

# Aplicación de la espectrometría de alta resolución de Rayos X precedida por la activación neutrónica al análisis elemental de suelos

A. Hernández Rivero<sup>1</sup>, G. Capote Rodríguez<sup>2</sup>,  
R. Padilla Alvarez<sup>2</sup>, E. Herrera Peraza<sup>3</sup>

**L**a utilización de la espectrometría de rayos X de alta resolución, precedida por la activación de la muestra con flujos neutrónicos (AAN-RX), es una variante relativamente nueva y en actual desarrollo de las técnicas analíticas nucleares, la cual puede complementar en forma ventajosa el análisis por activación neutrónica mediante la espectrometría gamma (AAN-G).

En el presente trabajo se discuten los resultados obtenidos en la aplicación de este método al análisis instrumental de muestras de suelos cubanos irradiados con flujos neutrónicos de reactores nucleares y la subsiguiente medición de los espectros de rayos X inducidos en las mismas, mediante detectores de Si(Li).

Se analiza, en particular, la determinación de Fe, Zn y Eu y se comparan los resultados con los obtenidos por AAN-G y Fluorescencia de Rayos X (FRX). Para el procesamiento de los espectros se aplicaron los programas AXIL y ACTAN.

*Application of high resolution X-Ray spectrometry preceded by neutron activation for elemental analysis of soil samples*

Utilization of High Resolution X-Ray Spectrometry preceded by activation of the

samples by irradiation with neutron fluxes (NAA-RX) is a relatively modern trend in application of nuclear techniques. This method may complement advantageously the usual Neutron Activation Analysis by means of Gamma Spectrometry (NAA-G).

In this work results obtained by the application of NAA-RX for non-destructive analysis of Cuban soil samples are discussed. The samples were irradiated with reactor neutron fluxes and the induced characteristic X-rays were measured by using Si(Li)-detector.

Concentrations of Fe, Zn and Eu as determined by NAA-RX are compared with both NAA-G and XRF data. For the elaboration of X-Ray and Gamma Spectra the computer programs AXIL and ACTAN were used respectively.

## Introducción

El análisis por activación neutrónica (AAN) utilizando flujos intensos de neutrones obtenidos en reactores nucleares se aplica con frecuencia para la determinación de elementos menores y trazas en muestras de índole diversa [1-3]. La identificación de los radionúclidos y el análisis cuantitativo de los elementos se lleva a cabo usualmente utilizando la espectrometría gamma de alta resolución en el rango energético  $E_{\gamma}=(100-3000)$  keV.

<sup>1</sup> Centro de Isótopos (CENTIS), La Habana, Cuba.

<sup>2</sup> Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN), La Habana, Cuba.

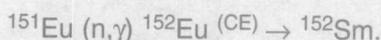
<sup>3</sup> Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nuclear (ISCTN), La Habana, Cuba.

Lo anterior se dificulta en ocasiones por determinadas razones: presencia de líneas interferentes o fondo elevado en el rango energético señalado o ausencia de la emisión de radiación gamma por el radionúclido formado. Asimismo, aun cuando estos problemas no estén presentes, contar con un método simultáneo e independiente de la espectrometría gamma resulta muy conveniente para la comparación de los resultados obtenidos por ambas técnicas y lograr de esta manera una mayor confiabilidad de los análisis.

La activación neutrónica de muchos elementos ocurre con la formación de radionúclidos, cuya desintegración va acompañada por la emisión de rayos X característicos, resultantes de los siguientes procesos:

**a. Captura electrónica (CE).**

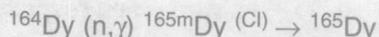
Los núcleos hijos tienen carga nuclear  $Z-1$ , para  $Z$  del padre. Ejemplo:



En este caso son emitidas las líneas KX del samario.

**b. Conversión interna (CI).**

Los núcleos hijos tienen igual  $Z$  que el padre. Ejemplo:



Se obtienen las líneas KX del disprosio.

**c. Desintegración beta y conversión interna posterior.**

Los núcleos hijos tienen  $Z+1$ . Ejemplo:  
 $^{159}\text{Tb}(n,\gamma) ^{160}\text{Tb} \beta \rightarrow ^{160}\text{Dy}$

Se producen las líneas KX del hijo.

Tomando en cuenta lo anterior diferentes autores han investigado y aplicado la espectrometría de rayos X en el

análisis por activación (AAN-RX), sobre todo considerando radionúclidos de  $T_{1/2}$  cortos para estos fines [4-8]. Esta técnica ofrece ciertas ventajas sobre su similar utilizando espectrometría gamma (AAN-G).

El uso de detectores de Si(Li), los cuales presentan baja eficiencia de detección para el rango energético superior a 50 keV, permite suprimir o disminuir considerablemente las interferencias y el fondo debido a las numerosas radiaciones gamma que son emitidas por los núcleos activados en el rango energético superior.

Lo anterior se traduce con frecuencia en una mejor relación señal-ruido y en la medición y elaboración de espectros de menor complejidad, lo cual permite alcanzar mayor sensibilidad y/o exactitud de los análisis.

Se realizó, a manera de ejemplo, la comparación de los espectros obtenidos mediante ambos métodos para la determinación de la concentración de Zn en una muestra patrón de suelo. Como resultado se apreció que el espectro gamma, en la zona energética del fotopico analítico del  $^{65}\text{Zn}$  ( $E_\gamma = 1115,5$  keV), resulta significativamente más complejo que el obtenido en la región energética de los rayos X ( $E_{K_\alpha} \text{ Cu} = 8.048$  keV).

En el trabajo se investiga la aplicación del AAN-RX para la determinación de la concentración de Fe, Zn y Eu en suelos cubanos, utilizando radionúclidos de  $T_{1/2}$  largos.

Se discuten y comparan los resultados con los obtenidos utilizando el AAN-G y la Fluorescencia de Rayos X (FRX).

## *Materiales y métodos*

### *Muestras y patrones. Irradiación*

Las muestras de suelos, así como las muestras certificadas de referencia (MCR) fueron preparadas en forma de polvos (200 mesh) y homogenizadas en morteros de

ágata. Con posterioridad se pesaron ( $m=20-50$  mg), se envasaron en contenedores de aluminio y fueron irradiadas en flujos elevados de neutrones. Un total de 60 de las 140 muestras de suelos de las provincias occidentales, estudiadas previamente por AAN-G y FRX, fueron incluidas en la investigación. Para los análisis cuantitativos por el método relativo fueron utilizadas las MCR Soil-7 [9] y SL-1 [10], ambas distribuidas por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA).

La irradiación de los suelos se llevó a cabo durante 20h en el reactor nuclear del Instituto de Investigaciones Nucleares de México (ININ) con un flujo de neutrones térmicos  $\phi = 10^{13}$  n.  $s^{-1}$ .  $cm^{-2}$ .

### *Medición y elaboración de espectros de radiaciones gamma y rayos X*

Las muestras fueron medidas con tiempos de decaimiento  $t_d > 150$  d. Las condiciones experimentales de la medición y elaboración de espectros fueron las siguientes:

#### **a. Espectrometría gamma**

Detector de HPGe SILENA con resolución  $r_e = 2.2$  keV ( $E_\gamma = 1332$  keV de  $^{60}\text{Co}$ ) provisto para el registro con una tarjeta de 4096 canales acoplada a una computadora personal.

Para la elaboración de los espectros gamma y el cálculo de las concentraciones se utilizó el sistema ACTAN [11].

#### **b. Espectrometría de rayos X y fluorescencia de rayos X**

Para medir los espectros de rayos X en el rango de energías inferior a 50 keV se utilizó un espectrómetro conformado por un detector de Si(Li) ( $80$  mm<sup>2</sup> x  $4,5$  mm), con una resolución  $r_e = 180$  eV ( $\text{Mn } k_\alpha$ ) y su track espectrométrico. La elaboración de los espectros se llevó a

cabo utilizando el sistema AXIL distribuido por el OIEA. Para la medición de las radiaciones X en el método AAN-RX las muestras y MCR fueron envasadas en viales de polietileno con 13 mm de diámetro y cuyo fondo consiste en una película de LAVSAN de 10 micrones de espesor, para reducir al mínimo el efecto de la absorción de los rayos X. Además, 20 muestras de suelos y varias réplicas de cada MCR fueron prensadas en forma de tabletas ( $\phi = 20$  mm,  $m \leq 160$  mg) con el objetivo de comprobar los posibles efectos de la geometría de medición y la autoabsorción de las radiaciones en el material de la propia muestra.

### *Resultados y discusión*

En el Cuadro 1 se presentan las características de las reacciones e isótopos identificados en las mediciones por AAN-RX. Debido a que el tiempo de decaimiento ( $t_d$ ) transcurrido era relativamente grande solamente resultaron de interés práctico desde el punto de vista analítico cuantitativo los radionúclidos  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  y  $^{152}\text{Eu}$ . Para  $t_d$  menores el número de radionúclidos y radiaciones X características factibles de ser utilizadas para fines analíticos se incrementa considerablemente [4,6]. Por otra parte, para utilizar radionúclidos de  $T_{1/2} > 1$  a, como por ejemplo  $^{55}\text{Fe}$  y  $^{152}\text{Eu}$ , las condiciones del experimento resultan ventajosas.

Para evaluar la exactitud de los métodos empleados se utilizaron las muestras de referencia certificadas. Los resultados obtenidos en la determinación de Fe, Zn y Eu se muestran en el Cuadro 2. La muestra SL-1 fue analizada tomando como referencia la MCR Soil-7. Se reportan los intervalos de confianza para  $n=7$  y un nivel de confiabilidad del 95 %. El límite de detección (L.D.) se calculó para las

condiciones reales del experimento como  $3\sigma$ , donde  $\sigma=F^{1/2}$ , F-fondo bajo el fotopico analítico. Del Cuadro 2 se puede apreciar una concordancia satisfactoria entre los valores certificados y los obtenidos por AAN-G y AAN-RX respectivamente. Asimismo, se observa que con relación a la precisión y exactitud alcanzadas no existen diferencias significativas entre ambos métodos. Sin embargo, se alcanza mayor sensibilidad en los análisis de Fe y Eu y más baja en los de Zn, cuando se aplica AAN-RX, que utilizando AAN-G.

Para evaluar la aplicabilidad práctica del método AAN-RX, se tomaron al azar 60 de las muestras de suelos y se determinó la concentración de Fe, Zn y Eu en las mismas. La comparación entre los resultados obtenidos para Fe y Eu mediante los 3 métodos se presenta a continuación en forma de dependencias de regresión lineal por ajuste de mínimos cuadrados:

$$y_1 = 0,94 x_1 + 0,013 \quad ,r_1 = 0,97 \quad (1)$$

donde  $y_1$  es la concentración de Eu determinada por AAN-G y  $x_1$  mediante AAN-RX,  $r_1$  es el coeficiente de correlación.

$$y_2 = 0,94 x_2 - 0,0156 \quad ,r_2 = 0,95 \quad (2)$$

donde  $y_2$  -concentración de Fe por AAN-G y  $x_2$  mediante AAN-RX.

$$y_3 = 0,93 x_3 + 0,073 \quad ,r_3 = 0,93 \quad (3)$$

donde  $y_3$  -concentración de Fe por FRX y  $x_3$  mediante AAN-G.

$$y_4 = 0,764 x_4 - 5,9 \quad ,r_4 = 0,91 \quad (4)$$

donde  $y_4$  -concentración de Fe por FRX y  $x_4$  mediante AAN-RX.

Debe señalarse que las dependencias (2) y (4) fueron halladas tomando en consideración solamente las muestras con peso superior a 40 mg. En los casos (1) y

(3) se tomaron todas las muestras.

Como se observa de las dependencias (1)-(4) existe correlación satisfactoria entre los valores de la concentración de Eu determinadas por AAN-RX y NAA-G. Un comportamiento similar se aprecia en la evaluación de las concentraciones de Fe determinadas por AAN-RX para muestras con un peso  $m > 40$  mg y los resultados hallados por AAN-G y FRX respectivamente. La coincidencia entre las concentraciones determinadas por los dos últimos métodos es satisfactoria con independencia del peso de la muestra. Para las muestras de relativamente bajo peso ( $m < 40$  mg) se observaron de forma sistemática valores sobreestimados por AAN-RX de la concentración de hierro. Esto se explica por las diferencias en la autoabsorción de las radiaciones  $K_{\alpha}$  del manganeso en el volumen de estas muestras con la magnitud de igual efecto en las MCR. Para evitar lo anterior se recomienda trabajar con muestras de referencia con masas similares a las estudiadas y la preparación de unas y otras en forma de tabletas prensadas.

En la determinación de Zn por los 3 métodos considerados se apreció correspondencia satisfactoria entre los resultados de AAN-G y FRX solamente para poco más de la mitad de las muestras estudiadas. Las divergencias se agravan en el caso de los resultados obtenidos por AAN-RX y FRX respectivamente. La falta de una correspondencia satisfactoria entre los 3 métodos deberá ser objeto de un estudio más detallado. Entre los factores a considerar en este caso se encuentra la complejidad del espectro gamma en la zona energética de la línea analítica del  $^{65}\text{Zn}$  lo cual afecta la exactitud del cálculo de las áreas bajo el fotopico correspondiente ( $E_{\gamma} = 1115,5$  keV) debido a la presencia del fotopico de  $^{46}\text{Sc}$  ( $E_{\gamma} = 1120,27$  keV) con áreas decenas o cientos de veces superiores en magnitud

**Cuadro 1.** Características de las reacciones e isótopos identificados en el AAN-RX.

Isótopo estable	Abundancia(%) ( $\sigma$ , barn) <sup>(a)</sup>	Radionúclido	T <sub>1/2</sub> <sup>(a)</sup>	Tipo de <sup>(a)</sup> desint.(%)	Rayos X <sup>(b)</sup>	EK <sub><math>\alpha,\beta</math></sub> (keV) <sup>(c)</sup>	E $\gamma$ (keV) <sup>(a)</sup> Inten.(%)
<sup>50</sup> Cr	4,35 (15,9)	<sup>51</sup> Cr	27,7 d	CE (90)	VK <sub><math>\alpha,\beta</math></sub>	4,950 5,427	320,0 (10,2)
<sup>54</sup> Fe	5,8 (2,22)	<sup>55</sup> Fe	2,7 a	CE (100)	MnK <sub><math>\alpha,\beta</math></sub>	5,895 6,491	—
<sup>64</sup> Zn	48,6 (0,78)	<sup>65</sup> Zn	244 d	CE (98,5)	CuK <sub><math>\alpha,\beta</math></sub>	8,048 8,905	1115,5 (50,75)
<sup>140</sup> Ce	88,5 (0,56)	<sup>141</sup> Ce	32,5 d	$\beta^-$ (100)	PrK <sub><math>\alpha,\beta</math></sub>	36,02 3 40,74 6	145,4 (49,3)
<sup>151</sup> Eu	47,9 (5820)	<sup>152</sup> Eu	13,2 a	CE (73,0) $\beta^-$ (27,0)	SmK <sub><math>\alpha,\beta</math></sub>	40,12 4 45,40 0	121,8 <sup>(d)</sup> (112,8) 1408,1 (49,3)

(a) Datos tomados de la referencia [12].

(b) Rangos energéticos: E<sub>1</sub> = (0-10) keV y E<sub>2</sub> = (35-50) keV.

(c) Se señalan energías Ek <sub>$\alpha_1$</sub>  y Ek <sub>$\beta_1$</sub>  respectivamente.

(d) Se indican las intensidades relativas con respecto a la línea E $\gamma$ =344,3 keV (100%).

**Cuadro 2.** Resultados del análisis de Fe, Zn y Eu en la MCR SL-1 mediante AAN-RX y AAN-G en  $\mu\text{g/g}$ .

Elemento	Isótopo analítico	Valor certificado <sup>(a)</sup>	Resultados NAA-G	Obtenidos <sup>(a)</sup> NAA-RX	Límite de NAA-G	Detección NAA-RX
Hierro <sup>(b)</sup>	<sup>55</sup> Fe	6,74 (6,57-6,91)	6,84 (6,52-7,16)	6,86 (6,4-7,3)	0,2	0,01
Zinc	<sup>65</sup> Zn	223 (213-233)	229 (198-260)	200 (183-217)	5	10
Europio	<sup>152</sup> Eu	1,6 <sup>(c)</sup>	1,75 (1,54-1,96)	1,74 (1,60-1,88)	0,06	0,03

(a) Entre paréntesis se expresa el intervalo de confianza.

(b) Valor en %

(c) Valor recomendado.

al anterior. Además, para las energías de los rayos X utilizadas los efectos de matriz señalados con anterioridad pueden, en general, tener una influencia no despreciable y deberán ser tomados en consideración. Para ello pueden elaborarse muestras de referencia de composición y masa lo más cercanas posibles a las muestras por analizar. La preparación de las muestras en forma de tabletas prensadas puede también resultar de ayuda en este sentido. A modo de ejemplo, en el Cuadro 3 se presentan los resultados obtenidos con 20 muestras elaboradas de esta manera. Como se puede apreciar se logra una mejor correspondencia entre los resultados de AAN-RX y FRX, que en el caso de las muestras en forma de polvos sin prensar.

## Conclusiones

El estudio realizado confirma la utilidad y conveniencia de aplicar la espectrometría de alta resolución de rayos X, precedida por la activación neutrónica, como método complementario al análisis por activación neutrónica convencional de Fe y Eu. La aplicación del método al análisis de Zn, aun cuando resulta aceptable desde el punto de vista de la sensibilidad y precisión, aún requiere de un estudio más detallado respecto a la exactitud de los análisis en muestras naturales, en comparación con otros métodos. Tomando en cuenta las posibilidades experimentales reales, que presuponen la irradiación en instalaciones de otros países, se propone ampliar estos estudios a un número mayor de elementos y tipos de muestras con especial hincapié

**Cuadro 3.** Determinación del contenido (en  $\mu\text{g/g}$ ) de Zn mediante AAN-RX y FRX en 20 muestras de suelos.

Muestra	ANN-RX <sup>(a)</sup>	ANN-RX <sup>(b)</sup>	FRX	Muestra	ANN-RX <sup>(a)</sup>	ANN-RX <sup>(b)</sup>	FRX
S-11	103	99	92	S-86	110	80	81
S-12	85	98	101	S-98	50	40	33
S-15	90	88	83	S-99	47	42	36
S-16	94	86	87	S-102	54	51	43
S-58	273	225	227	S-103	55	56	45
S-59	144	120	93	S-104	66	43	49
S-60	75	63	60	S-105	73	53	47
S-63	26	24	19	S-128	84	75	70
S-64	40	26	20	S-129	88	98	91
S-85	97	75	73	S-141	145	139	121

(a) muestras en forma de polvos, envasadas y medidas en viales de polietileno ( $\phi = 13$  mm) y con fondo de LAVSAN ( $d = 10$   $\mu\text{m}$ )

(b) Muestras prensadas en forma de tabletas ( $\phi = 20$  mm,  $m \leq 160$  m)

en la utilización para fines analíticos de los radionúclidos de  $T_{1/2}$  largo, lo cual ha sido poco explorado por otros autores.

### *Agradecimientos*

Se agradece la colaboración para la irradiación de las muestras del personal técnico de los reactores nucleares del Instituto de Investigaciones Nucleares (ININ), Ciudad de México, y del Centro Atómico Bariloche (CAB), Argentina. Asimismo, se aprecia la colaboración de María Elena Montero (ISCTN) en la preparación e irradiación de las muestras y la participación de Katia D'Alessandro (CENTIS) en las mediciones por espectrometría gamma.

### *Bibliografía*

1. Robotham H. et al. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.*, Articles. Vol 116, N 1 (1987) 27-34.
2. Terakado Y. et al. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.*, Articles, Vol.129, N 1 (1989) 23-31.
3. Baboshin N.G. et al. *JINR 18-90-182*, Dubná,(1990) (en ruso).
4. Mantel M., Amiel S., *Anal. Chem.* 44 (1972) 548.
5. Hernández A., Rubio D. *JINR-18-80-337*, Dubná,(1980) (en ruso).
6. Mantel M., *The Analyst*, Vol.108, N 1291 (1983).
7. Barouni A.M. et al. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem., Letters*, Vol.128, N 3 (1988) 225-232.
8. Pillay A.E., Mwobeni C. *J. of Radioanal. and Nucl.Chem.*,Articles,Vol.141,N 2 (1990) 393-399.
9. *Certified Reference Material IAEA /Soil-7*, Ref.IAEA/RL/112, Vienna,(1984).
10. Analytical Quality Control Services 1994-1995 /Intercomparison Runs. *Reference Materials*, IAEA, Vienna, (1994).
11. Pérez R. et al. *Final Report of the IAEA Research Contract 5014. Research and Development of software for Neutron Activation Analysis*, La Habana, Cuba, (1993).
12. Lederer C. M., Shirley V. S. *Table of Isotopes*. Seventh Edition (1978)