

# Empleo del análisis por activación neutrónica en la certificación de muestras de referencia

G. Capote Rodríguez<sup>1</sup>, A. Hernández Rivero<sup>2</sup>, J. Molina Insfrán<sup>3</sup>, S. Ribeiro Guevara<sup>4</sup>, C. Santana Encinosa<sup>5</sup>, G. Pérez Zayas<sup>1</sup>

**E**l análisis por activación neutrónica (AAN) es usado con frecuencia en la certificación de muestras de referencia (MCR).

Entre las principales características que hacen que el AAN juegue un papel muy importante en estos trabajos se señalan: su elevada exactitud, sensibilidad y reproducibilidad, así como el hecho de tratarse de un método multielemental y no destructivo. Se presentan los resultados obtenidos en la determinación de hasta 30 elementos (macrocomponentes, elementos minoritarios y trazas) en 4 muestras cubanas certificadas o en proceso de certificación como MCR. Las muestras fueron irradiadas en reactores nucleares de alto flujo, siendo la componente térmica  $10^{12}$ - $10^{13}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Los espectros gamma fueron registrados empleando detectores semiconductores con elevada resolución energética y analizados con el programa ACTAN, desarrollado en el CEADEN.

## *Certification of standard reference materials employing neutron activation analysis*

### *Abstract*

Neutron activation analysis (NAA) is used extensively as one of the analytical techniques in the certification of Standard

Reference Materials (SRM). Characteristics of NAA which make it valuable in this role are: accuracy; multielemental capability; ability to assess homogeneity; high sensitivity for many elements, and essentially non-destructive method.

This paper reports the concentrations of thirty elements (major, minor and trace elements) in four Cuban SRM's. The samples were irradiated in a thermal neutron flux of  $10^{12}$ - $10^{13}$  neutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. The gamma-ray spectra were measured by HPGe detectors and were analysed using ACTAN program, developed in CEADEN.

## *Introducción*

En la actualidad la certificación de muestras de referencia (MCR) ha alcanzado un elevado desarrollo. El Organismo Internacional de la Energía Atómica (OIEA), dentro de los marcos del programa de Control de la Calidad de los Servicios Analíticos, ha llevado a cabo un amplio trabajo de certificación de muestras de variada naturaleza [1-3]. De la misma forma el National Bureau of Standards de los Estados Unidos ha elaborado más de 1000 MCR [4]. Hasta hace unos años la certificación de MCR constituía una tarea de importancia para el Consejo de Ayuda Mutua Económica (CAME) [5].

<sup>1</sup> Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN). La Habana, Cuba.

<sup>2</sup> Centro de Isótopos (CENTIS). La Habana, Cuba.

<sup>3</sup> Universidad Nacional de Asunción (UNA), Asunción, Paraguay.

<sup>4</sup> Centro Atómico Bariloche (CAB), San Carlos de Bariloche, Argentina.

<sup>5</sup> Laboratorio Central de Minerales "José Isacc del Corral" (LACEMI). La Habana, Cuba.

Al desactivarse el CAME, Cuba se ha visto en la necesidad de acometer estos trabajos, los cuales se realizaban a través del citado organismo y con la participación de los países que lo integraban.

El análisis por activación neutrónica (AAN) es usado con frecuencia en la certificación de MCR. Entre las principales características que hacen que el AAN, sobre todo en su variante instrumental (AANI), juegue un papel muy importante en estos trabajos se señalan: su elevada exactitud, sensibilidad y reproducibilidad, así como el hecho de tratarse de un método de análisis multielemental no destructivo.

En el trabajo se presentan los resultados obtenidos en la determinación de la composición elemental (macrocomponentes, elementos minoritarios y trazas) utilizando el AANI en una muestra cubana certificada en los marcos del CAME (laterita L-1) y tres en proceso de certificación (serpentinita niquelífera (SNI), zeolitas de los yacimientos Tasajera (ZTC) y Piojillo (ZPC) como MCR.

### *Parte experimental*

La irradiación de las muestras se realizó en dos partes: 1) en el reactor TRIGA MARK III de 1 MW de potencia del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) de México, con un flujo de neutrones térmicos de  $10^{13}$  n.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>; 2) en el reactor nuclear RA-6 de 0.5 MW del Centro Atómico Bariloche (CAB), con un flujo de  $6 \times 10^{12}$  n.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>.

Con el objetivo de determinar la mayor cantidad de elementos y eliminar interferencias se realizaron 2 irradiaciones: a) para determinar los elementos con período de semidesintegración ( $T_{1/2}$ ) pequeños (del orden de los minutos) (Mg, Al, Ca, Ti, V, Mn), con tiempo de irradiación ( $t_{irr}$ ) de 1 min.; b) para

determinar el resto de los elementos, con  $t_{irr} = 8 - 20$  h y dos mediciones. Los datos nucleares utilizados coinciden con los presentados en [6].

Los espectros gamma fueron registrados con sendos sistemas espectrométricos, compuestos por detectores semiconductores HPGe con resolución energética de 2.7 keV (ININ) y 1.8 keV (CAB) respectivamente para la línea de 1332.5 keV del <sup>60</sup>Co, conectados a AMC de 4096 canales y acoplados a PC. Los espectros fueron procesados con el programa ACTAN desarrollado en el CEADEN [7].

Se aplicaron los métodos de cálculo absoluto y relativo. El segundo requirió del empleo de MCR, para lo cual se utilizaron el SOIL-7 (suelo), SL-1 (sedimento de río), BCSS-1 (sedimento marino) [8] y la MCR SW (serpentinita niquelífera de la antigua RDA). Todas las muestras a irradiar (incluyendo las MCR) fueron envasadas en estuches de polietileno y después colocadas en grupos de 10 en contenedores de aluminio. Se incluyeron 4 réplicas de cada una y los pesos oscilaron entre 50-200 mg.

### *Resultados y discusión*

En el Cuadro 1 se presentan los resultados obtenidos en el trabajo por AANI y los valores certificados (V.C.) de 4 MCR. De los resultados obtenidos se puede observar la correspondencia satisfactoria entre los resultados de AANI y los V.C., lo cual avala la exactitud del método empleado.

En los Cuadros 2 y 3 se muestran los resultados obtenidos (AANI) para las 4 muestras cubanas (ZTC, ZPC, SNI y L-1), así como para la MCR SW. Se incluyeron para la comparación los valores certificados por el LACEMI para las 3 primeras y por el CAME para SW y L-1, así como resultados obtenidos por otros métodos analíticos en el CEADEN.

**Cuadro 1.** Comparación de los resultados obtenidos<sup>(1)</sup> (AANI) con los valores certificados (V.C.) en 4 MCR.

Elemento	Soil-7		SL-1		BCSS-1		CRM 320 <sup>(2)</sup>	
	AANI	V.C. [8]	AANI	V.C. [8]	AANI	V.C. [8]	AANI	V.C. [9]
Na(%)	0,24±0,01	0,24±0,01	0,18±0,01	0,17±0,01	1,7±0,2	2,0 ± 0,2	1,8±0,1	-
K(%)	1,31±0,08	1,21±0,07	1,4 ± 0,1	1,5*	1,8±0,2	1,80±0,03	2,3±0,2	-
Ca(%)	16 ± 1	16,3 ± 0,2	-	0,25*	-	0,54±0,05	1,7±0,2	-
Sc(ppm)	8,4±0,6	8,3 ± 0,7	17 ± 1	17±1	10,2±0,6	-	15,1±0,6	15,3±0,4
Cr(ppm)	64± 10	60 ± 12	102 ± 10	104±9	109± 14	123 ± 14	122 ± 12	138 ± 7
Fe(%)	2,55±0,08	2,57±0,05	6,7 ± 0,2	6,74±0,17	3,2±0,2	3,28±0,09	4,2±0,2	-
Co(ppm)	8,8±0,9	8,9 ± 0,6	22 ± 3	20 ± 2	10 ± 2	11 ± 2	18 ± 2	-
Zn(ppm)	110±10	104 ± 6	219 ± 20	223 ± 10	-	119 ± 12	129 ± 20	142 ± 3
As(ppm)	13,3±0,7	13,4 ± 0,8	30 ± 3	28 ± 3	10 ± 2	11 ± 1	66 ± 7	71 ± 3
Br(ppm)	9 ± 2	7 ± 3*	7 ± 2	7 ± 2	72 ± 8	77 ± 8	1,8±0,3	-
Rb(ppm)	53 ± 6	51 ± 4	113 ± 20	113 ± 11	-	-	122 ± 15	-
Zr(ppm)	173± 17	185 ± 10	-	-	-	-	-	-
Sb(ppm)	1,8±0,2	1,7 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,7±0,2	0,59±0,06	0,9±0,1	-
Cs(ppm)	5,5±0,6	5,4 ± 0,7	7 ± 1	7,0 ± 0,9	5±1	4*	4,5±0,5	-
Ba(ppm)	154± 25	159 ± 30*	667 ± 80	639 ± 53	-	-	439 ± 70	-
La(ppm)	29 ± 2	28 ± 1	52 ± 3	53 ± 3	30 ± 2	-	43 ± 2	-
Ce(ppm)	62 ± 5	61 ± 5	116 ± 12	117 ± 17	62 ± 6	-	85 ± 8	-
Nd(ppm)	32 ± 6	30 ± 6	54 ± 8	44 ± 3	44 ± 8	-	45 ± 7	-
Sm(ppm)	5,1±0,3	5,1 ± 0,3	9,3 ± 0,5	9,3 ± 0,5	5,1±0,3	-	7,5±0,4	-
Eu(ppm)	1,1±0,2	1,0 ± 0,2	1,8 ± 0,3	1,6*	1,6±0,3	-	1,4±0,2	-
Tb(ppm)	0,7±0,2	0,6 ± 0,2	1,3 ± 0,4	1,4*	1,0±0,4	-	1,0±0,2	-
Yb(ppm)	2,4±0,3	2,4 ± 0,3	3,4 ± 0,6	3,4 ± 0,6	2,6±0,4	-	3,1±0,5	-
Lu(ppm)	0,3±0,1	0,3 ± 0,2*	0,5 ± 0,1	0,54*	0,3±0,1	-	0,5±0,1	-
Hf(ppm)	5,0±0,5	5,1 ± 0,3	4,6 ± 0,6	4,2 ± 0,6	5,2±0,6	-	6,5±0,6	-
Ta(ppm)	0,8±0,2	0,8 ± 0,2	1,6 ± 0,3	1,6*	-	-	1,3±0,2	-
Th(ppm)	8,3±0,9	8,2 ± 0,9	15 ± 2	14±1	8 ± 1	-	16 ± 2	-
U(ppm)	2,6±0,4	2,6 ± 0,6	4,1 ± 0,4	4,0 ± 0,3	2,5±0,3	-	5,3±0,5	-

(\*) valor no certificado.

(1) se realizaron los cálculos por el método relativo, utilizando para cada caso no menos de 2 MCR y 4 réplicas. Los valores presentados fueron calculados con un nivel de confiabilidad del 95 %, para n=8.

(2) MCR CRM 320 certificada por el Community Bureau of Reference (BCR), sedimento de río (elementos traza).

**Cuadro 2.** Resultados obtenidos para las muestras de zeolitas cubanas.

Elemento	ZTC			ZPC		
	AANI	V.C. [10]	O.M. [11]	AANI	V.C. [10]	O.M. [11]
Na <sub>2</sub> O(%)	1,2±0,3	1,3±0,1	1,4±0,1 <sup>a</sup>	1,3±0,3	1,6±0,1	1,4±0,1 <sup>a</sup>
Mgo(%)	0,80±0,05	0,81±0,05	0,76±0,03 <sup>a</sup>	0,70±0,07	0,75±0,06	0,71±0,04 <sup>a</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	11,6±0,6	11,4±0,1	11,6±0,2 <sup>a</sup>	11,7±0,5	11,2±0,3	11,5±0,3 <sup>a</sup>
CaO(%)	3,3±0,6	-	3,4±0,5 <sup>b</sup>	3,1±0,3	3,1±0,2	3,1±0,2 <sup>b</sup>
Sc(ppm)	8,6±0,6	-	-	10,1±0,6	-	-
TiO <sub>2</sub> (%)	0,35±0,06	-	0,35±0,03 <sup>b</sup>	0,35±0,06	0,36±0,02	0,35±0,04 <sup>b</sup>
V(ppm)	35±5	-	- 20±4	-	-	-
Cr(ppm)	37±5	-	50±10 <sup>b</sup>	38±4	-	50±10 <sup>b</sup>
MnO(ppm)	440±40	380±30	390±30 <sup>a</sup>	650±60	620±60	640±40 <sup>a</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,04±0,07	1,92±0,06	1,92±0,05 <sup>b</sup>	2,00±0,07	1,94±0,04	2,0±0,1 <sup>b</sup>
Co(ppm)	4,8±0,3	-	-	3,7±0,2	-	-
Zn(ppm)	74±4	-	78±3 <sup>a</sup>	73±4	-	74±4 <sup>a</sup>
Br(ppm)	8±3	-	- 6±2	-	-	-
Rb(ppm)	30±5	-	33±3 <sup>b</sup>	22±4	-	24±3 <sup>b</sup>
Zr(ppm)	190±50	-	190±20 <sup>b</sup>	170±40	-	160±10 <sup>b</sup>
Sb(ppm)	1,9±0,2	-	-	1,2±0,2	-	-
Cs(ppm)	0,85±0,08	-	- 0,9±0,1	-	-	-
Ba(%)	0,09±0,02	-	0,11±0,03 <sup>b</sup>	0,09±0,02	-	0,10±0,01 <sup>b</sup>
La(ppm)	16,1±0,8	-	-	15,0±0,8	-	-
Ce(ppm)	35±2	-	-	33±2	-	-
Nd(ppm)	24±3	-	-	21±3	-	-
Sm(ppm)	4,1±0,1	-	-	4,1±0,1	-	-
Eu(ppm)	0,8±0,1	-	-	0,9±0,1	-	-
Tb(ppm)	0,6±0,1	-	-	0,7±0,2	-	-
Yb(ppm)	3,7±0,4	-	-	3,5±0,4	-	-
Lu(ppm)	0,4±0,1	-	-	0,5±0,1	-	-
Hf(ppm)	4,8±0,3	-	-	4,1±0,2	-	-
Ta(ppm)	0,33±0,05	-	-	0,30±0,05	-	-
Th(ppm)	2,7±0,2	-	3,0±0,3 <sup>c</sup>	2,0±0,2	-	2,0±0,2 <sup>c</sup>
U(ppm)	2,2±0,3	-	<3 <sup>c</sup>	1,7±0,3	-	<3 <sup>c</sup>

V.C.- valores certificados por LACEMI.

O.M.- valores obtenidos por otros métodos en el CEADEN.

a. espectrometría por absorción atómica (EAA).

b. fluorescencia de rayos X (FRX).

c. espectrometría gamma (EG).

**Cuadro 3.** Resultados obtenidos para las muestras niquelíferas.

Elemento	SNi			L--1		SW	
	AANI	V.C. [12]	O.M. [11]	AANI	V.C.	AANI	V.C.
Na <sub>2</sub> O(ppm)	-	-	-	540±50	600±300	140±15	130±20
MgO(%)	30,7±0,7	32,0±0,7	-	0,65±0,06	0,68±0,03	37,9±0,8	38,5±0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,87±0,06	0,92±0,04	-	3,9±0,2	3,76±0,07	0,63±0,06	0,66±0,04
CaO(%)	0,25±0,04	0,23±0,04	-	830±90ppm	900±600	0,17±0,03	0,18±0,02
Sc(ppm)	10,6±0,6	-	-	40±3	-	6,7±0,3	-
TiO <sub>2</sub> (ppm)	120±10	-	110±10 <sup>b</sup>	1150±80	1180±60	150±20	160±20
V(ppm)	61±5	-	63±4 <sup>b</sup>	172±16	183±43	18±4	20±3
Cr(%)	0,40±0,01	0,41±0,02	0,50±0,05 <sup>b</sup>	1,7±0,2	1,97±0,05	0,23±0,02	0,24±0,01
MnO(ppm)	1350±80	1370±70	1200±100 <sup>b</sup>	8300±400	8100±200	850±40	840±20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	10,8±0,1	10,9±0,3	10,9±0,3 <sup>a</sup>	76,1±1,3	75,8±0,3	7,43±0,08	7,40±0,06
Co(ppm)	157±10	152±12	154±7 <sup>a</sup>	670±65	740±30	99±9	102±9
Ni(%)	1,77±0,08	1,90±0,04	1,9±0,1 <sup>b</sup>	1,0±0,2	1,15±0,02	0,23±0,01	0,22±0,01
Zn(ppm)	86±10	82±15	86±7 <sup>a</sup>	368±39	317±48	54±8	58±7

<sup>c</sup> valor no certificado.

V.C.- valores certificados.

O.M.- valores obtenidos por otros métodos en el CEADEN.

a. espectrometría por absorción atómica (EAA).

b. fluorescencia de rayos X (FRX).

En las zeolitas (ZTC y ZPC) fue determinada la concentración de 30 elementos, observándose coincidencia satisfactoria de los resultados obtenidos mediante AANI y los valores certificados, así como también con los contenidos elementales analizados por otros métodos. Como se observa en el cuadro se aportan datos de interés analítico sobre 25 elementos, aparte de los 5 certificados previamente.

En las muestras niquelíferas fue posible determinar los contenidos de 13 elementos, contando además para todos, excepto el Sc, con resultados certificados o valores obtenidos por

otros métodos, confirmándose igualmente la exactitud de los resultados del AANI. Debido a los altos contenidos de Fe, Ni y Co se obtienen espectros con fondo relativamente elevado, lo cual impide la determinación de muchos elementos trazas, por ejemplo los ETR.

### Conclusiones

1. Se comprobó la utilidad de aplicar el AANI para la determinación de la composición elemental de muestras en proceso de certificación como MCR y la complementación de la información analítica existente sobre otras, que han sido certificadas previamente.

2. Se determinó la composición de 30 elementos (mayoritarios, menores y trazas) en zeolitas cubanas en proceso de certificación, 26 elementos en las MCR BCSS-1 y CRM 320, así como 13 en muestras niquelíferas cubanas (serpentinita niquelífera y la MCR L-1) y en la MCR SW alemana.
3. Tomando en consideración la exactitud y precisión de los resultados obtenidos resulta factible y recomendable la utilización de los mismos como datos de referencia para fines analíticos en diversos campos (minería, geología u otros).

### Bibliografía

1. Intercomparison runs Reference Materials. Analytical Quality Control Services. IAEA. 1994. Vienna, Austria.
2. Quality Assurance in biomedical neutron activation analysis. Report of an advisory group meeting on quality assurance in biomedical neutron activation analysis. IAEA. Vienna, Austria. 13-17 sept. 1982.
3. R.M. Parr, Y. Muramatsu, S.A. Clements. Survey and evaluation of available biological reference materials for trace element analysis. *Fresenius Z Anal. Chem.* 326, 1987, p. 601-608.
4. R.P. Greenberg. The role of neutron activation analysis in certification of NBS standard reference materials. *J. of Radioanal. and Nuclear Chem., Articles*, Vol. 113, N 1. 1987. P.233-247.
5. P.I. Piven, P.A. Vaganov, V.B. Pancratov. Redkoelementnii sostav ucrainskij regionanij geojimicheskij standartov. *Vestnik Leningradscogo universiteta*. N 24, 1981. Leningrag, URSS. p. 75-77.
6. B.B. Fong, A. Chatt. Characterization of deep sea sediments by INAA for radioactive waste management purposes. *J. of Radioanal. and Nuclear Chem., Articles*, Vol. 110, N 1. 1987. P. 135-145.
7. R. Pérez, R. Capote et al. *Final report of the IAEA research contract 5014. Research and development of software for neutron activation analysis*. La Habana, Cuba. 1993.
8. Y. Muramatsu, R.M. Parr. Survey of currently available reference materials for use in connection with the determination of the trace elements in biological and environmental materials. *IAEA/RL/128*. Vienna, Austria. December 1985.
9. *Certified Reference Material*. Certificate of analysis: CRM 320, trace elements in river sediment. Community Bureau of Reference-BCR. Brussels, June 1988.
10. F. Rojas, C. Santana, O. Fernández. Elaboración de dos materiales de referencia certificados (MRC) de la composición química de zeolitas ZTC y ZPC. *Informe final* presentado en el Cuarto Forum de Análisis de Rocas y Minerales. La Habana. Octubre 1995.
11. G. Capote, M. Valdés. Caracterización de minerales cubanos por fluorescencia de rayos X. *Nucleus* 15, 1993.
12. C. Santana, F. Rojas, O. Fernández. Elaboración de un material de referencia certificado en la composición química de serpentinita niquelífera SNI. *Informe final* presentado en el Cuarto Forum de Análisis de Rocas y Minerales. La Habana. Octubre 1995.