

Características y selección del comparador para su uso en el análisis por activación neutrónica paramétrico

Pablo Mendoza*, Eduardo Montoya

Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear,
Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se discuten las características, tanto nucleares como físicas, para la selección adecuada de los monitores a ser empleados como comparador analítico en el análisis por activación neutrónica paramétrico. Se evalúan las más importantes bases de datos disponibles considerando su consistencia y trazabilidad siendo los valores correspondientes a la integral de resonancia (I_0) y energía efectiva de resonancia (\bar{E}_r) los de mayor variabilidad por su compleja determinación. No hay un monitor que reúna todas las condiciones requeridas siendo necesaria una combinación de los mismos, especialmente en el análisis multielemental. Se propone un conjunto de monitores considerados confiables.

Abstract

Nuclear and physical characteristics are discussed for the adequate selection of the monitors to be used as comparator in the parametric analysis by neutron activation. The most important available databases are evaluated considering their consistency and traceability being the values of the resonance integral and resonance effective energy the most important sources of variability, by their complex determination. There is not a monitor that gathers all the necessary conditions required being a combination of them, especially in the multielemental analysis. A set of monitors, considered reliable ones, is proposed.

1. Introducción

En análisis por activación, un comparador se define como un elemento que tiene por lo menos un isótopo con características nucleares favorables que lo hacen susceptible de ser empleado, en lugar del estándar multielemental convencional, para determinar la masa de uno o varios analitos de interés.

Desde la implementación del método del k_0 en el análisis por activación neutrónica paramétrico, se ha venido utilizando el Au como comparador por excelencia. Su preparación como estándar es particularmente fácil, en tanto su naturaleza monoisotópica y su sencillo esquema de desintegración hacen viable su medición. A su vez posee un valor de $Q_0=15.7$ (relación de integral de resonancia y sección eficaz de absorción, I_0/σ_0) y energía efectiva de resonancia, \bar{E}_r , de 5.65 eV lo suficientemente por encima del valor del corte de cadmio (0.55 eV); sin embargo, depende considerablemente del parámetro α (factor de corrección por no idealidad del comportamiento $1/E$).

Analíticamente, las determinaciones multielementales en material geológico son

usualmente complejas, en razón de la diversidad de elementos presentes. En consecuencia, muchas reacciones nucleares resultan involucradas en el proceso analítico, siendo diferente la magnitud de las correcciones que se introducen a partir de la consideración del parámetro α , de acuerdo con el valor de dicho parámetro, a las características de las reacciones usadas y, lo que resulta de mayor trascendencia, al comportamiento del comparador, es que también varía para cada reacción. De esta forma, un comparador que resulta óptimo para la determinación de un elemento específico puede no serlo para otro, siendo necesario arribar a una solución de compromiso, al efectuar análisis multielemental.

Tal solución implica una combinación de monitores, considerando en primera instancia los parámetros influenciados por la variación de α , Q_0 y \bar{E}_r descartando los isómeros sin 100% de transición isomérica por no haber discriminación del valor \bar{E}_r en cada radionucleido [1]. Ello implica la conformación de grupos por rangos de valores en Q_0 . Sin

* Correspondencia autor: pmendoza@ipen.gob.pe

embargo, si bien se observa una cierta correlación entre los valores Q_0 y \bar{E}_r ésta no siempre ocurre dando lugar a la formación de subgrupos.

Un primer grupo sugerido comprendería los monitores de bajo Q_0 desde el ^{164}Dy (0.19) hasta el ^{74}Se (9.90), un segundo grupo con valores de Q_0 desde 11.53 hasta 33.30 correspondientes a ^{234}Th y ^{181}Ta respectivamente y un último grupo que comprende al ^{98}Mo , ^{113}Sn , ^{238}U y ^{96}Zr con valores de Q_0 desde 53.1 hasta 248.

En el primer grupo, el valor de \bar{E}_r es irrelevante, dado que aunque valores altos de ésta causen que los valores de I_0/σ varíen entre $0.5 \cdot I_0/\sigma$ hasta $2 \cdot I_0/\sigma$, el peso de esta variación es pequeña para valores razonables de f (relación de flujo neutrónico térmico a epitérmico). Cualquier isótopo de este grupo será un buen comparador, si sus constantes nucleares se conocen con exactitud adecuada, y los mejores serán los que tengan valores de I_0/σ entre 1 y 2, como: ^{63}Cu , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{64}Zn .

En el segundo grupo, el ^{197}Au aparece como el mejor comparador por las características mencionadas al principio, no obstante, la variación de Q_0 por efecto de \bar{E}_r es ya relevante en el cálculo de f . Un caso especial en dicho grupo lo constituye el ^{115}In cuyos valores de $Q_0 = 16.8$ y \bar{E}_r de 1.56 eV hacen que la variación de I_0/σ sea solo del $\pm 5\%$ para cambios extremos del valor de α (± 0.1). El tercer grupo, de suma importancia en la determinación del parámetro α lo constituyen nucleídos con altos valores de Q_0 siendo el del ^{96}Zr el más alto conocido.

Una segunda consideración en la elección de los comparadores es la evaluación del período de semidesintegración de los productos y la probabilidad de emisión de los picos de energía plena, de preferencia de tipo monoenergético para minimizar correcciones por coincidencia γ - γ , a fin de establecer posibilidades prácticas de aplicación.

Un factor a considerar es la incertidumbre asociada a las abundancias isotópicas de las especies consideradas por procesos de fraccionamiento físico químico. Si bien, tal como lo señala De Corte [2], este problema es inherente a cualquier método de análisis por activación, por la naturaleza isotópica de

la técnica, en los métodos que hacen uso de las constantes aisladas esta incertidumbre acompaña a la evaluación de la incertidumbre total del resultado analítico.

Según Coplen *et al.* [3], la variación de la abundancia isotópica reportada para el Cr es potencialmente mayor a la incertidumbre asociada al peso atómico. Esto igualmente se observa para el Se y Cu y en menor grado para el Zn, Fe y Mo.

La no consideración particular de este factor en el caso de los valores k_0 tiene como consecuencia la subestimación de la incertidumbre del resultado final.

Una consideración adicional a tomar en cuenta es con respecto a las condiciones de preparación de los analitos de interés, su manipulación y grado de accesibilidad.

Es decir, la necesidad imprescindible de contar con reactivos de alta pureza química y estequiometría bien definida con adecuada disponibilidad tanto en costo como manipulación. La preparación de soluciones estándares es la vía adecuada pero en caso de baja tasa de activación es preferible el empleo de hojuelas metálicas (Zr, Zn, Fe) de la mayor pureza y mínimo espesor posible a fin de minimizar correcciones por auto-absorción de neutrones (G_{eff}^\dagger).

Para elementos con alta sección eficaz de absorción neutrónica, como el Au y Lu, es usual emplear aleaciones binarias conteniendo aluminio como matriz. Sin embargo, el detalle a considerar es la variabilidad que presenta el componente minoritario, que alcanza hasta 0.6 % de incertidumbre relativa para el caso del Au en la aleación Al-0,1% Au (IRMM-530R).

Si bien el uso en forma de aleación facilita la preparación del Au y Lu como monitores de flujo, el empleo adecuado de soluciones estándares certificadas haría posible alcanzar una menor incertidumbre relativa.

2. Selección de datos nucleares

La problemática involucrada en la selección de constantes nucleares para su aplicación en el análisis por activación paramétrica ha sido analizada por Furnari y Cohen [4], en tanto

[†] Corrección por autodepresión neutrónica considerando componente térmica y epitérmica

que F. De Corte [2] ha estudiado la extensión del concepto de trazabilidad al método de k_0 .

A diferencia del análisis por activación comparativo convencional, la aplicación del análisis paramétrico implica el uso de datos nucleares en la evaluación de los componentes del flujo neutrónico, en la determinación de la eficiencia absoluta del detector GeHp y en el cálculo de concentraciones a partir de la medición de las actividades inducidas de los radioisótopos de interés en la muestra y en el comparador.

Adicionalmente, tanto las masas atómicas relativas como las abundancias isotópicas (θ) son datos atómicos asociados a las constantes verdaderamente nucleares. Al respecto, las tablas disponibles no presentan mayores discrepancias o inconsistencias puesto que reciben un tratamiento unificado por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) y son aceptadas internacionalmente. Para efectos prácticos se emplea los datos reportados por Wieser [5]. Sin embargo, cabe mencionar variaciones en la composición isotópica para nucleidos de interés como: Cr, Se y Cu debido a procesos de fraccionamiento fisicoquímico, según Coplen [2], cuyo efecto se manifiesta en el incremento de la incertidumbre estándar del peso atómico.

Para los valores de intensidad absoluta (P_γ) de los picos de energía plena en los radionucleidos de interés se emplea como fuente de información la administrada por el Laboratoire Nationale Henri Becquerel (LNHB, Francia).

El conocimiento del valor del período de semidesintegración puede considerarse en un adecuado nivel. No obstante, algunos radionucleidos presentan valores de incertidumbre mayores al 0,2%, lo que es significativo en caso de medir en condiciones desfavorables (luego de $10 T_{1/2}$) [6]. La base de datos a emplear procede del National Physical Laboratory (NPL) cuyo reporte del 2008 compila la información de fuentes importantes seleccionadas por su calidad técnica, trazabilidad de los datos publicados y el nivel de reconocimiento internacional:

- Decay Data Evaluation Project (DDEP): representa la mayor fuente de datos de $T_{1/2}$ con 119 radionúclidos evaluados,

actualizado permanentemente por el Laboratoire Nationale Henri Becquerel (Francia), www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm.

- International Atomic Energy Agency Data: base de datos reportados en los documentos técnicos TECDOC-619 y Technical Report Series 261, muchos de los cuales han sido sobreescribidos por los datos en DDEP.

- Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF) y Nuclear Database (NUDAT) es actualizada por el National Nuclear Data Center del Brookhaven National Laboratory disponible en www.nndc.bnl.gov/ensdf.

La complejidad del tipo de activación/decaimiento de los radioisótopos de interés es igualmente considerada, siendo una guía importante de estudio la base electrónica interactiva de V. Kolotov y F. De Corte [7]. También es un punto a considerar lo relacionado con los radioisótopos que se producen por efecto de equilibrio transitorio tales como el par madre-hijo: $^{115}\text{Cd}/^{115\text{m}}\text{In}$ y $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$ según lo estudiado por Cohen y Fornaciari [8].

Para los valores de la energía efectiva de resonancia (\bar{E}_r), se consideran los F. De Corte [9], con una versión electrónica compilada por V. Kolotov y F. De Corte disponible en la página www.iupac.org.

No obstante, la evaluación de núclidos con valores relativamente elevados de \bar{E}_r es complicada y con alto error relativo, limitando su empleo como comparador.

Un panorama más complicado se presenta en la selección de la constante de sección eficaz (σ_0) dado que para valores de algunas σ_0 de reacciones de interés analítico se ha determinado incertidumbres relativamente grandes, en tanto, para los valores de las integrales de resonancia, el estado de las compilaciones refleja mucha dispersión en los datos [10,11].

Una alternativa experimental de cálculo de σ_0 conlleva la aplicación del formulismo [12]:

$$\sigma_0 = (k_{0,Au})_{\text{exp}} * \theta_{Au} \sigma_{0,Au} \gamma_{Au} * \frac{M}{M_{Au} * \theta * \gamma}$$

En donde las constantes implicadas son plausibles a una renormalización tal como ha sido planteada por Furnari y Cohen [4]. Sin embargo, es discutible dicha forma de

evaluación tal como lo menciona Molnar [13].

En principio, la base de datos de INDC (International Nuclear Data Comitee) de S.F. Mughabghab [14], se considera como la fuente principal de información para los valores de sección eficaz de captura, integral de resonancia y factores G de Westcott. No obstante, la base datos publicados por F. De Corte y A. Simonits [9] constituye otra fuente de datos a considerar.

Para el desarrollo del presente trabajo se buscaron reacciones viables entre las reacciones de captura inducidas por la componente térmica y epitérmica del reactor, cuyos precursores fueran materiales disponibles con características físicas adecuadas para la irradiación, con productos de reacción medibles por espectrometría gamma.

Se eligieron nucleidos sobre los que la reacción de captura (n,γ) no condujera a la formación de isómeros. Además, se puso especial atención en los valores de los parámetros publicados, particularmente en relación con los factores $Q_0(0)$ y las energías efectivas de resonancia. Se evitó el uso de nucleidos con energías efectivas de resonancia excesivamente altas y se seleccionaron los factores $Q_0(0)$ como para cubrir un amplio rango de valores.

Los datos nucleares de algunos monitores, considerados confiables y empleados por los autores, se presentan en la tabla 1. Cabe indicar que si bien su uso frecuente es como monitor de flujo neutrónico es posible su empleo simultáneo como comparador.

3. Bibliografía

- [1]. Cohen IM, Arrondo M, Arribére MA, Fornaciari IJadica MC. Nuclear Science and Engineering. 2006; 153:1-8.
- [2]. De Corte F. Journal trace Microprobe Techniques. 1987; 5:115.
- [3]. Coplen TB, *et al.* Pure Applied Chemistry. 2002; 74(10): 1987-2017.
- [4]. Furnari JC, Cohen IM. Applied Radioactive Isotopes. 1998; 49(12):1523-1527.
- [5]. Wieser ME. Pure Applied Chemistry. 2002; 74(10):1987-2017.
- [6]. Smodis R, Bucar T. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2006; 269(2):311-316.
- [7]. Kolotov V, De Corte F. Pure Applied Chemistry. 2004; 76(10):1921-1925.
- [8]. Cohen IM, Fornaciari IJadica MC. Some problems of parametric neutron activation analysis based on the use of radioactive daughters of longer-lived mothers with low mother/daughter half-life ratios. Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry [En Prensa].
- [9]. De Corte F, Simonits A. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 2003; 85:47-67.
- [10]. Cohen IM. Taller sobre aplicación del método del K_0 y otros métodos paramétricos de análisis por activación. Lima, Perú. [Informe interno]. 1995.
- [11]. Trkov A. Validation of thermal cross sections and resonance integrals of SG-23 Evaluated Nuclear Data Library. Vienna: IAEA. 2002.
- [12]. Simonits A, De Corte F, Moens L, Hoste J. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles. 1984; 81(2): 369-396.
- [13]. Molnar GL. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2000; 244:27-33.
- [14]. Mughabghab SF. Thermal neutron capture cross sections resonance integrals and G-factors. En: International Atomic energy Agency. International Nuclear Data Committee (INDC) (NDS-440), 2003.

Tabla 1. Monitores propuestos con sus características físicas y datos nucleares seleccionados.

	Blanco / Modo Activación	Radioisótopo	Θ (%)	E_{γ} (keV)	P_{γ} (%)	$T_{1/2}$	\bar{E}_r (eV)	σ_0 (b)	g_factor	I_0
Mn	^{55}Mn (Tipo I)	^{56}Mn	100	846,8 1810,7	98,87 (0,3) 27,2(2,9)	2,57878 (46) h	468 (11)	13,3 (1)	1,0003	14,0 (3)
	Comparador usualmente en forma metálica aleación Al-Mn al 1% con diámetro de 0,2 mm. Asimismo, se emplea Mn_3O_4 de 1-2 mg. Picos de energía plena de 846,8 y 1810,7 keV s de adecuada intensidad siendo necesario evaluar efecto de coincidencia. Sigue un comportamiento 1/v considerándose como monitor de flujo por excelencia.									
Fe	^{58}Fe (Tipo I)	^{59}Fe	0,282	1099,2 1291,6	56,1 (1,8) 43,6 (1,8)	44,496 (2) d	637 (24)	1,30 (3)	1,0012	1,7 (1)
	Bajo valor de θ de blanco elegido. Empleo de láminas hasta de 100 μm de espesor. Picos de energía plena de adecuada intensidad con $T_{1/2}$ adecuado para optimizar momento de conteo. Diferencia sustancial en el valor de I_0 respecto a la dada por De Corte ($I_0=1.25$)									
Co	^{59}Co (Tipo IV b)	^{60}Co	100	1173,228 1332,492	99,85(3) 99,9826 (6)	5,2711(8) a	136 (5,1)	37,18 (6)	1,0004	75,9 (2,0)
	Comparador tradicional para determinación de flujo neutrónico. Empleo de aleación Al-Co para minimizar efecto de autodepresión neutrónica. Considerar evaluar coincidencia γ - γ para los picos de 1173.2 y 1332.5 keV. Según esquema de desintegración, por su decaimiento en cascada se hace necesario calcular el coeficiente de correlación angular de relevancia para mediciones cercanas al detector.									
Mo	^{98}Mo (Tipo 1)	^{99}Mo	24,13	181,09 739,5	6,01 (11) + 12,12 (15)+	65,94 h	241 (20)	0,137 (5)		6,9 (3)
	Valor de Q_0 adecuado. Presenta coincidencias γ - γ importantes. Empleo usual en forma de hojuelas de 5 a 25 μm . Tanto De Corte como Mughabghab presentan valores similares para Q_0 . (+) IAEA 2007, "Update of X-ray and Gamma-ray decay data standards for detector calibration and other applications", volume 2.									
U	^{238}U (Tipo II b)	^{239}Np	92,7(*)	277,599	14,4	2,356 (3) d	16,9 (1,2)	2,680 (19)	1,0024	277 (3)
	(*) Varía en función de concentración de ^{235}U presente. Considerar el empleo de aleación Al-U con ^{235}U depletado a fin de reducir el tiempo muerto de conteo e interferencia espectral de los radioisótopos originados como productos de fisión. Valor de Q_0 recomendable para el estudio de variación del parámetro α .									
Zn	^{64}Zn (Tipo I)	^{65}Zn	48,6 3	1115,5	50,70 (0,26)	243,9 (4) d	2560 (10)	1,1 (1)		1,45 (6)
	Empleado usualmente en forma de hojuela con espesores entre 25-100 μm . $T_{1/2}$ adecuado para manejo de momento de conteo. Valor σ_0 según Mughabghab [2003] es inconsistente respecto al valor de Q_0 dado por De Corte.									
Au	^{197}Au (Tipo I)	^{198}Au	100	411,8	95,54 (7)+	2,6944 (8) d	5,65	98,65 (1)	1,0054	1550 (28)
	Preparación en forma de aleaciones Al-Au al 0,1%. Espesor de lámina adecuada (0,1 mm) a fin de minimizar corrección por G_{eff} . Su mayor desventaja radica en su dependencia del parámetro α . (+) IAEA 2007, "Update of X-ray and Gamma-ray decay data standards for detector calibration and other applications", volume 2.									