

Sm 142 72 m K β ⁻ 1,03	Sm 143 3,07 K β ⁻ 2,3	Sm 144 340 d K 0,66 kein β ⁻ γ 0,66... 0,70... 0,48... 0,61...	Sm 145 5-10 ⁷ a α 2,55	Sm 146 14,97 1,2-10 ¹¹ a α 2,23 α 87	Sm 147 11,24	Sm 148 13,83 α 4000	Sm 149 7,44	Sm 150 ~ 93 a β ⁻ 0,076 γ 0,02 α 12400	Sm 151 26,72 α 140	Sm 152 47 h β ⁻ 0,70; 0,64; 0,80; γ 0,10; 0,07;...	Sm 153 22 α 5,5
Pm 141 ~ 20 m β ⁻ ~ 2,6 γ	Pm 142 34 s β ⁻ 3,78;... γ	Pm 143 265 d K γ 0,74	Pm 144 ~ 400 d K kein β ⁻ γ 0,62; 0,70; 0,48...	Pm 145 18 a K 0,14 γ 0,072; 0,067	Pm 146 710 d K β ⁻ 0,78 γ 0,75; 0,45	Pm 147 2,65 a β ⁻ 0,23 α 2; 60	Pm 148 42 d 5,3 d β ⁻ 0,13 γ 0,13; 0,13; 0,13;... α 0,13; 0,13; 0,13;...	Pm 149 53 h β ⁻ 1,05; 0,78; γ 0,29...	Pm 150 2,7 h β ⁻ 2,3; 3,16; γ 0,33...	Pm 151 28,4 h β ⁻ 1,1 γ 0,34; 0,17...	Pm 152 6 m β ⁻ 2,2 γ 0,12; 0,24; ~ 1
Nd 140 3,3 d K γ 0,11-0,5	Nd 141 64 s 2,5 h K β ⁻ 0,76 γ 0,76; 0,78 α 0,04; 0,42; 1,14	Nd 142 27,11 α 18	Nd 143 12,17 α 240	Nd 144 23,85 2,4-10 ¹⁵ a α 1,83 α 50	Nd 145 8,30 α 60	Nd 146 17,22 α 1,8	Nd 147 11,1 d β ⁻ 0,81; 0,37; γ 0,09; 0,53; e ⁻	Nd 148 5,73 α 3,7	Nd 149 1,8 h β ⁻ 1,1; 1,5; 0,95 γ 0,03; 0,65	Nd 150 5,62 α 1,5	Nd 151 12 m β ⁻ 2,06; 1,19; 1,82; 1,65; γ 0,09; 2,17
Pr 139 4,5 h K β ⁻ 1,0 γ 1,3; 1,6;...	Pr 140 3,4 m K β ⁻ 2,37; γ 1,60; 0,90;...	Pr 141 100 α 10,8	Pr 142 19,1 h β ⁻ 2,15; 0,58 γ 1,57 α 18	Pr 143 137 d β ⁻ 0,93 kein γ α 89	Pr 144 17,3 m β ⁻ 2,98; 2,29; γ 0,69;...	Pr 145 5,9 h β ⁻ 1,80; γ 0,07-1,15	Pr 146 25 m β ⁻ 3,7; 2,3 γ 0,46; 1,49; 0,75	Pr 147 12 m β ⁻ 0,32-1,7	Pr 148 2 m β ⁻ 0,30	7	
Ce 138 9,2 ms 0,250 0,80 1,04 α 0,007 0,6	Ce 139 60 s 140 d K β ⁻ 0,75 γ 0,75; 0,10 kein β ⁻ γ 0,17	Ce 140 88,48 α 0,31	Ce 141 32,5 d β ⁻ 0,44; 0,58 γ 0,15	Ce 142 11,07 α 0,94	Ce 143 33,4 h β ⁻ 1,09; 1,38; 0,50; γ 0,06; 0,29; 0,67; α 6,0	Ce 144 284 d β ⁻ 0,32; 0,19; 0,24 γ 0,13; 0,08;...	Ce 145 3,0 m β ⁻ 2,0; γ	Ce 146 14 m β ⁻ 0,70 γ 0,32; 0,22; 0,14;...	Ce 147 1,2 m β ⁻	Ce 148 0,7 m β ⁻	07.65.02
La 137 6-10 ⁴ a K kein γ	La 138 0,089 1,1-10 ¹¹ a K kein β ⁻ γ 1,43; 0,81	La 139 99,911 α 8,2	La 140 40,2 h β ⁻ 1,38; 1,10; 0,83; γ 1,60; 0,49; 0,37; 0,82;...	La 141 3,9 h β ⁻ 2,43; 0,91 γ 1,37	La 142 92 m β ⁻ ~ 4,0; γ 0,63; 2,40; 0,90; 2,08;...	La 143 14,0 m β ⁻ 3,30; γ 0,63; 1,17; 0,80; 1,98;...	La 144 kurz β ⁻				
Ba 136 7,81 α 0,016 + ?	Ba 137 2,6 m 11,32 α 5,1	Ba 138 71,66 α 0,5	Ba 139 85 m β ⁻ 2,30; 2,14; 1,40; γ 0,17; 0,78;... α 4	Ba 140 12,8 d β ⁻ 1,01; 0,48; 0,6; 0,9 γ 0,54; 0,03; 0,44; 0,16;...	Ba 141 18 m β ⁻ 2,8; γ 0,19; 0,29; 0,46;...	Ba 142 11 m β ⁻ ~ 4; γ 0,26; 0,89; 1,20;...	Ba 143 13 s β ⁻	Ba 144 kurz β ⁻			
Cs 135 2,0-10 ⁶ a β ⁻ 0,21 kein γ α 8,7	Cs 136 13 d β ⁻ 0,34; 0,66 γ 0,83; 1,07; 0,34;...	Cs 137 30 a β ⁻ 0,51; 1,18 α ~ 2	Cs 138 32 m β ⁻ 3,40; γ 1,43; 1,01; 0,46; 2,21;...	Cs 139 9,5 m β ⁻ 4,3; γ	Cs 140 66 s β ⁻ ~ 0,59	Cs 141 kurz β ⁻	Cs 142 ~ 1 m β ⁻	Cs 143 kurz β ⁻	Cs 144 kurz β ⁻		
Xe 134 10,44 α ~ 0,2	Xe 135 15,7 m 9,2 h β ⁻ 0,53 γ 0,25; 0,27-10 ⁶	Xe 136 8,87 α 0,15	Xe 137 3,9 m β ⁻ 3,5 γ 0,27; 0,45	Xe 138 17 m β ⁻ 2,4 γ 0,42; 0,51; 1,78; 2,0	Xe 139 41 s β ⁻ ~ 0,90-0,52	Xe 140 16 s β ⁻	Xe 141 1,7 s β ⁻	Xe 142 ~ 1,5 s β ⁻	Xe 143 1 s β ⁻	Xe 144 ~ 1 s β ⁻	
J 133 21 h β ⁻ 1,23; 0,59 γ 0,53; 0,87;...	J 134 53 m β ⁻ 2,41; 1,25; 1,49; γ 0,85; 0,89; 0,61; 1,07;...	J 135 6,7 h β ⁻ 1,0; 0,47; 1,4 γ 1,14; 1,26; 1,72;...	J 136 83 s β ⁻ 4,2; 7,0; 5,6; 2,7 γ 1,32; 0,40; 0,27;...	J 137 24 s β ⁻ n	J 138 6 s β ⁻ n	J 139 2,7 s β ⁻ n					
Te 132 78 h β ⁻ 0,22; γ 0,05; 0,23 e ⁻	Te 133 50 m ~ 2 m β ⁻ 1,32; 4 γ 0,75; 0,91; 0,43; γ 0,33	Te 134 42 m β ⁻ ~ 2,4 γ 0,20; 0,26; 0,17;...				5,8 86	6,4	6,4	5,8	5,9	5,6
Sb 131 23 m β ⁻	Sb 132 2,1 m β ⁻	Sb 133 4,1 m β ⁻	Sb 134 0,8 m β ⁻				6,0	88			

C.N.E.A. Biblioteca
ARCHIVO PUBLICACIONES
1965

Manual del

Curso de Metodología y

Aplicación de Radioisótopos

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

BUENOS AIRES — REPUBLICA ARGENTINA



REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

CURSO DE METODOLOGIA Y APLICACION
DE RADIOISOTOPOS

ANALISIS POR ACTIVACION

Héctor Rodolfo Gómez

ANALISIS POR ACTIVACION

INTRODUCCION

La elección de un método de análisis está supeditada a la fidelidad, sensibilidad y eficacia que se desea alcanzar.

El análisis por activación resulta particularmente insustituible en la ponderación de trazas de elementos cuando es necesario alcanzar alta sensibilidad.

El análisis de macro concentraciones es posible y puede ser en algunos casos técnicamente ventajoso respecto de los métodos convencionales.

TEORIA

La interacción de partículas nucleares (neutrones, protones, deuterones, etc.) con el elemento o los elementos que se desea analizar da lugar a la formación de isótopos radiactivos. Clasificando y ponderando sus radiaciones es posible identificar y evaluar porcentajes de elementos en conjuntos más complejos.

La ecuación general de activación para un tiempo t de irradiación es:

$$N' = \frac{N \phi \sigma}{\lambda} (1 - e^{-0,693 t/t_{1/2}}) \quad (1)$$

- N' = N° de átomos radiactivos formados durante el tiempo t
- N = N° de átomos del nucleído original
- ϕ = flujo de partículas
- σ = sección eficaz de activación para la reacción producida en el blanco
- λ = constante de semidesintegración
- $t_{1/2}$ = período de semidesintegración

El número de átomos radiactivos formados representa una actividad expresable por: (fig.1)

$$A = N' \lambda = N \phi \sigma (1 - e^{-0,693 t/t_{1/2}}) \therefore N = \frac{A}{\phi \sigma (1 - e^{-0,693 t/t_{1/2}})} \quad (2)$$

Reemplazando N por su valor para elementos estables poli-isotópicos podemos despejar y obtener el peso W del nucleído formado.

$$W = N \cdot \frac{M}{\Theta \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \quad (3)$$

Θ = abundancia isotópica

M = masa atómica del nucleído

$$W = \frac{A}{\Theta \cdot (1 - e^{-0,693 t'/t_{1/2}})} \cdot \frac{M}{\Theta \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{e^{-0,693 t'/t_{1/2}}} \quad (4)$$

t' = tiempo transcurrido entre la irradiación y la medición

En esta última ecuación en la que se tiene en cuenta el decaimiento del radioisótopo hasta el instante de la medición ($e^{-0,693 t'/t_{1/2}}$) se supone que el número de átomos blanco es constante durante la irradiación. La misma es solamente válida para una irradiación continua a flujo constante.

El peso W del elemento depende de la actividad A producida. Esta actividad y por consiguiente la sensibilidad del método es función de la naturaleza del nucleído y de la reacción utilizada a través de M, σ act. y $t_{1/2}$.

El flujo ϕ y los tiempos t y t' en cambio pueden ser alterados por el analista entre ciertos límites.

La sección eficaz de activación, σ act. propia de la reacción considerada y del nucleído, puede variar del milibarn a los cientos de barns para la reacción neutrón-gamma.

En algunas reacciones resulta difícil conocer con la precisión requerida por el método, la sección eficaz de activación y el flujo de partículas.

En los reactores más conocidos este flujo varía entre 10^{10} n/cm²seg. y 10^{14} n/cm² seg. El reactor RA1 que posee la CNEA en Constituyentes posee un flujo del orden de $5 \cdot 10^{11}$ n/cm² seg.

El error en la determinación de la sección eficaz y el flujo puede resultar incompatibles con la fidelidad y sensibilidad buscada. En este caso es imposible aplicar el método absoluto que surge de la fórmula (4) y recurrir al método comparativo que consiste en irradiar conjuntamente una muestra y un patrón. Al medir después en idénticas condiciones desaparecen la mayoría de los términos de la fórmula (4).

$$\frac{W \text{ muestra}}{W \text{ patrón}} = \frac{A \text{ muestra}}{A \text{ patrón}} \quad (5)$$

La eficiencia de medición que suele variar entre el 1% y el 10% no se tiene en cuenta en las fórmulas (4) y (5). En el método comparativo puede prescindirse de este factor si se mide el patrón y la muestra en idénticas condiciones de geometría y con el mismo instrumental.

Tanto en el método absoluto como en el método comparativo puede ser necesario realizar una marcha química para separar el radionucleído de interés y eliminar los que molestan en la medición. En este caso es necesario corregir por rendimiento químico.

$$R = \frac{g}{G} \cdot 100$$

g; cantidad de portador recuperado

G: cantidad de portador agregado al principio de la marcha

La separación por medios físicos tiene la ventaja de ser más sencilla y permite además hacer análisis no destructivo. Es necesario tener en cuenta que la separación no siempre debe ser total. Lo esencial es que la actividad del elemento buscado sea netamente superior o de energía distinta de las energías de los otros nucleídos de la muestra. También aquí se puede especular con el tipo de radiación α , β , γ , los períodos de semidesintegración y el tiempo de irradiación.

En forma general se puede decir que el tiempo de irradiación debe ser aproximadamente igual al período de semidesintegración del nucleído considerado. De esta manera se tendrá la mitad de la actividad a saturación (fig.1) y los elementos de período largo no molestarán.

Las mismas precauciones hay que tener para seleccionar el tiempo que media entre el fin de la irradiación y la medición. Será compatible con la actividad posible de medir (bajo error; corto tiempo de medición) y además permitirá que decaigan los nucleídos de corto período para evitar que interfieran durante la medición.

Cuando los procedimientos físicos son ineficaces, como ocurre con algunas impurezas múltiples, es necesario recurrir a la separación química.

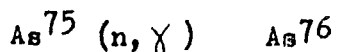
Aquí el dosaje de trazas es posible gracias al empleo de "portadores". Agregando después de la irradiación unos pocos miligramos del elemento que se quiere analizar es posible "arrastrar" en el curso de la separación los átomos del mismo elemento que ha sido irradiado y que se desea separar. Si el

rendimiento de la separación es bajo se puede recomenzar varias veces la operación agregando portador. La pureza de los reactivos se torna secundaria ya que solo se medirán los átomos activos.

Los métodos químicos de separación, de uso corriente en análisis por activación son: precipitación, extracción por solventes y resina de intercambio iónico.

En el primer método se pone en solución la muestra y se agrega portador inactivo para precipitar después mediante un reactivo adecuado.

Este procedimiento se utiliza en la determinación del arsénico contenido en materiales orgánicos (uñas, cabellos, etc.). Las muestras son irradiadas en un reactor conjuntamente con su patrón:



Luego las muestras son mineralizadas y oxidadas y se agrega As como portador del As^{76} producido en la reacción nuclear. Cuando la materia orgánica es completamente eliminada el arsénico se precipita selectivamente, en forma metálica, con hipofosfito de amonio.

La extracción por solvente tiene la ventaja de ser muy específica. El método ha sido aplicado para efectuar el dosaje del galio en los meteoritos.

Después de irradiada la muestra es atacada y el Cl_3Ga es extraído por el éter saturado de ClH .

Algunos análisis tales como los de tierras raras se realizan utilizando la técnica de intercambio iónico. En el caso de los aminoácidos es frecuente el uso de la cromatografía sobre papel.

VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL ANALISIS POR ACTIVACION

La sensibilidad del método es por lo general muy superior a la de otros métodos (gráfico 2).

En la tabla adjunta se puede apreciar la sensibilidad del método para un flujo de 5.10^{11} n/cm²seg con irradiación a saturación y una actividad aproximada de 40 des/seg.

Los errores del método pueden ser bajos si se toman ciertas precauciones. Las muestras deben ser de poco espesor para evitar autoblindaje. Esta consideración es particularmente apta para los nucleidos de alta sección eficaz.-

La especificidad del método es otra característica que ha de tenerse en cuenta. Todo nucleído tiene características bien definidas: tipo de radiación, energía y semiperíodo de desintegración.-

El análisis, por otra parte, está exento de la contaminación de los reactivos agregados durante la marcha química.-

En los casos de reactores con flujo mixto (neutrones rápidos, neutrones lentos) pueden ocurrir interferencias. El ^{24}Na por ejemplo es obtenido por reacción ($n-\gamma$) sobre el ^{55}Mn o por reacción (n, p) sobre el ^{56}Fe .-

Los riesgos de errores en la medición son más importantes si se mide radiación β . La dispersión, autoabsorción y geometría pueden acarrear errores considerables. La espectrometría gamma presenta ventajas considerables.-

Los errores estadísticos pesan, más cuando se quiere aprovechar a fondo la sensibilidad extrema del método en particular para los nucleídos cortos.-

El tamaño de la zona de irradiación y la temperatura a que se llega en algunos reactores de potencia constituye en algunos casos una limitación importante.-

SENSIBILIDAD DEL METODO PARA ALGUNOS ANALISIS CLASICOS.

<u>Análisis de:</u>	<u>Tipo de muestra</u>	<u>Método</u>	<u>Conc. observada</u> p.p.m.	<u>Sensibilidad</u> p.p.m.
Al	Silicio Suelos	F	1 a 10	0,1
A	Gases	F	0,1 a 100	0,1
Sb	Petroleo Animal	R	0,4 a 10 0,05 a 10	0,005
As	Animal Humana (cab. y uñas) Cobre Petroleo	R R R R	0,005 a 1,00 0,05 a 5 1 a 2	0,001
Ba	Agua	R	0,01 a 1	0,01
Br	Animal Humana	R R	1 a 10	0,001
Cd	Animal	R	1 a 5	0,01
Cs	Animal	R	1 a 10	0,05
Cl	Orgánica Plásticos	R F	5 a 200 10 a 300	0,05
Cr	Agua	R	0,1 a 1	0,1
Co	Animal Humana Petroleo Cerámica	F R R F	0,1 a 1 0,1 a 1 4 a 50 20 a 30	0,05
Cu	Metales Animales Humana Azucar	R R R R	0,1 a 300 0,1 a 300 3 a 6	0,01
Au	Silicio	F	0,001 a 0,03	0,001
I	Sangre Proteínas	R R	1 a 10	0,05
Fe	Metales Petroleo	R R	0,8 a 200 100 a 3000	0,2
Mn	Lubricantes metales Suelos	R R o F F	0,001 a 10 1 a 200 100 a 1000	0,0001
Hg	Organicos	R	0,01 a 100	0,01
Ni	Metales Petroleo Animal	R R R	0,4 a 20 0,1 a 300 0,5 a 2	0,1
O	Metales	R	20 a 10000	20
P	Metales Petroleo	R R	0,08 a 25 20 a 50	0,04
K	Animal Suelos	R R o F	100 a 1000 100 a 1000	0,02
Si	Metales	F	4 a 100	1
Ag	Animal	R	0,1 a 1	0,1
Na	Suelos Animal Agua	R R F	10 a 10000 10 a 10000 1 a 10	0,007
U	Metales Suelos Agua	R R R	100 a 200 100 a 150 0,0001 a 15	0,0001

Nota:

F: Ensayo no destructivo ; R: Separación radioquímica

La sensibilidad dada corresponde a determinaciones realizadas en las siguientes condiciones:

Flujo: 5×10^{11} n/cm².seg

Irradiación: A saturación

Actividad aprox.: 40 des. por seg.

PARTE EXPERIMENTAL

Determinación del contenido de cobre en una muestra de níquel.

Método comparativo.

- 1) Pesar muestra y patrón.
- 2) Determinar el tiempo de irradiación y el tiempo a transcurrir entre el fin de la irradiación y la medición.
- 3) Condiciones de irradiación.
- 4) Medir en espectrómetro monocanal.
- 5) Dibujar en papel milimetrado o semilogarítmico el espectro de la muestra y el espectro del patrón.
- 6) Comparar y evaluar el fotopico de la muestra y el fotopico del patrón.
- 7) Realizar las operaciones matemáticas y determinar porcentualmente el peso de las trazas de cobre en la muestra de níquel.

DATOS EXPERIMENTALES

Fecha
 Tiempo de irradiación.....
 Peso del patrón de Cu
 Peso de la muestra de Ni.....
 Espectrómetro
 Tensión de trabajo
 Atenuación
 Ancho de canal
 Distancia fuente cristal
 Tiempo transcurrido entre la
 medición del patrón y la muestra
 Potencia del reactor durante la irradiación
 Flujo de neutrones térmicos

TENSION DE BASE	TOTAL DE CUENTAS	t	CUENTA POR MINUTO
v		Min.	c/min

TENSION DE BASE	TOTAL DE CUENTAS	Δt	CUENTAS POR MINUTO
V		Min.	c/min

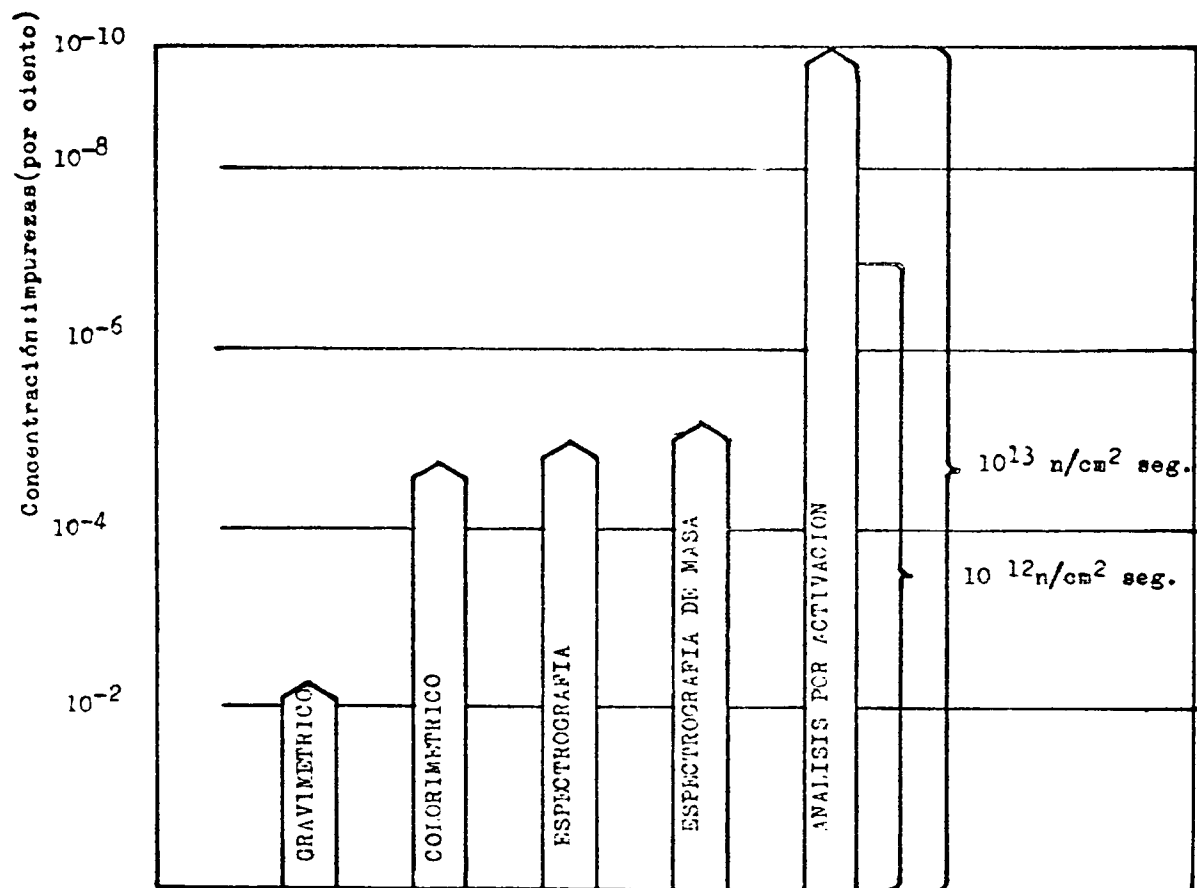


GRAFICO 2

c.P09/09

