± 0,03	2,79 ± 0,06	0,460 ± 0,006
15	4,8 ± 0,5	0,95 ± 0,04	3,89 ± 0,07	0,611 ± 0,006
16	1,2 ± 0,3	0,24 ± 0,03	0,82 ± 0,04	0,130 ± 0,003
17	1,8 ± 0,3	0,31 ± 0,03	1,47 ± 0,03	0,242 ± 0,003
18	2,1 ± 0,2	0,34 ± 0,01	1,66 ± 0,04	0,265 ± 0,003
19	4,6 ± 0,7	1,04 ± 0,05	4,74 ± 0,05	0,718 ± 0,009
20	1,0 ± 0,3	0,24 ± 0,02	1,08 ± 0,02	0,178 ± 0,004
21	4 ± 1	1,09 ± 0,07	3,96 ± 0,07	0,80 ± 0,01
22	103 ± 6	20,4 ± 0,6	119,2 ± 0,7	19,0 ± 0,1

Se consignan únicamente los errores estadísticos de las mediciones

datos obtenidos por medición de ^{152}Eu . Las máximas diferencias encontradas entre los resultados según ambos nucleidos es de 3%.

La activación con neutrones epitérmicos mejora en forma indudable las condiciones para la determinación del gadolinio a partir del ^{159}Gd , nucleido cuya medición luego de activación térmica arroja datos con alto error estadístico, siendo en muchas ocasiones no detectable. Los resultados de las muestras irradiadas con neutrones térmicos han sido expresados sobre la base de la medición del ^{153}Gd , nucleido que no fue analizado en los ensayos de activación con neutrones epitérmicos. La inclusión del mismo en este método hubiera ofrecido la posibilidad de promediar los resultados, disminuyendo así el error estadístico y mostrando con más claridad las ventajas de su aplicación. Puede destacarse también que la interferencia de segundo orden por reacciones sobre europio disminuye en la irradiación con neutrones epitérmicos.

El terbio se puede determinar fácilmente empleando cualquiera de los dos métodos de irradiación. El error algo menor en la activación con neutrones térmicos se explica por la mejor estadística de conteo que brinda la actividad mayor.

Las condiciones más favorables para el análisis de disprosio se obtienen por irradiación con neutrones térmicos, tal como era de esperar. En el caso del holmio, los mejores resultados se obtienen por análisis por activación con neutrones epitérmicos.

No se observan diferencias significativas en la determinación de erbio, cuando se emplean los dos métodos de activación. El caso del tulio es similar, pues los errores son comparables en ambos casos. Resulta importante consignar nuevamente que la aplicación del método de resolución de picos complejos es requisito indispensable para la determinación de este elemento.

TABLA XIV-VIII

Picos de energías gamma seleccionados para las mediciones

Nucleído	Energías gamma (keV)
^{140}La	328,8 - 815,8 - 1596,6
^{141}Ce	145,5
^{142}Pr	1575,6
^{147}Nd	531,0
^{153}Sm	103,2
$^{152\text{m}}\text{Eu}$	121,8 - 344,2 - 841,6
^{152}Eu	121,8 - 344,2 - 1408,1
^{153}Gd	97,5 - 103,2
^{159}Gd	363,1
^{150}Tb	298,6 - 879,3 - 1178,1
^{165}Dy	94,5 - 279,2 ^(*) - 545,7 ^(*)
^{166}Ho	80,6
^{171}Er	295,9 - 308,3
^{170}Tm	84,3
^{169}Yb	130,7 - 177,0 - 307,5
^{175}Yb	282,6 - 396,1
$^{175\text{m}}\text{Lu} (**)$	88,3
$^{177}\text{Lu} (*)$	208,3

(*) Medido exclusivamente en activación con neutrones térmicos

(**) Medido exclusivamente en activación con neutrones epitérmicos

La posibilidad de disponer de condiciones más propicias para la medición del ^{175}Yb explica el error estadístico menor en los datos obtenidos por activación térmica. Nuevamente se ha empleado aquí el método de verificación por otro nucleido, ^{169}Yb en este caso. Las diferencias máximas son menores que el 3%. Para la activación con neutrones epitérmicos, el nucleido nombrado en último término fue el empleado para la obtención de los datos.

Todos los resultados para lutecio indicados en la tabla XIV-VII, están afectados de un error por exceso del orden del 2%, a causa de la contribución del iterbio en la formación del ^{177}Lu . Para la activación con neutrones epitérmicos, en la que la interferencia hubiera sido mayor, se han obtenido los datos por medición del $^{176\text{m}}\text{Lu}$, el cual no es detectado luego de la irradiación con neutrones térmicos. La medición del $^{176\text{m}}\text{Lu}$ brinda datos con mayor error estadístico, pero más seguros, razón por la cual es recomendable la activación con neutrones epitérmicos para el análisis de lutecio.

Puede apreciarse que, aunque se han hallado resultados de todos los elementos de las tierras raras, la sensibilidad es diferente para cada uno de ellos. En este trabajo se ha intensificado el esfuerzo en la búsqueda de condiciones adecuadas para el análisis de aquéllos que aparecían como los de más difícil determinación. La combinación de métodos de análisis por activación con neutrones térmicos y epitérmicos, de medición con intervalos de decaimiento seleccionados según el periodo de cada nucleido, el uso de absorbedores, cuando es favorable, y la aplicación de métodos de descomposición de picos, cuando es necesaria, crean las condiciones buscadas para la determinación no destructiva.

XV. ANALISIS POR ACTIVACION MULTIELEMENTAL
NO DESTRUCTIVO Y CON SEPARACION RADIOQUIMICA:
DETERMINACION DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS,
ESCANDIO Y TORIO EN BARITINAS Y CELESTINAS

XV-1 Introducción

El conocimiento de la concentración de tierras raras, escandio y torio en baritinas y celestinas (minerales de $BaSO_4$ y $SrSO_4$, respectivamente) brinda un dato de orientación en la investigación de la génesis de los yacimientos. El presente trabajo, realizado sobre 8 muestras de baritinas y celestinas de diferentes características, procedentes de distintos ambientes geológicos de la República Argentina, según se indica en la tabla XV-I, fue inicialmente encarado, desde el punto de vista de la aplicación del análisis por activación neutrónica, en forma similar al que fue reseñado en el capítulo anterior, referido a la determinación de elementos de las tierras raras en fluoritas. En este caso no fue posible el análisis puramente instrumental, debiéndose recurrir a la separación radioquímica, por tratarse de un sistema más complejo. El método desarrollado se describe en los puntos siguientes.

XV-2 Características de la matriz y de los elementos en estudio

Las características nucleares de los componentes mayores de la matriz están detalladas en la tabla XV-II. Los factores de autodepresión del flujo neutrónico en la zona térmica, calculados según el procedimiento descrito en el capítulo XIII, son 0,998, para la baritina, y 0,997, para la celestina. Dada la similitud de las matrices, en relación a la absorción de neutrones, se decidió la preparación de un standard multielemental de base $BaSO_4$, en forma análoga a la indicada en el capítulo X.

TABLA XV-I

Procedencia y características de las muestras analizadas

N°	Mina	Provincia	Características
1	Pirucha	Mendoza	Baritina negra
2	El Compadrito	Mendoza	Baritina bandeada
3	Luthema	Mendoza	Celestina cristalina
4	Luthema	Mendoza	Celestina-Baritina
5	Isabel	La Rioja	Baritina cristalina-tabular
6	Iriarte	La Rioja	Celestina-Baritina gris-parda
7	Graciela	Neuquén	Celestina fibrosa azulada
8	Cacique Yanquetruz	Chubut	Baritina blanca compacta

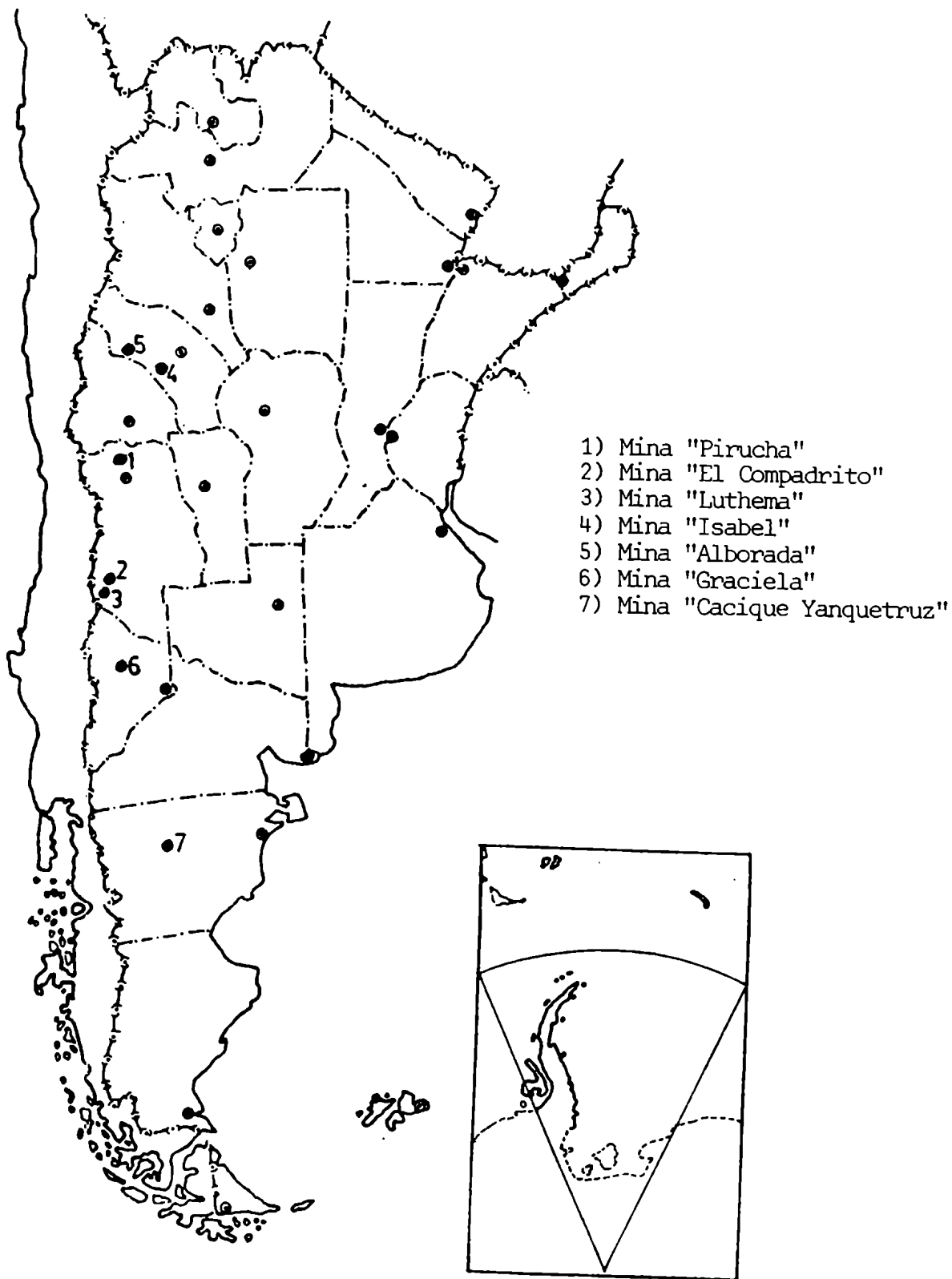


Fig. 14 Ubicación de los yacimientos de baritinas y celestinas

TABLA XV-II

Datos nucleares de activación de los componentes mayores de la matriz

Precursor	θ (%)	σ (b)	I(b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad(%)
<u>Azufre</u>							
^{34}S	4,2	0,240	0,554	^{35}S	β^-	87,5 d	-----
^{36}S	0,015	0,015		^{37}S	β^-	5,1 min	3105,3(94,0)
<u>Oxígeno</u>							
^{16}O	0,205	0,00016	0,00085	^{19}O	β^-	27,1 s	197,4(97,9) 1356,0(59,5)
<u>Estroncio</u>							
^{84}Sr	0,56	0,55	4,59	$^{85\text{m}}\text{Sr}$	TI(86%)	67,7 min	151,3(14) 231,7(85)
				^{85}Sr	CE(14%)	64 d	514,0(100)
^{86}Sr	9,9	0,84	4,79	$^{87\text{m}}\text{Sr}$	TI(99,4%)	2,83 h	388,5(99,7)
				^{87}Sr	CE(0,6%)	50,5 d	909,1(0,01)

TABLA XV-II (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_γ (keV) e intensidad (%)
<u>Bario</u>							
^{130}Ba	0,10	2,5		$^{131\text{m}}\text{Ba}$	TI	14,5 min	108,2 (40)
		.11	263 (*)	^{131}Ba	CE	11,5 d	124,2 (26,0)
							133,7 (11,2)
							216,1 (26,0)
							373,0 (4,2)
							496,3 (7,3)

^{132}Ba	0,095	0,68	3,81	^{131}Cs	CE	9,70 d	
		7,8		$^{133\text{m}}\text{Ba}$	TI	36,9 h	275,9 (17,5)
				^{133}Ba	CE	10,5 a	81,0 (32,8)
							276,4 (7,3)
							302,9 (18,5)
							356,0 (63,0)
							383,9 (9,0)
^{134}Ba	2,4	0,158	24,2	$^{135\text{m}}\text{Ba}$	TI	28,7 h	268,1 (16,0)
^{136}Ba	7,8	0,010		$^{137\text{m}}\text{Ba}$	TI	2,55 min	661,6 (86)
^{138}Ba	71,9	0,35	0,33	^{139}Ba	β^-	82,7 min	165,8 (22,3)
							1420,5 (0,31)

(*) Suma de isómeros

De acuerdo a los datos de la tabla XV-II, se podían esperar interferencias importantes por la activación de los componentes mayores bario y estroncio, que afectarían tanto a los nucleidos de periodo corto, como a los de periodo intermedio y largo. Este hecho planteaba una restricción a las posibilidades de determinación puramente instrumental, reduciendo la aplicación de este método sólo para aquellos elementos en los cuales las condiciones fueran favorables.

En la tabla XV-III están indicados únicamente los datos nucleares de activación del escandio y el torio, puesto que los de los elementos de las tierras raras fueron ya incluidos en el capítulo anterior. Cada uno de ellos ofrecía, en principio, dos posibilidades para intentar el análisis, aunque en los dos casos sólo uno de los dos nucleidos podía emplearse con una esperanza razonable de lograr la determinación. El ^{46m}Sc , de muy corto periodo, no podía ser utilizado, puesto que, en el momento de realización del trabajo, no se contaba con un sistema neumático de transferencia de muestras en el reactor RA-3. La opción válida era el ^{46}Sc , de favorables características. Con respecto al torio, el ^{233}Th tenía el serio inconveniente de sus bajas energías e intensidades, quedando el ^{233}Pa como el nucleido indicado.

XV-3 Análisis no destructivo

Tal como se ha mencionado anteriormente, el análisis fue planteado, primeramente, sobre la base de un esquema de características similares a las del empleado para el análisis de fluoritas. Las modificaciones que se introdujeron a priori fueron dos: en primer lugar, no fue considerada ventajosa la irradiación con neutrones epitérmicos, pues el cociente I/σ era alto para las interferencias principales; además se desechó la posibilidad de medición de los nucleidos de periodo corto, correspondientes al primer grupo, es decir, de ^{165}Dy , ^{171}Er y ^{152m}Eu ; para el eu

TABLA XV-III

Datos nucleares de activación del escandio y del torio

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Escandio</u>							
${}^4_5\text{Sc}$	100	9,6		${}^4_6\text{mSc}$	TI	18,7 s	142,5 (45,5)
		16,9	10,7 (*)	${}^4_6\text{Sc}$	β^-	84 d	889,2 (100)
							1120,5 (100)
<u>Torio</u>							
${}^{232}\text{Th}$	100	7,40	82	${}^{233}\text{Th}$	β^-	22,3 min	29,6 (1,0)
							86,6 (2,7)
							459,2 (1,3)
				${}^{233}\text{Pa}$	β^-	27,0 d	300,1 (7,0)
							311,9 (28,0)
							340,5 (4,4)

(*) Suma de isómeros

ropio se decidió la determinación a partir del ^{152}Eu . El tiempo de irradiación fue de 10 horas, y las series de irradiaciones se efectuaron con cuatro muestras y un standard.

Luego de realizados los ensayos de medición, dividiendo a los nucleidos en grupos, según el proyecto inicial, se observó que, debido a las interferencias presentes, que eran para estas matrices mucho mayores que para las fluoritas, no era posible la determinación de los nucleidos de periodo intermedio, salvo el lantano, que podía ser analizado a partir de la medición del pico de 1596,6 keV con absorbedores de plomo. La posibilidad de determinar al lantano demostró, además, que las concentraciones eran notablemente menores que las que se registraban en las fluoritas, agregando otra dificultad al análisis no destructivo.

Se comprobó posteriormente que los nucleidos de periodo largo tampoco eran determinables, ni aún luego de un tiempo de decaimiento de 60 días. La conclusión fue que la determinación puramente instrumental debía ser descartada.

XV-4 Separación radioquímica

El método de separación radioquímica fue desarrollado luego de los ensayos de determinación no destructiva; en consecuencia, los únicos nucleidos que fue posible medir, concluida esta operación, fueron los de periodo largo, superior a los 30 días.

La destrucción de las muestras se llevó a cabo con 10 ml de H_2SO_4 conc., en presencia de 1 ml de solución de lantano (20 mg/ml). Luego de un calentamiento de varias horas se logró disolución total. La solución resultante fue llevada a sequedad, agregando luego agua y volviendo a llevar a sequedad, con el objeto de eliminar los vestigios de H_2SO_4 que podían haber quedado después de la primera operación. El residuo fue luego trata-

do con agua, en caliente, disgregando mecánicamente, con una varilla, la fase sólida, con el objeto de facilitar la disolución del sulfato de lantano; los sulfatos de bario o estroncio quedaban sin solubilizar. Luego de una filtración y lavado, el filtrado fue llevado a medio alcalino (pH=9) por agregado de NH_4OH , produciéndose así la precipitación de $\text{La}(\text{HO})_3$, el que actuaba como portador de los elementos de interés. Se calentó el medio, para lograr la coagulación del precipitado, el que, después de enfriar, fue filtrado y montado para su medición.

En los precipitados medidos no se detectaron los nucleidos producidos por el bario o el estroncio, demostrándose así que el método de separación era muy adecuado para el análisis de los elementos investigados. Las pruebas con trazadores mostraron que la recuperación de estos elementos se efectuaba en forma cuantitativa.

XV-5 Resultados y discusión

En la tabla XV-IV se detallan los resultados de la determinación no destructiva de lantano, y del análisis con separación radioquímica de cerio, europio, terbio, iterbio, escandio y torio. Puede observarse que, en la mayor parte de los casos, los datos obtenidos revelan concentraciones del orden de las ultratrazas ($< 1\text{ppm}$), lo cual demuestra que el método desarrollado permite la determinación con límites de detección muy bajos. Se ha mencionado el hecho de que la separación radioquímica fue empleada luego de varios intentos de completar el análisis en forma no destructiva, y por esa razón los nucleidos de periodo menor que 30 días no pudieron ser determinados. Se puede agregar que en condiciones más favorables, en relación al decaimiento de las muestras, los resultados, especialmente para Ce, Yb y Th, se hubieran podido obtener con menor error estadístico, incluyendo la posibilidad de alcanzar valores efectivos de concentración

TABLA XV-IV

Resultados de la determinación de elementos de las tierras raras, escandio y torio en bari-
ritas y celestinas (concentraciones en ppm)

Muestra	La	Ce	Eu	Tb
1	3,1 ± 0,2	12,7 ± 0,6	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,05
2	0,30 ± 0,04	nd < 4	nd < 0,03	0,06 ± 0,03
3	2,0 ± 0,1	2,3 ± 0,3	0,099 ± 0,009	0,10 ± 0,03
4	2,8 ± 0,1	2,2 ± 0,3	0,011 ± 0,005	0,05 ± 0,02
5	0,42 ± 0,04	1,0 ± 0,2	0,061 ± 0,005	0,07 ± 0,02
6	0,78 ± 0,05	1,4 ± 0,3	0,019 ± 0,005	0,08 ± 0,03
7	0,13 ± 0,03	nd < 0,7	nd < 0,01	nd < 0,03
8	nd < 0,06	nd < 0,3	0,008 ± 0,001	nd < 0,02

nd: no detectado

TABLA XV-IV (continuación)

Muestra	Yb	Sc	Th
1	0,5 ± 0,2	1,36 ± 0,02	1,2 ± 0,2
2	nd < 1	0,046 ± 0,006	2,0 ± 0,4
3	nd < 0,5	0,055 ± 0,007	nd < 0,2
4	nd < 0,3	0,004 ± 0,002	nd < 0,1
5	0,18 ± 0,09	0,030 ± 0,004	nd < 0,08
6	nd < 0,2	0,066 ± 0,007	0,27 ± 0,08
7	nd < 0,2	0,038 ± 0,004	nd < 0,2
8	nd < 0,1	0,009 ± 0,002	0,34 ± 0,07

Se consignan únicamente los errores estadísticos de las mediciones.

para aquellas muestras en las que se cita un límite máximo posible. El autor considera que las posibilidades de aplicación de la técnica desarrollada son mayores que las que sugeriría la presentación de los resultados, en especial con respecto al análisis de otros elementos de las tierras raras, entre los que se incluirían Sm, Gd, Ho y Lu.

Ya fueron comentadas en el capítulo anterior las posibilidades de interferencia mutua entre los elementos de las tierras raras, y la que originaría la fisión del U-235. Según los contenidos encontrados, no hay interferencias significativas en el primer caso; para la evaluación de la segunda posibilidad, se investigó en el precipitado de La(HO); la presencia de un producto de fisión, el ^{144}Ce ($t_{1/2}=248,9$ d; $E_{\gamma}=133,5$ keV; $i=11\%$), cuyo rendimiento es del 5,39%, sin resultado positivo; se concluyó que la eventual interferencia del uranio era despreciable.

Un aspecto particularmente importante en la estimación de las interferencias, es la posibilidad de encontrar errores en el análisis de lantano en baritinas, a partir de la reacción de segundo orden: $^{138}\text{Ba}(n,\gamma)^{139}\text{Ba}(\beta^-)^{139}\text{La}(n,\gamma)^{140}\text{La}$. Se ha evaluado la influencia de esta reacción adaptando los cálculos efectuados por Yurtchenko y colaboradores (1977) a las condiciones del presente trabajo, y mediante un programa especialmente desarrollado para tal fin (Furnari y Cohen, 1982, trabajo no publicado), en el cual se emplearon los datos experimentales reales. Los resultados de la concentración aparente de lantano, por efecto de matriz, fueron 0,026 ppm y 0,025 ppm, respectivamente, mostrando coincidencia en las predicciones matemáticas. Estos valores implican que el error por exceso en la muestra de baritina de menor concentración (N°5) es del orden del 6%, siendo éste el máximo en la serie analizada. Empleando el programa antes citado, se ha encontrado que la interferencia disminuye en un factor 30 para la irradiación con neutrones epitérmicos; no obstante, y debido a las bajas concentraciones de lantano en las muestras,

este método no resulta recomendable, pues la pérdida de sensibilidad es apreciable.

En relación a los otros elementos analizados, la reacción nuclear empleada para el torio no tiene interferencias, mientras que la única interferencia posible para el escandio es la reacción (n,p) sobre ${}^{46}\text{Ti}$, cuya reacción eficaz es 12,5 mb, siendo de 8,0% la abundancia isotópica del precursor. No ha sido posible evaluar la influencia de esta interferencia, pues el titanio ofrece dificultades para su determinación, debido a que el único nucleido radiactivo que se produce por reacciones de captura, ${}^{51}\text{Ti}$, tiene un periodo corto (5,8 min) que no puede detectarse irradiando con las facilidades de irradiación con las que se cuenta actualmente en el reactor RA-3. Se puede mencionar que para obtener actividades de ${}^{46}\text{Sc}$ del orden de los más bajos niveles encontrados, se requerirían concentraciones de titanio cercanas al 0,3%, y el autor no tiene conocimiento de que las matrices estudiadas tengan contenidos tan altos.

XVI. APLICACION DEL ANALISIS POR ACTIVACION
DE NUCLEIDOS DE PERIODO INTERMEDIO, CON
SEPARACION RADIOQUIMICA: DETERMINACION
DE GALIO EN BLENDA

XVI-1 Introducción

Se entiende en este trabajo que un nucleido "intermedio" es aquél cuyo periodo, siendo mayor que 145 min. (límite superior para los nucleidos considerados de corto periodo) es tal que su actividad decrece, al cabo de 8 horas, en una proporción de 10%, o mayor. De esta definición resulta la condición para los nucleidos de periodo intermedio: $145 \text{ min.} < t_{1/2} < 52,6 \text{ h.}$

Este capítulo da cuenta de la determinación de galio en blendas a partir de la separación radioquímica de ^{72}Ga , nucleido cuyo periodo (14,1 h) corresponde a los aquí considerados como "intermedios". Morris y Brewer (1954) han efectuado el análisis de galio en blendas, empleando un método de separación radioquímica basado en la extracción de Ga(III) con éter etílico, con pasos posteriores de purificación, hasta finalizar con la precipitación del 8-hidroxiquinolinato de galio y medición final de ^{72}Ga . El método aquí empleado se basa en la separación del galio con resinas de intercambio iónico, utilizando un trazador (^{67}Ga) para la determinación del rendimiento.

XVI-2 Características nucleares del elemento en estudio

Como las características nucleares de la matriz se han detallado ya en XIII-2, sólo se verán en este punto las correspondientes al galio. La tabla XVI-1, resume los datos nucleares de activación del elemento. Aunque el ^{70}Ga podría haber sido una opción para el análisis por su periodo corto, minimizando la in

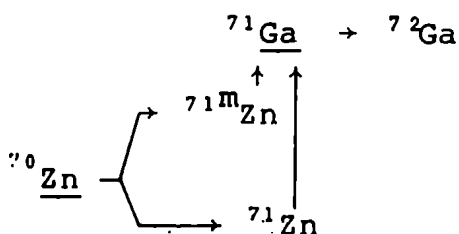
TABLA XVI-T

Datos nucleares de activación del galio

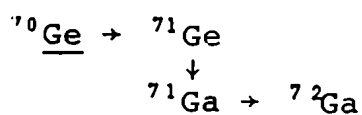
Precursor	θ (%)	σ (b)	I(b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad(%)
^{69}Ga	60	1,68	13	^{70}Ga	β^-	21,1 min.	1039,4(0,5) 1050,5(0,5)
^{71}Ga	40	4,7	25	^{72}Ga	β^-	14,1 h	629,9(24,5) 834,0(95,8) 2201,6(26,2)

interferencia de los nucleidos producidos por el zinc, según lo discutido en XIII-2, las intensidades extremadamente bajas de sus rayos gamma reducían notablemente las posibilidades de su determinación. Durante el trabajo de análisis de manganeso, indio y cadmio se intentó la identificación del ^{70}Ga , sin resultados positivos. Quedaba como única alternativa, en consecuencia, la determinación a partir del ^{72}Ga . Podía predecirse una interferencia muy grande por la actividad de $^{69\text{m}}\text{Zn}$, sobre todo teniendo en cuenta que, dada la semejanza de los periodos (13,9 h para el $^{69\text{m}}\text{Zn}$ y 14,1 h, para el ^{72}Ga) no había forma de plantear un esquema óptimo de tiempos de irradiación y decaimiento. Aunque el factor de ventaja para la activación epitérmica era mayor que 1 ($f=1,5$ en una posición favorable del reactor), la irradiación en tales condiciones no podía pensarse como solución aplicable, por la gran diferencia que aún hubiera existido en las actividades esperadas para uno y otro nucleido. Así, por ejemplo, suponiendo un contenido de zinc en las blindas equivalente a la relación estequiométrica, y una concentración de galio de 10 ppm., la relación de actividades entre $^{69\text{m}}\text{Zn}$ y ^{72}Ga , por irradiación con neutrones epitérmicos, resultaba, según los cálculos, igual a 680. La conclusión del planteo fue que, a menos que la concentración de galio en las blindas en estudio fuera superior a la esperada, la determinación debería realizarse mediante separación química.

Otro aspecto que debía considerarse era la posibilidad de interferencia por reacciones de segundo orden en la matriz. El mecanismo de las reacciones de interferencia es:



Op de Beeck (1969) ha estudiado esta reacción, calculando una concentración aparente de galio en zinc, para un flujo de $5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Adaptando estos datos a las condiciones de este problema, la concentración aparente de galio en blendas, para un flujo de $2 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ es $1,4 \times 10^{-4}$ ppm., para un tiempo de irradiación de 2,8 h, lo que demuestra que, para los fines prácticos, la interferencia por reacciones de segundo orden es, en este caso, despreciable. En forma similar, la evaluación de la interferencia por la reacción:



conduce a una relación entre concentración real de galio y concentración aparente, si se supone que los contenidos de germanio y galio son aproximadamente los mismos, igual a $2,2 \times 10^9$, cifra que implica que la interferencia del germanio por reacción de segundo orden también puede despreciarse.

Con respecto a las interferencias por reacciones umbral, los datos están indicados en la tabla XVI-II. A lo largo de este trabajo, el arsénico fue identificado en algunas muestras, pero los contenidos estimados fueron del orden de las partes por millón. Se concluyó, sobre la base de estos datos, que tampoco existían interferencias significativas por reacciones umbral para la determinación de galio a partir del ${}^{72}\text{Ga}$.

XVI-3 Ensayos preliminares y separación radioquímica

Los primeros ensayos confirmaron las predicciones enunciadas anteriormente. Se observó en el espectro que, además de las actividades previstas de ${}^{69\text{m}}\text{Zn}$ y ${}^{65}\text{Zn}$, existían actividades altas de ${}^{24}\text{Na}$ y ${}^{56}\text{Mn}$; este último nucleido se identificaba aún después de un decaimiento prolongado en relación a su periodo de

TABLA XVI-II

Interferencias por reacciones umbral en el análisis de galio

Reacción principal	Interferencias	σ (mb)	θ (%)	Ga ap. (*) (sin Cd)	Ga ap. (*) (con Cd)
$^{71}\text{Ga} \rightarrow ^{72}\text{Ga}$	$^{72}\text{Ge}^{\text{n}}, \text{p} \rightarrow ^{72}\text{Ga}$	0,022	27,15	$1,4 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-5}$
	$^{75}\text{As}^{\text{n}}, \alpha \rightarrow ^{76}\text{As}$	0,0063	100	$1,4 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-5}$

(*) Concentración expresada en partes por millón aparentes de galio producidas por una concentración de interferencia de 1 ppm; sin cadmio: activación predominante térmica; con cadmio: activación con neutrones epitérmicos.

semidesintegración. Se decidió emplear un método de separación radioquímica para aislar al galio. Luego de algunos ensayos previos, el método empleado finalmente fue la retención del elemento con resina aniónica, Dowex 1x8, y posterior elución en medio clorhídrico de diferente normalidad. El desarrollo completo fue el siguiente: las muestras y el standard fueron encapsulados en ampollas de cuarzo para su irradiación en las cajas del núcleo del reactor, en la forma descrita en el capítulo X. El tiempo de irradiación fue de 2 horas, a un flujo aproximado de $1,5 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

La separación radioquímica se inició 18 horas después de concluida la irradiación, con el fin de permitir en parte el decaimiento del ^{56}Mn formado. Las muestras fueron disueltas en HCl conc., calentando a reflujo. Terminada la destrucción, se dejó enfriar y se llevó el medio a HCl6N por agregado de agua. Se pasó esta solución por columna de resina de Dowex 1x8, malla 50-100, de 0,7 cm de diámetro y 10 cm de longitud. La velocidad de pasaje fue ajustada en una gota cada dos segundos. La colum-

na fue lavada con 50 ml de HCl 6N. En los lavados se identificaron ^{56}Mn y ^{24}Na . Se eluyó luego con 50 ml de HCl 1N. La medición de este eluido permitió la identificación de ^{72}Ga , $^{115\text{m}}\text{In}$, ^{64}Cu , y, en algunos casos, ^{122}Sb . La presencia de $^{115\text{m}}\text{In}$ se debía a la activación del cadmio de las blendas, retenido en la resina, en ese medio; el $^{115\text{m}}\text{In}$, hija del ^{115}Cd , era, en cambio, eluido. La presencia de ^{64}Cu se atribuyó a la reacción (n,p) sobre ^{64}Zn , reacción para la cual la probabilidad de formación es grande, si se tiene en cuenta que su sección eficaz es de 31 mb, y el precursor es un elemento mayor de la matriz. En la resina quedaron totalmente retenidos los isótopos del Zn; se identificó en algunas ocasiones al ^{115}Cd .

En el eluido de HCl 1N fue posible la determinación del galio, pues ninguno de los rayos gamma de los otros nucleidos identificados interfería la medición de los picos de 629,9 keV y 834,0 keV de ^{72}Ga . Los tiempos de medición oscilaron entre 90 y 180 min, y el rendimiento varió entre 60 y 90%.

Para averiguar el rendimiento de la operación era necesario decidir entre la utilización de un trazador, o bien efectuar la evaluación a partir de métodos gravimétricos o volumétricos, lo cual implicaba agregar más pasos a la marcha química. Se decidió el empleo de la primera de las opciones, utilizando ^{67}Ga como trazador. Este radionucleido, emisor gamma de energías bajas, con altas intensidades (93,3 keV, 70%; 184,5 keV, 21%; 300,2 keV, 15%) y decaimiento por captura electrónica, no interferiría la medición de ^{72}Ga , y era desde ese punto de vista un trazador ideal. Lamentablemente, su periodo de semidesintegración relativamente corto (78,3 h) creaba el problema de su adquisición. Fue necesario encarar su síntesis; el método empleado se detalla en el punto siguiente.

XVI-4 Obtención del ${}^6\text{Ga}$

La síntesis del ${}^6\text{Ga}$ se efectuó irradiando en el sincrociclotrón Philips, de la CNEA. Este sincrociclotrón acelera deuterones hasta una energía de 28 MeV y partículas α hasta 56 MeV. La corriente en el blanco es usualmente de 10 a 15 μA , correspondiente a un flujo de $6,25 \times 10^{13}$ deuterones/segundo.

El esquema propuesto para la obtención de ${}^6\text{Ga}$ fue la irradiación de un blanco de zinc con deuterones. Las reacciones esperadas eran: ${}^6\text{Zn}(d,n){}^6\text{Ga}$ y ${}^7\text{Zn}(d,2n){}^6\text{Ga}$. El montaje del zinc para la irradiación en el ciclotrón se efectuó en forma similar a la indicada en un trabajo de Palcos y colaboradores (1962) para blancos metálicos.

Luego de una irradiación de 1 hora de duración a una corriente de 10 μA , se dejó enfriar la muestra durante tres días, para posibilitar el decaimiento de otros radionucleidos más cortos cuya producción era posible a partir de reacciones nucleares inducidas por deuterones sobre zinc. Entre ellos se encontraban: ${}^6\text{Ga}$ ($t_{1/2}$: 9,3 h), ${}^{69\text{m}}\text{Zn}$ ($t_{1/2}$: 13,9 h) y ${}^6\text{Cu}$ ($t_{1/2}$: 12,7 h). Era necesario además incluir entre los nucleidos, a uno de periodo más largo (${}^6\text{Zn}$; $t_{1/2}$: 244 d.) y a otro cuyo periodo era del mismo orden (${}^6\text{Cu}$; $t_{1/2}$: 61,9 h). La separación química del ${}^6\text{Ga}$ se inició disolviendo el blanco en 50 ml de HCl 6N. Luego de la disolución, la muestra fue sometida a extracción con un volumen igual de éter etílico saturado en HCl 6N, en un extractor continuo, durante 2 horas. La capa éterea fue evaporada cuidadosamente sobre un volumen de 5 ml de HCl 6N. Esta solución fue pasada por una columna de resina Dowex 1, malla 100-200, y lavada con ácido clorhídrico de la misma normalidad. Se eluyó con HCl 1N, a una velocidad de 1 gota cada 5 segundos. Se separaron dos fracciones de 13 ml cada una. La medición de la primera de las fracciones, cuatro días después del fin de la irradiación, tenía una actividad de 950 μCi . La actividad de la segunda fracción fue de 40 μCi . Un espectro del producto obtenido permitió demostrar

que la única actividad detectable pertenecía al ^{67}Ga . (En la fi
gura 15 puede verse el espectro del trazador)

La actividad de ^{67}Ga obtenida con este método permitió su
utilización como trazador en toda la serie de blendas analizadas,
en procesos realizados en el término de un mes de duración.

XVI-5 Resultados y discusión

La tabla XVI-III detalla las concentraciones de galio en
las blendas analizadas. Se observa que el método es lo suficiente
mente sensible como para que concentraciones del orden de
1 ppm. puedan ser determinadas.

Un aspecto importante que debe contemplarse en la separación
radioquímica es la eliminación de manganeso. Si bien ya se ha
discutido la importancia del ^{56}Mn en el marco de las actividades
mayores que interfieren la medición, es otro nucleido del mangane
so el que puede llegar a ser una interferencia aún más importan
te: éste es el ^{54}Mn , que puede formarse por reacción (n,p)
sobre ^{54}Fe . Ya se ha mencionado, en el capítulo XIII, que el hierr
o puede estar presente en concentraciones altas en la blenda.
La sección eficaz para la producción de ^{54}Mn a partir de hierro
es 82,5 mb, valor que implica que, con los contenidos usuales
de hierro, la actividad de este nucleido en el momento de la medi
ción, sería bastante mayor que la del ^{72}Ga , para una blenda
de concentración de galio igual a 1 ppm. Puesto que el ^{54}Mn emiti
te un rayo gamma de 834,8 keV, su eventual presencia impediría
la medición del pico más importante del ^{72}Ga . Como, además, el
pico de ^{54}Mn es único, no puede investigarse su presencia en el
eluido final, salvo que se realizara el control de la disminución
de la actividad del pico de 834 keV, lo cual permitiría su identi
ficación, por ser su periodo (312,2 d) muy diferente al del
 ^{72}Ga . El control de la eliminación del manganeso en este traba-

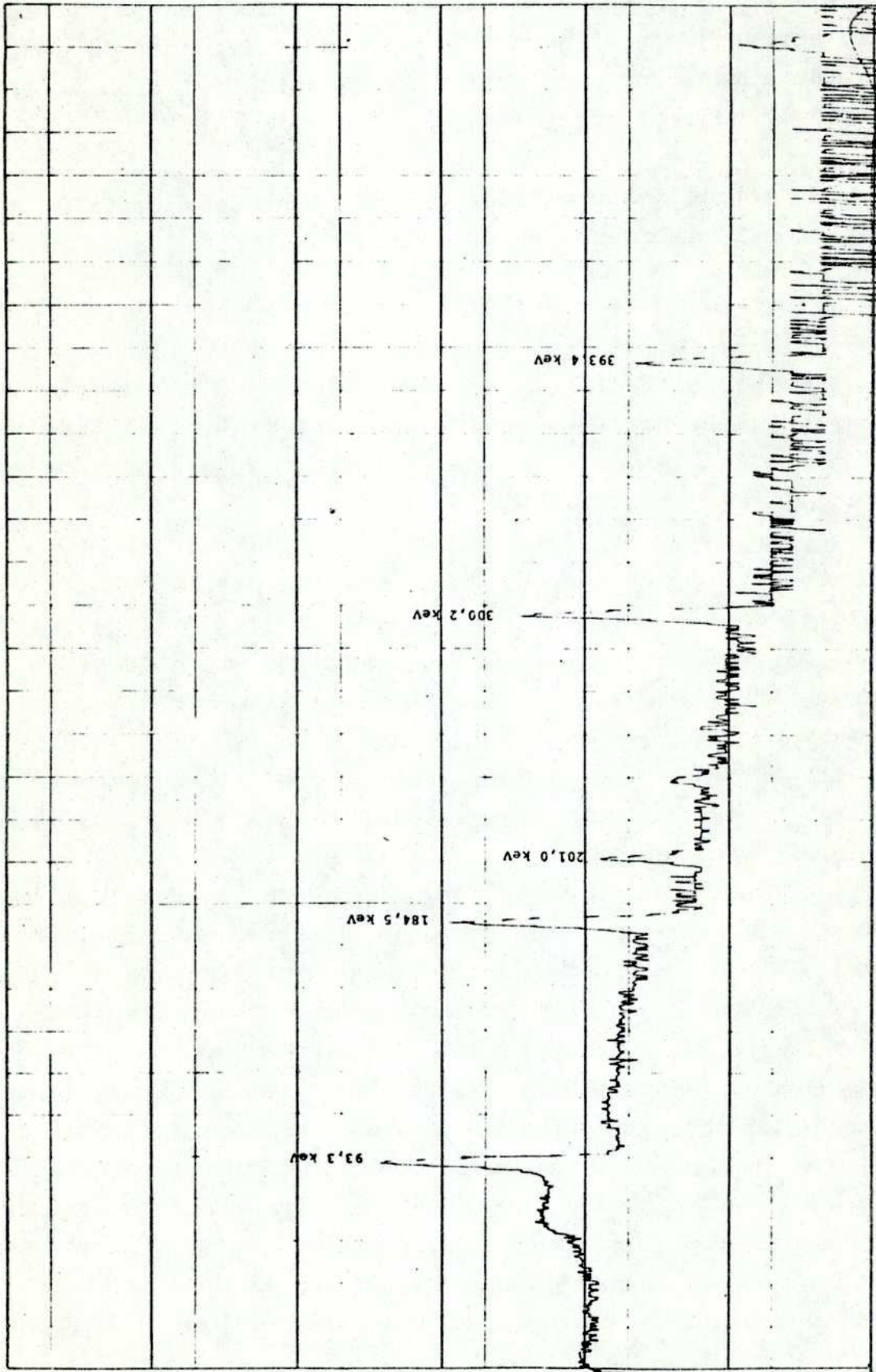


Fig. 15 Espectro del ^{67}Ga empleado como trazador.

jo se efectuó investigando la presencia de ^{56}Mn en el eluido final, aprovechando el hecho de que las actividades de este nucleido eran altas. Por otra parte, la medición del pico de 629,9 keV sirvió de control adicional.

El método desarrollado permite el procesamiento de 5 muestras, con su standard, en una serie.

TABLA XVI-III

Resultados de la determinación de galio en blendas

Muestra	Procedencia	(Ga) (ppm)
1	"Pumahuasi", Jujuy	18,5 ± 0,8
2	Veta Blanca, Marayes, San Juan	12,6 ± 0,4
3	Castaño Viejo (Veta Compañía), San Juan	1,7 ± 0,4
4	"Angela", Los Manantiales, Chubut	50 ± 3
5	Alto de la Blenda, Aguada de Dionisio, Catamarca	1,55 ± 0,03
6	"Eufemia", Córdoba	11,4 ± 0,9
7	Gualilán, San Juan	2,9 ± 0,5
8	"Cristal Blenda", San Juan	18,6 ± 0,9
9	Sierra de Aguilar, Jujuy (blenda oscura)	12 ± 2
10	Sierra de Aguilar, Jujuy (blenda marrón)	1,7 ± 0,7
11	"Los Cóndores", San Luis	10 ± 1
12	"Victoria", Huayelón, Neuquén	370 ± 20
13	Las Picazas, Mendoza	5,6 ± 0,9
14	"Cuatro Amigos", Castaño, San Juan	30 ± 2
15	"Gonzalito", Río Negro	1,5 ± 0,2
16	"La Peregrina", Famatina, La Rioja	14,3 ± 0,9
17	Lago Fontana, Chubut	8,0 ± 0,4
18	"Helvecia", La Rioja	0,6 ± 0,2
19	Paramillos de Uspallata, Mendoza	26 ± 1
20	Capillitas, Catamarca	138 ± 3

Se consignan únicamente los errores estadísticos de las mediciones.

XVII. APLICACION DEL ANALISIS POR ACTIVACION
DE NUCLEIDOS DE PERIODO LARGO, CON
SEPARACION RADIOQUIMICA: DETERMINACION
DE COBALTO EN BLENIDAS

XVII-1 Introducción

Habiéndose definido las fronteras de los nucleidos de periodo "corto" e "intermedio" (capítulos XIII y XVI), se considerarán nucleidos de periodo "largo" aquéllos para los cuales el valor de esa magnitud es mayor que 52,6 h, límite superior de los nucleidos "intermedios". Aunque, como es obvio suponerlo, son diferentes los problemas del análisis por activación de nucleidos "largos" cuyo periodo apenas excede las 52,6 h, que los correspondientes al mismo grupo, de periodo del orden de los meses o años, su característica común es que el tiempo de decaimiento no afecta en forma notable a la actividad. Se podría agregar, inclusive, que a menudo, en el transcurso del tiempo, la relación entre la actividad del nucleido de interés y las de las interferencias se ve aumentada. Esto es cierto, por ejemplo, en el análisis de rocas silicatadas, cuyos componentes mayores originan nucleidos de periodo corto o intermedio.

En el presente trabajo los conceptos anteriores son válidos, pues el nucleido analizado, ^{60}Co , tiene un periodo de semidesintegración que es uno de los más largos entre los nucleidos empleados en análisis por activación neutrónica; es también un ejemplo acerca de cómo las nociones de tiempos óptimos de irradiación y decaimiento no pueden aplicarse, desde el punto de vista práctico, cuando la interferencia es también un nucleido de periodo largo.

XVII-2 Características nucleares del elemento en estudio

Se forman sólo dos nucleidos por captura radiactiva sobre el cobalto, como puede verse en la tabla XVII-I. En la práctica, resulta muy improbable efectuar la determinación a partir del ^{60m}Co , debido a que tanto la energía como la intensidad del rayo gamma más abundante son demasiado bajas. En las experiencias realizadas para poner a punto el método descrito en el capítulo XIII, se verificó que no era posible al análisis empleando este nucleido; quedaba como única alternativa la producción de ^{60}Co como vía de determinación. En principio, y pese a su largo periodo, que implicaba un factor de saturación pequeño para los tiempos de irradiación usuales, los valores altos de su sección eficaz y su abundancia isotópica permitían predecir la producción de buenas actividades, lo cual, sumado a energías gamma e intensidades también altas, favorecía las posibilidades de su detección. Sin embargo, era fácil prever la interferencia del ^{65}Zn que se formaría por activación de la matriz, lo que fue comprobado experimentalmente en los primeros ensayos. Pese a la diferencia de periodos entre el ^{65}Zn y el ^{60}Co , desde el punto de vista práctico resultaba ilusorio intentar la optimización de los tiempos de irradiación y decaimiento sin caer en resultados absurdos. En primer lugar, el crecimiento de la actividad con el tiempo de irradiación es prácticamente lineal para los dos nucleidos, aún en lapsos tan largos como 30 días. En cuanto al tiempo de decaimiento, sólo al cabo de varios años hubiera podido encontrarse la relación óptima de actividades que posibilitara el análisis de trazas de cobalto en presencia de zinc como elemento mayor. Por las razones mencionadas, se decidió desarrollar un método radioquímico de separación del cobalto, el que será descrito en el punto siguiente.

XVII-3 Separación radioquímica

Las irradiaciones se efectuaron en series de cinco muestras

TABLA XVII-I

Datos nucleares de activación del cobalto

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
^{59}Co	100	20	39,7	$^{60\text{m}}\text{Co}$	T.I. (99%) β^- (0,28%)	10,5 min	58,5 (2,4)
		17	75,0 (*)	^{60}Co	β^-	5,272 a	1173,2 (99,9) 1332,5 (100)

(*) Incluye al $^{60\text{m}}\text{Co}$

y un standard. El tiempo de activación fue de 70 hs, irradiando en lapsos de 7 horas diarias, de lunes a viernes, de acuerdo al sistema de operación normal del reactor en el momento de ejecución del trabajo. El tiempo de decaimiento fue del orden de 15 días.

La marcha química se inició atacando las muestras con 10 ml de HCl conc., en caliente. Terminada la disolución, el medio fue llevado a 10N, por agregado de agua. Se pasó la solución por columna Dowex 1x8-malla 50-100, de 0,7 cm de diámetro y 15 cm de longitud, lavando con 20 ml de HCl 10N, a una velocidad de pasaje de una gota cada dos segundos. La elución del cobalto se realizó con HCl 6N. En la fracción inicial de lavados, con HCl 10N, se identificaron ^{54}Mn y ^{65}Zn , este último en pequeña proporción. La fracción de elución con HCl 6N contenía ^{60}Co como actividad dominante, y algo de ^{65}Zn . Con fines de caracterización, y en forma complementaria a la separación del cobalto, se adicionó un paso de elución con HCl 2N; en esa fracción pudo identificarse al ^{59}Fe , en todos los casos, acompañado en ocasiones por ^{124}Sb y $^{110\text{m}}\text{Ag}$.

El rendimiento de la separación, que osciló entre 65 y 90%, se determinó mediante el uso de ^{57}Co como trazador, por medición del pico de 122,1 keV. Los tiempos de medición se ajustaron entre 30 y 75 min., según el conteo de las muestras. Se midieron los dos picos del ^{60}Co .

XVII-4 Resultados y discusión

Los resultados correspondientes a las determinaciones de cobalto en blendas se indican en la tabla XVII-II. Se observa que concentraciones menores que 1ppm pueden determinarse con error estadístico del orden del 10%.

TABLA XVII-II

Resultados de la determinación de cobalto en blendas

Muestra	Procedencia	Co (ppm)
1	"Pumahuasi", Jujuy	91 ± 3
2	Veta Blanca, Marayes, San Juan	4,24 ± 0,02
3	Castaño Viejo. (Veta Compañía), San Juan	25,7 ± 0,7
4	"Angela", Los Manantiales, Chubut	1,00 ± 0,06
5	Alto de la Blenda, Aguada de Dionisio, Catamarca	2,3 ± 0,1
6	"Eufemia", Córdoba	6,9 ± 0,3
7	Gualilán, San Juan	1,1 ± 0,1
8	"Cristal Blenda", San Juan	4,7 ± 0,1
9	Sierra de Aguilar, Jujuy (blenda oscura)	43 ± 1
10	Sierra de Aguilar, Jujuy (blenda marrón)	26,4 ± 0,6
11	"Los Cóndores", San Luis	16,8 ± 0,4
12	"Victoria", Huayelón, Neuquén	144 ± 2
13	Las Picazas, Mendoza	2,3 ± 0,1
14	"Cuatro Amigos", Castaño, San Juan	9,8 ± 0,4
15	"Gonzalito", Río Negro	2,55 ± 0,09
16	"La Peregrina", Famatina, La Rioja	24,4 ± 0,5
17	Lago Fontana, Chubut	25,1 ± 0,7
18	"Helvecia", La Rioja	8,9 ± 0,3
19	Paramillos de Uspallata, Mendoza	21,0 ± 0,6
20	Capillitas, Catamarca	0,72 ± 0,06

Se consigna únicamente el error estadístico de las mediciones.

La evaluación de las posibles interferencias por reacciones umbral, cuyo detalle puede verse en la tabla XVII-III, muestra que éstas son despreciables. Ya se ha mencionado en el capítulo XVI que en la fracción de elución del galio se detectó ^{64}Cu . Se interpretó que su presencia se debía a la reacción (n,p) sobre ^{64}Zn , y no a una reacción de captura sobre ^{63}Cu , hecho que hubiera probado la existencia de cobre. Aún si esa interpretación hubiera sido incorrecta, y el ^{64}Cu detectado se hubiera originado por activación del cobre eventualmente presente, los contenidos de ese elemento no excederían las partes por millón, de acuerdo a la estimación que por las actividades se podía efectuar. En cuanto al níquel, se investigó su presencia por el producto de la reacción $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$, en el eluido en el que se determinó ^{60}Co . La reacción (n,p) sobre ^{58}Ni tiene mucha mayor probabilidad que la misma reacción sobre ^{60}Ni , pues las constantes nucleares son más favorables

(σ : 113 mb; θ : 67,76%; $t_{1/2}^{58}\text{Co}$: 70,78 d; E_γ : 810,8 keV; i : 99,4%)
 Si hubieran existido concentraciones de níquel capaces de dar interferencias significativas en la determinación de cobalto, se hubieran producido igualmente actividades importantes de ^{58}Co , el que no fue siquiera detectado.

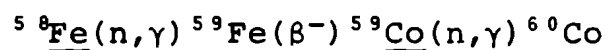
TABLA XVII-III

Interferencias por reacciones umbral en el análisis de cobalto

Reacción ppal.	Interferencia	$\theta(\%)$	$\bar{\sigma}(\text{mb})$	$ \text{Co} _{\text{ap}}(\text{ppm})^{(*)}$
$^{59}\text{Co} \rightarrow ^{60}\text{Co}$	$^{60}\text{Ni} \xrightarrow{n,p} ^{60}\text{Co}$	26,23	2,3	$5,3 \times 10^{-6}$
	$^{63}\text{Cu} \xrightarrow{n,\alpha} ^{60}\text{Co}$	69,09	0,5	$2,8 \times 10^{-6}$

(*) Concentración expresada como ppm aparentes de cobalto, producidas por 1ppm de la interferencia.

La interferencia por reacción de segundo orden según el es
quema:



ha sido estimada, adaptando las condiciones del estudio afectua
do por Op de Beeck (1969) a las de la presente experiencia. Se
demuestra que la máxima interferencia que puede esperarse, como
concentración aparente de cobalto producida por el hierro, es
menor que 10^{-4} ppm.

XVIII. ANALISIS POR ACTIVACION EN ROCAS
SILICATADAS: DETERMINACION DE
COBRE Y ZINC EN SUELOS

XVIII-1 Introducción

Las rocas silicatadas son las muestras geológicas más frecuentemente analizadas, debido a su gran abundancia en la corteza terrestre. Este capítulo, último de la parte experimental, se refiere al análisis por activación en suelos, material silicatado típico. Las muestras analizadas fueron sedimentos superficiales tomados en la zona de la mina Angela, provincia de Chubut. La determinación de cobre y zinc tuvo por objeto la investigación de posibles migraciones residuales de estos dos elementos durante el proceso erosivo, teniendo presente el interés económico en su explotación.

Los suelos, como todas las rocas silicatadas, son matrices bastante complejas, caracterizadas por la presencia de numerosos elementos, ya sea como componentes mayores o menores, o bien en niveles de trazas. Es necesario, en consecuencia, asegurar cuidadosamente el método elegido para el análisis de un elemento.

XVIII-2 Características de la matriz y de los elementos en estudio. Planteo y ensayos preliminares

La información sobre el contenido elemental en los suelos fue extraída de la bibliografía, pues no se poseían datos de las muestras analizadas. Típicamente, los elementos mayores de estos materiales son oxígeno, silicio y aluminio, en ese orden; entre los elementos menores (concentración > 0,5%) se encuentran: hierro, calcio, potasio, sodio, magnesio y titanio. Las caracterís

ticas nucleares de estos elementos se indican en la tabla XVIII-I, con excepción de las del oxígeno y el calcio, incluidas en los capítulos XV (tabla XV-II) y XIV (tabla XIV-II), respectivamente. Los factores de autodepresión del flujo neutrónico son bajos: por ejemplo, el factor calculado para un material de referencia del Organismo Internacional de Energía Atómica (Soil-5), cuya composición se detalla en la tabla XVIII-II, es 0,9992.

Los datos acerca de la activación del cobre se encuentran en la tabla XVIII-III, mientras que los del zinc han sido incluidos en el capítulo XIII (tabla XIII-I). De acuerdo a estos datos, podían esperarse condiciones favorables para la determinación no destructiva de zinc a partir del ^{65}Zn . En cambio, el problema del cobre era más complejo; el análisis mediante el ^{66}Cu debía descartarse debido a la presencia de interferencias importantes producidas por los componentes mayores, en especial el ^{27}Al ; por otra parte, la opción de utilizar el ^{64}Cu presentaba el inconveniente de la muy baja intensidad de la radiación gamma de 1345,8 keV, obligando a la medición de la radiación de aniquilamiento originada por la emisión de positrones. En esas condiciones, cualquier otro emisor de positrones podría haber interferido la medición; además, debía esperarse la interferencia de las actividades mayores, particularmente del ^{24}Na . Resultaba evidente la necesidad de efectuar una separación radioquímica. Este planteo complicaba el proceso total, pues, según las ideas esbozadas, se hubieran requerido dos irradiaciones, con diferentes tiempos de irradiación y decaimiento, destinadas cada una a lograr las condiciones de análisis para dos nucleidos de muy distinto periodo. Se decidió reformar este esquema, planteando una separación radioquímica para los dos elementos; el nucleido que se emplearía para la medición de zinc iría a ser el $^{69\text{m}}\text{Zn}$; por la similitud del periodo del primero con el ^{64}Cu , las condiciones de irradiación y decaimiento podían ser las mismas.

TABLA XVIII-I

Datos nucleares de activación de los componentes mayores y menores de la matriz (*)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Silicio</u>							
^{30}Si	3,1	0,107	0,66	^{31}Si	β^-	2,62 h	1266,2(0,07)
<u>Aluminio</u>							
^{27}Al	100	0,230	0,57	^{28}Al	β^-	2,246 min	1778,7(100)
<u>Hierro</u>							
^{54}Fe	5,8	2,25		^{55}Fe	CE	2,7 a	-----
^{56}Fe	0,31	1,15	1,27	^{59}Fe	β^-	44,6 d	192,2(2,5)
<u>Magnesio</u>							
^{26}Mg	11,01	0,038	0,030	^{27}Mg	β^-	9,46 min	843,8(72,1) 1014,5(27,0)
<u>Sodio</u>							
^{23}Na	100	0,53	0,35	^{24}Na	β^-	15,03 h	1368,4(100) 2754,1(100)

TABLA XVIII-I (continuación)

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
<u>Potasio</u>							
^{41}K	6,7	1,46	1,28	^{42}K	β^-	12,36 h	1524,7 (18,3)
<u>Titanio</u>							
^{50}Ti	5,3	0,179	4,4	^{51}Ti	β^-	5,8 min	320,0 (95,4) 608,4 (1,6) 928,5 (5,7)

(*) Los datos correspondientes al oxígeno y al calcio figuran en las tablas XV-II y XIV-II, respectivamente

TABLA XVIII-II

Componentes mayores y menores de un suelo (Soil-5) (*)

Elemento	Concentración(%)	Sección eficaz(b)
Silicio	33 ^(c)	0,16
Aluminio	8,19 ± 0,28 ^(a)	0,23
Hierro	4,45 ± 0,19 ^(b)	2,55
Calcio	2,2 ^(c)	0,43
Sodio	1,19 ± 0,11 ^(a)	0,53
Potasio	1,86 ± 0,15 ^(a)	2,10
Magnesio	1,5 ^(c)	0,063
Titanio	0,47 ^(c)	6,1

(*) Datos tomados del certificado del Organismo Internacional de Energía Atómica (octubre de 1978)

(a): concentraciones recomendadas con alto grado de confianza

(b): concentraciones recomendadas con razonable grado de confianza

(c): valores de concentración no certificados, de información solamente

NOTA: Para el cálculo del factor de autoabsorción se ha tomado como concentración porcentual de oxígeno el valor que resulta de la diferencia entre 100 y la suma de los datos consignados en la tabla.

TABLA XVIII-III

Datos nucleares de activación del cobre

Precursor	θ (%)	σ (b)	I (b)	Producto	Modo de decaimiento	$t_{1/2}$	E_{γ} (keV) e intensidad (%)
^{63}Cu	69,1	4,5	5,0	^{64}Cu	CE(43%) β^- (38%) β^+ (19%)	12,70 h	----- 1345,8 (0,48)
^{65}Cu	30,9	2,17	2,5	^{66}Cu	β^-	5,10 min	833,6 (0,25) 1039,0 (9)

Los datos correspondientes al zinc figuran en la Tabla XIII-I.

XVIII-3 Separación radioquímica

Las muestras fueron irradiadas en las cajas del reactor RA-3 durante 2 horas, en series de cuatro muestras y un standard. Aproximadamente en 6 horas de finalizada la irradiación, comenzó el trabajo de separación radioquímica, atacando con 20 ml de mezcla de HNO_3 -HF, en caliente, durante 2 horas, agregando luego HClO_4 (5 ml) y llevando a sequedad. El residuo fue disuelto en 10 ml de HCl conc., y la solución fue pasada por una columna de pentóxido de antimonio hidratado (HAP, de Carlo Erba, Milán) preparada en ese medio; las características de las columnas empleadas fueron similares a las descritas en un trabajo de Girardi y colaboradores (1969). El pasaje por el HAP y los lavados posteriores, efectuados con 4 fracciones de 5 ml de HCl conc., insumieron varias horas; terminada esta operación, se agregó agua hasta llevar el medio a 8N, y luego se pasó esta solución por columna de resina Dowex 1, malla 100-200, de 0,7 mm de diámetro y 15 cm de longitud, con una velocidad de una gota por segundo, lavando con 50 ml de HCl 8N, y por último, con 30 ml de HCl 6N. En la columna quedaron retenidos cobre y zinc.

Tal como se ha mencionado en el capítulo X, las columnas fueron evacuadas invirtiéndolas y enviando agua a presión por medio de una jeringa, pasando así el lecho de resina a los recipientes de medición.

Por medio de pruebas efectuadas con trazadores, se comprobó que el rendimiento de la separación química era cuantitativo. Los picos medidos fueron el de 439,1 keV, de $^{69\text{m}}\text{Zn}$ y el de aniquilamiento, de 511,0 keV, de ^{64}Cu . En algunas muestras se siguió, por sucesivas mediciones, el decaimiento del pico de 511,0 keV, con el objeto de comprobar, mediante su periodo de semidesintegración, que la radiación medida correspondía al ^{64}Cu .

XVIII-4 Resultados y discusión

Aunque se ha mencionado que la principal interferencia era la presencia de ^{24}Na , y que el método estaba destinado principalmente a la eliminación de esta interferencia, debe tenerse en cuenta el hecho de que los suelos son matrices muy complejas, donde una gran cantidad de elementos pueden encontrarse a niveles de trazas, agregando dificultades a la separación de los elementos de interés. En el presente método el pasaje por columna de HAP se efectuó con el objeto de retener el sodio y obtener una primera separación. Girardi y colaboradores, en el artículo citado anteriormente, sostienen que únicamente tantalio y sodio son retenidos por el HAP en medio HCl 12N, y en forma total. El autor del presente trabajo ha encontrado que aunque los factores de decontaminación son altos, no es posible retener enteramente al sodio presente en los materiales geológicos, al menos mediante el pasaje por una sola columna. De la misma forma, ha verificado la retención de otros elementos, distintos a los mencionados, pero nunca encontró retención para cobre o zinc. La siguiente operación, el pasaje por la resina de Dowex 1 en medio HCl 8N, fue adicionada para retener a los elementos en estudio, a la vez que posibilitar la elución del resto del ^{24}Na , además de otros nucleidos presentes en los suelos, que podrían haber interferido, eventualmente, en la medición de ^{64}Cu y $^{69\text{m}}\text{Zn}$. Entre ellos se encontraban: ^{56}Mn , ^{42}K , ^{86}Rb , ^{134}Cs , ^{131}Ba y todos los nucleidos de las tierras raras, entre los cuales la actividad más importante se debía al ^{140}La y al ^{153}Sm . La elución final con HCl 6N complementaba al proceso anterior; entre las interferencias eliminadas en este paso se encontraba el ^{187}W .

En el lecho de resina finalmente medido se encontraron otros nucleidos, además de los investigados. Estos fueron: ^{72}Ga , ^{122}Sb , ^{76}As y ^{59}Fe , este último en muy pequeñas actividades. Ninguno de ellos causó interferencias en la medición de ^{64}Cu y $^{69\text{m}}\text{Zn}$. En algunos casos fueron detectadas actividades de ^{24}Na ; como este nucleido origina un pico de 511,0 keV por un efecto secunda-

dario (formación de pares electrón-positrón en las cercanías del detector, el blindaje, especialmente, y aparición consiguiente de radiación de aniquilamiento) fue necesario restar esa contribución en las muestras. Para ello, se utilizó el método de efectuar el cociente entre las áreas de los picos de 1368,4 keV en un standard de ^{24}Na medido en las mismas condiciones que las muestras, para luego averiguar en éstas la contribución de ^{24}Na a la actividad del pico citado en último término, luego de calcular el área del primero. Cabe aclarar que esta interferencia por efecto secundario de aparición de la radiación de aniquilamiento fue encontrada despreciable para los otros nucleidos que se encontraron en la resina. La contribución del ^{65}Zn al pico de 511,0 keV fue evaluada, hallándose que era inferior al 2%.

Los resultados se indican en la tabla XVIII-IV. Puede apreciarse que la concentración de zinc es superior, en ocasiones hasta en dos órdenes de magnitud, a la del cobre. Ya se ha mencionado en el capítulo XII la posibilidad de interferencia por la reacción $^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$. Para las concentraciones involucradas, el máximo error por exceso cometido en el análisis del cobre en las muestras estudiadas, llega al 4,5%, en las presentes condiciones de irradiación. En cambio, las interferencias por las reacciones $^{69}\text{Ga}(n,p)^{69\text{m}}\text{Zn}$ y $^{72}\text{Ge}(n,\alpha)^{69\text{m}}\text{Zn}$ en la determinación de zinc son despreciables; los valores para las secciones eficaces de estas reacciones son 0,496 mb y 0,025 mb, respectivamente, mientras que las concentraciones estimadas para estos elementos en suelos no exceden los niveles de partes por millón.

TABLA XVIII-IV

Resultados de las determinaciones de cobre y zinc en suelos de zonas de la mina Angela, provincia de Chubut

Muestra	Cu , ppm	Zn , ppm
1	6,4 ± 0,4	80 ± 10
2	6,2 ± 0,3	68 ± 8
3	22,0 ± 0,4	233 ± 6
4	9,8 ± 0,4	230 ± 10
5	7,8 ± 0,5	220 ± 20
6	10,3 ± 0,4	180 ± 10
7	12,9 ± 0,5	260 ± 20
8	8,6 ± 0,4	240 ± 20
9	14,5 ± 0,5	150 ± 10
10	15,1 ± 0,4	149 ± 8
11	41 ± 1	2600 ± 50
12	4,0 ± 0,7	340 ± 30
13	16,8 ± 0,7	130 ± 20
14	8,8 ± 0,4	70 ± 20
15	8,6 ± 0,5	180 ± 20
16	8,9 ± 0,5	120 ± 20
17	8,9 ± 0,4	150 ± 10
18	30,3 ± 0,7	130 ± 20
19	31 ± 1	410 ± 20
20	20,2 ± 0,7	410 ± 30
21	5,0 ± 0,8	610 ± 20
22	3,4 ± 0,8	130 ± 20
23	7 ± 1	350 ± 30
24	3,6 ± 0,8	310 ± 30

Se consignan únicamente los errores estadísticos de las mediciones.

CONCLUSIONES
Y
COMENTARIOS

Aunque en los capítulos anteriores se han elaborado las conclusiones correspondientes a las experiencias realizadas, se hará aquí la mención de los puntos significativos de este trabajo, en relación a los propósitos enunciados en la Introducción.

Se ha pretendido, en las consideraciones teóricas, presentar los temas necesarios para el tratamiento de las dos partes experimentales, en una forma diferente a la de los textos de uso corriente en análisis por activación. Un aspecto en el que se ha enfatizado ha sido la verificación de la proporcionalidad entre la actividad del producto de una reacción nuclear y el número de átomos del blanco, relación que representa el fundamento del análisis por activación como técnica cuantitativa, y que en los manuales se presenta únicamente para las reacciones directas, sin profundizar el desarrollo más que para la ecuación simple que expresa la actividad en ese caso.

Se ha destacado también el carácter relativo del ajuste de algunas variables que influyen en la sensibilidad analítica, tales como el flujo neutrónico o los tiempos de irradiación y decaimiento, cuando el elemento de estudio no se encuentra aislado, sino en su medio real, es decir, en una muestra donde las interferencias son muchas y su actividad, probablemente, mayor que la de ese elemento.

El tratamiento matemático de espectros gamma fue circunscrito a las aplicaciones con una computadora de mesa; desarrollos mayores, tales como el análisis de espectros, fueron realizados sólo en forma esporádica en el presente trabajo. Se señala como un punto que requiere especial consideración, el relacionado con los criterios que se emplean en los programas para la identificación de picos, que conducen en ocasiones a la aparición de falsos positivos, o a la supresión de picos verdaderos. Como, en términos del análisis químico, el resultado puede representar la detección o no de un elemento, con un cierto riesgo de equi-

vocación en cualquiera de los dos casos, la inspección de los datos de salida de la medición por parte del analista, que debe haber tenido experiencia propia en la interpretación de espectros, brinda un criterio adicional, de valor inapreciable.

Un tema donde el autor se ha detenido especialmente, con el fin de presentar un desarrollo completo, es el relacionado con las interferencias y errores en el análisis por activación, temas donde los textos usuales hacen sólo menciones aisladas, tal vez con el postulado implícito de que la mayoría de las veces esos factores no son relevantes. En las aplicaciones discutidas en el presente trabajo se han mencionado varios casos, en especial en lo concerniente a las interferencias por reacciones nucleares, donde los factores tantas veces despreciados a priori se encontraron de tanta significación que obligaron a descartar un planteo o esquema de trabajo propuesto. Por ello, se ha extendido la parte correspondiente al desarrollo de las ecuaciones necesarias para la evaluación de las interferencias, y se han preparado luego programas de computación para efectuar dicha evaluación, que figura explícitamente en los trabajos de aplicación desarrollados aquí. También en el tema, el autor ha mencionado el error contenido en la expresión de la varianza para el método de Wasson, incluido en el artículo original, y que en artículos de otros autores se siguió cometiendo; la expresión correcta se ha desarrollado en este trabajo.

Entrando ya en las experiencias sobre los aspectos metodológicos, se ha comenzado detallando las condiciones de trabajo, en las que se han definido los pasos que el autor considera necesarios para efectuar un análisis correcto.

En relación a la descripción general de los métodos, un aspecto que debe tenerse en cuenta, es la necesidad de preparar standards adecuados al tipo de muestras a ser analizadas. La práctica, muy arraigada entre los analistas, de utilizar pequeñas

alícuotas de soluciones patrones, evaporadas sobre la ampolla de irradiación, o sobre papel de filtro, tiene limitaciones, tanto de tipo geométrico, en la irradiación y medición, como nuclear, en relación a la autoabsorción, que deben ser evaluadas. En este trabajo, la utilización eventual de standards preparados de esa forma estuvo precedida siempre de la estimación de esas limitaciones; se ha preferido, sobre todo en los estudios de determinación multielemental, la síntesis de standards sólidos de una base semejante a la matriz analizada. Otra posibilidad, no discutida hasta aquí, y presentada por Nadkarni y Morrison (1978), es la utilización de materiales de referencia como standards, pues de casi todos ellos se tienen valores para la concentración de la mayoría de los elementos. Aunque esta opción ahorra la preparación de un standard sintético, le caben las objeciones mencionadas por varios autores (Organismo Internacional de Energía Atómica, 1978), que, brevemente se resumen en: a) Las cantidades de materiales de referencia que se preparan son insuficientes como para permitir su utilización por muchos laboratorios en trabajos de rutina, que implican el consumo grande de standard; b) en general, los elementos traza están certificados con una precisión relativamente pobre (10-20%); c) si la certificación es incorrecta, todo el análisis puede estar equivocado.

En relación a la medición de las muestras, dos aspectos se desea destacar: el primero de ellos se refiere a la necesidad de transferir el contenido del material activado de los recipientes de irradiación a otros de medición, salvo cuando ello resulte imposible por cuestiones de orden práctico, como en el caso de análisis de nucleidos de periodo muy corto, donde deben extremarse las precauciones para evitar resultados falsos; el otro aspecto a tener en cuenta se relaciona con el montaje de las muestras para la medición; en este trabajo se han mencionado ejemplos de procedimientos destinados a la preparación de fuentes extendidas de geometría reproducible, con el objeto de realizar un correcto trabajo de comparación.

Los resultados de las experiencias sobre reproducibilidad y errores tienen, salvo en el estudio de los métodos de computación de áreas, el valor particular que implica la utilización de un reactor y de equipos de medición determinados, lo mismo que las muestras y los standards. Sin embargo, el diseño de las experiencias puede tomarse como guía de procedimientos para la investigación de los factores relacionados con las variaciones de flujo o por geometría en la medición, con el comportamiento de los equipos y con la homogeneidad de muestras y standards. En las pruebas efectuadas, se ha comprobado que la estabilidad de los equipos de medición utilizados es muy buena, tanto en relación a la localización de los picos como a su resolución, resultando así enteramente confiables la identificación y el cálculo de áreas. Estimaciones muy pesimistas sitúan la máxima variación para el área calculada según el método de Covell, en un orden menor al 2%. No se han encontrado variaciones significativas por eventuales cambios en la geometría de medición, en las condiciones empleadas en este trabajo. Se ha comprobado que las variaciones del flujo neutrónico en sentido vertical, en la cápsula de irradiación, son muy significativas y se impone la distribución de las muestras sobre un mismo plano. La máxima variación esperada por diferencia en los niveles de carga de las muestras es del 1%. En sentido radial, las variaciones son del orden del 2%. Las pruebas efectuadas en muestras y standards, de las cuales se han descrito dos ejemplos en este trabajo, permitieron comprobar que el grado de homogeneización de los materiales era del 97-99%. Todos los factores de variación encontrados deben ser incluidos en las expresiones del error en los resultados, con el fin de tener una estimación más real de la precisión de la técnica.

Sobre los métodos de computación de áreas, los resultados obtenidos aquí son, en cierta forma, opuestos a los publicados por otros autores. El criterio seguido en este trabajo ha sido fijado por los resultados propios, y se ha preferido al método

de Covell.

El autor se ha pronunciado en contra del empleo de programas de computación para la elección de los tiempos de irradiación y decaimiento, proponiendo en cambio que estas variables sean ajustadas para el análisis en función de los definidos como "nucleidos críticos", que son aquéllos cuya determinación, teniendo en cuenta sus características nucleares, se considera más difícil. Los ensayos experimentales deben ser, posteriormente, las únicas pruebas válidas de los criterios elaborados a priori.

Con respecto a la utilización de irradiaciones con neutrones epitérmicos, alternativa eventual para mejorar las condiciones de determinación, el cálculo del factor de ventaja debe servir sólo como orientación primaria, y no como criterio absoluto. Dos factores adicionales, señalados y ejemplificados en este trabajo, deben considerarse para elaborar la decisión final: el primero de ellos está relacionado con la posibilidad de producir actividades insuficientes para la detección, a causa del menor flujo neutrónico; el segundo, vinculado a la exactitud del método, es el aumento del grado de interferencia de las reacciones umbral.

Las ventajas del empleo de absorbedores en la medición han sido comprobados en varios ejemplos, constituyendo un sistema simple, cuya aplicación merece ser tomada en cuenta.

Se ha presentado en este trabajo un método sencillo para la descomposición de picos complejos; su empleo ha posibilitado el análisis no destructivo de tulio en presencia de terbio, resolviendo así el problema de una determinación que requería la realización de engorrosas separaciones químicas o el empleo de detectores especiales para la medición de bajas energías gamma. Debe destacarse que, por las razones apuntadas, en la literatura de análisis por activación neutrónica se encuentran pocas men

ciones acerca de la determinación de tulio, hecho éste que destaca la utilidad del método presentado.

Todos los aspectos metodológicos comentados han sido contemplados en los trabajos de aplicación descritos en esta obra. El autor ha intentado exponer cada uno de ellos de forma tal que el planteo del problema llevara a sugerir con claridad el camino a seguir en su resolución. Los ensayos experimentales preliminares corroboraron en ocasiones las predicciones teóricas, y en otras obligaron a la modificación del esquema previsto. En todos los casos, se ha elegido como norma de procedimiento el plantear las alternativas posibles para el análisis, buscando posteriormente su confirmación por la vía experimental, para arribar a la solución final luego de efectuar las pruebas correspondientes y correlacionar las evidencias que éstas hubieran suministrado con los lineamientos esbozados en el estudio preliminar. Ya se han descrito los métodos empleados para la resolución de cada problema, pero es oportuno destacar las contribuciones que han representado, en una reseña breve. Por activación con neutrones epitérmicos se han podido mejorar notablemente los límites de detección para el análisis de indio y cadmio en presencia de manganeso, interferencia corriente en el análisis de materiales geológicos. La elección cuidadosa de condiciones adecuadas para la determinación de tierras raras ha permitido el análisis de todos los elementos integrantes de esta familia en muestras de fluoritas, avanzando significativamente en relación a las experiencias realizadas por otros autores. El uso de absorbedores en la medición ha sido empleado con éxito para la determinación de praseodimio en fluoritas y de lantano en baritinas y celestinas; en este último caso se demostró que este método era el único aplicable para el análisis no destructivo en esas matrices. Entrando en las técnicas de separación radioquímica, se ha desarrollado un método sencillo para la determinación de tierras raras, escandio y torio en baritinas y celestinas, que podría ser extendido a otros materiales. La técnica empleada para el análisis

sis de galio en blendas reúne las ventajas de su realización simple y de su posible aplicación a muestras geológicas de distinto origen, donde las interferencias más comunes son sodio y manganeso. Se ha presentado, además, un método de síntesis en ciclotrón de ^{67}Ga , nucleido cuya utilización como trazador para la averiguación del rendimiento en procesos de separación de galio, se ha comprobado factible y conveniente. Aunque el cobalto es un elemento que por sus características nucleares se puede determinar corrientemente con métodos puramente instrumentales, la opción presentada en este trabajo, donde la separación radioquímica fue un requisito indispensable, podría ser empleada cuando el análisis no destructivo no fuera aplicable. En relación a la determinación de cobre y de zinc en suelos, la técnica ha sido apta para el análisis en las matrices más corrientes, y posiblemente las más complejas del trabajo con material geológico, que son las rocas silicatadas.

Se hace énfasis en el hecho, ya mencionado en ocasiones anteriores, de que los trabajos de aplicación han sido desarrollados sobre muestras reales y que han contribuido a la resolución de problemas geoquímicos específicos; se ha entendido que ésa es la verdadera prueba de los métodos que se desarrollan sobre la base de una técnica analítica. En ese sentido, el autor hace suyos los conceptos de Meinke (1973): "Let me say here and now that unless an analytical chemist does somehow associate his work with the real world of samples he is not doing analytical chemistry". El propósito de trabajar con ese mundo real al que alude Meinke, definiendo los aspectos metodológicos y desarrollando las técnicas de activación para el análisis de las muestras que allí se encuentran, ha sido la idea siempre presente en esta tesis.

REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS

Albinsson, H.

Infinite-Dilution Resonance Integrals

En Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections, p.15. Technical Report Series N° 156. IAEA, Vienna (1974)

Anovski, T.; Menedovic, T.; Rastvovac, M.

Determination of Certain Elements in Human Serum Albumin by Neutron Activation Analysis

J. Radioanal. Chem. 12, 483 (1972)

Baedecker, Ph. A.

Digital Methods of Photopeak Integration in Activation Analysis

Anal. Chem. 43, 405 (1971)

Beckurts, K. H.; Wirtz, K.

Neutron Physics

Springer-Verlag, Berlin. Göttingen. Heidelberg. New York (1964)

Bowen, H. J. M.; Gibbons, D.

Radioactivation Analysis

Oxford University Press, (1963)

Brune, D.; Jirlow, K.

Optimization in Activation Analysis by Means of Epithermal Neutrons. Determination of Molybdenum in Steel

Nukleonik 6, 242 (1964)

Brunfelt, A. O.; Steinnes, E.

Instrumental Activation Analysis of Silicate Rocks with Epithermal Neutrons

Anal. Chim. Acta 48, 13 (1969)

Calamand, A.

Cross-Sections For Fission Neutron Spectrum Induced Reactions

En Handbook on Nuclear Activation Cross-Sections, p. 273. Technical Report Series N° 156, IAEA, Vienna (1974)

Carnahan, C. L.

A Method for the Analysis of Complex Peaks Occurring in Gamma Ray Pulse Height Distributions

Nucl. Inst. and Meth. 30, 165 (1964)

Cohen, I. M.

Application of Epithermal Neutron Activation Analysis for the Determination of Indium and Cadmium in Blendes. Interference of Manganese

Radiochem. Radioanal. Letters 15, 379 (1973)

Cohen, I. M.; Korob, R. O.; Milá, M. I.; Rocca, H. C.

Estudio de Interferencias por Doble Captura Neutrónica en Análisis por Activación.

Informe CNEA 416 (1976)

Cohen, I. M.

Análisis por Activación de Elementos de las Tierras Raras en Fluoritas

XIVas. Sesiones Químicas Argentinas. Santa Fe, 16 al 20 de julio (1978)

Cohen, I. M.; Milá, M. I.; Gómez, C. D.

Neutron Activation of Chlorine in Zirconium and Zirconium Alloys. Use of the Matrix as Comparator

J. Radioanal. Chem. 67, 393 (1981)

Comisión Nacional de Energía Atómica

Reactor RA-3

Informe no clasificado (1968)

Covell, D. F.

Determination of Gamma-Ray Abundance Directly from the Absorption Peak

Anal. Chem. 31, 1785 (1959)

Crouthamel, C. E.

Applied Gamma-Ray Spectrometry

2nd. edition, revised by F. Adams and R. Dams. Pergamon Press, Oxford.

New York. Toronto. Sydney. Braunschweig (1970)

Currie, L. A.

Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Application to Radiochemistry
Anal. Chem. 40, 586 (1968)

De Lange, P. W.; Venter, J. H.; De Wet, W. J.

Non-Destructive Neutron Activation Analysis of Gold and Uranium in Residue Samples of Different Ore Bodies
J. Radioanal. Chem. 2, 219 (1969)

Deer, W.; Howie, R.; Zussman, D.

Rock Forming Minerals
Longmans (1962)

Eckhoff, N. D.

A Study of the Variance-Covariance Matrix for Gamma-Ray Spectra
Nucl. Inst. and Meth. 68, 93 (1969)

Ewan, G. T.; Tavendale, A. J.

High Resolution Studies of Gamma-Ray Spectra using Lithium-Drift Germanium Gamma-Ray Spectrometers
Canadian Journal of Physics 42, 2286 (1964)

Fedoroff, M

Contribution au Calcul des Conditions Optimales D'irradiation et de Mesure de la Radioactivite en Analyse par Activation
Nucl. Inst. and Meth. 91, 173 (1971)

Filby, R. H.; Davis, A. I.; Shah, K. R.; Wainscott, G. G.; Haller, W. A.; Casatt, W. A.

Gamma-Ray Energy Tables for Neutron Activation Analysis
WSUNRC-97 (2). Washington State University (1970)

Girardi, F.; Pietra, R.; Sabbioni, E.

Radiochemical Separation by Retention on Ionic Precipitates. Absorption Tests on 17 Materials
EUR 4287 e (1969)

Gómez, C. D.; Cohen, I. M.

Aplicación del Análisis por Activación a la Determinación Instrumental de Cloro en Plata

XV Sesiones Químicas Argentinas. Harco Molle, 17 al 20 de setiembre (1980)

Gordon, G. E.; Randle, K.; Góes, G. G.; Corliss, J. B.; Beeson, M. H.; Oxley, S.

Instrumental Activation Analysis of Standard Rocks with High-Resolution γ -Ray Detectors

Geochim. Cosmochim. Acta 32, 369 (1968)

Gryntakis, E. M.; Kim, J. I.

A Compilation of Resonance Integrals. Part I, Z = 1-52 (Hydrogen-Tellurium)
J. Radioanal. Chem. 29, 175 (1976)

Gryntakis, E. M.; Kim, J. I.

A Compilation of Resonance Integrals. Part II, Z = 53-100 (Iodine-Fermium)
J. Radioanal. Chem. 42, 181 (1978)

Hertogen, J.; De Donder, J.; Gijbels, R.

Experimental Data and Photopeak Integration Methods in Activation Analysis
Nucl. Inst. and Meth. 115, 197 (1974)

Heuterbise, M.; Lubkowitz, J. A.

Utilization of the Matrix as a Standard in Trace Analysis by Neutron Activation Analysis

Anal. Chem. 43, 1218 (1971)

Hevesy, G.; Levi, H.

The Action of Neutrons on the Rare Earth Elements

K. Dan. Vidensk. Selsk., Mat. Fys. Medd. XIV, 3 (1936)

Heydorn, K.; Lada, W.

Peak Boundary Selection in Photopeak Integration by the Method of Covell
Anal. Chem. 44, 2313 (1972)

Hogdahl, O. T.

Neutron Absorption in Pile Neutron Activation Analysis. Determination of Copper and Gold in Silver

Radiochemical Methods of Analysis, vol. I, 23. IAEA, Vienna (1965)

Isenhour, T. L.; Morrison, G. H.

A Computer Program to Optimize Times of Irradiation and Decay in Activation Analysis

Anal. Chem. 36, 1089 (1964)

Kramar, U.

The Importance of Second Order Activation in the Determination of Trace Elements in Geological Samples by Instrumental Neutron Activation Analysis

Geochim. Cosmochim. Acta 44, 379 (1980)

Ku, H. H.

Notes on the Use of Propagation of Error Formulas

Journal of Research of the National Bureau of Standards, C. Engineering and Instrumentation, vol. 70 c, 263 (1966)

Kubota, M.

Interference by Neutron Induced Second Order Nuclear Reaction in Activation Analysis of Rare Earths

J. Radioanal. Chem. 36, 565 (1977)

Lederer, C. M.; Hollander, J. M.; Perlman, I.

Table of Isotopes. Sixth Edition

John Wiley and Sons, Inc. New York. London. Sidney (1968)

Leliaert, G.; Hoste, J.; Eeckhaut, Z

Neutron Activation Analysis Using an Internal Standard

Nature 182, 600 (1958)

Lieser, K. H.; Neitzert, V.

Determination of Trace Elements in Water by Non-Destructive Neutron Activation

J. Radioanal. Chem. 31, 397 (1976)

Lukens, H. R.

Rapid Manual Resolution of Multi-Component Gamma-Ray Photopeaks
Modern Trends in Activation Analysis, Proceedings of the 1968 International Conference. National Bureau of Standards Special Publication 312, vol. II, p. 1250 (1969)

Meinke, W. W.

The Ultimate Contribution of Nuclear Activation to Analysis
J. Radioanal. Chem. 15, 419 (1973)

Mignonsin, E. P.

Analyse par Activation Non Destructive: Contribution a l'Etude des Conditions d'Analyses Exactes
J. Radioanal. Chem. 69, 197 (1982)

Morris, D. F. C.; Brewer, F. M.

The Occurrence of Gallium in Blende
Geochim. Cosmochim. Acta 5, 134 (1954)

Nadkarni, R. A.

Feasibility Study for Rare Earths Determination in Rocks by Instrumental Neutron Activation Analysis
Radiochem. Radioanal. Letters 25, 159 (1976)

Nadkarni, R. A.; Morrison, G. H.

Use of Standard Reference Materials as Multi-element Irradiation Standards in Neutron Activation Analysis
J. Radioanal. Chem. 43, 347 (1978)

Op de Beeck, J. P.

A Compilation of Second Order Reaction Interferences. Part I
J. Radioanal. Chem. 3, 431 (1969)

Op de Beeck, J. P.

A Compilation of Second Order Reaction Interferences. Part II
J. Radioanal. Chem. 4, 137 (1970)

Organismo Internacional de Energía Atómica

Round-Table Discussion on Modern Trends in the Elemental Analysis of
Biological Materials (In vitro)

En Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences 1978, p. 810.

IAEA, Vienna (1979)

Palcos, M. C.; Radicella, R.; Rodríguez, J.

La Producción de Radioisótopos en un Sincrociclotrón

Informe CNEA N° 68 (1962)

Parekh, P. P.; Möller, P.

Revelation of the Genesis of Minerals in Paragenesis with Fluorites, Cal-
cites and Phosphates via Rare Earth Fractionation

Nuclear Techniques and Mineral Resources. Proceeding of a Symposium,

p. 353. Vienna, 7-10 March 1977. International Atomic Energy Agency (1977)

Porto, L. C. de; Bang, M. T.; Gil Gerbino, J. J.

Flujo de Neutrones en el Núcleo y Facilidades de Irradiación del RA-3

CNEA. Re-57 (1971)

Randa, Z.; Vobecky, M.; Kuncíř, J.; Benada, J.

Multielement Standards in Routine Reactor Neutron Activation Analysis

J. Radioanal. Chem. 46, 95 (1978)

Resnizky, S. M.; Cohen, I. M.

Importancia de las Reacciones Umbral en Análisis por Activación

CNEA, *Informe interno, inédito (1979)*

Reynolds, S. A.; Mullins, W. T.

Neutron Flux Perturbation in Activation Analysis

Intern. J. Appl. Radiation Isotopes 14, 421 (1963)

Rimmer, E. M.; Fisher, P. S.

Resonances in the (n,p) Reaction on ^{12}C

Nucl. Phys. A 108, 567 (1968)

Rocca, H. C.

Optimización de Tiempos de Irradiación y Decaimiento Mediante un Programa con Computadora de Mesa

59a. Reunión de la Asociación Física Argentina. Buenos Aires, 13 al 15 de agosto de 1973

Rocca, H. C.

Análisis Automático de Espectros Gamma con Calculadora de Mesa

Informe CNEA 425 (1976)

Rogers, V. C.

Detection Limits for Gamma-Ray Spectral Analysis

Anal. Chem. 42, 807 (1970)

Savitzky, A.; Golay, M. J. E.

Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures

Anal. Chem. 36, 1627 (1964)

Spyrou, N. M.; Foster, J.; Jones, M. C.; Kouris, K.; Matthews, I. P.

Should the Poisson Statistical Density Function be Used in the Measurement of Short-Lived Isotopes?

J. Radioanal. Chem. 61, 121 (1981)

Steinnes, E.

Determination of Samarium in Rocks by Epithermal Neutron Activation Analysis

Z. Anal. Chem. 247, 23 (1969)

Steinnes, E.; Brune, D.

Determination of Uranium in Rocks by Instrumental Activation Analysis Using Epithermal Neutrons

Talanta 16, 1326 (1969)

Seelmann-Eggebert, W.; Pfenning, G.; Münzel, H.

Nuklidkarte-3. Auflage 1968

Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn (1968)

Seelmann-Eggebert, W.; Pfenning, G.; Münzel, H.

Karlsruher Nuklidkarte-4. Auflage 1974

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe (1974)

Travesi, A.

Análisis por Activación Neutrónica. Teoría, Práctica y Aplicaciones

Publicaciones Científicas de la Junta de Energía Nuclear. Madrid, 1975

Van der Linden, R.; De Corte, F.; Van den Winkel, P.; Hoste, J.

A Compilation of Infinite Dilution Resonance Integrals, I

J. Radioanal. Chem 11, 133 (1972)

Van der Linder, R.; De Corte, F.; Hoste, J.

A Compilation of Infinite Dilution Resonance Integrals, II

J. Radioanal. Chem. 20, 695 (1974)

Watterson, J. I. W.

Optimisation of Irradiation and Decay Times in Nuclear Activation Analyses

J. Radioanal. Chem. 26, 135 (1975)

Yule, H. P.

Mathematical Smoothing of Gamma-Ray Spectra

Nucl. Inst. and Meth. 54, 61 (1967)

Yule, H. P.

Computation of Lithium-Drifted Germanium Detector Peak Areas for Activation Analysis and Gamma-Ray Spectrometry

Anal. Chem. 40, 1480 (1968)

Yurtchenko, V. K.; Gilbert, E. N.; Veriovkin, G. V.; Mikhailov, V. A.

Nuclear Interferences in Activation Analysis

J. Radioanal. Chem. 41, 137 (1977)

Zikovsky, L.

The Optimum Irradiation, Decay and Counting Times in Activation Analysis for Single and Double Counting and for Different Minimization Functions

J. Radioanal. Chem. 22, 165 (1974)

Zweifel, P. F.

Neutron Self-Shielding

Nucleonics 18, 11, 174 (1960)