

Corrección de eficiencia por variación de geometría, empleando hojuelas de Zn como comparador en mediciones de INAA paramétrico

Pablo Mendoza^{1,*}, Carmen López², Rosa Airas¹, Eduardo Montoya¹

¹ Departamento de Química, Instituto Peruano de Energía Nuclear

² Control de Calidad, Científica Andina S.A.C.

Resumen

Se ha modificado la morfología del comparador de Zn, en forma de hojuela, a fin de asegurar la similitud geométrica con respecto a las muestras de matriz silicea analizadas rutinariamente por la técnica de INAA. Se ha evaluado la variación de parámetros geométricos tales como altura y ángulo sólido, encontrándose una diferencia en la eficiencia nominal (ϵ) para el pico de 1115.5 keV del ^{65}Zn del 9,1% y 6,7 % para los detectores Canberra GC70195 y GC1518, respectivamente, siendo la altura el parámetro de mayor influencia. Mediante el análisis de la muestra certificada NIST 1633b, aplicando el nuevo valor de ϵ calculado se ha comprobado que la eficiencia del detector GC1518 es correcta, dentro de un margen ± 5 %, a partir de 300 keV. Para el detector GC7019 se ha observado una variación sistemática entre 7 % hasta 14% a partir de 312 keV.

Abstract

The foil shape of the Zn comparator has been modified, in order to ensure the geometrical similarity with the samples of siliceous matrix, which are routinely analyzed by the technique of INAA. The variation of geometrical parameters, like as height and solid angle, have been evaluated, leading nominal efficiency (ϵ) differences of 9.1% and 6.7 %, for the Canberra GC7019 and GC1518, detectors, for the 1115.5 keV photo peak of ^{65}Zn , being the height the most influencing parameter. The suitability of the corrected efficiency values has been assessed by analyzing the Standard Reference material NIST 1633b. It had been found that the former efficiency curve for the detector GC1518 was right, inside a margin of ± 6 %, for $E \geq 300$ keV. For the detector GC7019, it is observed a systematic difference, of about 7 % to 14 %, for $E \geq 312$ keV.

1. Introducción

Desde el año 2008, en la División de Técnicas Analíticas Nucleares del IPEN se emplea el cinc como comparador en la técnica de INAA mediante el método del k_0 [1].

Su aplicación ofrece una serie de ventajas metodológicas, por ejemplo, el período de semidesintegración del ^{65}Zn ($T_{1/2}=243.8$ d), lo hace adecuado para optimizar el momento de medición. Además, en forma de hojuela presenta una adecuada estabilidad química y térmica.

Sin embargo, por requerimiento del sistema de calidad, el tiempo muerto de conteo se restringe a un valor no mayor al 5 %. Esto limita la masa de la hojuela a 20 mg, tomando en consideración una fluencia neutrónica $2 \cdot 10^{16}$ n cm^{-2} y una distancia de medición de 24.1 mm al detector p-GeHP de

70 % de eficiencia relativa como parámetros de trabajo.

Además, para minimizar la corrección por G_{eff} , se requiere que la hojuela sea lo más delgada posible, alcanzándose un espesor de ~ 0.1 mm en la práctica.

Bajo estas consideraciones el diámetro de la hojuela, según la ecuación 1, resulta igual a 6 mm.

$$\phi = 2 * \sqrt{\frac{M}{\rho * \Pi * H}} \quad (1)$$

Donde:

$$\rho = 7.13 \text{ g cm}^{-3}$$

$$M = 0.020 \text{ g}$$

Experimentalmente, tal como se muestra en la Figura 1, las diferencias de diámetro y altura entre el comparador y la muestra presuponen una variación en la eficiencia

* Correspondencia autor: pmendoza@ipen.gob.pe

geométrica, cuya determinación implica características físicas similares entre la muestra y el comparador [2].

Nominalmente, la corrección geométrica de eficiencia [3] consiste en la conversión de una eficiencia de referencia ε^{ref} en una eficiencia geométrica ε^{geo} , que incluye la corrección del ángulo sólido para cualquier geometría de fuente. La expresión utilizada es:

$$\varepsilon^{geo} = \varepsilon^{ref} \frac{\Omega^{geo}}{\Omega^{ref}} \quad (2)$$

ε^{ref} se define como la eficiencia medida a partir de fuentes de calibración consideradas puntuales en comparación a las dimensiones del detector.

ε^{geo} indica el valor de eficiencia a calcular para la muestra, en tanto que los términos: Ω^{ref} y Ω^{geo} representan el ángulo sólido efectivo circunscrito al detector con respecto a la fuente de calibración y la muestra respectivamente.

La expresión (2) implica entonces conocer la distribución interna del detector, la que no siempre es accesible.

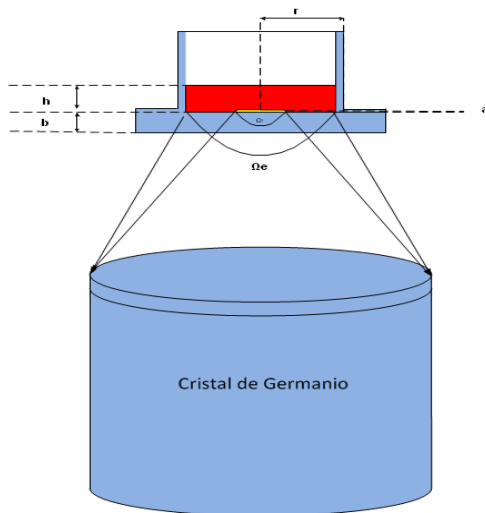


Figura 1. Arreglo geométrico de conteo en detector GC70195.

Tanto la muestra como comparador se encuentran dentro de envase de polietileno solo para fines de presentación. Las medidas se expresan en mm; r (radio envase) = 4.5, h (altura de muestra) = 2, b (grosor de envase)=1.6, a (espesor de hojuela de Zn) =

0.15. Distancia detector-muestra = 24.1 mm considerando una capa muerta de 1 mm. Diámetro de cristal Ge =75 mm, no en escala solo para fines visuales.

Alternativamente, se plantea para la determinación de Ω y la corrección por variación de altura y forma, una solución empírica basada en la comparación relativa de la actividad específica del ^{65}Zn entre su forma inicial y la acondicionada a la geometría de envase a partir de la disolución de la misma hojuela de Zn irradiada.

Empleando la ecuación (3) de la referencia [4], se tiene:

$$Q_{zn} = \frac{(N_p / Wt_m SDC)_h k_{o,Au}(e) \varepsilon_e f(\alpha) + Q_{o,e}(\alpha)}{(N_p / Wt_m SDC)_e k_{o,Au}(h) \varepsilon_h f(\alpha) + Q_{o,h}(\alpha)} \quad (3)$$

Donde para “h” (hojuela) y “e” (envase de polietileno) se tienen valores similares de k_0 , masa, factor de saturación (S) y parámetros de irradiación f y α , siendo ε_e el valor de eficiencia referencial.

$$\varepsilon_h = \frac{(N / t_m DC)_h}{(N / t_m DC)_e} \varepsilon_e \quad (4)$$

Siendo:

$$D = e^{-\lambda t d}$$

$$C = \lambda t_m (1 - e^{-\lambda T r})$$

N es el área neta del pico de energía plena de 1115.6 keV y ε_h el valor de eficiencia a determinar para la geometría de hojuela.

2. Experimental

Las mediciones fueron realizadas en los detectores utilizados para ensayos de rutina: El primer detector p-GeHp Canberra GC70195[†] “Gamma” con relación pico Compton (P/C) de 70, posee un cristal de 75 mm de diámetro y 69 mm de longitud, situado a 4.5 mm del cobertor de Al, de 1.5 mm de grosor. Se encuentra acoplado a un sistema intercambiador automático de muestras TEMA modelo SC 100/20 y cuenta con un blindaje de Pb de 100 mm de espesor,

[†] En los detectores Canberra, los 2 primeros dígitos del número de modelo indican la eficiencia relativa y los siguientes la resolución en keV, ambos referidos al pico 1332.5 keV ^{60}Co .

forrado con lámina de Cu electrolítico y otra de Sn de 1 mm.

El otro detector p-GeHp Canberra modelo GC1518 denominado “Quina” está conectado a un intercambiador automático circular de acrílico con 6 posiciones de medición equidistantes, siendo 64,7 mm la distancia de la muestra al cristal de 48 mm de diámetro y 40 mm de longitud. Asimismo, cuenta con un blindaje lateral de Pb de 10 mm de espesor, pero sin protección en la parte superior.

El programa de adquisición y tratamiento espectral utilizado es el Genie 2K VS2.0 de Canberra.

La hojuela de Zn obtenida mediante prensa hidráulica, a partir del laminado de granallas de 99.99 % de pureza, se secciona mediante un sacabocado, a un diámetro de $\varnothing = 6$ mm cuyo espesor se mide con un calibrador digital.

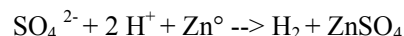
El metal se pesa con una precisión de 0.01 mg y se acondiciona en una cápsula de polietileno, con envoltura de papel aluminio, para luego irradiar por 900 s, bajo un flujo neutrónico térmico de $1.6 \cdot 10^{13}$ n cm⁻²s⁻², en la posición al de la grilla del reactor RP-10 de Huarangal.

Luego de 30 días de decaimiento se coloca la hojuela irradiada en un envase de polietileno sin sellar, relleno con discos de papel filtro para fijar su posición interna. Se mide por 1000 segundos en el detector “Gamma” con incertidumbre de área < 0.15 % para el pico de energía plena de 1115,5 keV. Se procede luego a medirlo en el detector “Quina” por 5000 s con incertidumbre de área < 0.4 %.

Con los datos obtenidos se calcula la actividad normalizada de “h”, de la expresión 4, para ambos detectores.

A fin de minimizar la variabilidad en la base del envase de polietileno ($1,62 \pm 0,03$) mm[‡], se emplea el mismo recipiente, en donde se agrega como soporte, aproximadamente 190 mg de SiO₂ de grado reactivo, pulverizado, colocando encima la hojuela de Zn activada. Inicialmente se agrega 150 μ L de H₂SO₄ de 2,8 N calentando aproximadamente a 60 °C, bajo lámpara infrarroja. Posteriormente, se

adiciona 2 – 3 porciones de 100 μ L del ácido diluido, cuidando de evitar exceso de temperatura, para lo cual se retira la lámpara de vez en cuando. La disolución ocurre en forma paulatina según la reacción:



A fin de detectar probable pérdida por salpicadura del Zn disuelto, se coloca alrededor del envase desde el inicio del proceso de disolución un disco de papel filtro de $\varnothing = 60$ mm, con centro perforado en $\varnothing = 10$ mm en forma de capucha.

Una vez seco se tapa el envase de polietileno y se mide en las geometrías de rutina de ambos detectores, tomando en cuenta las consideraciones de medición anteriormente estipuladas.

Con los datos obtenidos se calcula la actividad normalizada de “e” de la expresión 4.

3. Resultados

En la Tabla 1 se presentan los datos para el cálculo de ϵ_h en detector Canberra GC 70195 según la expresión 4, siendo la eficiencia referencial $\epsilon_e = 2,662$ %, en tanto que los resultados para el detector “Quina” se observan en la tabla 2 siendo su eficiencia referencial $\epsilon_e = 0,2130$ %.

Tabla 1. Cálculo de la eficiencia de hojuela ϵ_h donde T_H (hojuela) y T_E (envase) son las tasas de actividad específica normalizadas para el detector “Gamma”.

Cod	Masa (mg)	Base PE (mm)	T_H ($\cdot 10^4$)	T_E	ϵ_h
403	17,89	1,57	115,68	106,88	2,8818
401	22,41	1,61	110,84	100,82	2,9271
395	20,59	1,62	109,93	101,35	2,8877
363	20,51	1,60	79,59	72,99	2,9029
362	16,03	1,65	86,69	79,07	2,9191
361	22,63	1,59	79,61	72,90	2,9077

Para estudiar la diferencia observada entre la eficiencia calculada y la referencial se evalúan las siguientes fuentes de variación:

a) Variación por ángulo sólido

Hojuelas de Zn de $\varnothing = 9$ mm y 0.26 mm de espesor se irradian por 1800 s a 10^{11} n cm⁻² s⁻¹, luego de lo cual se colocan en envases de polietileno, midiéndose en ambos detectores

[‡] \pm expresado como 1σ

en las geometrías bajo estudio, determinando sus tasas específicas normalizadas. Posteriormente, se recorta la hojuela a un $\varnothing = 6$ mm, realizando el mismo procedimiento mencionado. Una variación en la relación de tasa específica revelaría influencia del ángulo sólido. En la Tabla 4 se observan los resultados obtenidos para 2 réplicas en ambos detectores.

Tabla 2. Cálculo de la eficiencia de hojuela siendo T_H y T_E las tasas de actividad específica normalizadas para el detector “Quina”.

Cod	Masa (mg)	Base PE (mm)	T_H ($\cdot 10^4$)	T_E ($\cdot 10^4$)	ϵ_h
403	17,89	1,57	8,894	8,346	0,2270
401	22,41	1,61	8,847	7,966	0,2266
395	20,59	1,62	8,455	7,958	0,2263
393	36,44	1,67	8,801	8,216	0,2281
363	20,51	1,60	6,187	5,787	0,2277
362	16,03	1,65	6,832	6,346	0,2293
361	22,63	1,59	6,127	5,766	0,2263

Tabla 3. Eficiencia (ϵ) para el pico de 1115,5 keV obtenida para los detectores GC70195 “Gamma” y GC1518 “Quina”, según la metodología implementada con los factores de corrección respectivos, según ecuación 4. Incertidumbre expresada con $K=2$, F_{corr} es el ratio entre ϵ_H calculada y la eficiencia referencial.

Detector	$(\epsilon \pm U)$ %	F_{corr}
GC1518	0,2267 \pm 0,0008	1,066 \pm 0,004
GC70195	2,904 \pm 0,014	1,091 \pm 0,006

b) Variación por altura de muestra

A fin de evaluar la variación de la eficiencia con respecto a la distancia se emplea el sistema intercambiador asociado al detector gamma, que permite fijar diversas alturas de medición con respecto a la de rutina (24.1 mm). Tal alternativa no es posible para el detector “Quina” por carecer de un mecanismo similar.

Se emplea una hojuela de $\varnothing = 6$ mm en envase de polietileno de 1.62 mm de base. Se mide por 3000 segundos con una incertidumbre relativa de área ≈ 0.16 %, calculando la actividad normalizada para cada altura de medición.

Tabla 4. Relación de tasa específica normalizada (Ω) para hojuelas de $\varnothing=9$ mm (T_9) y $\varnothing=6$ mm (T_6).

Cod	Detector (10^3)	T_9 (10^3)	T_6	Ω
14	Gamma	25,27	25,260	1,0001
16	Gamma	25,16	25,164	0,9999
14	Quina	1,969	1,980	0,9946
16	Quina	1,967	1,962	1,0025

Se determina el factor de corrección considerando la relación de la actividad normalizada obtenida para la distancia (24,1 + i) mm con respecto a la inicial (24,1 mm), donde i es la distancia a variar (Figura 2).

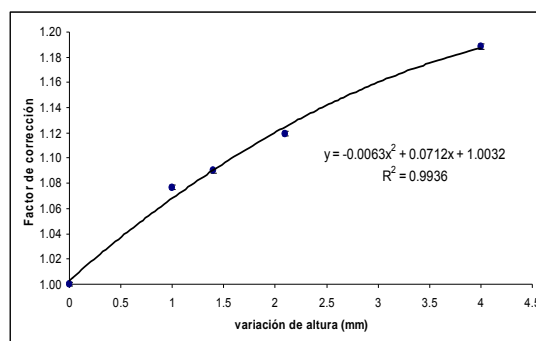


Figura 2. Factor de corrección por variación de la distancia de conteo con respecto a la referencial en detector GC70195.

c) Rendimiento del proceso de disolución de hojuela

Para calcular el rendimiento se determina previamente la relación de eficiencias para el pico de 1115,5 keV entre ambas geometrías, envase y disco de papel filtro, empleando una solución radiactiva de ^{65}Zn de 0.4 kBq/mL.

Se agrega una alícuota de 250 μL a un envase de polietileno conteniendo 200 mg de SiO_2 y la misma cantidad a un disco de filtro Whatmann de $\varnothing = 60$ mm con perforación central de $\varnothing = 10$ mm (en todo el contorno del disco).

El disco filtro y envase de polietileno se secan bajo lámpara infrarroja y se miden a la misma distancia, por 18000 y 60000 segundos, respectivamente, con una incertidumbre de área $< 1\%$. Se calcula la actividad específica en ambos casos y considerando como unidad referencial la del envase de polietileno, entonces:

$$\epsilon_{\text{filtro}} = 0.505 \epsilon_{\text{envase}}$$

El rendimiento del proceso de disolución entre 9 réplicas (envases con sus respectivos discos filtro medidos por 1000s) varían de 99 % a 99,8 %, considerándose aceptables aquellas con rendimiento < 99,5 %. (n=7).

Tabla 5. Valores de concentración, del análisis de muestra SRM 1633b, para n=15, empleando el detector “Quina” y valor corregido de eficiencia para el comparador de Zn. Concentración expresada en mg/kg, excepto el K (%).

	<i>Energía (keV)</i>	<i>Valor Exp</i>	<i>Valor Corr</i>	<i>Valor Ref</i>	<i>Error (%)</i>
Sm	103,3	16,8	17,9	19,17	-6,6
U	277,6	8,9	9,4	8,61	9,2
W	479	5,3	5,6	5,6	0,0
La	487	84,6	90,2	93,7	-3,7
As	559	128	137	135	1,5
Na	1368,6	2008	2140	2011	6,6
K	1524,5	1,88	2,00	1,95	2,6
La	1596	83,2	89	93,7	-5,0

Donde:

Valor Exp= valor utilizando eficiencia referencial.

Valor Corr = valor con eficiencia corregida.

Valor Ref = valor certificado según [5] Error (%)= diferencia porcentual del valor corregido respecto al certificado.

Tabla 6. Valores de concentración, del análisis de muestra SRM 1633b, para n=16, empleando el detector “Gamma” y valor corregido de eficiencia para comparador de Zn. Concentración en mg/Kg a excepción del Fe expresada como (%).

	<i>Energía (keV)</i>	<i>Valor Exp</i>	<i>Valor Corr</i>	<i>Valor Ref</i>	<i>Error (%)</i>
Ce	145	178,2	194	192,7	0,7
Lu	208	1,14	1,25	1,17	6,8
Th	312	24,4	26,6	25,64	3,7
Cr	320	198,8	217	196	10,7
Yb	396	7,5	8,24	7,62	8,1
Hf	482	6,8	7,4	6,8	9,1
Ba	496	711	776	720	7,8
Sr	514	1065	1162	1041	11,6
Nd	531	88,9	97	85	14,1
Cs	796	10,54	11,5	10,74	7,1
Sc	889	40,8	44,5	41,22	7,9
Rb	1076	141,7	155	145	6,9
Fe	1099	7,60	155	7,71	7,5
Fe	1292	7,52	8,20	7,71	6,4
Co	1332,5	48,1	52,4	49,6	5,7
Eu	1408	3,40	3,71	4,12	-10,0
Sb	1691	5,0	5,4	5,1	5,9

Los nuevos valores de eficiencia calculados para el pico de 1115,5 keV del ⁶⁵Zn se aplican en la determinación cuantitativa de la muestra de referencia certificada SRM NIST 1633b [5], tal como se observa en las Tablas 5 y 6.

4. Discusión de Resultados

La Tabla 3 indica una variación sustancial de la eficiencia geométrica de medición al modificarse la morfología del comparador de Zn, fundamentalmente por el parámetro de altura, en concordancia con lo observado en la Figura 2.

No se observa influencia alguna del ángulo sólido por diferencia de diámetro entre muestra (9 mm) y comparador (6 mm), algo de suponer para el detector “Quina” por la distancia considerada de 64.7 mm al cristal, en tanto que para el detector “Gamma”, es el diámetro del cristal lo que atenúa esta variación, a pesar de la menor distancia de medición involucrada.

El rendimiento obtenido (> 99,5 %) en el proceso de disolución de la hojuela minimiza el error sistemático por pérdida que afectaría directamente al valor del denominador de la expresión 4.

La altura es de por sí el parámetro de mayor influencia tal como se observa en la figura 2, en donde una variación de 0,5 mm involucra una corrección del 4%, lo que conlleva a una mejor toma de decisión en el empleo de envases con tolerancias < 1% en sus dimensiones y un espacio fijo de llenado para conocer adecuadamente la altura de muestra. Desde esta perspectiva, la muestra en forma de pastilla sería la mejor alternativa geométrica.

El error observado en la Tabla 6 (detector “Gamma”) de los valores de concentración corregidos con respecto al valor referencial presenta un comportamiento sintomático, ascendente en promedio desde los 200 keV hasta 530 keV para luego bajar hasta 1690 keV con excepción del Eu, lo que indica probablemente problemas en los valores de eficiencia.

Si bien se observa que los valores nominales obtenidos empleando el comparador en forma de hojuela y no en una geometría similar (envase) son más cercanos a los de referencia es probable una variación sistemática no observada de la eficiencia calculada por ajuste polinomial por ser el análisis de carácter relativo y no absoluto.

Si bien se ha identificado problemas en los valores de eficiencia, lo que se plantea no es

establecer una “nueva eficiencia” sino estudiar la variación de la misma ante el cambio de morfología.

Tal comportamiento no se observa en el detector “Quina”, donde el error relativo promedio es $< 6\%$, excepto el 277,6 keV del Np^{239} lo que corrobora los resultados obtenidos en la referencia [4].

5. Conclusiones

Al conocer las fuentes de variación para determinar la concentración del analito mediante la técnica de INAA, la evaluación del cambio en la geometría del comparador nos permite visualizar el comportamiento de la eficiencia en los sistemas de espectrometría gamma.

Los nuevos valores de eficiencia obtenidos para los detectores “Gamma” y “Quina” implican la necesidad de conocer con mayor detalle en la similitud de geometría tanto de muestras y comparadores así como de los componentes estructurales del sistema de medición para lo cual se encuentra en proceso diversos estudios a fin de controlar tal variabilidad.

Los resultados de este trabajo permitirán mejorar la calidad de los servicios de análisis por activación que brinda el laboratorio a clientes internos y externos.

6. Bibliografía

- [1] Bedregal P, Mendoza P, Ubillús M, Montoya E. K_0 -INAA method accuracy using Zn as comparator. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. doi:10.1016/j.nima.2010.01.043 -
- [2] Bossus DAW, Van Sluijs R. The influence of sample properties and sample geometry on the accuracy of gamma-ray spectrometric analyses. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1998; 233:143-148.
- [3] Moens L, *et al.* Nucl. Instr. Meth., 1981; 187:451.
- [4] Montoya E, Bedregal P, Mendoza P, Ubillús M, Torres B, Cohen IM. The development of the k_0 method in Peru: Past, present and future perspectives. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. [En Prensa].
- [5] Greenberg R, Mackey E, Becker D. The application of instrumental neutron activation analysis for the certification of the new NIST FLY ASH SRM. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1995; 193(1):17-14.