



88
2e;

EXAMEN DE LICENCIAMIENTO
FACULTAD DE QUIMICA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"PRACTICAS PARA EL LABORATORIO
DE ESPECTROSCOPIA NUCLEAR"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A ;
ALFREDO LOPEZ LENA ESTRADA



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

I.- INTRODUCCION GENERAL...	3
II.- BASES TEORICAS (ANTECEDENTES)...	5
1.- <u>Activacion con Neutrones.</u> ...	6
1.1. Introducci3n.	6
1.2. Fuentes de neutrones..	7
1.3. Principios b3sicos.	10
1.4. Sistema de detecci3n..	12
2.- <u>Fluorescencia de Rayos X.</u> ...	16
2.1. Introducci3n.	16
2.2. Principios B3sicos.	16
2.3. Procesos Productores de Rayos X.	19
2.3.1. Interacci3n de los Rayos X con la materia..	20
2.4. M3todos de detecci3n..	22
2.5. Rayos X de Fluorescencia.	28
2.6. Preparaci3n de blancos.	30
2.7. Sensibilidad.	31
2.8. Descripci3n de un sistema analizador con radiois3topos..	32
2.9. Aplicaciones.	34
3.- <u>Resonancia Magn3tica Nuclear.</u> ...	41
3.1. Introducci3n.	41
3.2. Principios B3sicos.	45
3.3. Descripci3n del sistema de detecci3n.	48
4.- <u>Espectroscop3a M3ssbauer.</u> ...	53
4.1. Introducci3n.	53
4.2. Principios b3sicos.	53
4.3. Sensibilidad	55
4.4. Fuentes M3ssbauer..	63
4.5. Descripci3n del sistema de detecci3n.	65
4.6. Par3metros M3ssbauer y aplicaciones..	68
4.6.1. Corrimiento Isom3rico.	68
4.6.2. Desdoblamiento cuadrupolar..	72
4.6.3. Interacciones Magn3ticas Hiperfinas..	76
4.6.4. Ancho de l3nea Gamma..	77
4.6.5. Fracci3n M3ssbauer o porcentaje de absorpci3n.	79

III.- PARTE EXPERIMENTAL.	80
PRACTICA No 1	
5.- <u>Análisis por Activación con Neutrones.</u>	81
5.1. Equipo necesario.	81
5.2. Calibración del equipo.	81
5.3. Obtención de los espectros de laminas incógnita.. . . .	82
5.4. Discusión.	83
PRACTICA No 2	
6.- <u>Análisis por Fluorescencia de Rayos X.</u>	93
6.1. Equipo necesario.	93
6.2. Calibración del equipo.	93
6.3. Obtención de los espectros de láminas incógnita.. . . .	94
6.4. Discusión.	95
PRACTICA No 3	
7.- <u>Análisis por Resonancia Magnética Nuclear.</u>103
7.1. Equipo necesario.103
7.2. Calibración..103
7.3. Obtención de los espectros..104
7.4. Discusión.104
PRACTICA No 4	
8.- <u>Análisis por Espectroscopía Mössbauer.</u>109
8.1. Equipo necesario.109
8.2. Calibración del equipo.109
8.3. Obtención de espectros y parámetros Mössbauer.111
8.4. Discusión.112
IV.- CONCLUSIONES GENERALES.118
V.- BIBLIOGRAFIA..121
VI.- APENDICE..123

INTRODUCCION GENERAL

Con el propósito de desarrollar un manual de prácticas para el laboratorio de espectroscopías nucleares la presente tesis propone 4 prácticas. Cada una de estas prácticas busca ejemplificar de manera respectiva, los cuatro tipos de espectroscopías nucleares que abarca el curso a saber: Espectroscopía por activación con neutrones, Espectroscopía por Fluorescencia de rayos X, Espectroscopía de RMN y la Espectroscopía Mössbauer. Así mismo se elaboró una recopilación de información referente a cada técnica a manera de antecedentes teóricos necesarios, que complementen las experiencias en el laboratorio. Las prácticas presentadas contemplan los objetivos generales de familiarizar a aquél que las realice con las técnicas de análisis por espectroscopía nuclear que se utilizan en la actualidad, conocer el equipo y su funcionamiento, así como también la obtención de información a partir de los espectros obtenidos. De ésta manera es que se puede dividir este trabajo en dos partes principales: La primera parte, que son los antecedentes teóricos; éstos incluyen básicamente una introducción respecto al desarrollo de la técnica como tal; los principios básicos sobre los que ésta se sustenta; la descripción del sistema de detección que se utiliza y las aplicaciones actuales de la técnica en la industria, en la investigación, etc. La segunda parte que es experimental, se

compone de las actividades a cubrir en el laboratorio. La guía de actividades de cada práctica es precedida por una lista del equipo y material a utilizar. La guía indica desde el encendido del equipo, pasando por la etapa de ajuste y calibración del equipo, hasta la obtención de espectros. Para anotar los resultados que se van obteniendo, la guía tiene tablas y espacios en blanco, para ser llenados por los alumnos, y que sugieren el orden para el manejo de los datos. Por último se puntualiza la discusión de resultados, la cuál deberá ser formulada por el alumno.

Formando la parte experimental de este trabajo de tesis, está el hecho de que las prácticas propuestas fueron probadas experimentalmente para conocer el tiempo en que podían realizarse, conocer las condiciones óptimas de ajuste del equipo para su correcta operación, elegir que elementos ofrecen mejor reproducibilidad en su detección así como el hacer el análisis de las fuentes de error en la obtención de espectros. Como producto de éstas experiencias se presenta lo que sería la guía de actividades resuelta y llena con los datos tomados de los experimentos y se anexan los espectros obtenidos durante los mismos.

II. - BASES TEORICAS

(ANTECEDENTES)

1.- ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES

1.1. INTRODUCCION.- La técnica de Análisis por Activación con neutrones fué presentada por primera vez en 1936, sin embargo, debido a que éstas primeras pruebas se llevaron a cabo con fuentes de neutrones isotópicas de bajo flujo, no fué sino hasta que se desarrollaron reactores nucleares de investigación y pequeños generadores de neutrones, o sea, a mediados de los 50's, que se amplió la aplicación de la técnica.

El Análisis por Activación con neutrones proporciona un método rápido y altamente sensible para lograr determinaciones cualitativas y cuantitativas, por lo que sus aplicaciones se diversifican cada vez más: en Química Analítica, prospección de minerales o petróleo, problemas forenses, Arqueología, etc. Aparte de analizar muestras en forma rápida, se pueden medir cantidades de elementos demasiado pequeños para ser detectadas por métodos convencionales.

El método de Análisis por Activación se basa en el hecho de que cualquier elemento puede ser bombardeado con partículas nucleares o rayos Gamma para producir un isótopo radiactivo. El radioisótopo así formado se puede identificar por la energía y la vida media de la radiación nuclear emitida, que son características del elemento en particular.

En general se pueden usar como "proyectiles activadores" partículas cargadas, neutrones o rayos Gamma; sin embargo el uso de partículas cargadas está limitado por su pequeña penetración debido a la barrera de potencial. Los rayos Gamma deben tener altas energías para ser de utilidad y esto nos deja con el neutrón como el proyectil más útil para el Análisis por Activación.

Una vez establecido que el neutrón es el proyectil necesario para hacer el Análisis por Activación, el siguiente paso es describir las distintas formas de producir neutrones. Sin embargo, no es posible obtener neutrones directamente por procesos de ionización (como es el caso de protones, deuterones o partículas α) y es necesario producirlos por reacciones nucleares.

1.2. FUENTES DE NEUTRONES.- Se puede decir que los siguientes métodos de producir neutrones son los más usados: con fuentes radiactivas, usando la reacción ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$, donde se usa una mezcla de Be con algún emisor α como Americio, Polonio, Radio, etc.; la energía promedio de los neutrones es aproximadamente de 5.5 MeV. El límite máximo de producción total para éstas fuentes es del orden de los 10 Ci de material radiactivo, ya que se convierten en fuentes muy voluminosas, por ejemplo: una fuente de 5 Ci de Am-Be produce aproximadamente 1.1×10^7 n/s.

La reacción (γ, n) se basa en la fotodesintegración del núcleo inducida con rayos γ energéticos, la energía de amarre del último neutrón es de 5 a 13 MeV, pero el deuterio y el berilio son excepciones; en el caso del berilio la energía de umbral es de 1.66 MeV y la del deuterio es de 2.22 MeV. Estas fuentes generalmente producen neutrones monoenergéticos y de bajas energías. Otra fuente radiactiva de neutrones es la fisión espontánea, pero el único isótopo práctico en la actualidad es el ^{252}Cf , el espectro de energías de los neutrones producidos es de fisión y la ventaja es su alta eficiencia, ya que produce aproximadamente $10^7 n/\mu\text{g}$, su precio ha disminuido poco a poco y su uso se ha generalizado en los últimos años. Esta fuente tiene la gran ventaja de poder considerarse como puntual.

Aunque un reactor nuclear de fisión se considera como fuente de neutrones, en realidad la diferencia con la fuente radiactiva anterior es que, en el reactor hay que mantener la reacción en cadena. Existen diferentes tipos de reactores nucleares: de potencia, de investigación, generadores de electricidad, etc.; sin embargo, todos tienen en común la generación de un alto flujo de neutrones, cuyas energías siguen el espectro de fisión y que en la actualidad representan las fuentes más intensas de neutrones, excluyendo desde luego a las bombas atómicas, cuya desventaja es su poca repetibilidad.

El último tipo de fuente de neutrones sería el acelerador de partículas, ya que existen diversos tipos de

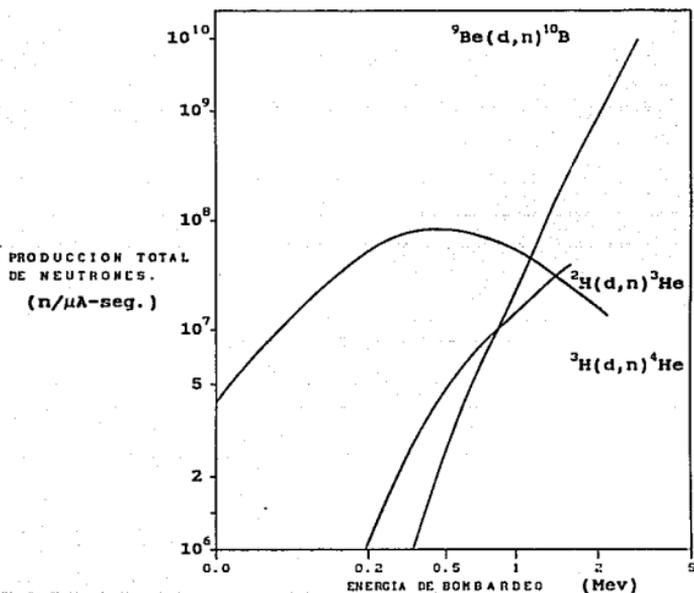


FIG. 1.- Producción de neutrones con 3 tipos de reacciones nucleares.

reacciones nucleares que tienen una alta producción de neutrones. A continuación discutiremos las más populares: la reacción ${}^9\text{Be} d . n ; {}^{10}\text{B}$; es la reacción que produce mayor número de neutrones, sin embargo, como se nota en la figura 1,

se necesitan altas energías, mayores a 1 MeV, para superar la producción de las otras reacciones.

La reacción $D(d, n)^3\text{He}$, tiene las ventajas de que usa deuterio contra deuterio y que se obtiene una alta producción a bajas energías, no obstante, su producción es menor que la de D,T a bajas energías y la energía de los neutrones obtenidos es de 3 MeV.

La reacción $T(d, n)^4\text{He}$, Es la reacción que ha estimulado el uso del Análisis por Activación (al menos con neutrones rápidos), ya que la energía necesaria es baja y los neutrones resultantes son de 14 MeV. La limitación para no poder elevar la producción de neutrones en éste caso es el enfriamiento del blanco, ya que es muy difícil disipar las potencias usadas. En la figura 1, se pueden comparar las tres reacciones. De lo anterior se puede concluir que las fuentes de neutrones más prácticas para hacer Análisis por Activación son: Reactores Nucleares para neutrones térmicos y pequeños generadores de neutrones de hasta 200 KeV para producir neutrones rápidos de 3 y 14 MeV.

1.3. PRINCIPIOS BASICOS.- El método consiste en la irradiación de una muestra con un flujo de neutrones, que después de producir distintas reacciones nucleares convierte a algunos elementos de la muestra en núcleos radiactivos. Estos núcleos decaen con la emisión de radiación característica en un tiempo

determinado. El espectro de energías y la vida media permiten la identificación de los elementos presentes en la muestra.

El problema básico del Análisis por Activación está en determinar tres cantidades dadas: Flujo de neutrones, sección eficaz y cantidad de átomos específicos en la muestra, se escoge el parámetro bajo estudio y mientras mejor se conozcan los demás, se obtendrá mejor nivel de precisión para ese parámetro. En particular vamos a suponer que queremos determinar la masa M de algún elemento para lo cual irradiamos durante un tiempo t_i con un flujo ϕ de neutrones, si el tiempo de detección es t_d , el tiempo de enfriamiento t_e , y A es la actividad observada (no. de cuentas/s), se tiene:

$$A = \eta B P (M N_o / W) \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_e} (1 - e^{-\lambda t_d}) \quad (1)$$

la actividad de la muestra al fin de la irradiación simplificando queda:

$$A = \eta B P (M N_o / W) \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (2)$$

Si la muestra se irradia a saturación, la actividad al terminar la irradiación es:

$$A = \eta B P (M N_o / W) \sigma \phi \quad (3)$$

Donde:	$t_{1/2}$	es la vida media del isotópo producido.
	t_i	es el tiempo de irradiación de la muestra.
	t_e	es el tiempo de enfriamiento de la muestra.
	t_d	es el tiempo de detección de la muestra.
	η	es la eficiencia del detector.
	B	es la fracción de decaimientos que produce la radiación a detectar.
	σ	es la sección eficaz de activación en barns (1 barn = 10^{-24} cm ²).
	ϕ	Es el flujo de neutrones (n/cm ² s).
	P	es la fracción de átomos del elemento a analizar del isotópo que se activa y cuenta.
	M	es la masa total del elemento desconocido presente en la muestra.
	No	es el número de Avogadro = 6.023×10^{23} .
	W	es el peso atómico del elemento desconocido.
	λ	es la constante de decaimiento del núcleo radiactivo formado, $\lambda = 0.693/t_{1/2}$.

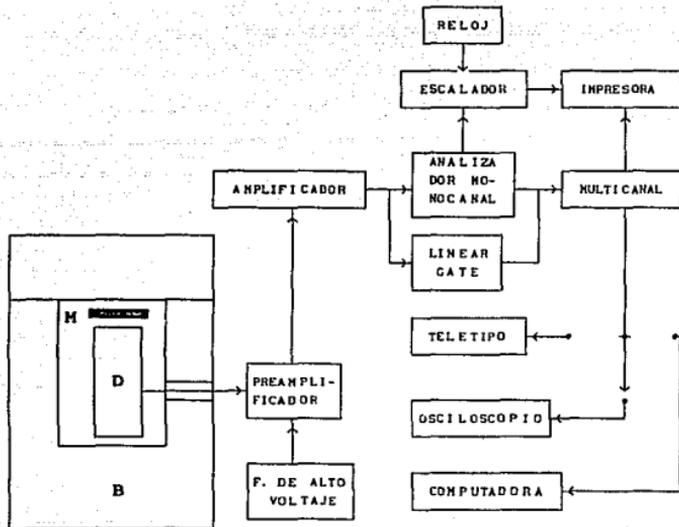
En general, se debe conocer la geometría de conteo, la fracción de decaimientos que produce la radiación y la sección eficaz de la reacción en particular. En algunos casos η y B no se conocen con exactitud, pero se puede suponer $\eta B=1$.

1.4. SISTEMA DE DETECCION.- Hasta el momento se ha hablado de un sistema de detección sin explicar en detalle en que consiste este; sin embargo se puede proponer una guía general con variaciones para distintos casos. En la figura 2 se muestran las partes más importantes de un espectrómetro de rayos Gamma \odot

rayos-X. El blindaje se usa de acuerdo al lugar donde se trabaje o sea a la radiación de fondo, el detector se usa de acuerdo a la radiación resultante de la activación, en la figura 2 se muestran distintas posibilidades, que pueden ser: detectores de NaI, ya sea para rayos- γ o rayos-X, detectores proporcionales, detectores de SiLi o de GeLi, etc., a continuación se muestra la electrónica asociada, es decir, el preamplificador, que además de servir como pasaje para el alto voltaje, permite el uso de cables largos, después viene el amplificador y en forma optativa, dependiendo de los niveles de conteo se puede usar un analizador monocanal a través de una compuerta lineal (linear gate), a partir de aquí se puede usar un analizador multicanal o simplemente sacar la señal del monocanal y mandarla a contar en un escalador, posteriormente se obtienen los datos, ya sea en una impresora, graficadora o computadora.

Como se puede notar, el sistema de detección puede ser más o menos complicado, de acuerdo a las necesidades y posibilidades, de hecho ésta parte puede llegar a ser la más importante de todo el método, ya que es aquí donde se obtienen los datos que darán información sobre los componentes de una muestra.

Finalmente se propone un diagrama de flujo en la figura 3 para que de acuerdo al problema analítico que se tenga se determine si se puede o no resolver con Análisis por Activación.



B - Blindaje
 D - Detector
 M - Muestra

FIG. 2.- Sistema de detección para rayos-X ó rayos-γ.

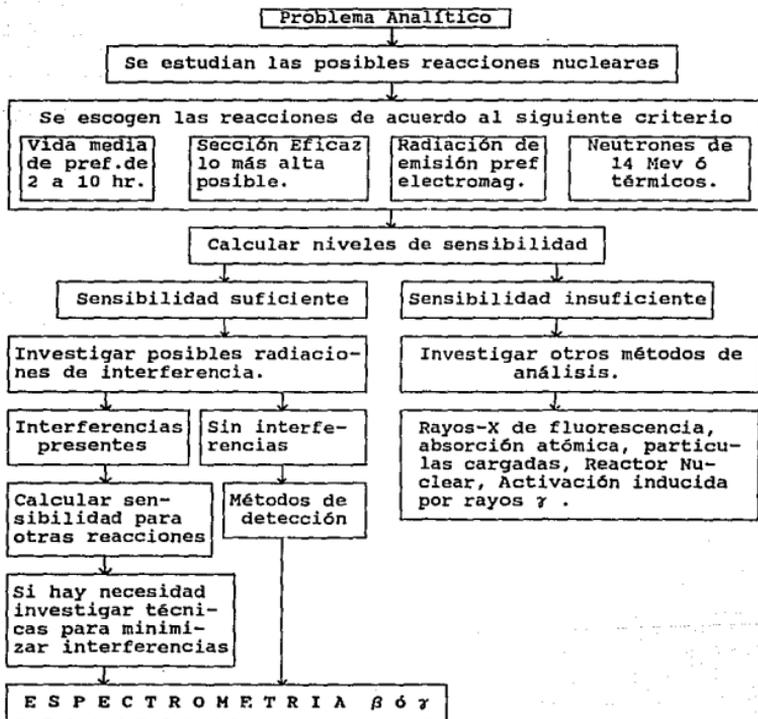


FIG. 3.- Guía para establecer si un problema analítico tiene o no solución con Análisis por Activación con neutrones.

2.- ANALISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

2.1. INTRODUCCION.- Sobre éste tema se han desarrollado multiples trabajos que abarcan desde el descubrimiento de los rayos-X por Roentgen en 1895, la difracción en 1912 por Friedrich, Knipping y Von Laue y finalmente en 1913 los trabajos de W.H. Bragg y W.L.Bragg para la construcción del primer espectrómetro de rayos-X, así como H.G.J. Moseley que encontró la relación entre el número atómico de un elemento con las correspondientes líneas características del espectro de rayos-X, distinguió también que en el espectro del latón, las líneas correspondientes al cobre eran menos intensas que las del cinc.

2.2. PRINCIPIOS BASICOS.- Basados en los trabajos de Bohr para la explicación del espectro visible con el modelo atómico, sabemos que un átomo puede existir sólo en ciertos estados estacionarios, y que los cambios de estado ocurren en saltos, correspondiendo cada salto a una transición de un estado a otro. Recordemos que la energía de un electrón E_e , depende principalmente de sus números cuánticos, del número cuántico principal n , cuyos valores 1, 2, 3, 4 y 5 que definen las capas K, L, M, N, O del momento angular total de un electrón será la suma de l y s . Será necesario también considerar el principio de exclusión de Pauli: "No pueden existir dos electrones en un átomo que tengan el mismo conjunto de números cuánticos".

Cuando se crea una vacante en una capa electrónica, será llenada (en 10^{-15} seg aprox.) por otro electrón y se emitirá un fotón. Si el electrón pertenece a las capas internas, uno de las capas externas pasará a ocupar la vacante y el fotón emitido será un rayo X.

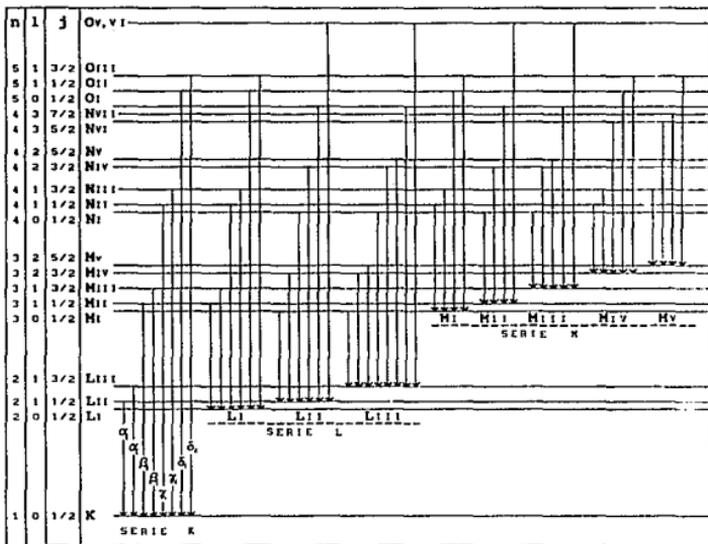


FIG. 4.- Diagrama de niveles de energía y posibles transiciones hasta $Z=92$ ($Z = \text{número atómico}$).

Las transiciones a la capa K producen radiación de fotones de rayos X, dando unas líneas que se llaman la serie K; de las transiciones a la capa L resulta la serie L y así sucesivamente. La transición de la capa L a la capa K, da las líneas $K\alpha$. Ambas tienen estructura fina; la línea $K\alpha$ está compuesta por dos líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, pero sus energías no son muy diferentes. Para un elemento dado, las longitudes de onda decrecen desde la serie M hasta la serie L, a la serie K porque los electrones caen perdiendo más energía para llenar las vacantes en niveles sucesivamente más próximos al núcleo (figura 4). Para una línea espectral dada, digamos $K\alpha$, la energía crece con el número atómico.

Por otro lado, las energías de las líneas de rayos X son independientes del estado químico del átomo. La figura 5, muestra las energías de las líneas K, L, M como función de Z.

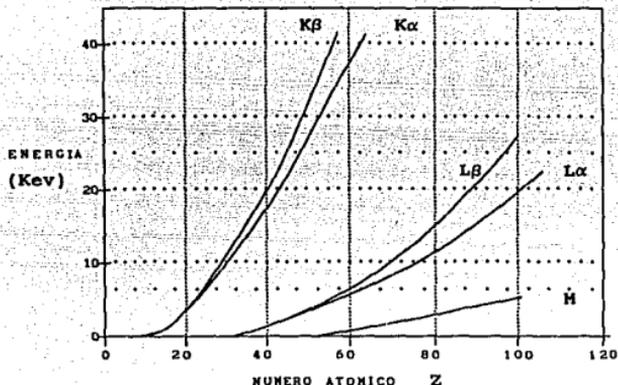


FIG. 5.- Energías de las líneas K, L, M como función de Z.

2.3. PROCESOS PRODUCTORES DE RAYOS X.- Podemos distinguir a dos de ellos : a) Procesos de dispersión, b) Procesos de interacción del núcleo atómico con la nube electrónica.

En el caso a), una partícula cargada incidente (electrón, protón, partícula α , o ión pesado) golpea un electrón de la capa K y transfiere parte de su energía cinética al electrón. la vacante resultante puede llenarse con algún electrón de capas externas. El proceso también puede ocurrir si es un rayo X ó un rayo γ el que transfiere su energía al electrón de la capa K.

En el caso b), la interacción deja una vacante en la capa K, los radioisótopos que decaen por emisión γ pueden conducir a un proceso de conversión interna; el fotón γ se absorbe en el átomo que lo originó, dándole su energía a un electrón orbital. Los isótopos que decaen por emisión β pueden también llevar a conversión interna. Una partícula β resulta de la conversión de un neutrón a protón dentro del núcleo; esta partícula β puede transferir alguna energía a un electrón de la capa K y crear una vacante.

Hay otro proceso que puede conducir a la obtención de vacantes en las capas internas, esto es, la captura electrónica orbital donde un electrón de la capa K ó L es capturado por el núcleo en la reacción: $e^- + p \longrightarrow n + \nu$. En la tabla I se muestran propiedades de algunas fuentes radiactivas de rayos X y rayos γ .

El espectro continuo o Bremsstrahlung, se genera cuando alguna partícula cargada va desacelerándose paulatinamente en la materia. La energía máxima del fotón en el espectro continuo se obtiene cuando un electrón pierde toda su energía cinética de golpe.

2.3.1. INTERACCION DE LOS RAYOS X CON LA MATERIA.- La absorción de los rayos X que pasan por la materia se ha estudiado desde su descubrimiento. El coeficiente de absorción total de un material

está constituido por la suma de dos términos, la absorción por
**TABLA I.- Propiedades de algunas fuentes radiactivas de rayos X
 y rayos γ .**

ISOTOPO	VIDA MEDIA (AÑOS)	FORMA DE DECAIMIENTO	ENERGIA (KeV)	TIPO DE RADIACION
⁵⁵ Fe	2.7	Cap.elect.	5.9	Línea K, Mn
⁵⁷ Co	0.74	" " "	136.0	γ
			122.0	γ
			14.0	γ
			6.4	Línea K, Fe
¹³⁷ Cs	30.0	β	662.0	γ
			32.2	Línea K, Ba
²¹⁰ Pb	22.0	β	11-13	Línea L, Bi
²³⁸ Pu	86.4	α	12-17	Línea L, U
²⁴¹ Am	458.0	α	14-21	línea L, Np
			59.6	γ

producción de electrones y la absorción por dispersión. Debido a la dispersión, la intensidad de un haz disminuye con el espesor atravesado, lo cual depende de factores geométricos en el material y de la energía de los rayos X . El coeficiente de absorción se incrementa con el decremento de la energía. Sin embargo, a algunas energías particulares hay un notable decremento en la absorción, a estas energías se les llama energías críticas de absorción. Las energías críticas asociadas con una serie espectral de rayos X son ligeramente mayores que las de la línea de más alta energía de la serie. Cada elemento es transparente a su radiación característica.

La producción de electrones Auger ocurre cuando la energía liberada por la transición del electrón que tiende a llenar la vacante se usa para emitir un electrón en lugar de un rayo X. Este efecto recibe el nombre de efecto Auger y el electrón así emitido (el segundo) es un electrón Auger; su energía es característica del elemento emisor. Como resultado, el átomo queda doblemente ionizado, y se dice entonces que está en el estado LL o LM, etc. El efecto Auger es más común en los elementos de bajo número atómico porque sus electrones están más débilmente ligados. Por tal razón, el efecto es más notable en la serie L que en la serie K. Una de las consecuencias del efecto Auger es que las líneas de rayos X en una serie dada no son tan intensas como sería de esperarse por el número de vacantes producidos en las capas respectivas.

La producción de fluorescencia de la capa K se define como la razón del número de fotones de todas las líneas en la serie K, emitidas en la unidad de tiempo al número de vacantes en la capa K formadas durante el mismo tiempo. En forma similar se define la producción de fluorescencia para cualquier otra capa.

2.4. METODOS DE DETECCION.- Para detectar los rayos X se hace uso de diversos procedimientos como por ejemplo: las placas fotográficas, las cámaras de ionización, los contadores proporcionales, los contadores de centelleo, los detectores de

estado sólido (semiconductores).

Las placas fotográficas son películas especiales, sensibles a los rayos X que por su alto contenido de bromuro de plata son de alta sensibilidad. La sensibilidad puede definirse en términos de la dosis de radiación recibida. Las intensidades relativas a dos regiones del espectro de rayos X se mide por comparación de la transmisión de luz a través de la placa revelada, en sus diferentes regiones.

Las cámaras de ionización y los contadores proporcionales son miembros de la misma familia, ambos contienen gas a determinada presión (un gas noble y un vapor orgánico). Las cámaras de ionización colectan todos los iones producidos y trabajan a saturación. Si el voltaje se eleva por encima del valor de saturación, los iones primarios producirán más ionizaciones por las colisiones con las moléculas del gas; así la corriente de ionización original se multiplica por un factor que depende del voltaje aplicado y la geometría del contador. Si la magnitud del pulso de corriente es proporcional a la energía transferida al gas por ionización simple, entonces se le llama contador proporcional.

Los contadores de centelleo, consisten en un cristal luminiscente y un fotomultiplicador. Para la detección de rayos X se usan principalmente el yoduro de sodio y el yoduro de cesio activados con talio, en la literatura se encuentran como NaI(Tl) y CsI(Tl).

El proceso de detección ocurre de la siguiente manera: Cuando el fotón de rayos X penetra al cristal y es absorbido por uno de sus átomos se emite un fotoelectrón. Durante su paso a través del cristal, el electrón ioniza y excita los átomos del cristal a lo largo de su trayectoria. Después de 10^{-9} segundos de excitados los átomos emiten un fotón de luz visible a ultravioleta. El cristal está ópticamente acoplado a la ventana de un fotomultiplicador, de manera que la luz se transmite al fotocátodo.

Los detectores de radiación de semiconducción operan como las cámaras de ionización, pero usan un sólido semiconductor, ya sea de silicio o de germanio en lugar de gas. La ventaja del semiconductor se muestra en la figura 6.

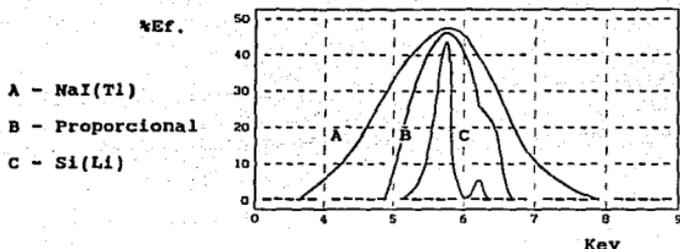


FIG. 6.-Comparación esquemática de la resolución en energía de NaI(Tl), contador proporcional y detector de Si(Li).

La semianchura (FWHM) para el NaI(Tl) es de 3070 eV, 52%; la del proporcional es de 1000 eV, 17%; mientras que para el detector de Si(Li) es de 160 eV, 2.7%. Es necesario hacer notar además, que el detector de estado sólido separa las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ y las separa de las $K\alpha$ de los elementos vecinos en la tabla periódica. Estos detectores consisten en Li difundido por la acción de un fuerte campo eléctrico en germanio o silicio formando unión p-n de muy buena calidad. Este proceso compensa el exceso de impurezas del tipo p que originalmente pudieran estar presentes en el germanio y produce una región de alta resistividad (intrínseca). El límite de resolución de un detector de Si(Li) es aproximadamente de 100 eV para los rayos X del Fe de 6.4 Kev, la resolución depende en gran medida de la geometría del detector y del valor de un parámetro llamado el factor de Fano, que representa la consistencia estadística de un

detector de ionización dado; intervienen por otro lado las limitaciones de ruido del preamplificador y la fluctuación estadística en el número de pares de iones creados por la energía de un fotón dado. Se obtiene una mejoría apreciable al usar anillo de guarda reduciendo el fondo en un factor que va de 2 a 10 .

Se han hecho otros trabajos tendientes a mejorar la resolución, por ejemplo con doble anillo de guarda se baja el fondo en un factor de 40; el desarrollo de los transistores de efecto de campo (FET), que deben operarse a bajas temperaturas para reducir el ruido; para proveer retroalimentación de baja frecuencia al preamplificador se introdujo el diodo emisor de luz (LED).

El detector de semiconducción y la primera etapa de preamplificación deben estar acoplados a un crióstato con aire líquido. El detector está protegido por una ventana delgada y sellada de Be para prevenir la contaminación de la superficie del detector por condensación de impurezas. La absorción de ésta ventana afecta la eficiencia del detector a bajas energías de rayos X. El tamaño del detector y su geometría determinan la eficiencia para rayos X de altas energías. En la figura 7 se presenta un estudio de las diferentes eficiencias de un detector como función de la energía para diferentes espesores de la ventana de Be.

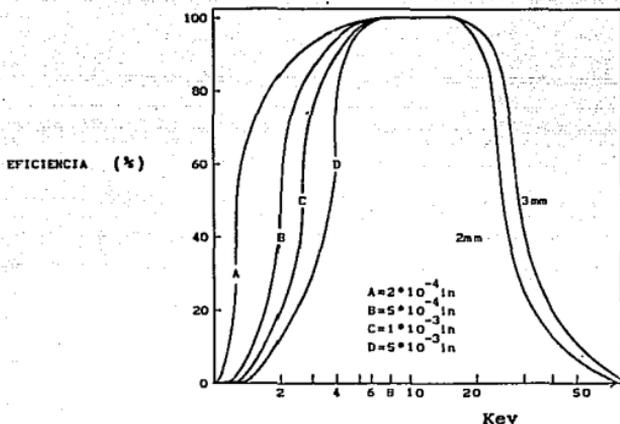


FIG. 7.- Eficiencia calculada de un detector de Si(Li) para diferentes espesores de ventanas de Be y tamaños de detector.

Para calibrar la eficiencia de un detector de geometría conocida en función de la energía de los rayos X se pueden utilizar fuentes radiactivas de intensidad conocida. Los isótopos recomendados son aquellos cuyas intensidades relativas de rayos Gamma y rayos XK provenientes de captura electrónica o conversión interna son conocidos con exactitud y usando la razón de X/γ se obtiene la producción de rayos X. La comparación de la última cantidad con la intensidad de rayos X medida nos dice la eficiencia del detector. La medida de la eficiencia absoluta es válida sólo para la distancia particular de la fuente al

detector usado.

2.5. RAYOS X DE FLUORESCENCIA.- Podemos ahora discutir la parte medular de nuestro problema, los rayos X obtenidos por excitación. En un tubo de rayos X, los electrones emitidos por el filamento se aceleran hacia el blanco por una diferencia de potencial de hasta 50 Kv por ejemplo, y cuando golpean el blanco generan rayos X característicos de los elementos presentes en el blanco así como Bremsstrahlung. La intensidad total de Bremsstrahlung es proporcional al producto de la corriente del haz, el número atómico del blanco y el cuadrado del voltaje acelerador. Esto constituye un fondo en el espectro observado y limita la detección y la sensibilidad de las técnicas. Para reducir este fondo cuando queremos excitar un elemento particular del blanco, debemos usar un haz monoenergético de rayos X, el cual podemos obtener por el uso de filtros del mismo material que el blanco del tubo de rayos X, o excitando un blanco de algún metal puro y haciendo que ésta radiación secundaria excite el blanco que se va a examinar (ver fig 8). La producción de fluorescencia de una capa electrónica dada es la probabilidad de que una vacante en esa capa sea llenada con una transición radiactiva. Los procesos en competencia son la emisión de electrones Auger y las transiciones llamadas de Coster-Kronig, entre las subcapas del número cuántico principal. Las probabilidades de transiciones radiactivas de la capa K es proporcional a Z^4 .

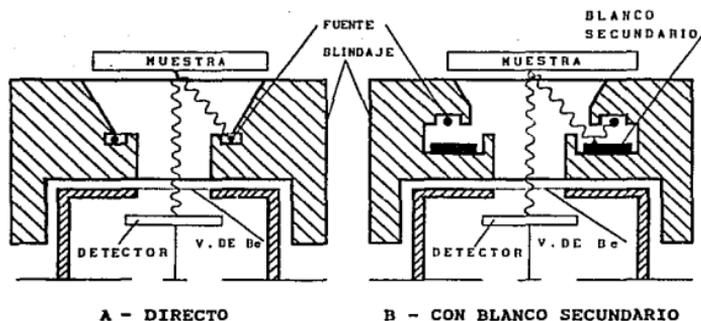


FIG. 8.- Disposición de la fuente, muestra y detector para la espectrometría por fluorescencia de rayos X.

Los rayos X de fluorescencia también se pueden obtener usando las partículas cargadas y los iones pesados bombardeando un blanco determinado, éste no se revisará aquí.

Las fuentes radiactivas también se utilizan como fuentes de excitación en la obtención de rayos X característicos. Una fuente adecuada es aquella que dé un espectro de líneas a una energía apropiada, que tenga una vida media larga y una actividad específica relativamente alta.

2.6. PREPARACION DE BLANCOS.- Para excitar la fluorescencia de rayos X con tubos de rayos X o fuentes radiactivas son necesarios blancos gruesos. Se pueden analizar polvos o líquidos usando ciertos contenedores, por ejemplo, para el estudio de contaminantes del aire se usan papeles filtro y para concentrar elementos traza en un líquido, se usan filtros o membranas. Los efectos de matriz son diferentes para diferentes especímenes y debemos minimizar los errores debido a estos efectos, tales como interferencia por absorción interna, empobrecimiento de la radiación fluorescente y cambios en la intensidad emitida debido a la heterogeneidad de la muestra. Las muestras orgánicas se preparan en general como cenizas, se debe utilizar entonces un aglutinante de bajo Z para fijar el material al soporte. Esta técnica se usa para la preparación de blancos de plantas, huesos, tejidos blandos y otros materiales biológicos. La autoabsorción para una muestra dada es diferente para diferentes elementos, en éste caso es mejor obtener rayos X inducidos por partículas cargadas y éste efecto se puede despreciar. Los blancos se preparan por lo general como depósitos sobre el soporte . Una técnica para preparar películas delgadas con espesor entre 10 y 1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de muestras de material biológico y de interés ambiental consiste en una solución o suspensión coloidal de partículas de tamaño micrométrico de la sustancia, generando un spray o mezcla vaporizada de éste líquido y condensandolo en un soporte que puede ser formvar (resina de polivinilo). Se le puede evaporar aluminio para

aumentar la conductividad térmica. Para muestras de tejido animal, plantas etc., las etapas usuales son primero congelar lentamente, conseguir la ruptura de las células, formar una suspensión de las mismas y luego con un atomizador bañar el soporte.

2.7. SENSIBILIDAD.- La sensibilidad es la mínima cantidad de un elemento que estando presente en una muestra, dé una cuenta de rayos X característicos N_x que sea mayor que la incertidumbre en el espectro de fondo. Si N_x es la cuenta neta en un pico y N_b representa las cuentas de fondo, se conviene en reconocer un pico cuando $3(N_b)^{1/2} \leq N_x$. Por supuesto que una forma de bajar el límite de detección es aumentando el tiempo de conteo. para cada forma particular de excitar los rayos X habrá mayor o menor contribución al fondo por diversos factores, pero la radiación de fondo será fundamentalmente de baja energía, la sensibilidad está entonces determinada por el Bremsstrahlung del soporte del blanco.

Excitando la fluorescencia de rayos X con fotones: ^{55}Fe (100mCi) y ^{109}Cd (75mCi) para muestras ambientales, se han obtenido sensibilidades de 1 a 5 partes por millon en análisis de 10 minutos. Excitando la fluorescencia de rayos X por partículas cargadas de baja energía a energías de 2 a 4 Mev se mejora porque ofrece una sensibilidad del orden de décimas de ppm para las mismas muestras. Pero aunque el procedimiento con

fuentes radiactivas es menos sensible, se puede usar para muestras mayores y tomando en cuenta tiempo y costo, el procedimiento con fuentes es competitivo. En último término, la sensibilidad del método depende de las condiciones del tiempo de análisis, de los métodos de muestreo, de la preparación de muestras, y de la presentación de la muestra al instrumento.

La determinación del mercurio en particular es importante como el de otras sustancias Pb, F, Cd, Se, V, P, B, Ti y Te por sus propiedades tóxicas y aparición más o menos frecuente como contaminantes del ambiente. Las conclusiones que se obtienen cuando se usa un detector de GeLi o SiLi ordinario pueden ser erróneas debido a la barrera superficial de oro (igual a 200\AA) que se encuentra en la entrada del detector y ésta puede conducir a una falsa identificación del Hg. Si se quiere medir Hg, se debe usar otro material para la barrera, como Ni o Al.

2.8. DESCRIPCIÓN DE UN SISTEMA ANALIZADOR CON RADIOISÓTOPOS

Este instrumento consta de los siguientes componentes básicos: 1) Fuente radiactiva sellada, 2) Sistema de detección que seleccione la energía de los rayos X característicos de excitación y mida sus intensidades, y 3) Un sistema electrónico de lectura cuya salida relacione la lista de elementos presentes en la muestra y sus concentraciones. (ver fig. 9).

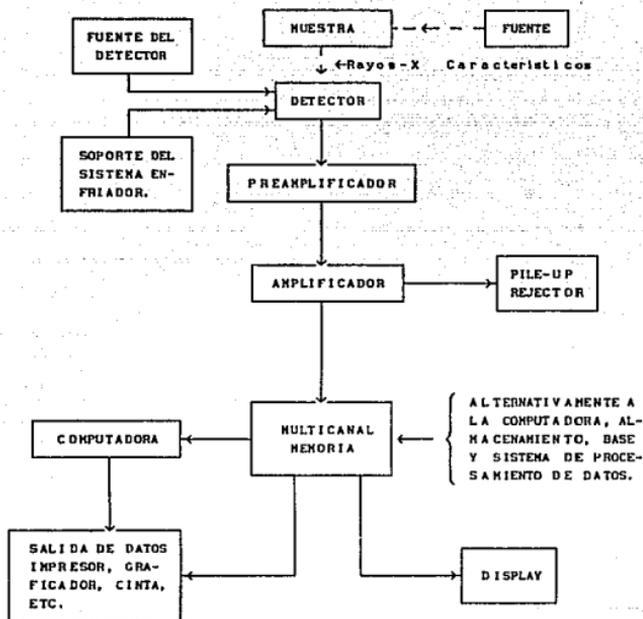


FIG. 9.- Diagrama de un sistema analizador de rayos X.

Las especificaciones que debe satisfacer son por ejemplo: máxima eficiencia geométrica, fondo despreciable debido a la dispersión de la estructura instrumental, Sensibilidad

mínima al movimiento de la muestra hacia o lejos del detector, Blindaje apropiado para reducir la dosis de radiación fuera del campo de medición.

Para la discriminación entre diferentes rayos X la capa K de elementos de peso mediano adyacentes se usan diversos filtros delgados.

2.9. APLICACIONES.- Algunas de las aplicaciones de este sistema son a la industria y a la ciencia, por ejemplo para la determinación de hierro en depósitos y para la determinación del contenido de azufre en gasolinas. Esto último se hace con una fuente de ^{55}Fe , encontrándose niveles de azufre de 100 ppm en un tiempo de 1 a 5 minutos. También se ha usado para la determinación de Ge en carbón o en cenizas, Ta en óxidos de Nb comerciales; para análisis de aleaciones de latón y bronce y para yacimientos de Ag usando ^{125}I . Se puede también excitar la fluorescencia de rayos XK de V, Cr, Fe, Co y Mo y los rayos XL de W con una fuente de ^{238}Pu de 100 mCi. Dependiendo de la fuente y región de energías se pueden medir hasta 15 elementos, ya sea para análisis cualitativo o cuantitativo utilizando una pequeña computadora.

Uno de los temas más interesantes es el efecto que produce un ambiente salino sobre superficies metálicas y el papel del Cl y Na en la corrosión. Se han estudiado muchos

procesos de superficie utilizando diversos métodos, principalmente el de la fluorescencia de los rayos X inducidos por partículas cargadas e iones pesados, Se puede investigar en particular la superficie de metales y aleaciones, por ejemplo: La oxidación y la distribución de baños protectores.

Varias instituciones en el mundo están monitoreando la contaminación del aire usando la espectrometría de emisión de rayos X, las muestras que se colectan en filtros de papel, de fibra de vidrio o en filtros de membrana de celulosa se someten a éste tipo de análisis. El SO_2 en el ambiente se ha medido utilizando una fuente de ^{55}Fe de 1 mCi. Se usa también para estudiar la contaminación de agua por metales. Las ventajas de este método son: a) La facilidad para preparar las muestras, b) La pequeña cantidad de muestra y c) La determinación simultánea de todos los metales medianos y pesados usando sus líneas cracterísticas K y L. Los límites para la determinación de los metales en agua son de 5 ppm utilizando fuentes de ^{238}Pu , ^{109}Cd y ^{241}Am . Para concentraciones menores de 1 ppm se puede combinar éste método con una extracción química rápida.

MANEJO DE DATOS.- Al realizar el análisis, la información que llega al detector sigue el proceso indicado en el diagrama de bloques de la figura 9, pasando los pulsos por un proceso de amplificación, usando un preamplificador, en ocasiones es conveniente usar una unidad "pile-up rejelector", debido a que el

tiempo de formación de los pulsos es grande (6 a 8 μ seg.), permite que en un mismo pulso se superpongan uno o más ligeramente retrasados con respecto al primero (Ver Fig. 10). Los pulsos amplificados se registran en un analizador o en una computadora; el resultado es un espectro como los que muestra la figura 11, cada línea de rayos X característicos dá un pico en el espectro, si los datos se almacenan de alguna manera, el proceso de análisis empieza por la localización de los picos, la medida de las amplitudes y la resta de las cuentas de fondo. Se puede realizar fácilmente un análisis cualitativo empleando solamente los picos mayores por medio del display de la computadora, teletipo o graficador. Para realizar un análisis cuantitativo se deben comparar los conteos medidos para cada elemento en las cuentas medidas para una muestra patrón de composición conocida. Para ilustrar la aplicación del control de la contaminación se presentan unos espectros de pescado liofilizado y pintura con elementos tóxicos en la figura 12.

En el análisis cuantitativo de una muestra deben cuidarse tres fuentes de interferencias: fondo, tiempo muerto y líneas de otro elemento, como ya se mencionó con anterioridad. Cuando la muestra es delgada, o se está midiendo un constituyente en una matriz constante, la concentración es aproximadamente una función lineal de la intensidad. Este comportamiento asegura un fácil análisis de la información mediante el uso de los mínimos cuadrados y la ecuación de la

recta. esto se puede apreciar en la figura 13.

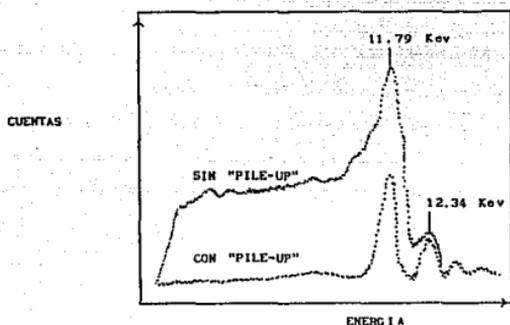


FIG. 10.- Razones de conteo con y sin "pile-up rejection".

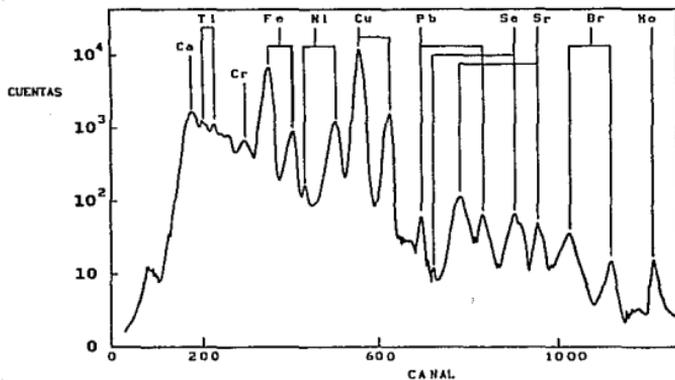


FIG. 11.- Espectro de fluorescencia de rayos X de una muestra cualquiera.

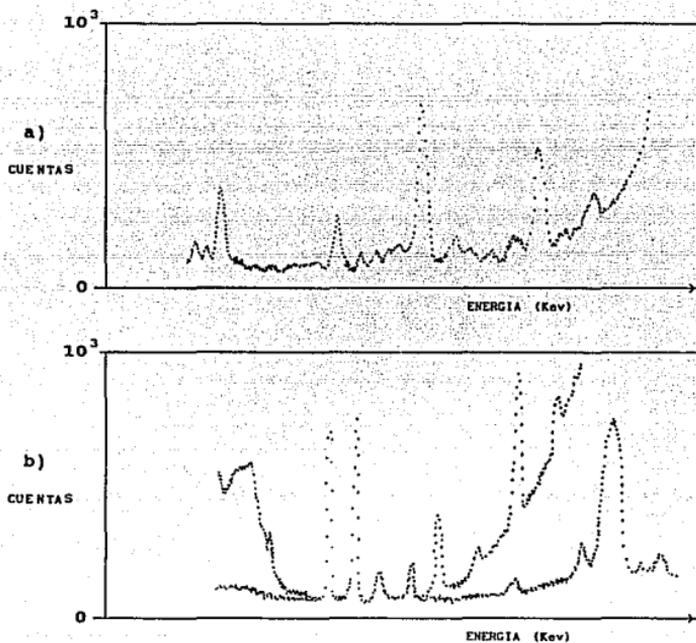


FIG. 12.- a) Espectro de pescado liofilizado, b) Espectro de pintura con sustancias tóxicas.

Las condiciones experimentales de los casos presentados en la figura 12 son:

a) Inspección cualitativa de pescado liofilizado.

Espécimen: Liofilizado, pastilla de 1 1/4" de diámetro. a 20 Ton.

Detector: SiLi 80 mm²/3mm, colimador de 0.09".

Excitación: Tubo de Tungsteno 40 Kv/35MA, blanco secundario de Mo.

Tiempo: 1000 seg.

b) Inspección de una pintura para buscar componentes tóxicos.

Espécimen: Sin preparación, inspección directa del objeto.

Detector: Igual al utilizado en el inciso (a).

Excitación: Tubo de Au 60 Kv/20MA, blanco secundario de Nd.

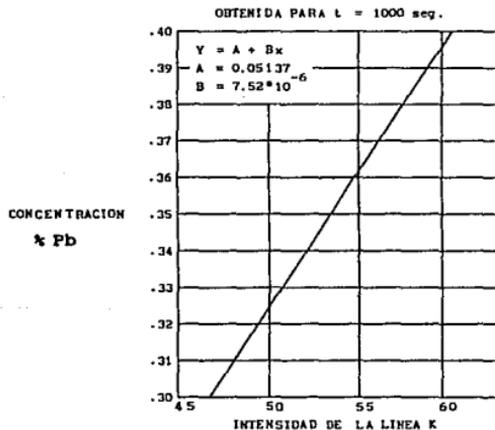


FIG. 13.- Variación de la concentración con la intensidad de la línea K.

Finalmente, para estimar la bondad de éste método se presenta una comparación de resultados de determinaciones hechas para el análisis de aerosoles en diferentes ciudades de los E.E.U.U., que aparece publicada en el libro "X Ray Energy Spectrometry" de Rolf Woldset, de la Kevex Corporation. ⁽⁵⁾

TABLE II
CONCENTRACIONES EN ($\mu\text{gr}/\text{m}^3$)

Mn		Cu		Zn		Pb		Fe		CIUDAD
A. A.	F									
0.02	0.05	0.10	0.12	0.20	0.15	0.35	0.32	1.48	1.50	AMARILLO
0.10	0.11	0.89	0.96	1.55	1.66	2.73	2.56	2.61	3.40	EL PASO
0.01	0.01	0.02	0.02	0.10	0.01	0.66	0.67	0.75	0.70	DALLAS
0.01	0.02	0.06	0.01	0.51	0.07	0.46	0.33	0.62	0.10	S. ANTONIO

A. A. = ABSORCIÓN ATÓMICA , F = FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.

ANÁLISIS DE TIEMPO PARA LOS DOS MÉTODOS

	HRS OPERADOR	HR EQUIPO
Absorción atómica (con patrones externos)	3	1
Absorción Atómica (con adición de patrones)	10	6
Fluorescencia de rayos X (automatizado)	0.02	0.45

3.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

3.1. INTRODUCCION :

Gracias al desarrollo de la electrónica, se fué ampliando el rango de las espectroscopías que se limitaban a la parte óptica y que poco a poco avanzaron a las microondas y a radiofrecuencias. En estas regiones la radiación se absorbe y se emite con los mismos procesos básicos que en otras frecuencias del espectro electromagnético, es decir, se transfiere un cuanto de energía de o a un sistema sufriendo una transición entre dos niveles. La separación entre estos dos niveles es igual a la cantidad de energía transferida. En RMN, esta separación se asocia con diferentes orientaciones del momento magnético dipolar nuclear en campos magnéticos externos.

En 1924, Pauli propuso que ciertos núcleos poseen momento angular y de éste modo , un momento magnético que interacciona con los campos magnéticos producidos por los electrones orbitales. Posteriormente se confirmó lo anterior con medidas que permitieron determinar los momentos angulares y magnéticos de algunos núcleos.

Los primeros experimentos que resultaron en resonancias nucleares se hicieron con haces moleculares, aunque en 1936 y 1942 se intentó encontrar la resonancia en sólidos, pero no se logró, debido sobre todo a que se usaron materiales

y métodos de detección inadecuados.

Fué hasta 1945 que se detectó por primera vez una resonancia magnética nuclear, Bloch en Standford observó la resonancia del hidrógeno en agua y Purcell en Harvard también encontró la resonancia del hidrógeno pero en parafina, ambos recibieron el premio Nobel por sus trabajos en 1952.

Es interesante considerar porqué la susceptibilidad paramagnética nuclear es demasiado pequeña para ser de valor en medidas estáticas de susceptibilidad. Un hecho importante es que la contribución nuclear a la susceptibilidad paramagnética de una sustancia es despreciable comparada a la de los electrones, como podemos ver en la siguiente forma;

El momento magnético de un electrón en un átomo o molécula está dado por:

$$\mu_o = g_o \beta [J(J + 1)]^{1/2} \quad (4)$$

Donde:

- g_o Es el factor de Landé, $g_o = 2.0023$ para un electrón libre.
- J Es el número cuántico del momento angular total.
- β Es el magnetón de Bohr y es igual a :

$$\beta = \frac{h}{4\pi Mc} \quad (5)$$

Donde:

- e Es la carga del electrón

M Es la masa del electrón
 c Es la velocidad de la luz

En igual forma el momento magnético de un núcleo es :

$$\mu_N = g_N \frac{M_H}{M_N} \beta_N [I(I + 1)]^{1/2} \quad (6)$$

Donde β_N es el magnetón nuclear dado por :

$$\beta_N = \frac{eh}{4\pi M_N c} \quad (7)$$

La susceptibilidad volumétrica X_N esta dada por

$$X_N = N \mu_N^2 / 3KT \quad (8)$$

Donde N es el número de núcleos magnéticos en 1 cm^3

$$g_e \approx g_N \quad \frac{\beta_N}{\beta} = \frac{1}{1838} \quad (9)$$

Por lo tanto la susceptibilidad microscópica nuclear X_N es menor que la debida a los electrones en un factor de $(1838)^2$.

La importancia del método reside en el hecho de que núcleos del mismo tipo en distintos medios químicos absorben energía a diferentes radiofrecuencias, para un campo magnético dado. Este descubrimiento se hizo en 1949 cuando se encontró que las frecuencias de resonancia de los núcleos de fósforo, nitrógeno y flúor dependían de los compuestos químicos en los que se encontraban localizadas. A las separaciones entre las varias frecuencias de resonancia se les llama corrimiento químico, estos valores se pueden usar para obtener información a cerca de la vecindad electrónica de un núcleo particular en la molécula bajo estudio. Como estos corrimientos no se miden en

forma absoluta, es decir, del núcleo descubierto de sus electrones, entonces se usa una señal de referencia como cero arbitrario.

Para la resonancia del hidrógeno se usa como compuesto de referencia el tetrametilsilano. En la figura 14 se muestra un espectro para benceno, agua y ciclohexano respecto al tetrametilsilano.

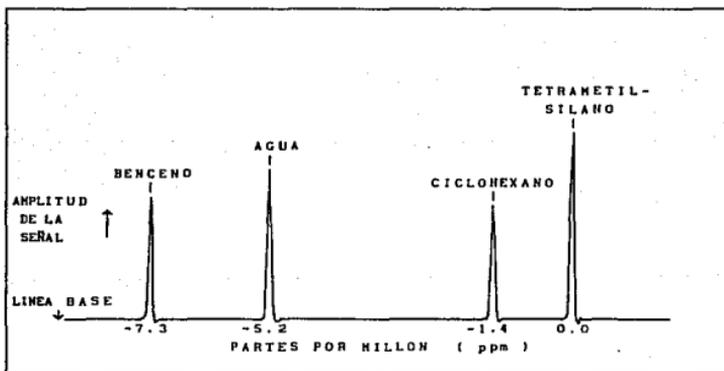


FIG. 14.- Espectro para benceno, agua y ciclohexano respecto al tetrametilsilano (TMS).

Es común dar los corrimientos químicos con el parámetro δ sin unidades, definido por :

$$\delta = \frac{H - H_r}{H_r} * 10^6 \quad \text{partes por millon (ppm)} \quad (10)$$

Donde $H - H_r$ es la diferencia entre la muestra y la referencia. Debido a que los campos no se pueden medir con mucha exactitud, es más conveniente calcular δ de la expresión

$$\delta = \frac{\nu - \nu_r}{\nu_o} * 10^6 \quad (\text{ppm}) \quad (11)$$

Donde $\nu - \nu_r$ es la diferencia entre la muestra y la referencia en unidades de frecuencia, hay que tomar en cuenta que distintos espectrómetros operan a diferentes frecuencias, por eso es importante que δ no tenga unidades.

3.2. PRINCIPIOS BASICOS.

A continuación se va a discutir la descripción clásica de la condición de resonancia.

Podemos empezar suponiendo a una carga en rotación como una corriente circulando en una espira y que se comporta como un dipolo magnético cuyo momento m está dado por

$$m = iA \quad (12)$$

Donde i es la corriente equivalente y A es el area de la espira. Una carga q girando a $\nu/2\pi r$ revoluciones por segundo es equivalente a una corriente $i=q\nu/2\pi r$ (13) para ser consistente en unidades, dividimos entre c y nos queda

$$m = q \nu r/2c \quad (14)$$

Por otro lado, la masa M de la partícula al girar produce un momento angular \vec{p} , que es un vector paralelo al eje de rotación y de magnitud Mvr . El movimiento de giro es común a la masa y a la carga, por lo que el vector momento magnético es colineal y directamente proporcional al del momento angular de acuerdo a

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2Mc} \vec{p} \quad (15)$$

A la relación $\gamma = \vec{\mu}/\vec{p}$ se le llama razón giromagnética y es una propiedad característica de la partícula.

Si a la carga que se encuentra girando se le coloca un campo magnético \vec{H}_0 con su momento magnético a un ángulo θ respecto a la dirección del campo, entonces éste experimentará un momento \vec{L} que tiende a alinearlo a la dirección del campo.

Se sabe que $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{L}$ y también que $\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0$

así que
$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{q}{2Mc} \vec{p} \times \vec{H}_0 = \gamma \vec{p} \times \vec{H}_0 \quad (16)$$

Esta reacción describe la precesión de \vec{p} respecto a H_0 con una velocidad angular ω_0 definida por $\frac{d\vec{p}}{dt} = \omega_0 \vec{p}$ (17)

así que $\omega_0 = \gamma H_0$ (18)

Esta es la ecuación de Larmor que puesta en función de la frecuencia

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (19)$$

Como se puede notar la frecuencia de precesión es independiente del ángulo de inclinación del eje de la partícula

a la dirección del campo.

El siguiente paso es aplicar un pequeño campo magnético oscilante \vec{H}_1 a ángulo recto respecto al campo principal \vec{H}_0 en tal forma que cuando la frecuencia de éste campo corresponda a la frecuencia de resonancia o sea, la de Larmor, el dipolo magnético absorberá energía.

Substituyendo q por e en la ecuación del momento magnético, nos queda

$$\mu = \frac{ep}{2Mc} \quad (20)$$

Esto se puede aplicar a partículas atómicas con tal de poner $m\hbar$ en vez de p e introducir el factor g de Landé.

Para un electrón libre $g_e = 2.0023$, mientras que para el protón $g_N = 5.5849$. Los momentos magnéticos del electrón y del núcleo están dados por

$$\mu = \frac{g_e}{2} \left[\frac{he}{4\pi Mec} \right] = \frac{g_e \beta_e}{2} \quad \text{para el electrón y} \quad (21)$$

$$\mu = g_N I \left[\frac{he}{4\pi Mnc} \right] = g_N I \beta_N \quad \text{para el protón} \quad (22)$$

donde β_e y β_N son los magnetones de Bohr y nuclear respectivamente iguales a $9.2712 * 10^{-21}$ y $5.0493 * 10^{-24}$ erg/gauss respectivamente.

Por otro lado, la razón giromagnética γ para

partículas subatómicas se define como

$$\gamma = \frac{\mu}{Ih} \quad (23)$$

Sustituyendo algunas de las ecuaciones anteriores nos resultan las condiciones de resonancia para el electrón y el núcleo magnético;

$$h \nu_0 = g_e \beta_e H_0 \quad \text{y} \quad h \nu_0 = g_N \beta_N \nu H_0 \quad (24)$$

Para un campo magnético estacionario de 10 Kgauss, la frecuencia del campo oscilante H_1 debe ser de 28,000 Mc/seg. para obtener resonancia con el electrón, mientras que la frecuencia para la resonancia del hidrógeno debe ser de 42 Mc/seg. En la práctica, la resonancia electrónica se estudia a menores campos magnéticos y a frecuencia de 9,000 Mc/seg. Para resonancia magnética nuclear, a campos de 10 Kgauss se tiene para los siguientes núcleos las siguientes frecuencias:

^1H	: 42.576 Mc/s	^{13}C	: 10.705 Mc/s
^2H	: 6.536 Mc/s	^{14}N	: 3.077 Mc/s
^3B	: 13.66 Mc/s	^{19}F	: 40.055 Mc/s

3.3. DESCRIPCION DEL SISTEMA DE DETECCION.

En general se puede decir que existen dos tipos de espectrómetros de resonancia magnética nuclear, los de una bobina y los de bobina doble, aunque naturalmente hay muchas

versiones de cada uno de ellos, sin embargo, el tipo de aplicaciones es lo que define que aparato se debe usar.

Independientemente del tipo de necesidades que se requiera satisfacer, un buen espectrómetro debe tener las siguientes características:

- a) Un electroimán capaz de producir campos muy homogéneos de 1,000 a 25,000 gauss.
- b) Una unidad de barrido que permita producir variaciones finas del campo magnético.
- c) Un contenedor giratorio de la muestra que contenga la bobina receptora de R.F.
- d) Un oscilador de R.F. que opere en el rango de 4 a 100 Mc/s.
- e) Un receptor y amplificador de R.F.
- f) Un procesador de datos.

En la figura 15 se muestra un esquema simplificado de un espectrómetro convencional.

Como se puede notar, la calidad de cada uno de los diferentes parámetros del espectrómetro define el nivel al que se puede trabajar con él. Por otro lado, el área bajo la curva es directamente proporcional al número de núcleos absorbentes de esa frecuencia particular de resonancia. Al medir intensidades relativas de 2 o más bandas de absorción se puede estimar el número relativo de núcleos en grupos químicos, Se

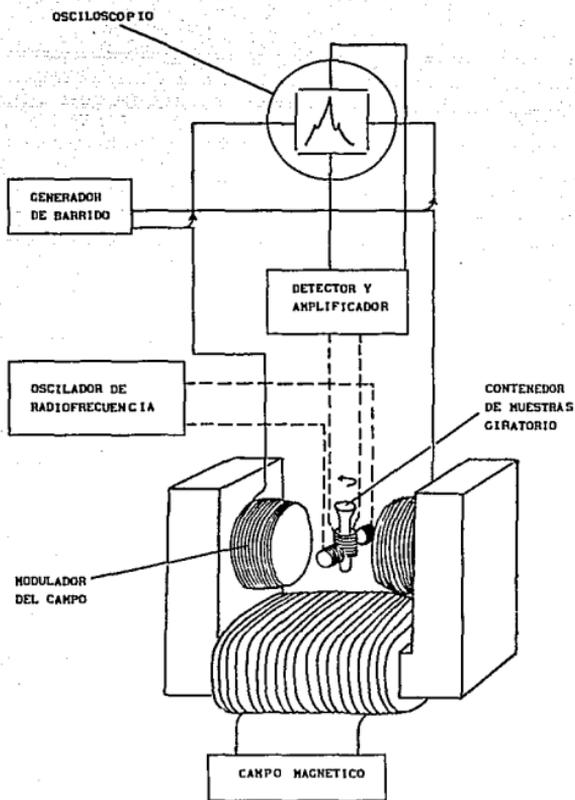


FIG. 15.- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear.

puede introducir errores al medir las alturas de los picos, ya que éstos no son necesariamente proporcionales a las áreas, debido a la variación en la forma del pico.

Como en todos los métodos experimentales, en RMN es de gran importancia la calibración del instrumento, ya que esto asegura la identificación real de los picos bajo estudio. Un método práctico de calibración es introducir una frecuencia conocida, modulando ya sea la R.F. o el campo magnético. Para trabajo de alta calidad se puede usar un generador de audio con el que se puede ajustar a niveles mejores del 0.1%. La homogeneidad del campo mejora al girar la muestra, la frecuencia de giro se puede leer directamente de un contador de vueltas conectado a un oscilador de precisión o medido con un contador de frecuencias. Se requieren frecuencias de 10 a 50 c/s. En la figura 16 se observa la resonancia del hidrógeno de ciclohexano a 40Mc/s modulada a 100 c/s.

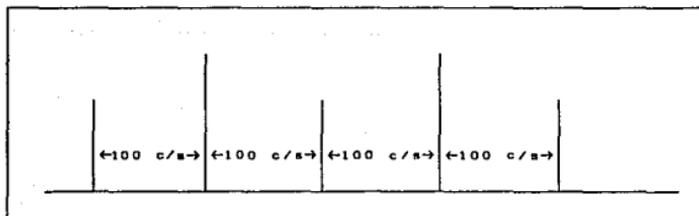


FIG. 16.- Señal modulada a 100 c/s, de resonancia del hidrógeno del ciclohexano.

La ecuación de Larmor (Ecuación 19) indica que a campos magnéticos aplicados más intensos (H_0), se requieren mayores frecuencias oscilatorias ν , de tal manera que a intensidades de campo de 22,500 gauss por ejemplo se requieren frecuencias de 90 MHz, en estas condiciones son la intensidad del campo y la frecuencia del oscilador de R.F., las variables a manipular para conseguir la resonancia (cambio de espín) en el protón. Se puede mantener constante la intensidad del campo H_0 y variar la frecuencia ν o mantener constante la frecuencia y variar la intensidad del campo. Este último método es más práctico desde el punto de vista del diseño de instrumentos, y comunmente es utilizado en los modernos espectrómetros de RMN comerciales.

4.- ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

4.1. INTRODUCCION.

Existen varios tipos de espectroscopías que desde su origen se han aplicado a la Física Nuclear, y poco a poco se les han encontrado aplicaciones a diferentes campos científicos, por ejemplo: Análisis de rayos X de fluorescencia, Análisis por activación con neutrones, Resonancia Magnética Nuclear, Efecto Mossbauer, etc. Esta última es el mejor ejemplo de lo que afirmamos anteriormente, ya que solamente en Química Analítica el número de publicaciones desde su origen (1958) se ha incrementado en forma exponencial, pudiéndose afirmar que todavía no llega al límite de sus aplicaciones.

Una aplicación conveniente es la caracterización de estados reducidos en diferentes compuestos de algún elemento susceptible de sufrir efecto Mössbauer, tal es el caso del hierro y en particular de diferentes ferratos que sufren cambios químicos (debido a diferentes agentes) y que se convierten en ferritos; todo este proceso se puede seguir con espectroscopia Mössbauer con bastante exactitud.

4.2. PRINCIPIOS BASICOS.

En el año de 1957 el físico alemán R.L. Mössbauer

realizando estudios de absorción resonante observó, que cuando un núcleo pasa de un estado de energía interna relativamente pequeña al estado más bajo posible o sea cuando emite un fotón o rayo Gamma, retrocede para conservar el impulso lineal; esto significa que toma energía y desplaza la línea de radiación Gamma en una cantidad que es comparable ordinariamente al ensanchamiento Doppler.⁽¹¹⁾

Basándose en lo anterior Mössbauer encontró que los rayos Gamma pueden ser emitidos sin que el núcleo retroceda y así toda la energía de la transición Gamma queda en el fotón, esto puede lograrse fijando los átomos radiactivos en una matriz sólida (por ejemplo un compuesto cristalino, una solución congelada); en estas condiciones los átomos radiactivos emisores solo pueden ceder a la estructura sólida energía de retroceso en cuantos enteros.

Si la energía de retroceso es menor que una unidad de energía de vibración de la estructura, habrá una probabilidad finita de que se emitan los rayos Gamma sin retroceso. De este modo se obtienen cuantos de energía monocromáticos, cuyo único ensanchamiento es consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg, que expresa que la incertidumbre Gamma (Γ) en la energía es proporcional a la constante de Plank (h), dividida entre la vida media del estado excitado (t):

$$\Gamma = \frac{0.693 h}{2 \pi t} = \frac{4.56 * 10^{-16}}{t} \quad (25)$$

Donde Γ está dada en electrón-volts (ev) y la vida media en segundos (seg).⁽¹²⁾

4.3. SENSIBILIDAD.- En los núcleos típicos que presentan el efecto Mössbauer la dispersión de energía Gamma es solamente de 10^{-12} a 10^{-14} de su energía total. Esta alta precisión es el verdadero merito del efecto Mössbauer, ya que proporciona cuantos de energía con finura inigualada, permitiendo por lo tanto detectar minúsculas variaciones de energía que antes quedaban enmascaradas, así como resolver interacciones hiperfinas que antes estaban totalmente excluidas de la observación experimental.⁽¹²⁾

Como recompensa a sus importantes investigaciones en 1961 se le otorgó el premio Nobel en Física.⁽¹³⁾

Mössbauer señaló que los núcleos de las fuentes deben estar dentro de un sólido cristalino frío, así se emite una parte de los rayos Gamma sin ensachamiento Doppler, ni desplazamiento por retroceso.

El impulso por retroceso cedido al cristal es el mismo que el que se cedería a un átomo libre, pero si los átomos

están enlazados rígidamente en él, éste retrocede como un todo y la energía de retroceso que pasa al cristal entero es despreciable, como lo indica la siguiente ecuación:

$$E_r = \frac{E_o^2}{2 M_{ef} c^2} \quad (26)$$

Donde:

- E_r = Energía de retroceso
- E_o = Energía inicial
- M_{ef} = Masa efectiva del cristal
- c = Velocidad de la luz

Es importante señalar que el enlace de los átomos en los cristales es más bien elástico que rígido y existe la posibilidad de que se transfiera parte de la energía de vibración de los átomos en la red cristalina, por lo tanto para evitar esta energía de vibración es necesario mantener el cristal a baja temperatura.

Consideremos ahora el experimento de absorción por resonancia nuclear, si el rayo Gamma procedente de un núcleo excitado choca con un núcleo idéntico en su estado fundamental, será absorbido y disminuirá la intensidad del haz de rayos Gamma y si el núcleo absorbente no tiene la misma estructura física y química que el emisor no habrá resonancia. esto se muestra en las figuras 17 y 18.

Para usar el efecto Mössbauer como técnica espectroscópica ha de hallarse algún medio de alterar artificialmente la energía de los rayos Gamma procedentes de la fuente, de modo que pueda cruzar la energía de resonancia y se observe un cambio en la razón de conteo del detector. Esto puede efectuarse colocando la fuente en un oscilador que se desplace con relación al absorbedor. El efecto Doppler resultante altera la energía de los rayos Gamma en una cantidad proporcional a la velocidad relativa entre la fuente y el absorbedor. La velocidad v requerida para desplazar la energía del fotón Gamma (γ), en una semianchura de línea, se calcula fácilmente así:

$$v/c = \frac{\Gamma}{E_r} \quad (27)$$

Donde:

- v = Velocidad
- c = Velocidad de la luz
- Γ = Ancho natural de la línea
- E_r = Energía del fotón

Como la semianchura de la línea suele ser de casi 10^{-12} de la energía de los rayos Gamma, la velocidad necesaria es del orden de 10^{-12} de la velocidad de la luz "c", o sea de unos 0.3 mm/seg.

Esta velocidad puede obtenerse por medios mecánicos, con tornos, levas o discos giratorios y más

frecuentemente ahora con transductores electromagnéticos mediante accionamientos eléctricos, bocinas de alta fidelidad y vibradores.

Lo expresado anteriormente permite definir las cuatro condiciones que han de cumplirse para poder observar la emisión de rayos Gamma sin retroceso y su reabsorción resonante:

- a) Los átomos emisores y los absorbedores deben estar en medio sólido para evitar los efectos del retroceso y el ensanchamiento térmico.
- b) La energía de los rayos Gamma debe ser bastante débil (10^4 a 10^5 ev).
- c) La vida media nuclear excitada debe estar en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-11} segundos, pues los casos con duración mayor producen líneas que son demasiado estrechas para la detección y los casos con duración más breve dan líneas muy anchas y por lo tanto, se pierden en el ruido de fondo o sea en las variaciones estadísticas.
- d) El coeficiente de conversión interna debe ser lo más pequeño posible (de 0 a 20) para asegurar que un número apreciable de transiciones se manifiesten como fotones Gamma y como electrones de conversión



FIG. 17.- Ejemplo de la condición de resonancia.

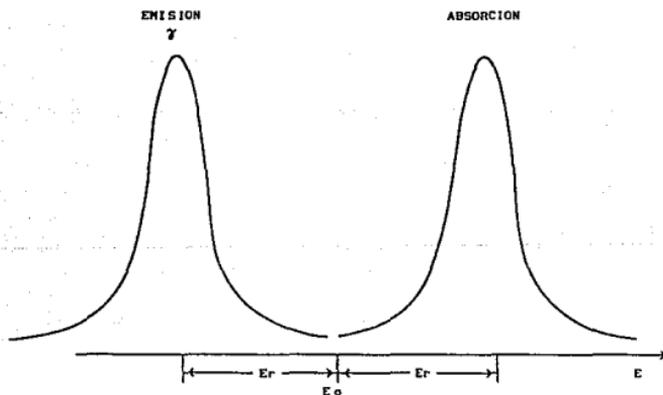
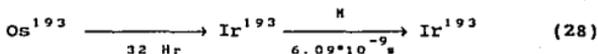


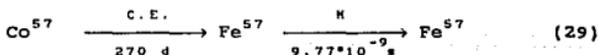
FIG. 18.- La resonancia no es posible si la energía de retroceso perdida excede el ancho de línea.

Se ha encontrado que cerca de 92 isótopos de 45 elementos diversos experimentan transiciones Gamma sin retrocesos en las condiciones adecuadas, sin embargo no todos ellos se han utilizado en experimentos químicos, ya que aparte de las cuatro condiciones ya citadas deben cumplir con la más importante que es contar con un precursor de vida larga conveniente que origine el estado de vida corta Mössbauer. Los métodos más comunes para lograr los niveles deseados utilizan procesos radiactivos precursores como son: emisión de partículas beta, captura electrónica, transiciones isoméricas Gamma y emisión de partículas alfa. A continuación se muestran estos tipos de decaimiento:

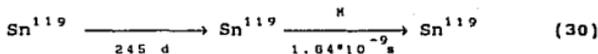
Emisión de partículas beta:



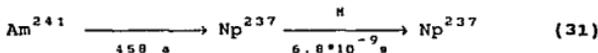
Captura electrónica:



Transición isomérica:



Emisión de partícula alfa:



Para facilidad experimental son deseables aunque

no imprescindibles otras condiciones adicionales como son:

a) Abundancia natural razonable del isótopo utilizado, b) Una apreciable fracción de procesos sin retroceso en el intervalo de temperatura desde el nitrógeno líquido hasta la del laboratorio y c) Una anchura de línea natural bastante pequeña que permita resolver las interacciones hiperfinas.

Este conjunto de requisitos se cumplen del modo más conveniente en el Fe^{57} y en el Sn^{119} , estos dos elementos son los dos más fáciles de estudiar. Otros elementos cuyo comportamiento químico se ha estudiado mediante la espectroscopía Mössbauer son: Antimonio, telurio, xenón, oro, europio. ⁽¹²⁾

Los elementos que pueden estudiarse mediante esta técnica están muy repartidos en el sistema periódico y para cada investigación se dispone de elementos representativos con electrones de valencia en cada uno de los cuatro tipos de orbitales s, p, d, f. La limitación principal es la falta de núcleos Mössbauer entre los elementos más livianos como son: hidrógeno, boro, carbono y fluor, afortunadamente es fácil estudiar muchos de estos elementos mediante la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), hasta cierto punto ambas técnicas son complementarias.

En la tabla III, se muestran los elementos que son

TABLA 1.- Elementos que son susceptibles de presentar el efecto MÖSSBAUER.

TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS

IA																	GASES NOBLES				
H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rt	Ha																	
**																					
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw						

susceptibles de sufrir el efecto Mössbauer así como el número de isótopos de cada uno de los elementos en los que se ha observado dicho efecto.

4.4. FUENTES MÖSSBAUER.- Las fuentes Mössbauer más comunes son: Co^{57} que decae a Fe^{57} , el Sn^{119} que decae a Sn^{119} y el Te^{129} que decae a I^{129} . Algunas de las características que deben presentar las fuentes Mössbauer son:

- 1).- La sección eficaz de absorción debe ser grande y la energía de retroceso pequeña.
- 2).- Las fuentes deben poder encapsularse para usarse por tiempos grandes con un mínimo de precaución, o sea, se busca que los precursores tengan una vida larga y sean muy activos.
- 3).- Las fuentes deben producir rayos Gamma sin ensanchamientos apreciables de línea, el ideal es aquel que se acerque al ancho natural de línea.
- 4).- Que no haya desdoblamiento de línea debidos a efectos hiperfinos, o sea, que la línea sea única
- 5).- Que la cantidad de isótopo resonante en estado base sea pequeña para disminuir ensanchamientos de la línea emitida por la fuente.

6).- Es deseable que el isótopo tenga una abundancia natural considerable, ya que a veces es necesario enriquecer los compuestos en el absorbedor a causa de los porcentajes tan pequeños de los elementos a estudiar.

Una fuente muy utilizada es la de Co^{57} difundida en rodio. Este núclido es producido por la reacción $\text{Fe}^{56} (d,n) \text{Co}^{57}$ con energías máximas del deuterón de 9.5 Mev. El núclido se deposita en matrices metálicas para reducir los efectos químicos de las transiciones nucleares del precursor (como captura electrónica, desexcitaciones sucesivas) y se deposita por electrodeposición o evaporación en atmósfera inerte y con temperaturas entre 700 y 1000 °C .

En la figura 19 se muestra el esquema de desintegración para el Fe^{57} .

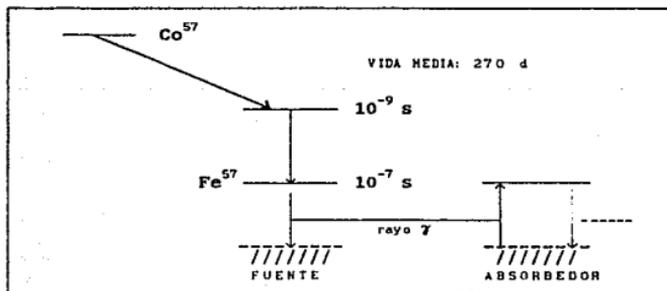


FIG. 19.- Esquema de desintegración para el Fe^{57} .

4.5. DESCRIPCION DEL SISTEMA DE DETECCION.

Existen distintos métodos experimentales para lograr el efecto Mössbauer, desde usar equipo instrumental básico como puede ser un torno y un osciloscopio, hasta sistemas altamente sofisticados en los cuales se usan todas las ventajas de la electrónica moderna. En la figura 20 se muestra un diagrama de bloques de un sistema convencional para realizar espectroscopía Mössbauer.

A continuación vamos a describir brevemente cada una de las partes del espectrómetro Mössbauer.

DETECTOR.- El detector debe ser "sensible" a rayos X en el rango de 10 a 80 Kev. y desde luego debe tener su mayor eficiencia en este rango de energías. Los detectores más usados son en orden de importancia como siguen: Detector de estado sólido de Si-Li que tiene alta resolución pero baja eficiencia; detector proporcional que tiene resolución y eficiencia intermedia y el detector de ioduro de sodio cuya eficiencia es la más alta pero tiene la peor resolución, (ver figura 3).

FUENTE DE ALTO VOLTAJE.- De los detectores anteriores, el que tiene mayor exigencias para la fuente de alto voltaje es el detector proporcional, pero actualmente las fuentes comerciales son relativamente baratas y llenan todos

los requisitos, por lo que no representan ningún problema.

En cuanto a las demás partes del espectrómetro podemos decir que es necesario que cubran ciertos requisitos de estabilidad y rapidez; la estabilidad se requiere ya que muy a menudo se necesitan tiempos largos para obtener un espectro y la rapidez es necesaria para poder utilizar fuentes intensas y lograr altas razones de conteo.

DRIVER.- Hay distintos tipos de drivers, P. Castro⁽¹⁵⁾ describe uno con gran flexibilidad de usos y económico, tiene un error menor del 2% en cuanto a la linealidad y estabilidad y la señal de sincronía viene del MCA (multicanal).

TRANSDUCTOR.- El transductor puede ser un motor de doble bobina o una bocina.

FUENTE RADIATIVA.- Aunque es posible producir fuentes radiactivas de Co^{57} , es preferible usar las comerciales, ya que ofrecen todas las ventajas.

Una vez que se procesa la información en el MCA es necesario obtener esta en forma de datos, ya sea en lista de cinta perforada o magnética, en gráfica o directamente pasarla a computadora.

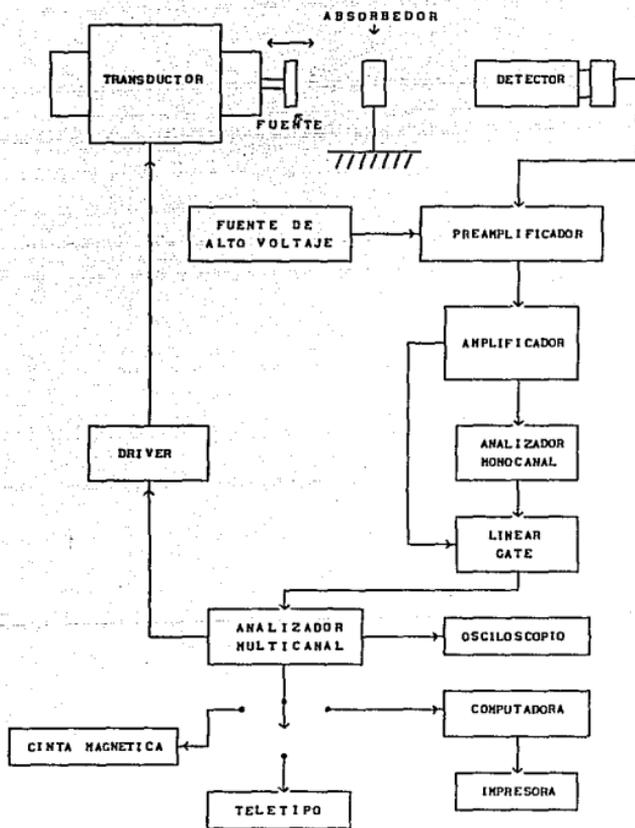


FIG. 20.- Diagrama de bloques de un espectrómetro Mössbauer convencional.

4.6. PARAMETROS MÖSSBAUER Y APLICACIONES.

Los principales parámetros que pueden observarse en la espectroscopía Mössbauer son: los corrimientos isoméricos o desplazamientos químicos, el desdoblamiento cudrupolar, las interacciones magnéticas hiperfinas o efecto Zeeman nuclear, el ancho de línea Gamma y el porcentaje de absorción o fracción Mössbauer.

Estos parámetros y su dependencia con la temperatura aportan una gran cantidad de información de importancia química.

4.6.1. CORRIMIENTO ISOMERICO (I.S.).- Este efecto se produce porque el núcleo tiene un volumen finito que se altera al pasar del estado excitado al estado fundamental, la densidad de carga del núcleo varía como resultado de la transición Gamma y con ella la interacción coulombiana entre la carga positiva y la densidad de electrones "s" en el núcleo; está dado por:

$$I.S. = 4/5 \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left[|\psi_s(o)|_a^2 - |\psi_s(o)|_f^2 \right] \quad (32)$$

Donde:

R es el radio del núcleo

$|\psi_s(o)|_{a,f}^2$ es la densidad electrónica en el núcleo del absorbedor (a) y de la fuente radiactiva (f).

ΔR es la diferencia entre el radio nuclear del

estado isomérico y el radio nuclear del estado base.

Resulta que la diferencia entre los niveles de energía nucleares (y por tanto la energía del rayo Gamma) depende estrechamente de la variación de la densidad de electrones "s" en el núcleo y cualquier cambio en esta densidad se manifestará a su vez como un corrimiento en la posición de la línea de resonancia.

Por lo tanto la espectroscopía Mössbauer proporciona un medio sensible de observar variaciones de la densidad de electrones "s" en el núcleo y como tal densidad varía a su vez según sean los enlaces, también estos pueden ser estudiados.

En el corrimiento isomérico influyen cuatro factores principales que son:⁽¹²⁾

- a).- El estado de oxidación o valencia del elemento, antes esto era a menudo muy difícil de determinar en los sistemas cristalinos, sobre todo cuando era necesario distinguir entre dos valencias distintas por un lado, o una valencia promedio o intermedia por el otro. Con la espectroscopía Mössbauer se ha demostrado que el azul de Prusia (formado a partir de una sal férrica y un ferrocianuro); es idéntico al azul de Turnbull (formado con sal ferrosa y

ferrocianuro); ambos son ferrocianuro férrico donde pueden identificarse el Fe^{3+} de espín alto y el Fe^{2+} con espín bajo, como se puede ver en las figuras 21 y 22.

- b).- Los efectos de covalencia y los efectos de blindaje de un conjunto de electrones sobre otro. En un átomo cada electrón está distribuido sobre una región definida del volumen atómico y su interacción coulombiana con el núcleo resulta influenciada por su participación en el enlace químico así como por la distribución electrónica y los efectos de protección de todos los demás electrones en el átomo.

La densidad de electrones "s" en el núcleo de un átomo de europio se altera cuando se añade un electrón 4f al pasar del estado európico ($4f^6$) al europoso ($4f^7$). Análogamente la sucesiva pérdida de electrones "d" al pasar de Fe^{2+} a Fe^{3+} y luego a Fe^{4+} influye en la densidad de electrones "s" del núcleo de hierro y por lo tanto en el desplazamiento químico.

- c).- El poder sustractor de electrones que tienen los grupos sustituyentes electronegativos altera claramente la densidad de electrones en el átomo central y el corrimiento isomérico Mössbauer da una medida numérica de este efecto.

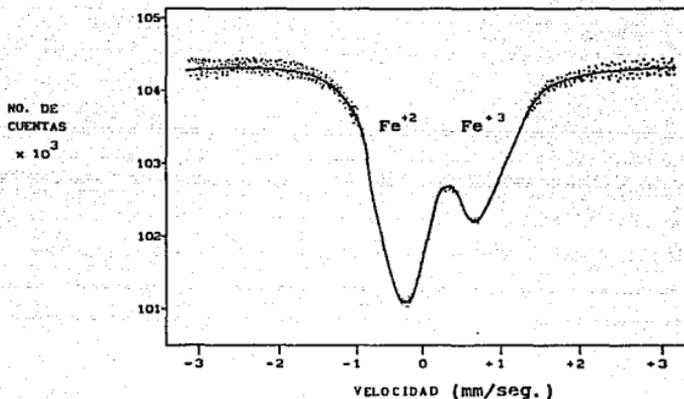


FIG. 21.- Espectro Mössbauer de azul de Prusia.

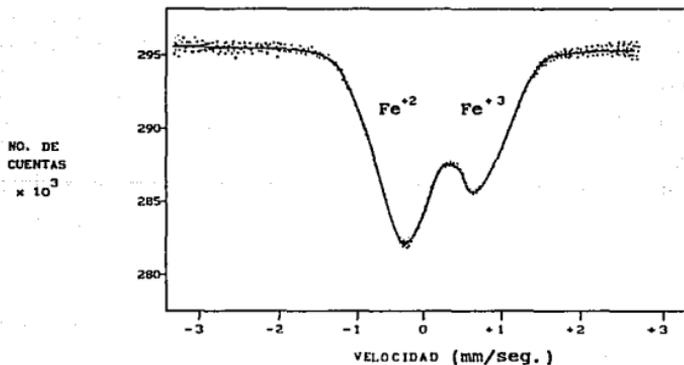


FIG. 22.- Espectro Mössbauer de azul de Turnbull.

d).- En el problema de átomos de metales en complejos de coordinación que ceden algo de su densidad de electrones por retrodonación a sus ligandos se ha encontrado por ejemplo; que los estados fundamentales de oxidación en complejos de coordinación no reflejan la densidad real de electrones en el átomo central, que es el caso de la reducción del ferricianuro a ferrocianuro en el que se añade un electrón a los orbitales del hierro, cambiando el complejo de paramagnético a diamagnético y a su vez el átomo de hierro desplaza parte de su densidad electrónica (del orden de un electrón) sobre los seis ligandos de cianuro y la densidad electrónica en el hierro es casi la misma en ambos complejos.

Por lo tanto el efecto Mössbauer puede decir qué proporción de electrón-reductor está en el átomo central de un complejo y cuál sobre los orbitales de los ligandos, para corroborar lo antes dicho se muestra un espectro (fig 23) de ferrato de potasio donde se indica el corrimiento isomérico con respecto al eje de velocidad.

4.6.2. DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLEAR (ΔE_Q : Separación entre picos).- El desdoblamiento cuadrupolar se debe a que la distribución de la carga positiva en el núcleo no tiene simetría esférica y por lo tanto cualquier estado nuclear con número cuántico de espín I mayor a $1/2$ tiene una distribución no

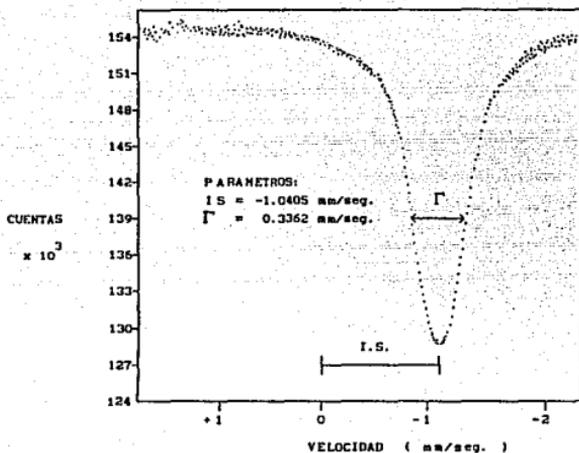


FIG. 23.- Espectro Mössbauer de ferrato de potasio.

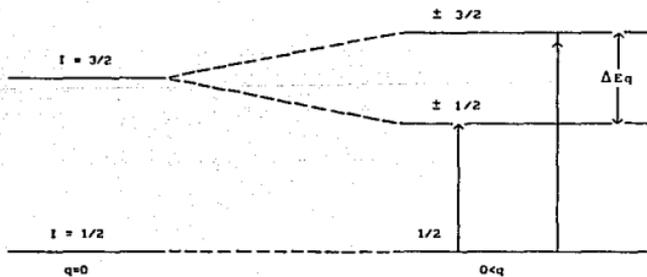


FIG. 24.- El momento cuadrupolar da lugar a dos energías de transición posibles.

esférica de carga que se caracteriza por un momento cuadrupolar, dando lugar en el caso más sencillo a dos energías de transición posibles, como se muestra en la figura 24. Como ejemplo de desdoblamiento cuadrupolar se muestra un espectro de ferrito de potasio⁽¹⁴⁾, donde se puede apreciar también el corrimiento isomérico y el ancho natural de línea Γ ; Figura 25.

Por lo tanto, se puede utilizar un núcleo Mössbauer como indicador para tener información acerca de las simetrías locales y los gradientes de campo dentro de un cristal.

Las interacciones cuadrupolares proporcionan también información sobre el desequilibrio de los electrones (p) y (d) en los compuestos químicos y pueden a menudo utilizarse como diagnóstico en estudios de estructuras moleculares.

Una aplicación bastante distinta del desdoblamiento cuadrupolar es la detección de pequeñas desviaciones respecto a la simetría ideal y la determinación de la energía de separación entre diversos estados orbitales. Esto puede hacerse estudiando la dependencia de las interacciones cuadrupolares con la temperatura y deducir por ello los cambios inducidos térmicamente en la población de electrones en los diversos orbitales que dan lugar al gradiente de campo eléctrico.

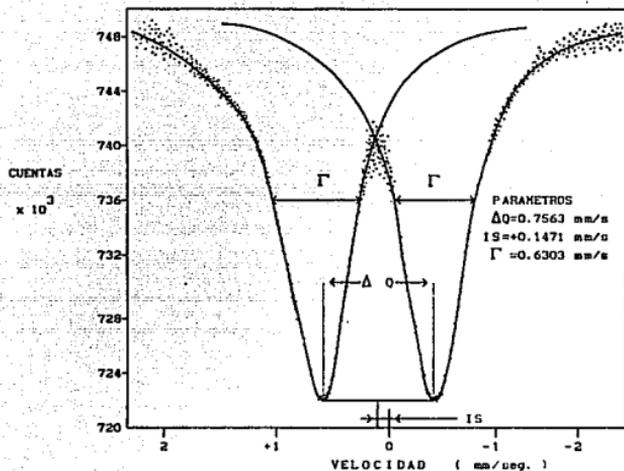


FIG. 25.- Espectro Mössbauer de Ferrito de potasio.

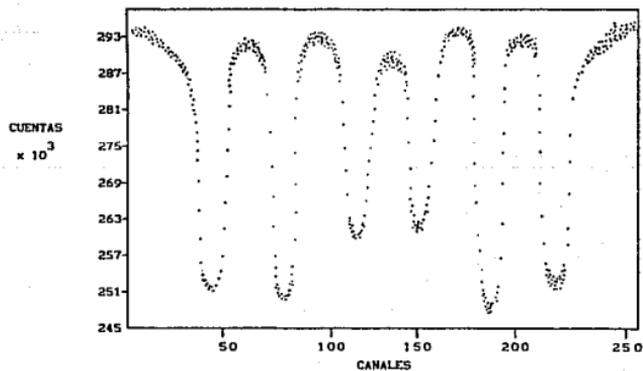


FIG. 26.- Espectro Mössbauer de calibración de Fe^{57} .

En resumen se podría decir que el desdoblamiento cuadrupolar resulta de la interacción del gradiente de campo eléctrico con el momento cuadrupolar nuclear y se puede calcular en la siguiente forma:

$$\Delta E_q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (33)$$

Donde:	ΔE_q	Es el desdoblamiento cuadrupolar nuclear
	Q	Es el momento cuadrupolar nuclear
	e	Es la carga del electrón
	q	Es la componente del gradiente de campo eléctrico, debido a una carga puntual a cierta distancia del núcleo.
	η	Es un factor de asimetría
	I	Es el número cuántico de espín nuclear
	I_+, I_-	Son los operadores de corrimiento

4.6.3. INTERACCIONES MAGNETICAS HIPERFINAS.- Las interacciones magnéticas hiperfinas o efecto Zeeman Nuclear se lleva a cabo cuando se coloca en un campo magnético un núcleo con número cuántico de espín I y por lo tanto su nivel de energía se divide en $2I + 1$ niveles para los niveles $3/2$ y $1/2$ del Fe^{57} .

Esto sucede porque el campo magnético intrínseco de un cristal paramagnético o ferromagnético dividirá las líneas en varios componentes, cuyo número dependerá de los espines de los núcleos en sus estados superiores y fundamental. La

separación es proporcional al campo en el núcleo y también depende de los espines y momentos magnéticos de aquellos estados.

Para el Fe^{57} el estado superior se desdobra en cuatro estados que difieren poco en energía y el estado fundamental se desdobra en dos, de modo que las líneas de emisión y de absorción se dividen cada una en seis componentes.

La separación de los niveles es directamente proporcional al campo magnético H en el núcleo y la espectroscopía Mössbauer proporciona un medio para medir la magnitud y sentido de este campo.^(11,12)

En la figura 26 se muestra un espectro Mössbauer de calibración de Fe^{57} con seis picos, en la figura 27 se muestran las transiciones permitidas en el efecto Zeeman nuclear.

4.6.4. ANCHO DE LA LINEA GAMMA (Γ).- La Gamma se define como el ancho de línea a la mitad de su altura y es llamada "ancho natural de la línea de emisión", este ancho está relacionado con la vida media por medio del principio de incertidumbre de Heisenberg que expresa:

$$h = t_{1/2} \Gamma \quad (34)$$

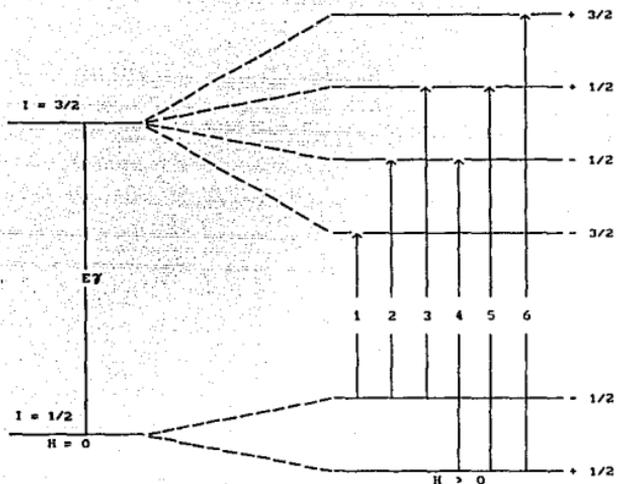


FIG. 27.- Transiciones permitidas en el efecto Zeeman nuclear.

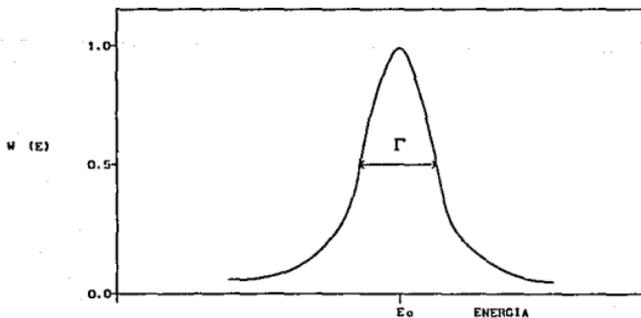


FIG. 28.- Curva Lorentziana del espectro de radiación Gamma.

Donde: Γ = Ancho natural de la línea de emisión.
 h = Constante de plank.
 $t_{1/2}$ = Vida media.

El ancho de línea total es la suma de todos los anchos de línea parciales:

$$\Gamma = \sum_1^n \Gamma_i \quad (35)$$

Cuando el número de tipos de decaimiento se incrementa, la vida media del estado excitado decae. En la figura 28 se muestra una curva Lorentziana del espectro de radiación Gamma mostrando su ancho natural de línea.

4.6.5. FRACCION MÖSSBAUER O PORCIENTO DE ABSORCION.- La fracción Mössbauer es un parámetro dinámico de la resonancia Gamma que depende del movimiento de los núcleos, nos da la probabilidad de que la transición ocurra en la emisión y absorción del cuanto o rayo Gamma. Dicha probabilidad está representada por el área marcada en la figura 18 y la ecuación que la representa es la siguiente:⁽¹³⁾

$$f = 1 - E_r/hw \quad (36)$$

Donde: f = Fracción Mössbauer
 E_r = Energía de retroceso
 h = Constante de Plank
 w = Frecuencia

III.- PARTE EXPERIMENTAL

PRACTICA NO 1

5.- "ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES"

5.1. EQUIPO NECESARIO:

- 1) Detector integral de centelleo de 3"x 3".
- 2) Preamplificador ORTEC 113.
- 3) Amplificador ORTEC 450.
- 4) Fuente de alto voltaje ORTEC 556.
- 5) Computador personal, (P.C.).
- 6) Tarjeta "The nucleus" instalada en P.C.
- 7) Blindaje de plomo para el detector.
- 8) Diferentes láminas de metales ultrapuros.
- 9) Fuente radiactiva de neutrones de Am-Be de 5Ci, en el irradiador.
- 10) Fuentes radiactivas de Co^{60} , Na^{22} y Cs^{137} para calibrar.

5.2. CALIBRACION DEL ESPECTRO GAMMA.

- 5.2.1. Conectar el detector a la fuente de alto voltaje, al preamplificador y al amplificador, éste último deberá conectarse a la tarjeta "The nucleus" en la P.C.
- 5.2.2. Antes de encender la fuente asegurarse que el alto voltaje está en cero volts. Encender el alto voltaje, el amplificador, y por último la computadora.
- 5.2.3. Colocar la tapa al blindaje del detector y obtener el

espectro de fondo, (debida a la radiación circundante).

5.2.4. Colocar la fuente de Co^{60} sobre el detector y colocar la tapa al blindaje y obtener el espectro, proceder de la misma manera para las fuentes de Na^{22} y de Cs^{137} , para de esta manera completar la siguiente tabla:

	E (MeV)	CANAL
a) Co^{60}	<u>1.173</u>	<u>3049</u>
	<u>1.333</u>	<u>3502</u>
b) Na^{22}	<u>1.27</u>	<u>3301</u>
	<u>0.511</u>	<u>1369</u>
c) Cs^{137}	<u>0.661</u>	<u>1721</u>

5.2.5. Ajustar los datos por mínimos cuadrados. La recta de calibración es:

$$E(\text{MeV}) = \underline{-0.0110171} + \underline{3.8658 \times 10^{-4}} \text{ Canal.}$$

$$\text{Coeficiente de Correlación: } r = \underline{0.99978}$$

5.2.6. Determinación de la distancia óptima de irradiación:

Colocar la lámina de Indio en la ranura a 1cm de la fuente, durante un tiempo t_i determinado, sacar la lámina del irradiador y tomar su espectro durante un tiempo t_e fijo, anotar las cuentas integrales netas de un determinado pico. Realizar lo anterior para otras distancias, la distancia óptima será aquella con mayor número de cuentas integrales.

Distancia óptima a la fuente: 13 cm.

5.3. Obtención del espectro de las distintas láminas incógnita :
Pesar las láminas en la balanza analítica, colocarlas en el irradiador el tiempo necesario (seis vidas medias aproximadamente para saturación) y a la distancia adecuada,

una vez hecho ésto, colocarlas en el espectrómetro Gamma y obtener su espectro. Localizar en cada espectro un pico de una energía característica y obtener el área neta bajo el pico. Se procede de igual manera con las demás láminas para así poder completar las siguientes tablas :

TABLA 1.- Datos reportados.

LAMINA No.	ISOTOPO BLANCO	P. MOLEC. (gr/mol)	σ (b)	ABUNDANCIA ISOTOPICA X	$t_{1/2}$ (min)	ENERGIAS γ (MeV)
1	<u>Ag¹⁰⁷</u>	<u>108</u>	<u>35</u>	<u>51.35</u>	<u>2.4</u>	<u>0.614 [90.1%]</u>
2	<u>Au¹⁹⁷</u>	<u>197</u>	<u>98.8</u>	<u>100.00</u>	<u>3888</u>	<u>0.412 [95.5%]</u>
3	<u>Mn⁵⁵</u>	<u>55</u>	<u>13.3</u>	<u>100.00</u>	<u>154.8</u>	<u>0.847 [98.9%]</u>
4	<u>In¹¹⁵</u>	<u>115</u>	<u>154</u>	<u>95.77</u>	<u>54.15</u>	<u>0.416 [36%]</u>
5	_____	_____	_____	_____	_____	_____
6	_____	_____	_____	_____	_____	_____

TABLA 2.- Datos experimentales.

LAMINA No.	MASA (gr)	TIEMPO DE IRRADIACION	TIEMPO DE ENFRIAMIENTO	TIEMPO DE DETECCION	AREA NETA DEL PICO
1	<u>32.1327</u>	<u>14.4 min</u>	<u>10s</u>	<u>2.82 min</u>	<u>781292 ± 213</u>
2	<u>0.5239</u>	<u>23328 min</u>	<u>10s</u>	<u>6 min</u>	<u>97388 ± 284</u>
3	<u>0.3874</u>	<u>928.8 min</u>	<u>10s</u>	<u>10 min</u>	<u>65548 ± 170</u>
4	<u>1.1265</u>	<u>123.6 min</u>	<u>10s</u>	<u>1 min</u>	<u>20411 ± 359</u>
5	_____	_____	_____	_____	_____
6	_____	_____	_____	_____	_____

5.4. Cálculos y Discusión de resultados. (Anexar espectros y gráficas).

Debido a que la sección eficaz del Indio así como la fracción de decaimientos están muy bien determinados para la reacción $In^{115}(n,\gamma)In^{116m1}$ con neutrones térmicos y que su vida media es de 54.15 minutos, supondremos que el tiempo de enfriamiento (10s) y de conteo (1min) son despreciables respecto al decaimiento radiactivo del isótopo formado de tal manera que la expresión (1), (ver parte teórica), se reduce a:

$$A = \phi \sigma N \eta B (1 - e^{-\lambda t}) \dots \dots \dots (2)$$

Para obtener un valor razonable de la eficiencia η necesitamos partir de un flujo, el cuál de manera aproximada se podría tomar del flujo calculado a partir de la producción de neutrones reportado en el catálogo de compra de la fuente de de neutrones de Am-Be y la distancia de 13 cm de la lámina de In^{115} a la fuente.

$$\phi_c = \frac{1.1 \cdot 10^7 \text{ n/s}}{4\pi(13\text{cm})^2} = 5.18 \cdot 10^3 \text{ n/cm}^2\text{s}$$

$$N = \frac{P M N_0}{W} = \frac{(0.9577)(1.1265)(6.023 \cdot 10^{23})}{(115)} = 5.6504 \cdot 10^{21} \text{ át.de In}$$

Siendo: $\lambda = 31411 \text{ cuentas}/60\text{s} = 523.52 \text{ c/s}$, $\sigma = 154 \text{ b}$ y $B = 0.553$

Despejando η de (2) y sustituyendo valores obtenidos del Indio:

$$\eta = \frac{A}{\phi_c \sigma N B (1 - e^{-\lambda t})} = 0.264$$

Con esta eficiencia de conteo se puede ahora calcular la sección eficaz utilizando la expresión (1) (ver teoría) y despejando σ se obtiene la siguiente expresión.

$$\sigma = \frac{A}{\eta \phi_c N B (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} (1 - e^{-\lambda t_3})} \quad (3)$$

Con ésta expresión y datos experimentales se llenó la siguiente

tabla.

Lámina No.	Isótopo Radiactivo	$N = \frac{PMNO}{W}$ No. atom.	$\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}}$ (min^{-1})	$\sigma(3)$ (barns)	$\sigma(\text{lit.})$ (barns)	Error (%)
1	Ag ¹⁰⁸	$9.2 \cdot 10^{22}$	$2.89 \cdot 10^{-1}$	41	35	17.14
2	Au ¹⁹⁸	$1.6 \cdot 10^{21}$	$1.78 \cdot 10^{-4}$	129.4	98.8	30.97
3	Mn ⁵⁶	$4.2 \cdot 10^{21}$	$4.48 \cdot 10^{-3}$	19.1	13	46.92
4	In ^{116m1}	$5.7 \cdot 10^{21}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	154	154	-

Con estas secciones eficaces experimentales se calculará la actividad inicial después de la irradiación suponiendo saturación para con ésto poder obtener las curvas de decaimiento radiactivo de cada lámina, con la expresión: $A = A_0 e^{-\lambda t}$

Lámina No.	$A_0 = \phi \sigma N$ (No. de dec./s)	$A = A_0 e^{-\lambda t}$ (No. de dec./s)	$\log A = \log A_0 - \lambda t$
1	19539	$A = 19539 e^{-0.28875t}$	$\log A = 4.29 - 0.28875 t$
2	1074	$A = 1074 e^{-1.79 \cdot 10^{-3}t}$	$\log A = 3.03 - 1.80 \cdot 10^{-4} t$
3	420	$A = 420 e^{-4.48 \cdot 10^{-3}t}$	$\log A = 2.62 - 4.48 \cdot 10^{-3} t$
4	4507	$A = 4507 e^{-1.28 \cdot 10^{-2}t}$	$\log A = 3.65 - 1.28 \cdot 10^{-2} t$

En la gráfica 1 se muestran las curvas de decaimiento radiactivo respecto al tiempo para cada lámina en los primeros 70 min (se anexan espectros).

DISCUSION DE RESULTADOS.

Como se puede apreciar las diferencias entre los valores de sección eficaz (σ) experimentales y los valores de sección eficaz aceptados en la literatura llegan a ser de un 17%

aproximadamente en el caso más cercano (Ag^{108}) y de un 47% aproximadamente en el caso más alejado (Mn^{56}), las posibles fuentes de error que se piensa originaron estos resultados son la consideración de tomar como válido el flujo de neutrones calculado a la distancia de irradiación, la variación inevitable de la eficiencia del detector con la energía del rayo γ detectado, y la inconsistencia geométrica al colocar las láminas en el detector. Sin embargo se considera que es la primera razón la que influyó más ya que tomando en cuenta que el tanque termalizador de neutrones por sus pequeñas dimensiones (60cm de diámetro x 95cm de altura, ver figura 1), tiene una baja eficiencia de termalización, alejándose mucho de la consideración hecha al principio para calcular la eficiencia de detección, es decir que todos los neutrones emitidos por la fuente de Am-Be eran térmalizados al 100%. Atendiendo a la segunda fuente posible de errores, es decir la eficiencia del detector tal vez sea ésta el motivo de que la sección eficaz calculada para el manganeso sea la que tenga mayor error, debido a que la energía de su pico (0.85 Mev) era la más alejada a la del pico del indio (0.42 Mev) originando así que la eficiencia de detección para cada pico sea distinta.

Aunque en la presente práctica se determinaron secciones eficaces, el procedimiento para hacer análisis cuantitativo o cualitativo simplemente consistiría en utilizar la curva de calibración para pasar de canales a energías γ y ya sea con las energías características de emisión o con la vida media,

identificar de que elemento se trata ó con las cuentas netas cuantos átomos se activaron.

Por último se puede concluir que ésta práctica ilustra de manera sencilla y adecuada las aplicaciones de la técnica de análisis por activación con neutrones así como su sensibilidad y confiabilidad en análisis cualitativo y cuantitativo.

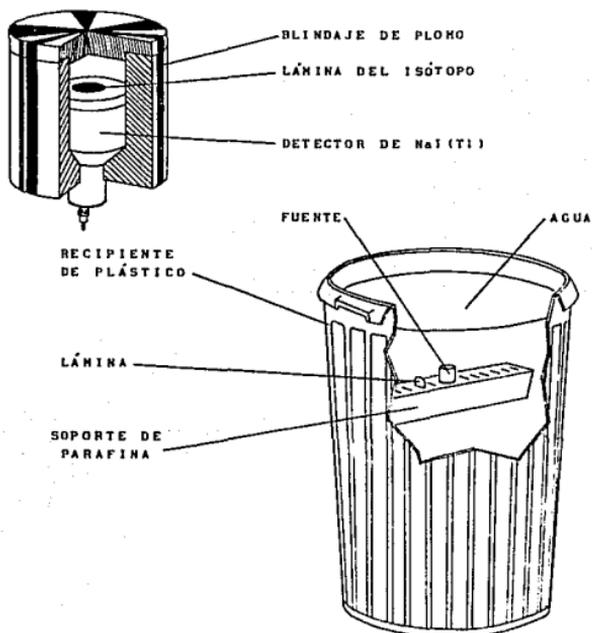
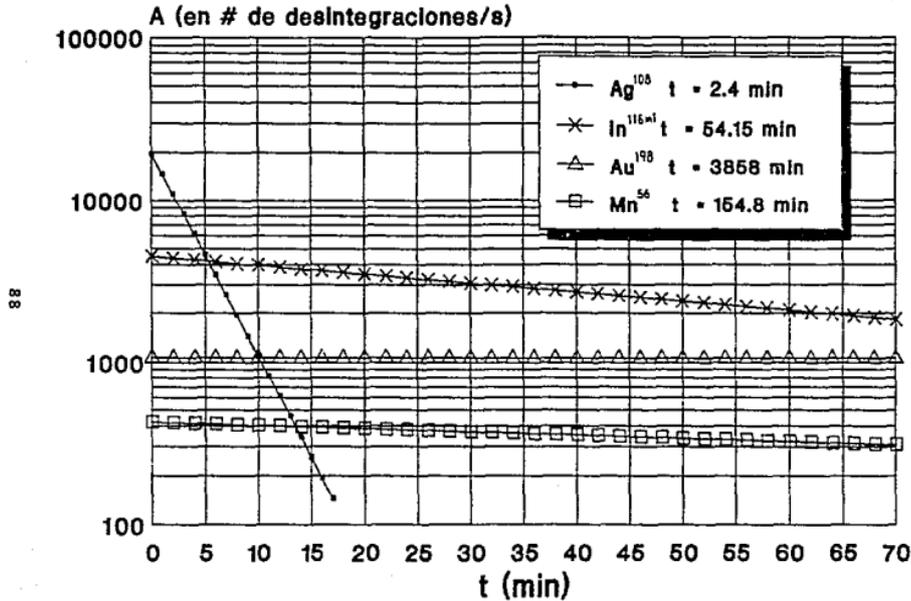


Fig 1.- Equipo utilizado en la práctica de Activación con neutrones.

Gráfica 1

Actividad vs. t para los primeros 70 min



(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

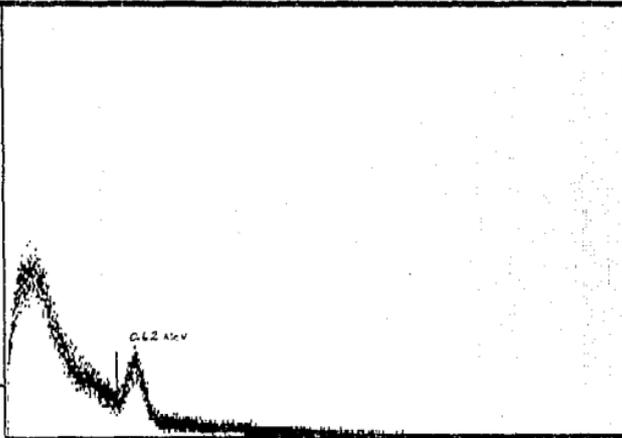
268K

Acquire Start Time: 04:58:01 am Jun 15, 1992

Jun 15, 1992
04:58:38 am

Acquire: Off
Mode: PHA
Timer: Live
Scale: 512
Group: Full
Roi No: None
Roi: On
Gain: 8192
Offset: 0
Ade: Add
Display: 6192
Overlap: Off

MeV: 0.55
Cts: 36



Preset: 00 Elapsed: 169 Real: 175 Dead: 0%

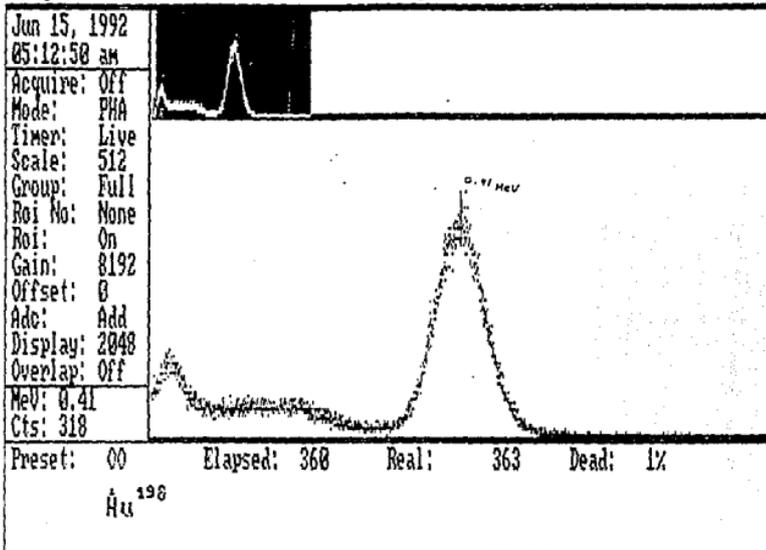
Ag^{108}

F1-Acquire F2-Erase F3-Preset F4-Expand F5-Ident F6-Load F7-Save Esc-ROI

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

258K

Acquire Start Time: 05:03:45 am Jun 15, 1992

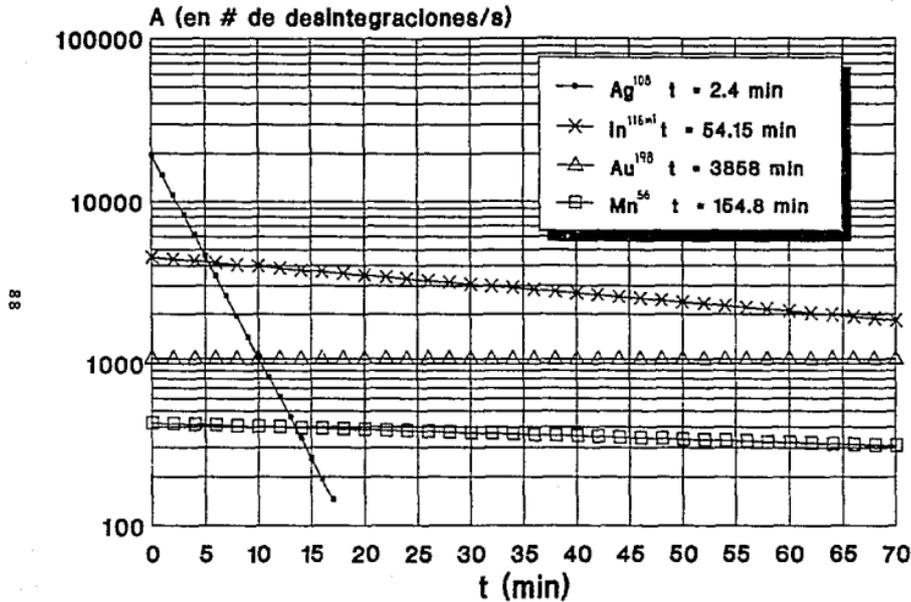


06

ROI: F9-Start F10-End Alt R-Toggle ROI Display Del-Clear Esc-Main

Gráfica 1

Actividad vs. t para los primeros 70 min



(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

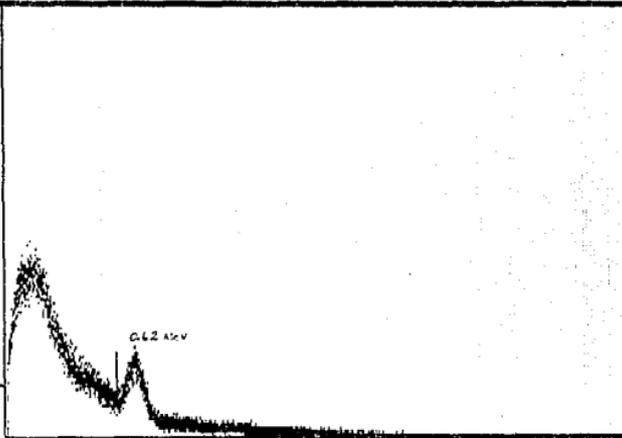
268K

Acquire Start Time: 04:58:01 am Jun 15, 1992

Jun 15, 1992
04:58:38 am

Acquire: Off
Mode: PHA
Timer: Live
Scale: 512
Group: Full
Roi No: None
Roi: On
Gain: 8192
Offset: 0
Ade: Add
Display: 6192
Overlap: Off

MeV: 0.55
Cts: 36



Preset: 00 Elapsed: 169 Real: 175 Dead: 0%

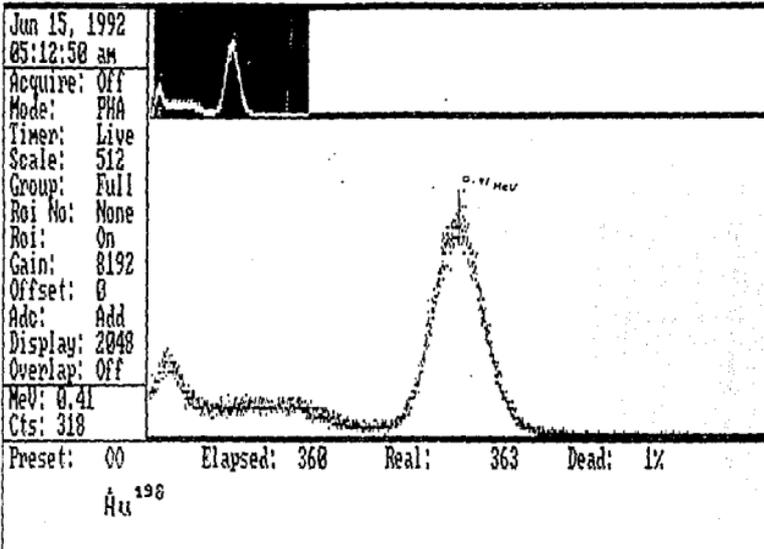
Ag^{108}

F1-Acquire F2-Erase F3-Preset F4-Expand F5-Ident F6-Load F7-Save Esc-ROI

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

258K

Acquire Start Time: 05:03:45 am Jun 15, 1992



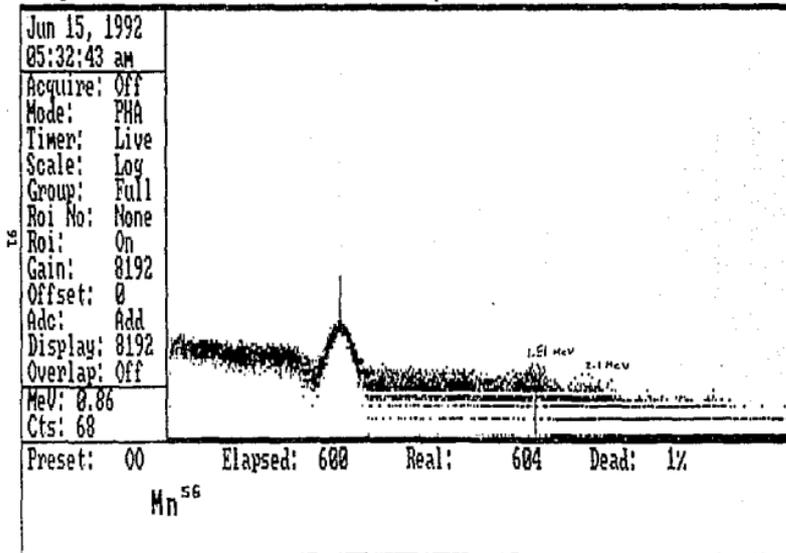
06

ROI: F9-Start F10-End Alt R-Toggle ROI Display Del-Clear Esc-Main

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

268K

Acquire Start Time: 05:18:15 am Jun 15, 1992

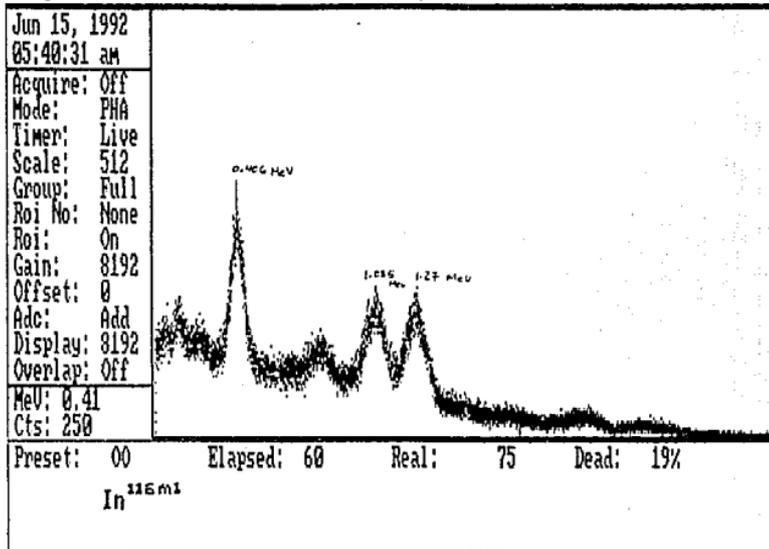


ROI: F9-Start F10-End Alt R-Toggle ROI Display Del-Clear Esc-Main

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

268K

Acquire Start Time: 05:37:10 am Jun 15, 1992

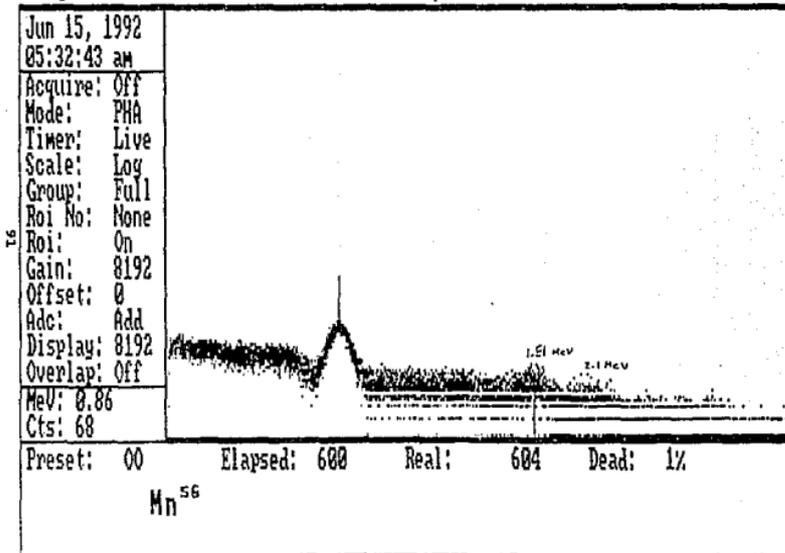


ROI: F9-Start F10-End Alt R-Toggle ROI Display Del-Clear Esc-Main

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

268K

Acquire Start Time: 05:18:15 am Jun 15, 1992

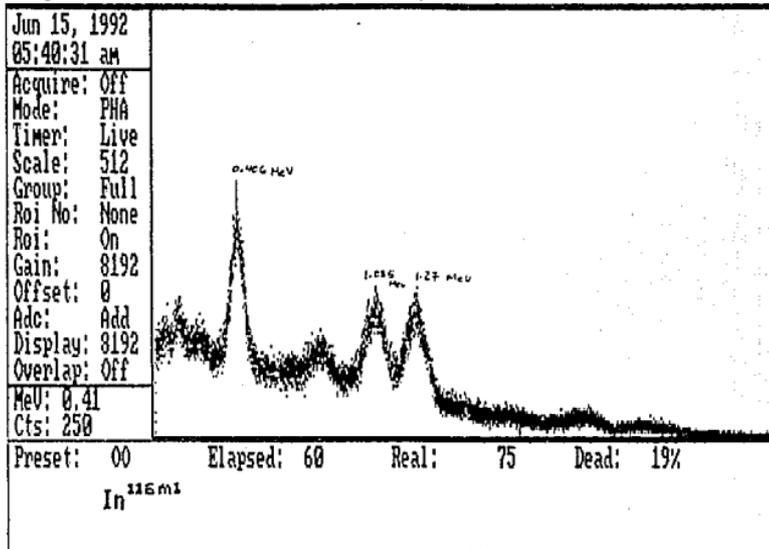


ROI: F9-Start F10-End Alt R-Toggle ROI Display Del-Clear Esc-Main

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

268K

Acquire Start Time: 05:37:10 am Jun 15, 1992



92

ROI: F9-Start F10-End Alt R-Toggle ROI Display Del-Clear Esc-Main

PRACTICA NO. 2

6.- "ANALISIS DE LOS RAYOS X DE FLUORESCENCIA"

6.1. EQUIPO NECESARIO:

- 1) Detector de GeHp ORTEC, con preamplificador.
- 2) Amplificador lineal ORTEC mod. 450
- 3) Fuente de alto voltaje ORTEC mod. 556.
- 4) Computadora personal con tarjeta "The Nucleus" y programa asociado para funcionar como multicanal.
- 5) Fuentes radiactivas para excitar fluorescencia:
 - a) Am²⁴¹ de 45 mCi.
 - b) Cd¹⁰⁹ de 10 mCi.
 - c) Fuente de Am²⁴¹ para calibración.
- 6) Muestras de metales ultrapuros de Cinc, Niquel, Hierro, Cobre, Plata, Paladio, Rodio, Cadmio, Antimonio, etc.
- 7) Muestras de metales incógnitas.

6.2. ESPECTRO DE CALIBRACION.

6.2.1. Calibración con un espectro de Am²⁴¹.

6.2.2. Se ajustan los parámetros del amplificador, anotarlos:

Polaridad de entrada = (Negativa), 10 volts
Atenuación entrada = 0.01
Ganancia fina = 0.59
Ganancia gruesa = 50
Integración = 10
Diferenciación = 10

6.2.3. Tomar el espectro de Am^{241} , ajustando los canales de cada pico poniendo región de interés. A continuación se calibra.

	Canal	E(keV)
1) $\text{Npl}\alpha$	<u>1269</u>	<u>13.95</u>
2) $\text{Npl}\beta$	<u>1641</u>	<u>17.74</u>
3) $\text{Npl}\gamma$	<u>5728</u>	<u>59.60</u>
4) $\text{Am}\gamma$	<u> </u>	<u> </u>
5) $\text{BaK}\alpha$	<u> </u>	<u> </u>
6) $\text{BaK}\beta$	<u> </u>	<u> </u>
7) $\text{Am}\gamma$	<u> </u>	<u> </u>

6.2.4. Ajustar datos con mínimos cuadrados, la recta de calibración es:

$$E(\text{keV}) = \underline{0.946818} + \underline{0.0102396} \text{ canal}$$

$$\text{Coeficiente de correlación: } r = \underline{0.99998}$$

6.3. Obtener el espectro de las distintas láminas incógnita, así como también localizar los canales de picos característicos.

6.3.1. Listar los canales y las energías correspondientes a cada lámina, y determinar a que elemento corresponden (ver apéndice).

- Elementos conocidos.-

CANALES	ENERGIAS (keV)	ELEMENTO
<u>692.72 y 780.61</u>	<u>8.04 y 8.94</u>	<u>Cu</u>
<u>532.5 y 597.01</u>	<u>6.4 y 7.06</u>	<u>Fe</u>
<u>2090.2 y 2368.5</u>	<u>22.35 y 25.20</u>	<u>Ag</u>
<u>2291.4</u>	<u>24.41</u>	<u>In</u>

- Elementos desconocidos.-

CANALES	ENERGIAS (KeV)	ELEMENTO
<u>352.86</u>	<u>4.56</u>	<u>Ti</u>
<u>1976 y 2233</u>	<u>21.18 y 23.81</u>	<u>Pd</u>
<u>2151</u>	<u>22.97</u>	<u>Mn (Anodizado, Cd)</u>
<u>491</u>	<u>5.97</u>	<u>Mn</u>
<u>861 y 735</u>	<u>9.77 y 8.47</u>	<u>W</u>

6.3.2. Obtener espectros y el área bajo la curva de los distintos patrones, para hacer las rectas de calibración de distintas aleaciones para análisis cuantitativo.

6.4. Cálculos y discusión. (Anexar espectros y gráficas).

Las energías de los picos de cada lámina pueden ser obtenidas a partir de la recta de calibración canal vs. energía, simplemente interpolando el valor del canal donde se encuentra el pico o los picos, ver la gráfica 1. Esta gráfica resultó de la regresión lineal a los datos de canal vs. energías del espectro obtenido del americio, este proceso de obtención de la gráfica de calibración así como la interpolación se obtuvo de manera sencilla y rápida con el programa de computadora, facilitando así el análisis cualitativo de los espectros en cuestión de algunos segundos.

Para el punto 6.3.2., señalado por la guía, se obtuvieron únicamente las cuentas bajo un pico determinado de muestras patrón de una aleación de cobre y plata, el pico escogido

correspondió a una energía determinada de emisión de rayos X de la plata (24.942 kev), se obtuvieron los siguiente datos:

- TABLA 1. -

Concentración %		Cuentas	
Ag	Cu	Integrales	Netas
70	30	22689 ± 149	9439 ± 184
75	25	23612 ± 150	10606 ± 186
80	20	25608 ± 150	11478 ± 187
85	15	27061 ± 162	12244 ± 203
90	10	27849 ± 163	13343 ± 200
95	5	29911 ± 171	13904 ± 211

Para apreciar los efectos de la radiación de fondo en las cuentas del espectro, se hizo una regresión lineal de los datos de %Ag vs. Cuentas Integrales y una regresión de %Ag vs. Cuentas Netas.

$$\%Ag = 3.43678 \cdot 10^{-3} \text{ (C.I.)} - 7.274 \quad r = 0.99364$$

$$\%Ag = 5.54968 \cdot 10^{-3} \text{ (C.N.)} + 16.8158 \quad r = 0.99633$$

Las gráficas 2 y 3 son las correspondientes a estas dos ecuaciones. Con estas curvas de calibración se puede realizar el análisis cuantitativo de una muestra de matriz parecida, en las mismas condiciones geométricas e igual tiempo de conteo.

DISCUSION.

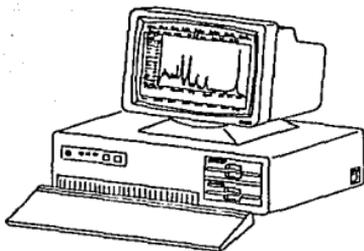
Para el proceso de identificación de elementos presentes en una muestra utilizando la curva de calibración Canal vs. Energía

del rayo X se observó que es importante la experiencia en la interpretación de los espectros ya que normalmente existen interferencias por la presencia de otros elementos en las muestras, lo cuál puede originar errores. También es importante como escoger la geometría de detección para evitar al máximo interferencias por efecto Compton, cuya presencia puede hacer difícil la identificación de picos de emisión.

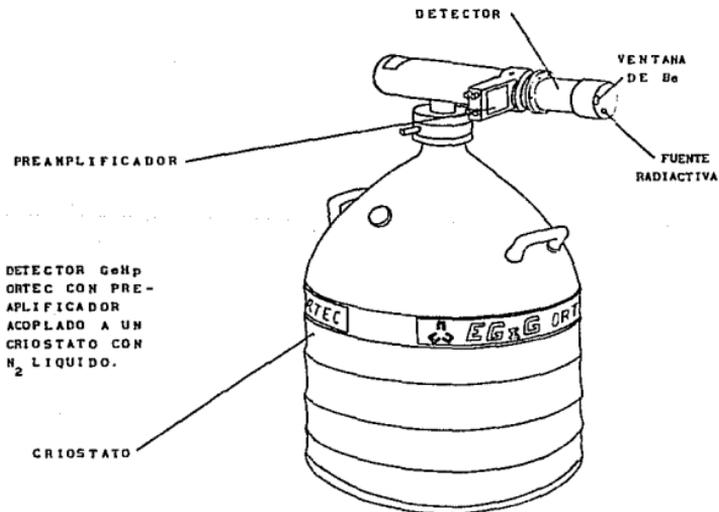
Respecto a los resultados obtenidos se puede mencionar la gran precisión que se consiguió en la correlación de la curva de calibración a energías, donde el coeficiente de correlación es muy cercano a 1 para tres pares de datos. En la identificación de elementos a partir del canal o canales donde se presentó un pico característico, la diferencias entre los valores experimentales de energía y los reportados fué del orden aproximado de centésimas de Kev.

Para la parte de análisis cuantitativo el ajuste a una recta fué más bondadoso para los datos de ZAg vs. Cuentas Netas que para ZAg vs. Cuentas Integrales, sin embargo no es mucha la diferencia y en contraste la incertidumbre de las cuentas netas fué mayor que el de las integrales (ver tabla 1 y gráficas 2 y 3). En el caso de utilizar la recta de la gráfica 2 el error en la determinación sería aproximadamente del 0.7% mientras que utilizando la recta de la gráfica 3 el error sería del 0.3% aproximadamente, se puede concluir finalmente que aunque esta técnica es menos sensible que la de activación con neutrones, es más rápida y también proporciona un análisis cuantitativo y

cualitativo muy confiable.



COMPUTADORA P.C. CON
TARJETA Y PROGRAMA
PARA RECEPCION Y PRO-
CESAMIENTO DE DATOS.

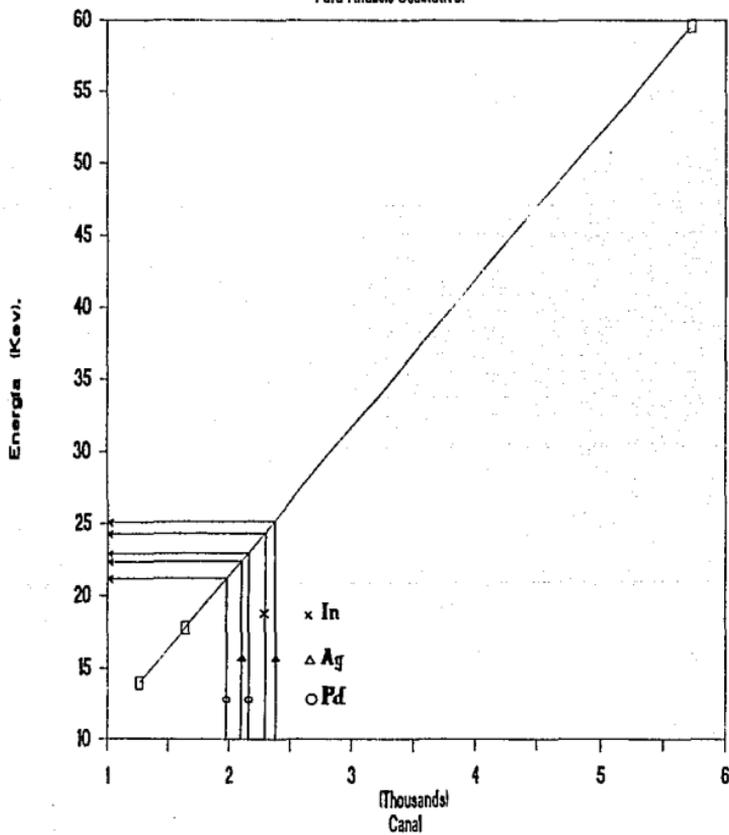


DETECTOR GeM
ORTEC CON PRE-
AMPLIFICADOR
ACOPLADO A UN
CRIOSTATO CON
N₂ LIQUIDO.

Fig 2.- Equipo utilizado en la práctica de Análisis por fluorescencia de rayos X.

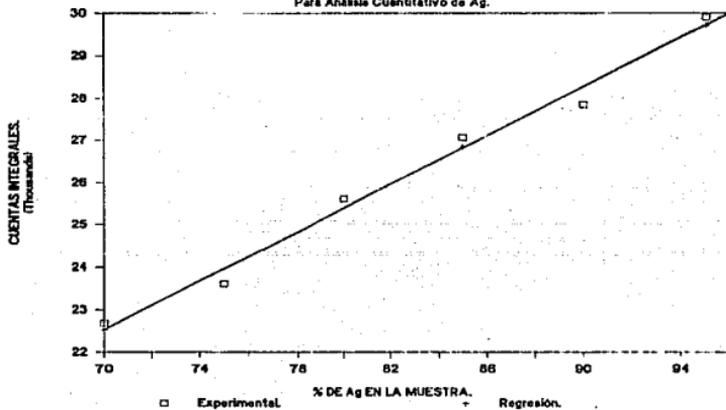
GRAFICA 1.- CALIBRACION A ENERGIAS.

Para Análisis Cualitativo.



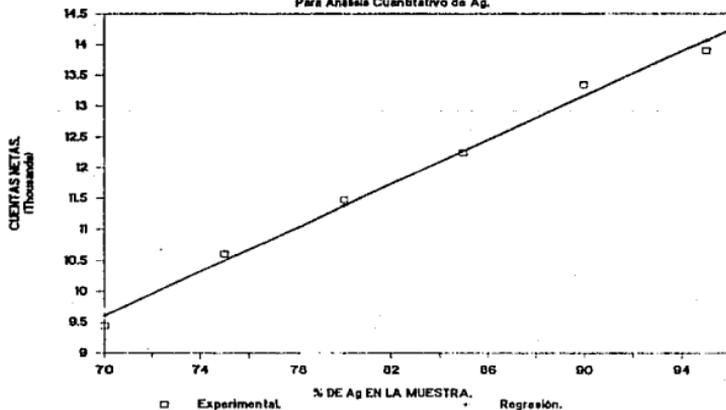
GRAFICA 2.-RECTA DE CALIBRACION.

Para Análisis Cuantitativo de Ag.



GRAFICA 3.-RECTA DE CALIBRACION.

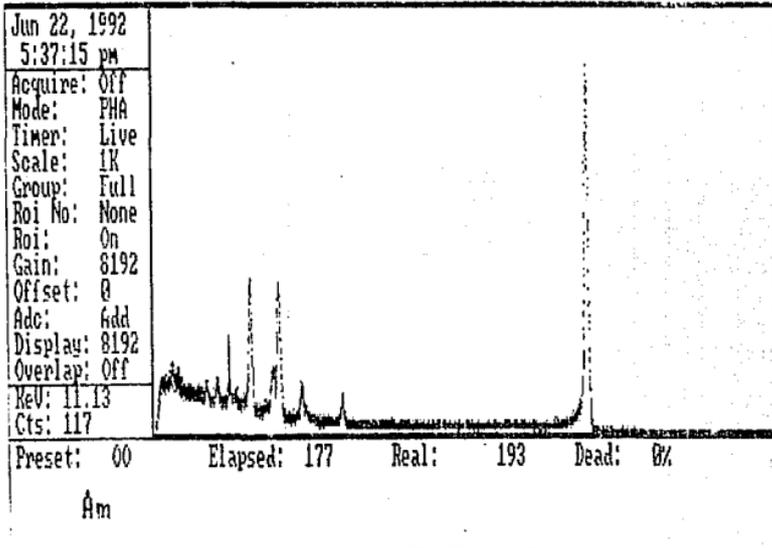
Para Análisis Cuantitativo de Ag.



(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

268K

Acquire Start Time: 5:25:25 pm Jun 22, 1992



ROI: F9-Start F10-End Alt R-Toggle ROI Display Del-Clear Esc-Main

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit

268K

Acquire Start Time: 5:52:06 pm Jun 22, 1992

Jun 22, 1992

5:54:17 pm

Acquire: Off

Mode: PHA

Timer: Live

Scale: 1K

Group: Full

ROI No: None

ROI: On

Gain: 8192

Offset: 0

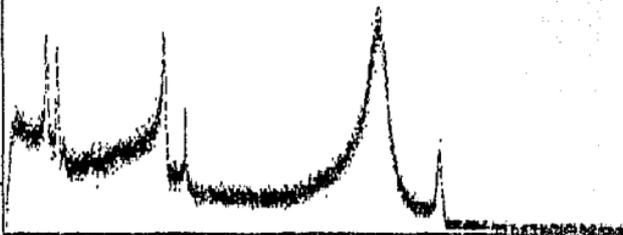
Acc: Add

Display: 8192

Overlap: Off

KeV: 25.20

Cts: 180



Preset: 00

Elapsed: 224

Real: 288

Dead: 32%

Ag

F1-Acquire F2-Erase F3-Preset F4-Expand F5-Ident F6-Load F7-Save Lsc-ROI

PRACTICA No. 3

7.- "ANALISIS POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR"

7.1. EQUIPO NECESARIO:

- 1) Espectrómetro de RMN modelo EM-390, 90 MHz, 22500 gauss.
- 2) Compuestos de calibración.
- 3) Muestras problema preparadas para RMN.

* NOTA: INSERCIÓN DE MUESTRAS EN EL IMAN.

Antes de realizar la inserción de cada muestra se verificará que ésta quede al nivel adecuado en el porta tubo, comparandola con el patrón de referencia.

7.2. CALIBRACION DEL ESPECTROMETRO.

- 7.2.1. HOMOGENEIZACION DEL CAMPO.- Se inserta el tubo de muestra que contiene agua, se ajusta el giro de la muestra a 40 cps, se sintoniza a la frecuencia de absorción del agua, se ajusta la homogeneidad del campo con la muestra, con giro y sin giro.
- 7.2.2. RESOLUCION.- Se inserta el tubo de muestra con cloroformo y tetrametil silicio con el giro a 40 cps. Se sintoniza a la frecuencia de absorción del cloroformo y se hace coincidir el cero de la gráfica con la señal de absorción del TMS usado como referencia. Se ajusta el margen en el cero de la gráfica. Finalmente se confirma la resolución del

espectro al obtener el pico de TMS con las características de mayor definición, cierta oscilación y que se encuentre en fase. (fig 1).

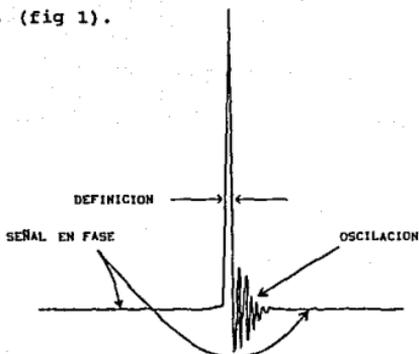


FIG 1.- Señal del TMS indicando características de una señal con buena resolución.

7.2.3. Poner en fase las señales.

Esto es, manipular la fase del oscilador de R.F. de tal forma que se haga máxima la energía absorbida.

7.2.4. Calibrar la integración del equipo con muestra de etilbenceno.

7.3. OBTENCION DE ESPECTROS DE LAS MUESTRAS PROBLEMA.

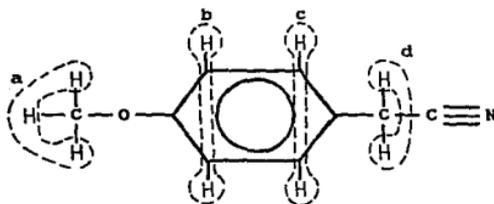
7.3.1. Colocar las muestras en el tubo de inserción de muestras

7.3.2. Obtener el espectro y posteriormente la integración.

7.4. Discusión de resultados (Anexar espectros y gráficas).

Para un análisis de RMN protónico común en química orgánica lo que se pretende normalmente después de obtener el espectro de un compuesto conocido es correlacionar la estructura teórica del compuesto en función de los hidrogenos que contiene con los corrimientos químicos (δ) que se observan en el espectro, ó si el compuesto es desconocido proponer una estructura que se ajuste a la sugerida por el espectro, esto con la ayuda también de la curva de integración de señal. .

De esta forma, el compuesto del cuál se obtuvo el espectro que se anexa es el Nitrilo de para-metoxibencilo, su estructura desarrollada es:



La estructura de este compuesto origina que existan 4 tipos de hidrógenos o núcleos (protones) de los cuales se podrían esperar 4 corrimientos químicos δ distintos, estos son visibles en el espectro (señalados con las letras a, b, c y d).

Del análisis de la estructura se podría mencionar por ejemplo: Que los núcleos de hidrógeno tipo "a" tienen un ambiente químico que se ve afectado por el enlace del oxígeno con el carbono, (el oxígeno es un átomo muy electronegativo).

La presencia en el anillo de dos grupos sustituyentes que aunque se encuentran opuestos simétricamente (sustitución "para"), tienen distinto efecto "inductivo" sobre el anillo, por lo cual los núcleos de los hidrógenos "b" son distintos a los núcleos "c" originando así dos corrimientos químicos δ en el espectro. La presencia del grupo nitrilo origina que los núcleos de hidrógeno "d" enlazados al mismo carbono tengan su propio corrimiento químico. Los corrimientos químicos obtenidos del espectro se calculan a continuación.

TABLA 1.- Frecuencia del espectrómetro: $\nu_0 = 90 \text{ MHz}$; $\nu_r = 3 \text{ Hz}$ *

Núcleo de Hidrógeno	Frecuencia del pico (ν)	Corrimiento Químico: $\delta = \frac{\nu - \nu_r}{\nu_0} * 10^6 \text{ (ppm)}$
a	343 Hz	3.78
b	626 Hz	6.92
c	657 Hz	7.27
d	329 Hz	3.62

* Nota : ν_r es la frecuencia de referencia de la señal del TMS.

Para conocer la proporción numérica entre los distintos protones se cuenta la proporción de cuadros en el papel originados como un cambio de altura en la curva de integración al pasar por cada pico.

$\frac{1.6 \text{ cuadros de "c"}}{1.6 \text{ cuadros de "b"}} = \frac{1 \text{ núcleo de "c"}}{1 \text{ núcleo de "b"}}$; Por lo tanto existe igual cantidad de núcleos "b" y "c".

$\frac{2.7 \text{ cuadros de "a"}}{1.5 \text{ cuadros de "d"}} = \frac{3 \text{ núcleos "a"}}{2 \text{ núcleo "d"}}$; Por lo tanto existe una proporción tal que de 5 núcleos, 3 son "a" y 2 "d"

El análisis de la proporción de núcleos en la molécula sirve como otro prámetro más de identificación de la sustancia.

Se puede concluir finalmente que aunque existen técnicas más económicas que la RMN para dilucidar estructuras de compuestos orgánicos, se recurre a esta técnica para ratificar resultados obtenidos por otras técnicas, siendo mayor su importancia cuando se buscan propiedades nucleares que sólo por esta técnica son observables.

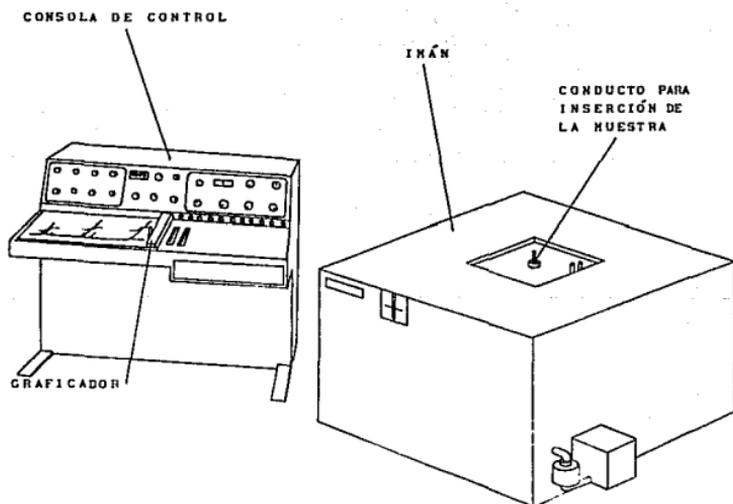
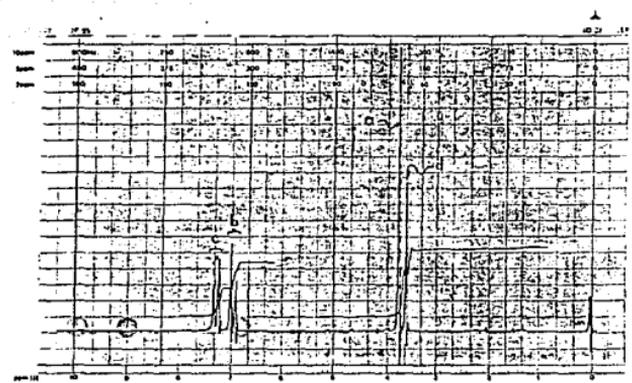


Fig 3.- Espectrómetro de RMN utilizado en la práctica 3.

Model 300
 Varian Instrument Division
 Palo Alto, California



EM-300 300 MHz NMR SPECTROMETER

LOCK POS. _____ SWEEP RATE _____ HX NUCLEUS _____ SAMPLE _____ OPERATOR _____
 LOCK POWER _____ MHz FILTER _____ SWEEP WIDTH _____ ZERO REF. _____ C₆H₆ _____ DATE _____
 DECOUPLE POS. _____ P1 P2 _____ END OF SWEEP _____ SAMPLE TEMP _____ SOLVENT (if AC) _____ SPECTRUM NO. _____
 DECOUPLE POWER _____

PRACTICA No. 4

8.- "ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER"

8.1. EQUIPO NECESARIO:

- 1) Multicanal NORLAND INOTECH mod.5300.
- 2) Detector de NaI de 1mm de espesor con ventana de berilio especial para rayos-X.
- 3) Fuente de alto voltaje ORTEC mod. 456.
- 4) Preamplificador ORTEC mod. 113.
- 5) Amplificador ORTEC mod. 410.
- 6) Monocanal ORTEC mod. 553.
- 7) Fuente de ± 12 V.
- 8) Absorbedores: a) Fe^{57} enriquecido, b) Acero inox. y c) Diferentes óxidos de Fe.
- 9) Driver Mössbauer.
- 10) Blindaje de plomo.
- 11) Teletipo mod. 43.
- 12) Fuentes radiactivas de Cs^{137} , Am^{241} , Co^{57}

8.2. ENCENDIDO Y CALIBRACION.

- 8.2.1. Ya conectado correctamente el equipo, se enciende este, fijando el alto voltaje en 1000 volts. Anotar los siguientes parámetros:

Polaridad de entrada = Negativa

Atenuación de entrada = —

Ganancia fina	=	<u>3</u>
Ganancia Gruesa	=	<u>4</u>
Integración	=	<u>—</u>
Diferenciación	=	<u>—</u>

8.2.2 Se obtienen los espectros de rayos-X con fuentes de Cs¹³⁷ y de Am²⁴¹ y se calibra el espectrómetro de rayos-X a energías aislando el pico de 14.4 Kev, una vez determinado este se cambia el multicanal a multiescalador, se prende el driver y se coloca el absorbedor de Fe⁵⁷, con este se calibran las velocidades de los seis picos y se obtienen otros espectros con otros absorbedores procurando que tengan 1 pico, 2 picos, etc, se determinarán los parámetros Mössbauer para cada espectro.

-Tabla 1.- Espectro de 6 picos, Voltaje= 0.96 volts.

No. PICO	CANAL	VELOCIDAD (mm/s)	I. S. (mm/s)	Γ (mm/s)	XABS
1	<u>226</u>	<u>-5.1327</u>	<u>0.2680</u>	<u>0.52</u>	<u>7.66</u>
2	<u>285</u>	<u>-2.7369</u>	<u>0.1868</u>	<u>0.3</u>	<u>6.93</u>
3	<u>341</u>	<u>-0.4629</u>	<u>0.3289</u>	<u>0.16</u>	<u>7.77</u>
4	<u>380</u>	<u>+1.1208</u>	<u>0.3289</u>	<u>0.17</u>	<u>7.73</u>
5	<u>429</u>	<u>+3.1108</u>	<u>0.1868</u>	<u>0.29</u>	<u>7.93</u>
6	<u>492</u>	<u>+5.6687</u>	<u>0.2680</u>	<u>0.45</u>	<u>7.72</u>

8.2.3. Ecuación que relaciona velocidad contra canal.

$$\text{Velocidad} = \underline{0.040607} \times \text{Canal} + \underline{-14.30982}$$

A continuación se calculará el canal a determinados intervalos de velocidad.

VELOCIDAD	CANAL	VELOCIDAD	CANAL
+ 1 mm/s =	<u>377</u>	- 1 mm/s =	<u>328</u>
+ 2 mm/s =	<u>402</u>	- 2 mm/s =	<u>303</u>
+ 3 mm/s =	<u>426</u>	- 3 mm/s =	<u>279</u>
+ 4 mm/s =	<u>451</u>	- 4 mm/s =	<u>254</u>
+ 5 mm/s =	<u>475</u>	- 5 mm/s =	<u>229</u>
+ 6 mm/s =	<u>500</u>	- 6 mm/s =	<u>205</u>

8.2.4. Parámetros Mossbauer para espectros de 4 y 2 picos, (Realizar lo mismo que se hizo para el espectro de 6 picos).

Obtener la recta de calibración de Velocidad vs. Voltaje.

-Tabla 2.- Espectro de 4 picos, Voltaje= 0.72 volts

No. PICO	CANAL	VELOCIDAD (mm/s)	I. S. (mm/s)	Γ (mm/s)	XABS.
2	<u>255</u>	<u>-2.8367</u>	<u>0.2531</u>	<u>0.327</u>	<u>8.45</u>
3	<u>334</u>	<u>-0.5230</u>	<u>0.2678</u>	<u>0.218</u>	<u>7.35</u>
4	<u>388</u>	<u>+1.0585</u>	<u>0.2678</u>	<u>0.194</u>	<u>7.10</u>
5	<u>466</u>	<u>+3.3429</u>	<u>0.2531</u>	<u>0.339</u>	<u>7.54</u>

-Tabla 3.- Espectro de 2 picos, Voltaje= 0.40 volts

3	<u>310</u>	<u>-0.580</u>	<u>0.261</u>	<u>0.222</u>	<u>6.85</u>
4	<u>407</u>	<u>+1.101</u>	<u>0.261</u>	<u>0.2145</u>	<u>6.85</u>

Ec. 4 picos: Velocidad = 0.029287 x Canal + -10.30498

Ec. 2 picos: Velocidad = 0.017327 x Canal + -5.95131

8.3. Con la ecuación de la recta de calibración de los picos del hierro, pasar de Cuentas vs. Canales a Cuentas vs. Velocidad

los espectros obtenidos de muestras problema, y llenar la siguiente tabla.

-TABLA 4.- Parámetros Mössbauer de muestras Problema.

MUESTRA No.	VELOCIDAD DEL PICO(S)	I. S.	Γ	ΔQ	XABSORCION
1 GRAFICA 5	<u>-2.57 mm/s</u>	<u>-2.57 mm/s</u>	<u>0.97 mm/s</u>	<u>0</u>	<u>5.5</u>
2 GRAFICA 6	<u>-1.93 mm/s</u>	<u>-1.93 mm/s</u>	<u>1.21 mm/s</u>	<u>0</u>	<u>12.4</u>

8.4. Discusión de resultados. (Anexar espectros y gráficas).

En la calibración del espectrómetro de rayos X el pico de 14.4 kev correspondió a una energía de emisión de Fe^{57} .

Una vez calibrado el espectrómetro a energías, el siguiente paso fué el de obtener la recta de calibración de Velocidad vs. Canal para lo cuál primero se obtuvo el espectro de un absorbedor de Fe^{57} enriquecido cuyos picos se encuentran a velocidades conocidas con precisión y relacionando canales con velocidades se obtiene una ecuación de calibración. El siguiente paso fué el de obtener una recta de calibración Voltaje vs. Velocidad, ésto se consiguió relacionando velocidades y voltajes usando otros dos espectro de Fe^{57} obtenidos a otros voltajes, ésto puede observarse en las gráficas 1, 2, 3 y 4.

Con la última recta de calibración Velocidad vs. Voltaje (ver gráfica 4) se puede fijar la zona de interés al obtener otros espectros, simplemente variando el voltaje.

Como aplicación de la técnica se obtuvieron espectros de un absorbedor de estaño natural con una fuente Mössbauer de Sn^{119} y el espectro de un catalizador (ASGTS-1) con la misma fuente.

En las gráficas 5 y 6 se muestran estos espectros con sus respectivos parámetros Mössbauer, los cuales se enlistan también en la tabla 4.

Para la obtención de los parámetros Mössbauer se tuvo primero que nada pasar de canales a velocidades la escala de los espectros, después definir las líneas base, los "FWHM" de cada pico y por último medir en la escala de velocidades el ancho de línea Gamma (Γ), y el corrimiento isomérico (I.S.) y en la escala de número de cuentas, el número de cuentas base, las cuentas en los "picos" de absorción y aplicar la siguiente relación:

$$\% \text{ABS} = \frac{C_B - C_P}{C_B} * 100; \text{ Donde: } C_B = \text{Cuentas de línea base}$$

$$C_P = \text{Cuentas en el pico de absorc.}$$

Ya que las velocidades en los espectros son una medida de la energía que se adiciona o resta a la energía γ de la fuente se podría hacer evidente la finura de la energías que se observan en un espectro Mössbauer, por ejemplo partiendo de la ecuación 27 de la teoría.

$$\frac{V}{C} = \frac{\Gamma}{E_r}$$

Donde: V = Ancho de línea en mm/s
 C = Velocidad de la luz
 Γ = Ancho de línea en (ev)
 E_r = Energía del rayo γ = 14.4 kev

Sustituyendo para datos del catalizador (ASGTS-1) y despejando Γ

$$\Gamma = E_r V/C = (14.4 * 10^3 \text{ ev}) (1.21 * 10^{-3} \text{ m/s}) / (3 * 10^8 \text{ m/s}) = 5.8 * 10^{-8} \text{ ev}$$

De lo anterior podemos finalmente concluir que la

espectroscopía Mössbauer es una técnica que trabaja con energías muy pequeñas y en el límite de las mediciones físicas lo cuál la hace única para la observación de ciertos fenómenos hiperfinos del núcleo.

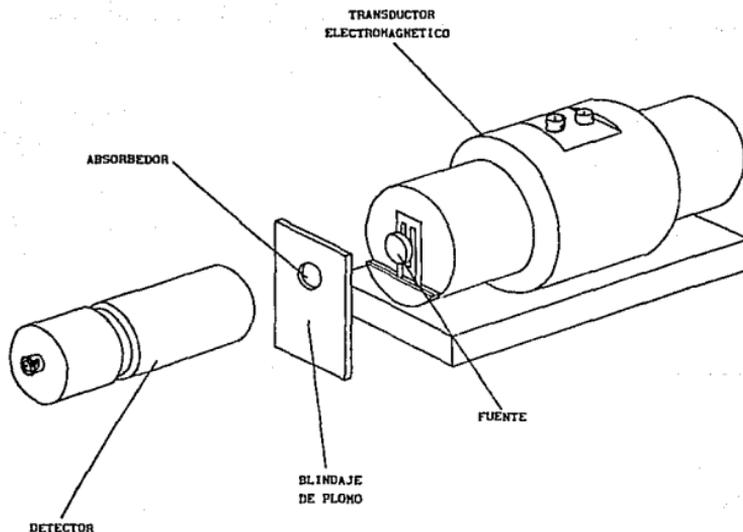
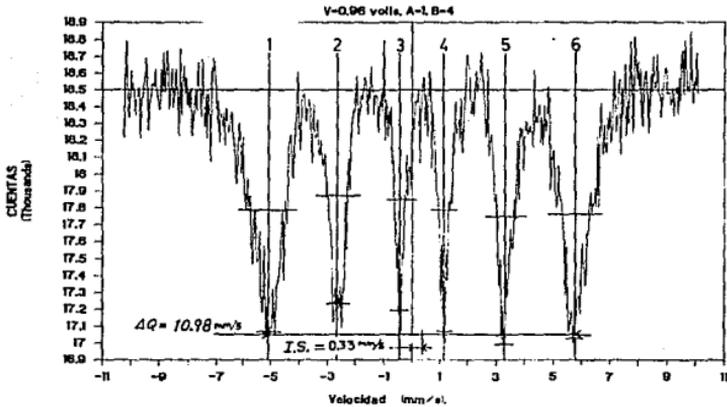
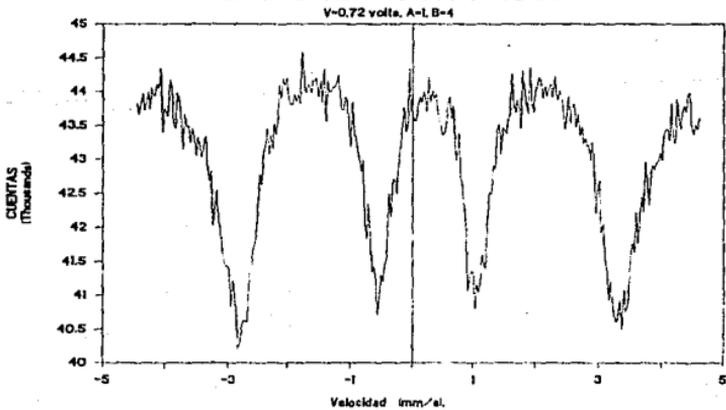


Fig. 4.- Equipo utilizado en la práctica de Análisis por Espectroscopía Mössbauer.

GRAFICA 1.- Fe 57, 6 PICOS

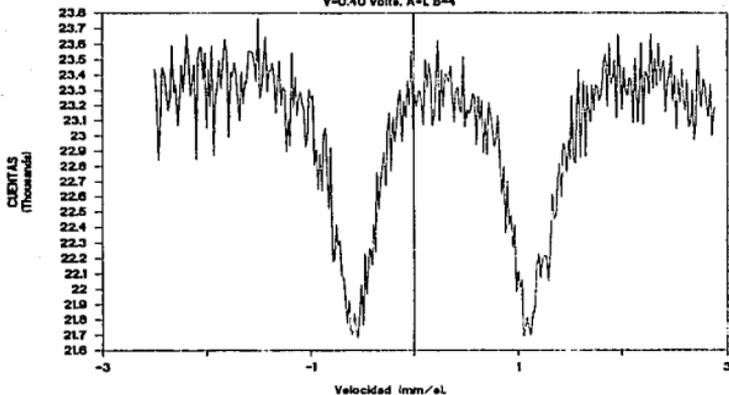


GRAFICA 2.- Fe 57, 4 PICOS



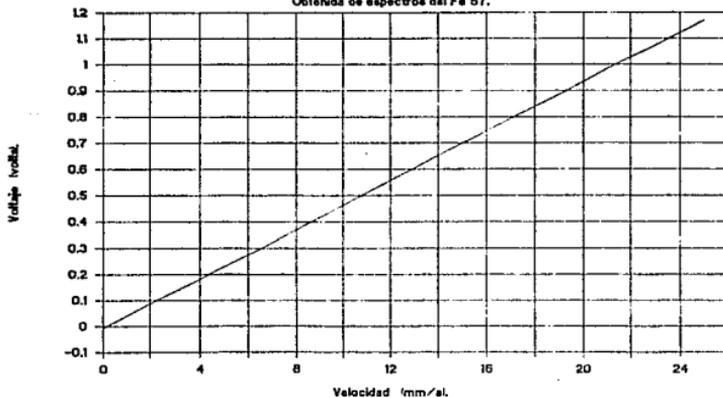
GRAFICA 3.- Fe 57, 2 PICOS

V=0.40 volts, A=L, B=4

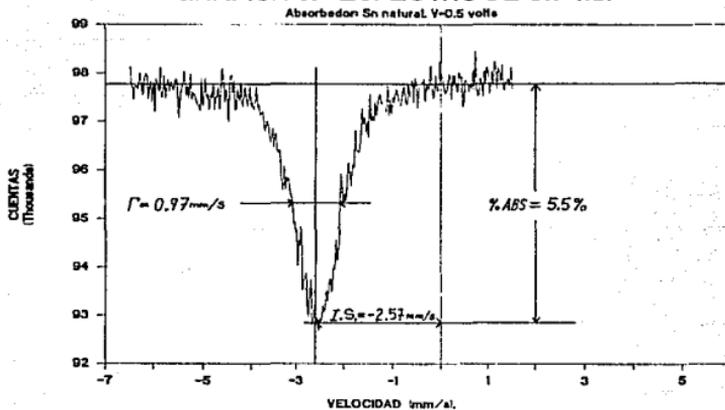


GRAFICA 4.- CALIBRACION Vel. vs. Volts.

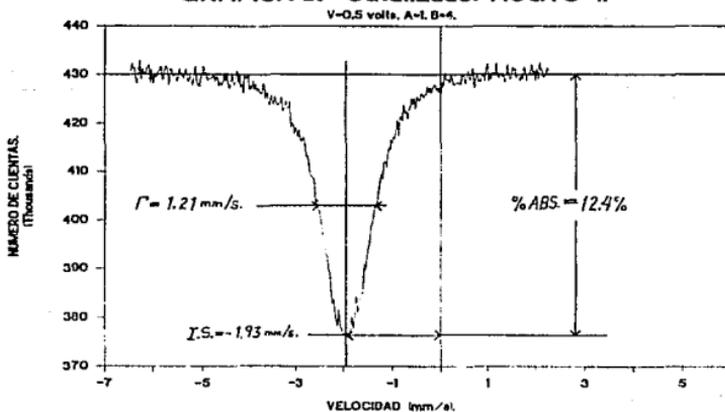
Oblenida de espectros del Fe 57.



GRAFICA 5.- ESPECTRO DE Sn-119.



GRAFICA 6.- Catalizador ASGTS-1.



IV.- CONCLUSIONES GENERALES

Como resultado de la realización experimental de las prácticas se puede concluir que éstas cumplen con los objetivos planteados por el curso y que por ejemplo, el orden con el cuál se realicen podría no seguir la secuencia sugerida en este trabajo. Sin embargo, el criterio con el cuál se eligió el orden de realización de las prácticas fué el de empezar por la técnica que ofrece menor dificultad teórica para su entendimiento, siguiendo con una de mayor dificultad, de tal forma que sea la última técnica la que con apoyo en lo visto en las técnicas anteriores sea asimilada de manera más sencilla. Claro está que la programación de las prácticas también puede depender de la disposición que se tenga de los equipos o materiales. Con respecto al tiempo de realización de las prácticas éstas exigen como en el caso de la Espectroscopía Mössbauer un tiempo mínimo de conteo para poder obtener un buen espectro, (ésto depende de la intensidad de la fuente Mössbauer) o como en el caso de Activación con Neutrones, pueden requerirse tiempos de irradiación de las muestras más o menos largos, dependiendo de la vida media de lo que se quiera activar. En cualquiera de los dos casos, se vió que no es imprescindible la presencia de los alumnos durante estos procesos, sino unicamente a la hora de hacer medidas o registrar espectros. Las otras dos técnicas afortunadamente son relativamente rápidas. Para el

ajuste del equipo se encontró adecuado el indicar los parámetros de ajuste en la guía de actividades. Estos parámetros normalmente estarán ya fijos en los aparatos, de tal manera que sea la calibración el paso a seguir inmediatamente. En lo referente al material que se utilizará de manera más o menos rutinaria, se encontró por ejemplo que en la práctica de Activación con neutrones se pueden utilizar láminas de elementos ultrapuros incluyendo elementos cuyos parámetros; como secciones eficaces y fracciones de decaimiento sean muy bien conocidos, de tal manera que sirvan como punto de partida para determinar los parámetros de los otros elementos, como en el caso del Indio. Para la Espectroscopía Mössbauer el tipo de absorbedores en el que se puede observar el efecto es función de los tipos de fuentes Mössbauer de que se disponga, que en el caso del laboratorio de espectroscopía nuclear ya se cuentan con dos, una de Co^{57} y una de Sn^{119} . En el caso del análisis por Resonancia Magnética Nuclear se aprecia un sin número de sustancias orgánicas que pueden ser estudiadas bajo ésta técnica, sin embargo, por los alcances de este curso sólo se pretenderá ilustrar lo primordial de la técnica aplicandola a unos cuantos compuestos. Del análisis de los errores en la obtención de espectros se destacan los errores derivados de la inconsistencia en la geometría de los conteos radiactivos, del desajuste del equipo o mala calibración, así como también por ejemplo el de la no homogeneidad del campo magnético en el espectrómetro de RMN, etc.

Es necesario puntualizar que aunque la Fluorescencia de rayos X pudiera no ser considerada como una técnica nuclear es sin embargo con procesos nucleares que se consigue la fluorescencia de rayos X, además de que se considera de interés su discusión en este curso, debido sobre todo al aumento de aplicaciones después de los años 60's con la fabricación comercial de los detectores de Si-Li y recientemente los detectores de Germanio hiperpuro. También es necesario mencionar que en la parte teórica, no es un objetivo del curso hacer estudios exhaustivos de las espectroscopías antes citadas, sino una presentación general con la idea de estimular el interés hacia estudios más profundos.

Por último, se espera con la elaboración de este trabajo contribuir al entendimiento y difusión de las espectroscopías nucleares como técnicas analíticas confiables y apoyar la formación de nuevos elementos en el área de la Química Nuclear.

V.- BIBLIOGRAFIA

ACTIVACION CON NEUTRONES.

- 1.- Activation Analysis with neutron generators.
S. Nargolwalla.
J. Willey and Sons, 1973.
- 2.- Advances in activation Analysis.
Academic Press, N.Y.
Vol. 2, 1972.
- 3.- Fast Neutron Physics.
Marion - Fowler.
J.Wiley and Sons, N.Y., 1960.
- 4.- Table of Isotopes.
C.M. Lederer, J.M. Hollander and I. Perlman.
6th Edition, J.Wiley and Sons, N.Y., 1967.

FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.

- 5.- All you ever wanted to know about XES.
R. Woldseth
Kevex Corporation, 1973.
- 6.- Trace Element Analysis.
Valkovic V.
Taylor and Francis London, 1975.
- 7.- Gamage C. et-al Advances in X-Ray Analysis,
17, 1974.

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

- 8.- Atomic and Nuclear Physics.
K. G. Krishanan, Macmillan, 1973.
- 9.- Problemas y experimentos en Análisis instrumental.
Clifton E. Meloan, Robert W. Kiser.
Reverté Mexicana, S.A., 1973.
- 10.- Introduction to Chemical Instrumentation.
Edward J. Bair, McGrawHill, 1962.

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

- 11.- Moon P. B. & Connor D.A. Endeavour, 23, 131, 1964.
- 12.- Greenwood , N.N. Chemy. Brit. 3, 56, 1967.
- 13.- Wertheim, G.K. Academic Press, Londres, 1964.
- 14.- "Mössbauer Study of the Changes induced in hexavalent iron compounds by Gamma radiation", H. Arriola et-al, Bull. Am. Soc. Vol. 21, No. 5, 1976.
- 15.- P. Castro V. XVII Congreso Nacional de Investigación en Física, Boletín 4 de la Sociedad Mexicana de Física, 156, 1974.
- 16.- R.H. Herber Journal Of Chemical Education, Vol. 42, 4, 1965.

VI.- APENDICE

TABLA IV.- Energías críticas de Absorción y emisión de rayos X en KeV de algunos elementos.

Z	Elemento	K α	K β	K β 1	K α 1	K α 2	L γ 1	L β 2	L β 1	L α 1	L α 2
13	Aluminio	1.559		1.553	1.487	1.485					
16	Azufre	2.470		2.464	2.308	2.306					
23	Vanadio	5.463		-5.427	4.952	4.944		0.519	0.510		
24	Cromo	5.988		-5.946	5.414	5.405		0.581	0.571		
25	Manganeso	6.537		6.49	5.898	5.887		0.647	0.636		
26	Hierro	7.111		7.057	6.403	6.39		0.717	0.704		
27	Cobalto	7.709		7.649	6.93	6.915		0.79	0.775		
28	Níquel	8.331	8.33	8.33	7.477	7.460		0.866	0.849		
29	Cobre	8.98	8.976	8.904	8.047	8.027		0.948	0.920		
30	Cinc	9.66	9.657	9.571	8.638	8.615		1.032	1.009		
42	Niobio	20.002		19.607	17.373		2.367	2.257	2.166		
			19.964		17.478		2.462	2.257	2.163		
45	Rodio	23.224		22.721	20.072		3.001	2.834	2.692		
			23.169		20.214		3.144	2.834	2.692		
46	Paladio	24.347		23.816	21.018		3.172	2.838	2.633		
			24.297		21.175		3.328	2.990	2.833		
47	Plata	25.517		24.942	21.988		3.348	2.984	2.784		
			25.454		22.162		3.519	3.151	2.978		
48	Cadmo	26.712		26.093	22.982		3.528	3.133	2.928		
			26.641		23.172		3.716	3.316	3.127		
49	Indio	27.928		27.274	24.000		3.713	3.287	3.079		
			27.859		24.207		3.920	3.487	3.279		
50	Estaño	29.190		28.483	25.042		3.904	3.444	3.234		
			29.106		25.270		4.131	3.662	3.435		
51	Antimonio	30.486		29.723	26.109		4.100	3.605	3.384		
			30.387		26.357		4.347	3.843	3.595		
55	Ceaso	35.959		34.984	30.623		4.936	4.286	4.072		
			35.819		30.970		5.280	4.620	4.272		
74	Tungsteno	69.508		67.233	57.973		9.959	8.396	8.033		
			69.090		59.310		1.283	9.670	8.333		
78	Platino	78.379		75.736	65.111		11.249	9.441	9.084		
			77.866		66.820		12.939	11.069	9.360		
79	Oro	80.713		77.968	66.900		11.582	9.711	9.354		
			80.165		68.794		13.379	11.439	9.625		
82	Plomo	88.001		84.922	72.794		12.620	10.549	10.192		
			87.343		74.657		14.762	12.611	10.448		
83	Bismuto	90.531		87.335	74.805		12.977	10.836	10.479		
			89.833		77.097		15.244	13.021	10.728		
92	Uranio	115.591		111.209	94.648		16.425	13.612	13.255		
			114.549		98.428		20.163	17.218	13.438		
93	Neptunio	118.619		114.181	97.023		16.837	13.946	13.589		
			117.533		101.005		20.774	17.740	13.758		
95	Americio	124.076		120.163	101.932		17.677	14.618	14.261		
			123.706		106.351		22.042	18.829	14.411		