

00576



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION MULTIELEMENTAL DE
MUESTRAS ARQUEOLOGICAS POR ANALISIS POR
ACTIVACION CON NEUTRONES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS

(CIENCIAS NUCLEARES)

P R E S E N T A :

ING. DIEGO JAVIER GUZMAN LUCERO

DIRECTOR: DR. LUIS CARLOS LONGORIA G.



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

273495



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Aginnación

Resortma.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
COORDINACIÓN DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Biol. Francisco J. Incera Ugalde.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que el alumno **DIEGO JAVIER GUZMÁN LUCERO** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ciencias Nucleares ante el siguiente jurado:

Presidente:	M. en C. Juan Lartigue Gordillo (ININ)
Primer Vocal	Dr. Miguel Balcázar García
Secretario:	M. en C. Luis Cabrera Mosqueda
Primer Suplente:	Dr. José Luis Galván Madrid (ININ)
Segundo Suplente:	M. en C. Trinidad Martínez Castillo

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., a 10 de febrero de 1999.

La Coordinadora del Programa

Dra. Norah Barria Behrens

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
CAPNDCC*ggm.

DEDICATORIA

A la memoria de:

Clara Luz Morán y Clemencia Guzmán

A mis padres:

*Rosario Lucero Morán
y
Tomás Guzmán Montenegro (q.d.p)*

A mis hermanos

Jaime Napoleón y Alvaro Fernando

A mi tía

Cecilia Guzmán Montenegro

A mis maestros:

*Dra. Guillermina Burillo
Dr. Roustam Aliev
Dr. Antonio Barrera*

A las familias:

Guzmán Cruz y Cruz Méndez

AGRADECIMIENTOS

Como siempre, a nuestra máxima casa de estudios, la
Universidad Nacional Autónoma de México

Al **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares**, por los recursos físicos puestos a mi disposición; así como por haberme otorgado una beca durante 2 años en el desarrollo de esta tesis.

Al **Dr. Luis Carlos Longoria Gándara** por amablemente haberme dirigido y asesorado en los trabajos de tesis.

Al **M. en C. Humberto Arriola Santamaría** por el apoyo y orientación para el desarrollo de este proyecto.

Al **Fís. Luis Herrera Valadéz** por el apoyo en la instrumentación del equipo y a sus comentarios siempre acertados.

Al **Tec. Roberto Cruz Carbajal** por apoyarme en la instrumentación del equipo y en los sistemas de cómputo.

A los maestros del **Departamento de Ciencias Nucleares de la Facultad**: Dr. Manuel Navarrete, M. en C. Luis Cabrera, M. en C. Trinidad Martínez, M. en C. Juan Lartigue.

A los integrantes de los laboratorios de **Análisis por Activación Neutrónica y de Espectrometría de Alta Resolución de la Gerencia de Innovación Tecnológica del ININ**.

Resumen

El análisis por activación con neutrones (NAA) es un método de análisis cualitativo y cuantitativo multielemental que permite determinar la concentración de elementos en diferentes materiales, de forma exacta y precisa. El método se basa en la detección y medida de los rayos gamma característicos de un isótopo producido en la muestra por la irradiación con neutrones. Las aplicaciones del método de NAA en arqueología, empiezan a mediados de la década de los años cincuenta.

En la presente tesis se utiliza el método instrumental de análisis por activación con neutrones con rayos gamma retardados. La fuente de neutrones es el reactor nuclear TRIGA MARK III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Se analizan 13 muestras arqueológicas del período colonial (siglos XVI a XVIII) mexicano, tomando aproximadamente 15 mg de cada muestra y utilizando para la cuantificación el método del comparador o estándar y el método absoluto. Con el primer método se cuantifican 18 elementos y con el segundo 6.

El proceso de irradiación se realizó en el sistema neumático para activación de los isótopos de vida media corta. Se irradiaron durante 10 segundo, decayeron 10 minutos y se contaron durante 90 segundos. La activación de los isótopos de vida media larga y mediana se realizó en el sistema fijo de irradiación de cápsulas. En ambos casos se irradiaron durante 4 horas. El tiempo de decaimiento fue de 5 a 8 días para los de vida media mediana y de 20 a 30 días para los de vida media larga y se contaron durante 1 hora y 2 horas respectivamente.

Se utilizó el software Maestro II para determinar el área bajo la curva de cada fotopico identificado.

Los resultados que se obtuvieron utilizando los métodos absoluto y del comparador son aceptables dentro de la precisión y exactitud que cada método proporciona y de acuerdo a la sensibilidad para cada elemento. Las variables que tienen mayor influencia, en el método del comparador como en el método absoluto, son la medida de la radiación y la eficiencia en la detección respectivamente.

Contenido

<i>Resumen</i>	iii
<i>Lista de tablas</i>	vi
<i>Lista de figuras</i>	vii
<i>Notación utilizada</i>	viii
<i>Introducción</i>	10
<i>Objetivos</i>	12
1. ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA	13
1.1 INTRODUCCIÓN.....	13
1.2 REACCIONES INDUCIDAS POR NEUTRONES.....	14
1.3 ECUACIÓN GENERAL DE ACTIVACIÓN.....	15
1.4 ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA Y ANÁLISIS.....	18
1.4.1 <i>Parámetros que influyen en la sensibilidad analítica</i>	19
1.5 MÉTODOS DE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN.....	20
1.5.1 <i>Método absoluto</i>	21
1.5.2 <i>Método del comparador o estándar</i>	22
1.5.3 <i>Método del patrón interno</i>	23
1.6 NAA EMPLEANDO ELEMENTOS DE VIDA MEDIA CORTA.....	24
1.6.1 <i>Ventajas de elementos de vida media corta</i>	24
1.6.2 <i>Desventajas de elementos de vida media corta</i>	25
1.7 TUBOS NEUMÁTICOS.....	25
1.8 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LA IRRADIACIÓN.....	26
1.9 PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES O COMPARADORES.....	26
1.10 INTERFERENCIAS EN EL NAA.....	27
2. ESPECTROSCOPIA CON RAYOS GAMMA	28
2.1 INTRODUCCIÓN.....	28
2.2 FORMAS DE DEPOSICIÓN DE LA ENERGÍA EN EL DETECTOR.....	28
2.2.1 <i>Efecto fotoeléctrico</i>	29
2.2.2 <i>Efecto Compton</i>	29
2.2.3 <i>Formación de pares</i>	31
2.3 DEFINICIÓN DEL ESPECTRO DE ENERGÍA.....	33
2.3.1 <i>Espectro de energía diferencial</i>	33
2.3.2 <i>Espectro de energía integral</i>	33
2.3.3 <i>Espectro integral con analizador monocanal (SCA)</i>	35

2.3.4	<i>Espectro diferencial con un analizador monocanal</i>	35
2.4	RELACIÓN ENTRE LA DISTRIBUCIÓN DE ALTURA DE PULSO Y EL ESPECTRO DE ENERGÍA	35
2.5	RESOLUCIÓN EN ENERGÍA DE UN SISTEMA DE DETECCIÓN	36
2.5.1	<i>Efecto de las fluctuaciones estadísticas: El factor de Fano</i>	37
2.5.2	<i>Efecto del ruido electrónico en la resolución en energía</i>	38
2.5.3	<i>Efectos de la colección incompleta de carga</i>	38
2.6	IMPORTANCIA DE UNA BUENA RESOLUCIÓN EN ENERGÍA	39
2.7	DESCRIPCIÓN DE UN ANALIZADOR MULTICANAL (MCA)	40
2.8	CALIBRACIÓN DE UN ANALIZADOR MULTICANAL	42
2.8.1	<i>Determinación del intervalo de energías involucradas</i>	42
2.8.2	<i>Determinación del ajuste de preamplificador - amplificador</i>	42
2.8.3	<i>Determinación de ajuste del MCA</i>	42
2.8.4	<i>Determinación de la relación energía - canal</i>	43
2.8.5	<i>Cálculos de la energía de resolución</i>	43
2.9	DEFINICIÓN DE EFICIENCIA PARA RAYOS GAMMA	43
2.10	DETECCIÓN DE RAYOS GAMMA CON DETECTORES DE GERMANIO (Ge)	46
2.11	EFICIENCIA DE DETECTORES DE GE	46
2.12	ANÁLISIS DE UN ESPECTRO DE ENERGÍA OBTENIDO CON UN DETECTOR DE Ge(Hp)	47
2.13	MEDIDAS DE LOS ERRORES EN LA EXACTITUD Y PRECISIÓN	48
2.14	TIPOS DE ERROR	49
2.15	ERRORES ESTADÍSTICOS EN EL CONTEO DE LA RADIACIÓN	50
2.16	LÍMITES DE DETECCIÓN	51
3.	DINAA EN MUESTRAS ARQUEOLÓGICAS - DESARROLLO EXPERIMENTAL	53
3.1	ARQUEOLOGÍA Y ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN	54
3.1.1	<i>Objetivo</i>	54
3.1.2	<i>Métodos de investigación</i>	54
3.1.3	<i>Cambios en la orientación analítica</i>	54
3.2	LOS MATERIALES DE LEGADO CULTURAL	55
3.3	PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LA IRRADIACIÓN	55
3.4	IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS	57
3.5	CONTEO DE LAS MUESTRAS	57
3.6	ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS	58
3.7	CÁLCULO DE CONCENTRACIONES	60
3.8	MEDIDA DE LA EFICIENCIA DEL DETECTOR	60
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	61
4.1	LÍMITE INFERIOR DE DETECCIÓN	61
4.2	CONCENTRACIONES	62
4.3	CURVA DE EFICIENCIA DEL DETECTOR	66
5.	CONCLUSIONES	69
	BIBLIOGRAFÍA	71

Lista de tablas

Tabla 1. Valores del factor de saturación.....	17
Tabla 2. Sensibilidades del análisis por activación.....	20
Tabla 3. Primeros cerámicos estudiados por NAA.....	53
Tabla 4. Nomenclatura original de las muestras.....	56
Tabla 5. Tiempos de irradiación, decaimiento y conteo.....	57
Tabla 6. Especificación del sistema criostático.....	58
Tabla 7. Radionúclidos de vida media corta.....	59
Tabla 8. Radionúclidos de vida media media.....	59
Tabla 9. Radionúclidos de vida media larga.....	59
Tabla 10. Límites inferiores de detección (en ppm).....	61
Tabla 11. Concentración de elementos (ppm) por el método de comparación.....	63
Tabla 12. Concentración de elementos (ppm) por el método absoluto.....	64
Tabla 13. Eficiencia para elementos determinados por el método absoluto.....	66

Lista de figuras

Figura 1. Esquema de decaimiento.....	17
Figura 2. Esquema del método de NAA.....	21
Figura 3. Espectro gamma Monoenergético.....	30
Figura 4. Espectro de pulsos de la fuente con perfecta resolución en energía.....	30
Figura 5. Espectro de la fuente con efectos estadísticos.....	31
Figura 6. Espectro diferencial de energía.....	33
Figura 7. Espectro diferencial de energía del ejemplo.....	34
Figura 8. Espectro integral de energía del ejemplo.....	34
Figura 9. Espectro de energía de una fuente gamma monoenergética.....	36
Figura 10. Distribución de altura de pulsos.....	36
Figura 11. Energía de resolución de un detector (Γ ó E_0/Γ).....	37
Figura 12. Ruido electrónico.....	38
Figura 13. Pulsos superpuestos sobre el ruido.....	38
Figura 14. Espectro fuente con dos energías.....	39
Figura 15. Espectro para el caso I.....	39
Figura 16. Espectro para el caso II.....	40
Figura 17. Espectro para el caso III.....	40
Figura 18. Diagrama de bloques de un sistema de detección.....	41
Figura 19. Geometría para la eficiencia intrínseca.....	44
Figura 20. Geometría para la eficiencia absoluta.....	44
Figura 21. Razón de cuentas del pico a cuentas totales.....	45
Figura 22. Esquema de un sistema criostático.....	46
Figura 23. Curva de eficiencia absoluta como función de la energía.....	47
Figura 24. Exactitud y precisión en la medida.....	49
Figura 25. Concentración de Aluminio.....	65
Figura 26. Concentración de Dispro시오.....	65
Figura 27. Curva de eficiencia del detector.....	68

Notación utilizada

A	Actividad.
AA	Análisis por activación.
A_c	Actividad del comparador o estándar.
A_m	Actividad de la muestra.
A_s	Actividad de saturación.
$A_{(X)A}$	Actividad del elemento X en la muestra A.
$A_{(X)B}$	Actividad del elemento X en la muestra B.
$A_{(Y)A}$	Actividad del elemento Y en la muestra A.
$A_{(Y)B}$	Actividad del elemento Y en la muestra B.
ADC	Convertidor analógico digital.
α	Factor de corrección por la autoabsorción de neutrones.
b	Cuentas de fondo por unidad de tiempo.
B	Cuentas de fondo.
B_e	Energía de amarre del electrón.
c	Velocidad de la luz.
CC	Compton continuo.
C_L	Número de cuentas a la izquierda del pico.
C_o	Canal de la energía E_o .
C_{PICO}	Cuentas totales del pico.
C_R	Número de cuentas a la derecha del pico.
$DGNAA$	Análisis por activación con neutrones con rayos gamma retardados.
$DINAA$	Análisis instrumental por activación con neutrones con γ retardados.
dpm	Desintegraciones por minuto.
dps	Desintegraciones por segundo.
E	Energía del fotón incidente.
E_k	Energía del rayo X de la capa electrónica K.
E_o	Energía de un fotón en particular.
ϵ	Eficiencia del detector.
F	Factor de Fano.
F_s	Factor de saturación.
$FWHM$	Amplitud máxima a la mitad del fotopico.
ϕ	Flujo de neutrones.
g	Cuentas totales por unidad de tiempo.
G	Cuentas totales.
γ	Emisión de rayos gamma.
I	Amplitud máxima a la mitad (FWHM).
I_f	FWHM con efecto de fluctuaciones estadísticas (Factor de Fano).
I_n	FWHM con efecto del ruido electrónico.

<i>INAA</i>	Análisis instrumental por activación con neutrones.
λ	Probabilidad de desintegración.
<i>m</i>	Valor medido de la distribución estadística.
<i>M</i>	Peso atómico del elemento.
<i>MCA</i>	Analizador multicanal.
<i>MCS</i>	Escalador multicanal.
<i>n</i>	Neutrón.
<i>NAA</i>	Análisis por activación con neutrones.
<i>n(E)</i>	Número de partículas con energía E por intervalo de energía.
<i>N(E)</i>	Número de partículas con energías mayores o iguales a E.
<i>N_L</i>	Número de átomos del elemento L.
<i>p</i>	Protón.
<i>P</i>	Probabilidad de emisión del fotón.
<i>P_A</i>	Peso de la muestra A.
<i>P_B</i>	Peso de la muestra B.
<i>PGNAA</i>	Análisis por activación con neutrones con rayos gamma inmediatos.
<i>PHA</i>	Analizador de altura de pulsos.
ppm	Partes por millón.
<i>RNAA</i>	Análisis radioquímico por activación con neutrones.
<i>SCA</i>	Analizador monocanal.
<i>S_(X)</i>	Actividad específica del elemento X.
σ	Sección eficaz.
σ_f	Desviación estándar en el factor de Fano.
σ_n	Desviación estándar en el ruido electrónico.
σ_{pares}	Desviación estándar del número de pares producidos.
σ_r	Error estándar de las cuentas netas.
<i>t</i>	Tiempo.
<i>T_{max}</i>	Energía máxima.
<i>T_{min}</i>	Energía mínima.
<i>T_{1/2}</i>	Tiempo de vida media.
θ	Abundancia isotópica.
<i>V</i>	Voltaje.
<i>W</i>	Masa del isótopo.
<i>W_c</i>	Masa del isótopo en el comparador o estándar.
<i>W_m</i>	Masa del isótopo en la muestra.
$^A Z$	Núcleo blanco.
$^{A+1} Z$	Núcleo compuesto (elemento radiactivo).
$^{A+1} Z^*$	Núcleo compuesto en estado excitado.

Introducción

El análisis por activación con neutrones se utilizó por primera vez en 1936 por Hevesy y Levi [1] y es una de las técnicas más poderosas para el análisis multielemental cualitativo y cuantitativo. Los avances en los detectores semiconductores y especialmente el desarrollo de los reactores TRI-GA¹, han dado un gran impulso en la difusión de esta técnica. Hoy en día, la aplicación de la técnica se realiza en campos muy diversos, como en arqueología, geología, biología, ciencias ambientales etc.,

El análisis por activación con neutrones es un método analítico multielemental para determinar concentraciones de elementos de manera exacta y precisa. La sensibilidad de la técnica es suficiente para medir cantidades de elementos a niveles de nanogramos o menores; aunque esto no quiere decir que no se utilice para medir cantidades mayores.

Para llevar a cabo el método de análisis por activación con neutrones se requiere una fuente de neutrones, la instrumentación para la detección de los rayos gamma y un conocimiento detallado de la reacción nuclear.

En un principio se puede dividir al análisis por activación con neutrones en dos categorías: (1) análisis por activación con neutrones con rayos gamma inmediatos; que corresponde cuando las medidas toman lugar durante el proceso de irradiación y (2) análisis por activación con neutrones con rayos gamma retardados; cuando las medidas se llevan a cabo durante el período de decaimiento del radionúclido.

El método DGNAA está basado en la detección y medida de los rayos gamma característicos emitidos por un isótopo radiactivo producido por la irradiación con neutrones. Dependiendo de la fuente de neutrones, sus energías y el tratamiento de la muestra, la técnica puede tomar algún nombre en especial. En general, cuando se refiere a INAA, corresponde a la técnica puramente en su versión instrumental. RNAA, se refiere cuando se usa separaciones radioquímicas de isótopos antes de contar.

Los neutrones que se utilizan para la irradiación pueden ser de diferentes energías. La utilización de los neutrones térmicos es quizá la más difundida y se utilizará en el desarrollo de esta tesis. Se llaman neutrones térmicos a aquellos que tienen bajas energías; energías iguales o menores a 0.5 eV y están en equilibrio térmico con los átomos del medio. En los reactores de investigación, la mayoría de los neutrones (90 - 95%) que bombardean las muestra son térmicos. En general, un reactor de investigación que opera a una potencia de 1 megawatt genera una cantidad de neutrones térmicos de aproximadamente 10^{13} neutrones/cm².seg.

¹ Training Research Isotope Production General Atomic.

Cuando se utiliza el método del comparador, en el reactor se irradia la muestra desconocida junto con una muestra estándar que contiene concentraciones conocidas de los elementos a determinar. Después de un periodo de decaimiento apropiado, se lleva a cabo la espectrometría gamma de alta resolución, para medir la intensidad y la energía de los rayos gamma emitidos. La base para el cálculo de la cantidad de los elementos es una comparación entre la actividad específica inducida en el estándar y la muestra problema.

El proceso de medida del espectro de rayos gamma, es generalmente realizado con detectores semiconductores de alta resolución de germanio. Estos detectores tienen la resolución apropiada para diferenciar la mayoría de fotopicos en el espectro. El laboratorio de Espectrometría de Alta Resolución del ININ opera con detectores de germanio hiperpuro EG&G Ortec con una FWHM² de 1.65 a 1.70 keV para el fotopico de cobalto-60 de 1332 keV a temperatura de 77 °K. La señal eléctrica de salida producida por estos detectores es tratada por diferentes módulos electrónicos para amplificar y formar el pulso que entra a un convertidor analógico - digital (ADC³). Esta información digital es almacenada en un analizador multicanal, en el cual se acumula el espectro. Los datos adquiridos son analizados con el software maestro II. Este programa ajusta a una ecuación los puntos obtenidos de cada pulso registrado y proporciona el área bajo la curva, como área neta y como área gruesa. El área neta corresponden a los pulsos registrados por el detector y que provienen de la muestra en la que se hace el análisis. El área gruesa, corresponde a la suma del área neta y el fondo.

² Full Width at Half Maximum.

³ Analog to Digital Converter.

Objetivos

Al finalizar esta tesis se pretende:

Alcanzar un resultado reproducible en el análisis multielemental de muestras de origen arqueológico mediante análisis por activación neutrónica.

Determinar la composición por medio del método del comparador utilizando un patrón certificado.

Utilizar, para todos aquellos elementos presentes no certificados el método absoluto y analizar la propagación del error con el mayor número de variables que intervienen en la obtención de resultados.

Capítulo 1

1. Análisis por activación neutrónica

1.1 Introducción

El análisis por activación [1-5] es una técnica poderosa para hacer análisis cualitativos y cuantitativos de muestras de composición desconocida; que se obtienen irradiando la muestra que contiene núcleos estables para producir núcleos radiactivos (inestables). Los núcleos radiactivos pueden ser identificados por las propiedades de la radiación que emiten:

1. Tipo de radiación.
2. Energía de la radiación.
3. Intensidad de la radiación.
4. Vida media del isótopo radiactivo.

Las muestras se pueden irradiar con diferentes proyectiles; en este caso se discutirá el método que emplea neutrones térmicos; conocido como *análisis por activación neutrónica (NAA)*.

El NAA fue aplicado por primera vez en 1936 por Hevesy y Levi [1]; quienes determinaron la cantidad de Disproso en una muestra de Itrio. El Disproso se convirtió en radiactivo cuando se bombardeó con neutrones producidos por una fuente de Ra - Be. La sensibilidad del método se incrementa considerablemente cuando se disponen de altos flujos de neutrones como los que se obtienen en un reactor nuclear. Por mucho, los neutrones térmicos son las partículas más utilizadas en la irradiación de diferentes tipos de muestras [1].

La gran sensibilidad del método lo ha convertido en una herramienta indispensable en muchas áreas del conocimiento. Sus aplicaciones son muy variadas, entre las que se tienen [2]: Arqueología, Geología, Ciencia de Materiales, Ingeniería Eléctrica, Industria Nuclear, Textiles, Agricultura, Antropología, Biología, Botánica, Química, Películas Plásticas, Investigaciones Forenses, Geología, Medicina, Oceanografía, Farmacia y otras.

Una de las características especiales del método es que es posible determinar varios elementos a la vez y en muchos casos no es destructivo. Cuando el método es no destructivo se conoce como *análisis instrumental por activación con neutrones (INAA)*. Cuando se habla del método destructivo, involucra separaciones radioquímicas después de la irradiación. A este método se le conoce como *análisis radioquímico por activación con neutrones (RNAA)*.

La radiación gamma es la que se emite generalmente por los elementos activados. Esta radiación puede ser inmediata o retardada.

La radiación inmediata es la que se produce tan pronto el elemento está siendo bombardeado por los neutrones (fracciones de segundo). Cuando se utiliza esta radiación para realizar los análisis el método se conoce como *análisis por activación con neutrones de rayos gamma inmediatos (PGNAA)*.

La radiación retardada, corresponde a la que se produce después de la irradiación y está presente en toda la vida del elemento radiactivo. Cuando se utiliza este método para hacer los análisis se conoce como *análisis por activación con neutrones con rayos gamma retardados (DNAA)*.

La utilización de las diferentes técnicas de separación radioquímicas y la radiación inmediata o retardada, dan el nombre del método a utilizar. De aquí en adelante se hablará del método de *análisis por activación con neutrones instrumental retardado (DINAA)*. Las ventajas de este análisis son [7]:

Las muestras para el análisis pueden ser líquidas, sólidas (compactas o polvos).

No es destructivo y no requiere pretratamientos químicos. Se evita la introducción de contaminantes.

Es una técnica con la que se pueden determinar rápidamente varios elementos.

La alta sensibilidad que dispone el método especialmente cuando los elementos están a nivel de trazas.

El método de DINAA se lleva a cabo bajo los siguiente pasos:

Preparación de las muestras a irradiar

Irradiación de las muestras.

Conteo de las muestras irradiadas.

Análisis de espectros.

Análisis de los resultados.

1.2 Reacciones inducidas por neutrones

Cuando los neutrones colisionan con el núcleo, pueden ocurrir reacciones como las siguientes [8, 9]:

Dispersión elástica (n, n)

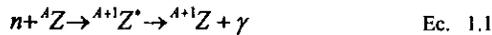
Dispersión inelástica (n, n')

Captura radiactiva (n, γ).

Reacción que producen otras partículas (n, α), (n, p)

Reacción de fisión (n, f)

La reacción más importante en DINAA es la reacción de captura que puede ser denotada por:



donde A_Z es el núcleo blanco y ${}^{A+1}Z^*$ es el núcleo compuesto en estado excitado. Este núcleo es el que emite radiación gamma inmediata para desexcitarse, mientras que la radiación gamma de retardo es emitida por el núcleo ${}^{A+1}Z$ (producto radiactivo).

1.3 Ecuación general de activación

Aunque las expresiones matemáticas que se analizan a continuación son válidas para activación con cualquier tipo de partículas nucleares, aquí se refiere específicamente a los neutrones, sin que se pierda de vista que puedan ser aplicadas a cualquier otro tipo de partículas.

Se sabe que cuando un elemento monoisotópico es bombardeado con un flujo de neutrones de una energía determinada se produce una reacción nuclear característica, con una cierta probabilidad dada por su sección eficaz. En el caso de la existencia de varios isótopos del mismo elemento, cada isótopo sufre la reacción nuclear con su respectiva sección eficaz; produciendo un radioisótopo de características propias y bien determinadas.

La ecuación 1.1 se puede escribir como sigue [9]:



El número de átomos del elemento L que se forman por unidad de tiempo F_L , es proporcional al flujo de neutrones ϕ y el número de átomos del isótopo existente de K , que se simboliza con N ; siendo la constante de proporcionalidad la sección eficaz (σ). Por tanto:

$$F_L = \sigma \phi N \quad \text{Ec. 1.3}$$

El isótopo L que se forma es radiactivo y se desintegra con su constante de desintegración (λ) característica. Entonces, la velocidad de formación por unidad de tiempo de los átomos del isótopo radiactivo L , esta descrita por la velocidad de formación menos la de desintegración:

$$\frac{dN_L}{dt} = F_L - \lambda N_L \quad \text{Ec. 1.4}$$

sustituyendo F_L por su valor de la ecuación 1.3, se obtiene:

$$\frac{dN_L}{dt} = \sigma \phi N - \lambda N_L \quad \text{Ec. 1.5}$$

El desarrollo del cálculo de la ecuación 1.5 se reduce a:

$$N_L = \frac{\phi \sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad \text{Ec. 1.6}$$

Si $N_L \lambda$ es la actividad del isótopo:

$$A_t = N \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t}) \quad \text{Ec. 1.7}$$

donde:

- A_t Es la actividad producida del isótopo L, expresada en desintegraciones por segundo (dps) en el tiempo t de irradiación.
- N Es el número de átomos del isótopo estable existente en la muestra.
- N_L Átomos del isótopo radiactivo.
- σ Es la sección eficaz de activación para del isótopo blanco, expresada en barns.
- λ Es la constante de desintegración del isótopo radiactivo formado.
- ϕ Es el flujo de neutrones por cm^2 por segundo.

La expresión:

$$(1 - e^{-\lambda t}) \quad \text{Ec. 1.8}$$

es llamada factor de saturación y merece una atención especial. Al aumentar el valor de t y tender hacia el infinito, el valor de la exponencial tiende a cero y el valor del factor de saturación puede alcanzar un valor máximo de la unidad.

Además:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad \text{Ec. 1.9}$$

siendo $T_{1/2}$ el tiempo de vida media del radionúclido producido. Sustituyendo λ en el factor de saturación F_s (ecuación 1.8)

$$F_s = 1 - e^{-t \left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \right)} \quad \text{Ec. 1.10}$$

El factor de saturación es la relación de la actividad producida en un tiempo t a la que se produciría en un tiempo infinito de irradiación, que es la máxima que podría producirse y se llama actividad de saturación:

$$A_s = N \phi \sigma \quad \text{Ec. 1.11}$$

El tiempo en el cual se alcanza el valor de la actividad de saturación, en el que llega a un equilibrio entre la formación y desintegración de átomos radiactivos, depende del período de vida media del radioisótopo, dado que la relación entre el tiempo de irradiación y el período de vida media es la que hace que el valor de la exponencial tienda a ser despreciable.

De esta misma relación depende el factor de saturación y cuyos valores numéricos en por ciento, se expresan en la Tabla 1 y se representan en la Figura 1.

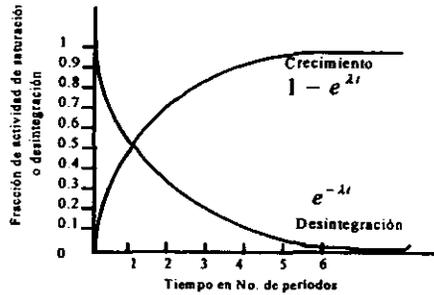


Figura 1. Esquema de decaimiento.

Tabla 1. Valores del factor de saturación.

Número de periodos de vida media	Por ciento de actividad de saturación
1	50
2	75
3	87.5
4	93.75
5	96.87
6	98.44
7	99.1
8	99.61
9	99.80
10	99.90

Volviendo a la ecuación 1.7, si se tiene en cuenta el número de átomos N del isótopo estable existente en la muestra, se tiene:

$$N = \frac{6.02 \times 10^{23} W \cdot \theta}{M} \quad \text{Ec. 1.12}$$

donde:

6.023×10^{23} es el número de Avogadro

W Peso del isótopo en gramos.

θ La abundancia isotópica del isótopo que sufre la reacción nuclear, expresada en tanto por uno.

M Peso atómico del elemento.

Sustituyendo los valores de la ecuación 1.12 en la ecuación 1.7, se tiene:

$$A_t = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot W \cdot \phi \cdot \theta \cdot \sigma \cdot (1 - \exp(-t \cdot \ln 2 / T_{1/2}))}{M} \quad \text{Ec. 1.13}$$

que se denomina *ecuación general de activación* y que expresa la actividad absoluta producida durante la irradiación de w gramos de un elemento.

Esta actividad se refiere a la actividad producida inmediatamente después del fin de la irradiación. Necesariamente entre el fin de la irradiación y el momento de la medida, pasa un cierto tiempo t_1 por lo que habría que introducir la correspondiente corrección por decaimiento, que viene dada por la expresión:

$$\exp(-\lambda t_1) \quad \text{Ec. 1.14}$$

La ecuación 1.14 es el factor de decaimiento, que al introducirlo en la ecuación 1.13 queda *la ecuación general de activación corregida por decaimiento*.

$$A = \frac{6.02 \cdot 10^{23} \cdot W \cdot \phi \cdot \sigma \cdot (1 - \exp(-t \ln 2 / T_{1/2})) \cdot \exp(-t_1 \ln 2 / T_{1/2})}{M} \quad \text{Ec. 1.15}$$

1.4 Activación neutrónica y análisis

Para calcular el peso W del elemento existente en la muestra irradiada, no hay más que reordenar la ecuación 1.15 e incluir los demás parámetros que influyen en la detección de la radiación gamma [5].

$$W = \frac{A \cdot M}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot \phi \cdot \theta \cdot \sigma \cdot P \cdot \varepsilon \cdot (1 - \exp(-t \ln 2 / T_{1/2})) \cdot \exp(-t_1 \ln 2 / T_{1/2})} \quad \text{Ec. 1.16}$$

donde :

- W Peso del isótopo en gramos.
- A Es la actividad producida del isótopo L expresada en desintegraciones por segundo (dps) en el tiempo t de irradiación.
- σ Es la sección eficaz de activación para del isótopo blanco, expresada en barns.
- ϕ Es el flujo de neutrones por cm^2 por segundo.
- M Peso atómico del elemento.
- θ La abundancia isotópica del isótopo que sufre la reacción nuclear, expresada en tanto por uno.
- P Probabilidad de emisión del fotón con una determinada energía.
- ε Eficiencia del detector de la radiación.

Esta ecuación permite realizar un estudio de los parámetros que influyen en la sensibilidad del método analítico, en función de la actividad del núclido producido en la irradiación.

1.4.1 Parámetros que influyen en la sensibilidad analítica

Cuando mayor sea la actividad que se obtenga para un peso dado del elemento a analizar, mayor será la sensibilidad analítica con que se puede determinar dicho elemento, ya que existe una actividad mínima medible de acuerdo con las características del equipo de medida.

Todos aquellos factores que conducen a aumentar el valor de la actividad, producen un aumento en la sensibilidad analítica del método. Estos factores pueden ser de dos tipos [7]:

1.4.1.1 Aquellos que son independientes del analista

La sección eficaz de activación influye enormemente en la sensibilidad. Esta varía desde varios de miles de barns hasta unos pocos milibarns. En consecuencia, aquellos elementos con elevadas secciones eficaces podrán ser determinados con mucha más sensibilidad que aquellos que tengan una sección eficaz baja.

La abundancia isotópica natural del elemento que sufre la reacción nuclear influye de manera similar a la de la sección eficaz, aunque su intervalo de variación es infinitamente más pequeño, influyendo menos en la sensibilidad.

El flujo de neutrones con que se bombardea, viene determinado por el flujo existente en la posición de irradiación del reactor. El flujo disponible es un factor importante en la sensibilidad analítica.

El peso atómico del elemento irradiado. Este tiene escasa influencia en la sensibilidad ya que sus variaciones son pequeñas. Se puede decir que las secciones eficaces de activación son menores para elementos ligeros.

1.4.1.2 Aquellos que pueden ser variados por el analista

En realidad, para modificar la sensibilidad el analista solo puede actuar con dos factores:

El tiempo de irradiación de la muestra y

El tiempo de decaimiento.

Ambos están relacionados con el tiempo de vida media del radionúclido y a su vez éste es independiente del analista. Para períodos muy largos, solo se puede obtener con una pequeña fracción de la actividad de saturación. En el caso de períodos muy cortos, la actividad de saturación se alcanza fácilmente, pero la actividad obtenida desaparece rápidamente. En la práctica no es razonable pretender incrementar la sensibilidad prolongando la activación más de dos o tres períodos de vidas medias [7].

En el caso de radionúclidos con vidas medias largas, la prolongación excesiva del tiempo de irradiación, para obtener una mayor sensibilidad, resultaría en un mayor costo del análisis y una demora en su realización, así como el peligro de alteración o destrucción de las muestras en envases por la radiación neutrónica y gamma acumulada. Para realizar la determinación de estos elementos, el tiempo de irradiación debe corresponder una pequeña fracción del factor de

saturación; generando baja sensibilidad, a no ser que factores como su elevada sección eficaz compense este efecto.

En general, para calcular la sensibilidad, hay que fijar el número mínimo de desintegraciones que permitirían al instrumento de medida determinar dicha actividad sobre el fondo natural con un mínimo de precisión. Sobre estas cifras hay una variación significativa entre diferentes autores, por tanto hay que actuar con cautela, informándose del tipo de instrumento o el número de cuentas detectables fijadas como mínimo.

La Tabla 2 muestra las sensibilidades o límites de detección del análisis por activación empleando reacciones (n, γ) a un flujo aproximado de 10^{13} neutrones/cm² seg. Estas medidas se realizaron en el reactor de investigación de la Universidad de Missouri.

Tabla 2. Sensibilidades del análisis por activación

Elemento	Límite de detección (ppb).
Na	3.5×10^{-2}
K	5.5×10^{-1}
Ca	6.0×10^{-1}
Ti	2.0×10^{-2}
Fe	8.0×10^{-1}
Ba	1.0×10^{-1}
Cs	1.0×10^{-4}
Co	4.0×10^{-4}
Sr	2.0×10^{-1}
Rb	1.5×10^{-2}
Hf	1.5×10^{-3}
Eu	4.5×10^{-4}
Cr	2.0×10^{-2}
Ce	2.0×10^{-2}
Sc	5.5×10^{-5}
La	1.0×10^{-3}
As	2.5×10^{-3}

Hay que considerar que todos los valores reportados se refieren generalmente a elementos puros y que los valores difieren considerablemente cuando, en la práctica, se emplean muestras complejas.

1.5 Métodos de análisis por activación

En la Figura 2 se presenta un esquema del método de análisis por activación en general.

1.5.1 Método absoluto

Este método utiliza la ecuación general de activación, ecuación 1.16.

Para conocer el peso en gramos del elemento, es necesario conocer con la mayor exactitud posible los parámetros del segundo miembro de esta ecuación.

De todos ellos, quizá los únicos parámetros que se pueden conocer con precisión son: el tiempo de irradiación y el tiempo de decaimiento, puesto que el flujo neutrónico es preciso medirlo experimentalmente en la posición de irradiación y su valor, aparte de estar sometido a cierta imprecisión experimental, puede variar dentro de ciertos márgenes, (según la potencia de operación del reactor, disposición de los elementos de combustible, grado de quemado de los mismos y proximidad de otras muestras.) de una irradiación a otra. Como consecuencia los valores del flujo de neutrones solo son aproximados y nunca exactos.

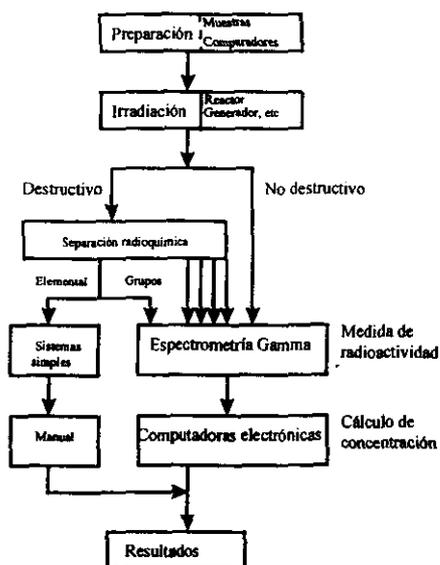


Figura 2. Esquema del método de NAA.

Si observa las constantes que intervienen en la ecuación 1.16, se encuentra que sólo es posible obtener datos precisos y concordantes de los siguientes [7]:

- Vida media del radionúclido.
- Peso atómico del elemento y
- Abundancia isotópica natural.

La literatura difiere mucho en el valor de la sección eficaz. Esto plantea un serio problema al escoger el valor más adecuado.

En la práctica, las medidas de actividad que se realizan se refieren a medidas relativas y sólo miden una fracción de la actividad absoluta del núclido, fracción que es proporcional a la misma. Esta proporcionalidad depende entre otras cosas de:

- Energía de la radiación emitida.
- Detector empleado.
- Configuración geométrica de la muestra..
- Configuración geométrica del conjunto muestra y detector.
- Eficiencia del detector.
- La probabilidad de desintegración en la radiación medida, que viene determinada por el esquema de decaimiento del radionúclido.
- Otros factores, tales como la autoabsorción y rebote en blindajes y materiales de soportes.

Para estos se debe realizar una medida absoluta de la actividad, lo cual es una técnica difícil y no siempre posible, o bien utilizar un detector calibrado previamente con núclidos patrones de actividad absoluta conocida, normalizando todos los parámetros de geometría de la muestra, del detector y del conjunto muestra - detector, y, obtener experimentalmente la curva de eficiencia del detector.

Todo esto da como resultado que la medición realizada esté sujeta a errores sistemáticos. Por otro lado, la ventaja del método es que se necesita realizar menos trabajo de laboratorio.

Es de esperar que en el futuro se tengan nuevos y mejores datos nucleares para el mayor empleo de este método.

1.5.2 Método del comparador o estándar

Para eliminar los inconvenientes del método absoluto, en la práctica lo que se utiliza es el método del comparador o estándar, que consiste en irradiar simultáneamente con las muestras desconocidas un peso conocido del elemento o elementos a determinar y medir la actividad relativa de la muestra y del comparador, con el mismo detector y en las mismas condiciones geométricas para ambas muestras y para el conjunto muestra detector.

En estas condiciones se puede ver que todos los parámetros nucleares y de irradiación que intervienen en la fórmula 1.16 son análogos para la muestra y el comparador, independientemente de sus valores absolutos. Asimismo, el factor de saturación será el mismo, como lo será el flujo de neutrones si la irradiación se lleva a cabo en posiciones muy próximas, y en caso de que hubiese diferencias apreciables, bastará corregir por las variaciones relativas de flujo, debidas a la posición de irradiación, mediante el empleo de un monitor adecuado para el flujo de neutrones.

Entonces aplicando la ecuación 1.16 tanto para la muestra como para el comparador o estándar, se obtienen dos ecuaciones similares; dando como resultado la ecuación o relación de Boyd [7]:

$$\frac{A_m}{A_c} = \frac{W_m}{W_c} \quad \text{Ec. 1.17}$$

Siendo A_m y A_c las actividades relativas correspondientes a la muestra desconocida y al comparador respectivamente. Estas actividades están corregidas por las diferencias de tiempo en la medida debido al decaimiento radiactivo.

W_m y W_c son el peso del elemento blanco en la muestra y el comparador.

De la ecuación 1.17 se puede despejar el peso del elemento a determinar y se obtiene:

$$W_m = W_c \frac{A_m}{A_c} \quad \text{Ec. 1.18}$$

Este método es el más utilizado, debido a su simplicidad e independencia de las constantes nucleares del núclido bombardeado y del producto de la reacción.

Cuando se realiza un análisis cuantitativo de una muestra con elementos desconocidos, es primero necesario llevar a cabo un análisis cualitativo, para determinar que elementos se encuentran presentes y así preparar los estándares o comparadores.

1.5.3 Método del patrón interno

Este método es una variante del método del comparador, se usa para corregir errores debido a la autoabsorción del flujo neutrónico en el interior de las muestras, cuando estas contienen grandes cantidades de elementos con altas secciones eficaces; provocando atenuación del flujo de neutrones en el interior de la muestra y como consecuencia una activación diferente de la muestra y del comparador.

Este método fue descrito por Hoste, Leliaert y Euckhaut [7] en 1958 y en realidad es poco usado.

El método se basa en los siguientes principios: Dos muestras A y B que contienen cantidades desconocidas del elemento X a analizar, se irradian simultáneamente en posiciones cualesquiera del reactor; no es necesario que presenten el mismo flujo. Antes de la irradiación la muestra B se mezcla homogéneamente con un peso C conocido del elemento X a ser analizado.

Si se elige el elemento Y , presente en la muestra analítica, cuya actividad se pueda medir cómodamente, preferiblemente un radionúclido de período largo, para realizar la medida de sus actividades una vez que la actividad de X ha decaído a niveles mínimos.

Así:

P_A Peso de la muestra A

P_B Peso de la muestra B

$A_{(Y)A}$ Actividad del elemento Y en la muestra A

$A_{(Y)B}$ Actividad del elemento Y en la muestra B

$A_{(X)A}$ Actividad del elemento X en la muestra A

$A_{(X)B}$ Actividad del elemento X en la muestra B

Si se aplica la ecuación 1.17 a las actividades del elemento Y , en ambas muestras, se tiene:

$$\frac{A_{(Y)A}}{A_{(Y)B}} = \frac{P_A}{P_B} \alpha \quad \text{Ec. 1.19}$$

La autoabsorción del flujo de neutrones, debida a la diferencia de peso de la muestra B es corregida por α .

Por otra parte si $S_{(X)}$ es la actividad específica del elemento X en la muestra B , es decir, la actividad por unidad de peso del elemento. La actividad debida al peso C añadido del elemento X de dicha muestra, será la diferencia entre las actividades de la muestra a la que se le ha añadido y a la que no, teniendo en cuenta sus pesos respectivos, se tiene:

$$S_{(X)} = \frac{1}{C} \left(\frac{A_{(X)B}}{P_B} \alpha - \frac{A_{(X)A}}{P_A} \right) \quad \text{Ec. 1.20}$$

Finalmente:

$$S_{(X)} = \frac{1}{C} A_{(X)B} \cdot \alpha - \frac{P_B}{P_A} A_{(X)A} \quad \text{Ec. 1.21}$$

que permite obtener la actividad específica del elemento X en la muestra B ya que se puede calcular el valor de α de la expresión 1.19.

El cálculo del peso (o concentración) del elemento X en la muestra A es inmediato, así:

$$W_X = \frac{A_{(X)A}}{P_A S_{(X)}} \quad \text{Ec. 1.22}$$

1.6 NAA empleando elementos de vida media corta

Un caso que merece atención especial es cuando los radionúclidos producidos tienen tiempos de vida media corta [7].

Realmente no hay un límite claro en el período de vida media de los radionúclidos que permita dividirlos en períodos largos y cortos, en la realidad este límite es artificial y arbitrario.

En general, se considera que los radionúclidos con vidas medias de 0.5 ó 1 hora son de períodos cortos. Asimismo, se considera como radionúclidos de vidas medias ultracortas aquellos que tienen el orden de segundos, inferiores a un minuto.

1.6.1 Ventajas de elementos de vida media corta

Los análisis se realizan con una mayor sensibilidad, porque al tener una vida media corta, se alcanza un valor elevado del factor de saturación, desde luego, mucho mayor de la que se alcanzaría con la misma irradiación para radionúcli-

dos de vida media larga. El resultado analítico se obtiene rápidamente y en consecuencia se puede realizar un gran número de análisis diarios.

La rapidez permite obtener resultados más precisos, repitiendo varias veces el análisis sobre la misma muestra. En general, el análisis se hace no destructivo en forma muy rápida, facilitando la automatización de los análisis y la aplicación rutinaria a un gran número de muestras.

1.6.2 Desventajas de elementos de vida media corta

El intervalo de la irradiación y la medida está limitado fuertemente por la vida media. Por esta razón se deben realizar análisis no destructivos. En casos de vidas medias más largas se pueden realizar separaciones radioquímicas.

Para poder realizar los análisis con sensibilidad se requiere una fuente con un alto flujo de neutrones y un medio rápido de transporte desde la fuente hasta el sistema de detección, así como aparatos muy precisos para determinar el tiempo transcurrido. Esto se suele realizar mediante el empleo de tubos neumáticos. El tiempo de detección no debe ser menor a la mitad de su vida media o lo que es lo mismo:

$$t_d \geq 0.5 \cdot t_{1/2}$$

1.7 Tubos neumáticos

La posibilidad de realizar en la práctica análisis por activación con elementos de vidas medias cortas depende de la disponibilidad de dispositivos de transporte ultra rápidos. Esto se realiza con tubos neumáticos para la transferencia de muestras, usando contenedores llamados *rabbit*, que protegen las muestras en el transporte y en la irradiación. Están contruidos de materiales resistentes que no se activan o si se activan decaen rápidamente, ejemplo de ellos son el polietileno de alta densidad y el aluminio.

Los tubos neumáticos se dividen en dos: los operados por presión y los operados por vacío.

Los sistemas operados con presión ofrecen ventajas considerables a los operados por vacío. Los sistemas por vacío fueron los primeros en utilizarse.

Entre las ventajas de los sistemas operados por presión se pueden incluir:

1. Ofrecen la posibilidad de cambiar a voluntad la presión del gas y en consecuencia, la velocidad de las cápsulas.
2. Es poco probable que una cápsula se atasque en algún sitio dentro del sistema.

1.8 Preparación de las muestras para la irradiación

La persona que prepara las muestras debe tener gran precaución para no contaminar, ya que como se ha dicho, NAA puede detectar trazas de elementos que con otras técnicas químicas serían imposibles [8].

En las muestras sólidas se debe limpiar su superficie para remover toda clase de contaminantes. La muestra se debe pesar después de ser removidos todos los posibles contaminantes o material ajeno. Se debe pesar antes y después de la irradiación.

Los líquidos y los polvos que no pueden ser limpiados, se debe tener especial cuidado en quitar toda contaminación de los contenedores. En el caso de los polvos, se debe tener en cuenta que verdaderamente sea una cantidad que represente a la muestra a analizar.

Los materiales que contienen a la muestra deben tener las siguientes características:

1. Deben tener alta resistencia a la radiación y a la temperatura.
2. Tener el menor número de elementos que puedan ser activados.
3. Deben ser baratos y fáciles de manejar.

Los materiales que se usan con más frecuencia son: el polietileno, la sílice y el aluminio. El polietileno satisface los puntos 2 y 3 de las consideraciones anteriores, pero tiene menos resistencia a la radiación y a la temperatura. La sílice puede tener mayor cantidad de impurezas que se puede activar. El aluminio es el menos utilizado de los tres, se utiliza para sólidos y aunque también se puede activar, su vida media solamente es de 2.3 minutos.

1.9 Preparación de estándares o comparadores

Los estándares o comparadores [10, 11] son los que contienen una cantidad conocida del elemento a determinar. La cantidad de elemento se deposita en matrices de material iguales o parecidas a la que contiene la muestra con el elemento en cuestión.

Estos estándares contienen el elemento a determinar en forma de óxidos o sales. Si el elemento se encuentra como catión, se usan carbonatos o acetatos. Las sales de amonio son usadas generalmente cuando el elemento está en forma de anión.

Alguna descripción muy general del método puede ser la siguiente:

- El elemento a ser analizado puede provenir de su forma elemental.
- En otro caso se usa sales u óxidos.
- Se puede usar una solución acuosa que contenga al elemento.
- Se puede usar papel filtro para obtener los residuos de la evaporación, los cuales contienen el elemento en cuestión.
- Se usan materiales con concentración conocida del elemento.
- El elemento se deposita en matrices muy parecidas a las de la muestra a analizar.

Las cantidades del compuesto que contenga al elemento, se usan en términos de microgramos. Aunque es más difícil su preparación cuando se usan miligramos, el inconveniente que se pueda presentar es la formación de una actividad excesiva; generando dificultad en el transporte y medición de la muestra. También se puede presentar autoabsorción en el estándar cuando mayor es la cantidad del elemento que se deposita.

1.10 Interferencias en el NAA

Las interferencias con la matriz [12-14], resultan en incrementos en los errores. La interferencia nuclear más relevante es por la cantidad de reacciones generadas en la muestra y son un problema en potencia para cualquier determinación; particularmente si los elementos tienen una alta sección eficaz. Otra interferencia común son las reacciones de fisión del uranio. Se necesita hacer correcciones si la concentración de uranio en la muestra es alta.

Hay interferencias en el espectro gamma cuando dos radionúclidos emiten energías parecidas o cercanas. Este problema se puede resolver usando un detector con alta resolución, buscando otra energía con la cual se pueda identificar al radionúclido y utilizando la vida media cuando sea posible, dejando decaer al isótopo de vida media más corta.

Capítulo 2

2. Espectroscopía con Rayos gamma

2.1 Introducción

La espectrometría [15-17] es la forma de medir la radiación que da como resultado la distribución de energías emitidas por una fuente radiactiva o producidas por una reacción nuclear. Hoy en día, se refiere al espectro electromagnético continuo; así como a todas las partículas atómicas y subatómicas que se han descubierto.

Los rayos gamma (fotones) se tratan como radiación electromagnética o como partículas. Una onda electromagnética es caracterizada por su longitud de onda o frecuencia. Un fotón es una partícula que tiene carga cero y cero de masa, viajando a la velocidad de la luz. Tiene una energía igual a $h\nu$. Las propiedades de onda de un fotón son usadas para medidas de bajas energías. En todos los otros casos, la detección de fotones está basada en su interacción como partículas.

Para llevar a cabo las medidas de estas energías, se hace uso de los detectores de radiación. La detección de la radiación nuclear es el resultado de la interacción de la radiación con el material del detector. Por esto es importante discutir la interacción de la radiación gamma con la materia. Aquí solo se hará referencia a la detección utilizando detectores de germanio (*Ge*).

2.2 Formas de deposición de la energía en el detector

En cada evento de penetración de la radiación en la materia; la energía se disipa por ionización o excitación de los átomos. Las interacciones principales son [16, 17]:

1. El efecto fotoeléctrico
2. El efecto Compton y
3. La producción de pares.

Los electrones (o positrones) producidos por esta interacción depositan su energía en el detector y éste genera un pulso (voltaje) que significa el paso del fotón. La altura de este pulso es proporcional a la energía depositada en el detector. Entonces, el objetivo es la medida de la energía de este fotón incidente.

2.2.1 Efecto fotoeléctrico

Si se lleva a cabo la interacción fotoeléctrica, el fotón cede toda su energía a un electrón, este electrón tiene una energía igual a $E - B_e$, (fotoelectrón), donde B_e es la energía de amarre del electrón. Si la interacción ocurre en la superficie del detector, es probable que la energía sea depositada fuera del detector. La probabilidad de que esto acontezca es pequeña. En la práctica se asume que todos los fotones incidentes dejan toda su energía en el detector. Esta energía es menor que la energía del fotón incidente, por la cantidad, B_e .

Después del efecto fotoeléctrico, un electrón de una de las capas externas del átomo salta a la vacante que dejó el fotoelectrón, para volver al átomo a su estado basal. Esto ocurre en un tiempo aproximado de 10^{-8} s. Esta transición electrónica es seguida de la emisión de un rayo X o un electrón Auger. El electrón Auger también deposita su energía en el detector. Los rayos X con energías bajas (10 keV o menos), interaccionan nuevamente por efecto fotoeléctrico y generan otro electrón. El resultado neto de estas interacciones sucesivas es que la energía B_e también es depositada en el detector. Ambas energías, $(E - B_e)$ = energía del fotoelectrón y B_e = energía del rayo X o electrón Auger, contribuyen al mismo pulso. Por tanto, la altura del pulso es proporcional a:

$$(E - B_e) + B_e = E \quad \text{Ec. 2.1}$$

que es la del fotón incidente. La conclusión es: Si el fotón interactúa fotoeléctricamente, el resultado del pulso tiene una altura proporcional a la energía del fotón incidente.

2.2.2 Efecto Compton

Si toma lugar el efecto Compton, solamente una fracción de la energía del fotón será dada al electrón. El fotón disperso se lleva el resto de la energía. La energía del electrón es depositada en el detector.

El fotón disperso puede o no puede interactuar nuevamente con el detector. La probabilidad de que interactúe depende del tamaño del detector, la posición de la primera interacción, la energía del fotón disperso y el material de que está construido el detector. Siempre hay la posibilidad de que el fotón disperso se escape. En esta situación se forma un pulso de altura proporcional a su energía, que es menor a la energía del fotón incidente.

Si ocurre el efecto Compton, los pulsos son producidos por electrones Compton desde alturas desde $V=0$ volts que corresponden a la energía mínima de $T_{min} = 0$, hasta una altura máxima, V_{max} que corresponden a una energía máxima T_{max} , que está dada por:

$$T_{max} = E - \frac{E}{1 - \frac{2E}{mc^2}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Las Figuras 3 a 5 ilustran el espectro de un fotón monoenergético que es detectado como resultado del efecto fotoeléctrico y el efecto Compton.

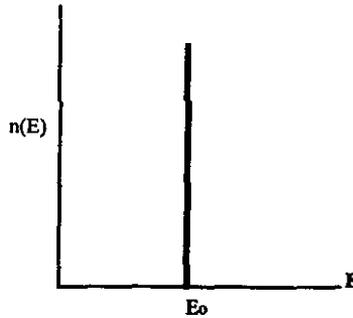


Figura 3. Espectro gamma Monoenergético.

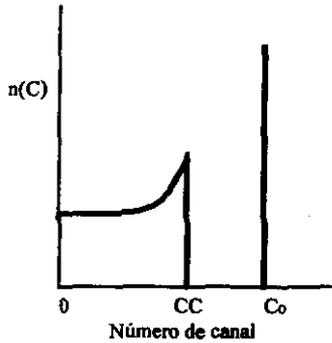


Figura 4. Espectro de pulsos de la fuente con perfecta resolución en energía.

La Figura 3 muestra el espectro de la fuente. En el caso de una energía perfecta de resolución, esta fuente monoenergética produce en un analizador multicanal, el espectro de la Figura 4. Algunos fotones producen pulsos que se registran en el canal cero C₀, correspondiente a la energía E₀ y esto contribuye a la formación completa del pico. Los electrones Compton son responsables de la parte continua del espectro, extendiéndose desde el canal cero hasta el canal CC y es llamado Compton continuo. El final del Compton continuo se llama Compton del borde, correspondiendo a la energía dada por la ecuación 2.2. Como no existen detectores con energía de resolución perfecta; el espectro producido es como el de la Figura 5.

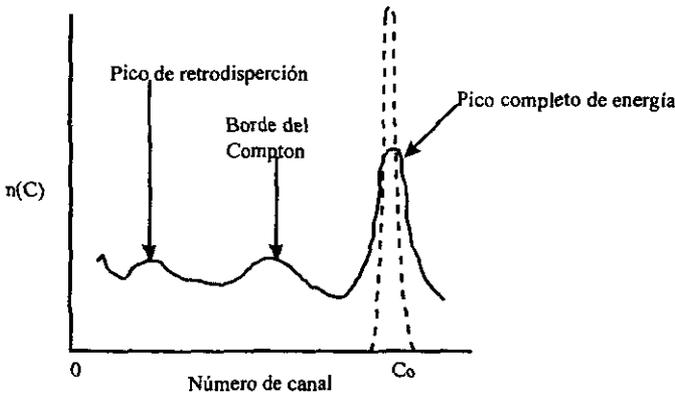


Figura 5. Espectro de la fuente con efectos estadísticos.

La línea punteada muestra el espectro en ausencia del efecto Compton.

Algunas veces en las interacciones Compton ocurren en la superficie del detector o en el material que lo protege. Entonces hay una alta probabilidad que el electrón escape y solamente la energía del fotón dispersado es depositada en el detector. La energía del fotón disperso esta dada por:

$$E_{min} = \frac{E}{1 + \frac{2E}{mc^2}} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Ocasionalmente se forma un pico que se observa en el espectro gamma, el cual es llamado pico de retrodispersión.

La formación del fotopico o la dispersión Compton, depende de la energía de los rayos gamma incidentes y del tamaño del detector. La razón entre el coeficiente de dispersión Compton y el coeficiente de atenuación total determina la formación en mayor o menor medida del fotopico o el Compton continuo.

2.2.3 Formación de pares

Si la energía del rayo gamma excede el doble de la energía equivalente de la masa del electrón (1.022 MeV), el proceso de producción de pares es energéticamente posible y por tanto este proceso es viable únicamente para rayos gamma de energías iguales o mayores a 1.022 MeV. Como resultado de la producción de pares, el fotón cede su energía al par electrón - positrón. La energía cinética total del par electrón - positrón, es:

$$T_{e^-} + T_{e^+} = T = (E - 1.022) \text{ Mev}$$

La energía cinética del par es depositada en el detector (los argumentos son los mismos que para los fotoelectrones o los electrones Compton). El pulso es proporcional a la energía $T = E - 1.022 \text{ MeV}$.

La partícula resultante (el positrón), viaja unos cuantos milímetros perdiendo su energía, hasta que a una velocidad comparable a la de un electrón orbital se combina con un electrón del medio para que ambos se colapsen, desaparezcan y sean reemplazados por dos fotones gamma que saldrán en sentidos opuestos y con una energía de 511 keV cada uno.

Hay algunas posibilidades que pueden ocurrir con estas dos energías de aniquilación:

1. *Ambas energías de aniquilación son depositadas en el detector.* Entonces se producirá un pulso de altura proporcional a la energía:

$$(E - 1.022) \text{ Mev} + 1.022 \text{ Mev} = E \quad \text{Ec. 2.4}$$

2. *Ambas energías de aniquilación escapan.* Entonces se producirá un pulso de altura proporcional a la energía:

$$(E - 1.022) \text{ Mev} \quad \text{Ec. 2.5}$$

3. *Un fotón de la aniquilación se escapa.* Entonces se producirá un pulso de altura proporcional a la energía:

$$(E - 1.022) \text{ Mev} + 0.511 \text{ Mev} = (E - 0.511) \text{ Mev} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Si la producción de pares toma lugar en la capa protectora de la superficie del detector, es posible que solamente se cuente uno de los fotones de aniquilación. Para cualquiera de los dos fotones, el pulso que se forme tendrá una altura proporcional a la energía de 0.511 MeV.

Finalmente, se pueden observar todos los picos correspondientes a estas energías; pero esto no quiere decir que aparezcan todos en el espectro gamma. El número, energía e intensidad del pico, dependen del tamaño del detector, la geometría de la fuente (si es o no colimada) y de las energías gamma que se tenga en el espectro. Si la fuente es monoenergética (una gamma); el espectro mostrará con certeza:

1. El pico de energía completo (fotopico); correspondiente a E y es la máxima altura del pico.
2. El borde del Compton,

otros picos que se podrían observar son:

3. El pico de retrodispersión.
4. El pico de escape simple.
5. El pico de doble escape.

Los picos de simple y doble escape son muy importantes para analizar un espectro complejo, ya que se debe identificar con extrema precaución para no confundirlos con los verdaderos picos producidos por la fuente.

2.3 Definición del espectro de energía

Un espectro de energía [17] es una función que da la distribución de partículas en términos de su energía. Hay dos formas de estudiar el espectro de energía:

- ⇒ Espectro diferencial y
- ⇒ Espectro integral.

2.3.1 Espectro de energía diferencial

Es la distribución más común de las dos, es conocido simplemente como el espectro de energía. Es una función de $n(E)$, con el siguiente significado (Figura 6.):

$n(E)dE$ = El número de partículas con energía entre E y $E + dE$ ó

$n(E)$ = El número de partículas con energía E por intervalo de energía

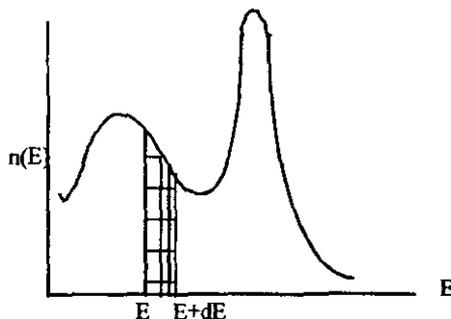


Figura 6. Espectro diferencial de energía.

2.3.2 Espectro de energía integral

Es función de $N(E)$, donde $N(E)$ es el número de partículas con energía mayor o igual a E . La cantidad $N(E)$ es representada por el área de líneas cruzadas de la Figura 6.

El espectro integral y el diferencial se relacionan por:

$$N(E) = \int_E^{\infty} n(E)dE \quad \text{Ec. 2.7}$$

Para tener una visión clara de lo que pasa en estos dos tipos de espectros se considera lo siguiente: De acuerdo al espectro diferencial de la Figura 7, hay 10 partículas en cada energía de 11, 12 y 13 MeV.

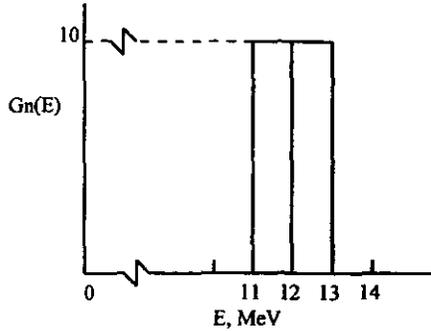


Figura 7. Espectro diferencial de energía del ejemplo.

El espectro integral se muestra en la Figura 8 y sus valores en las diferentes energías son:

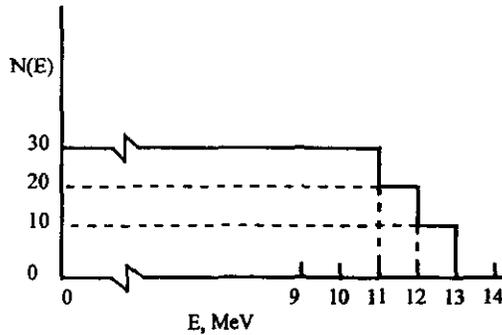


Figura 8. Espectro integral de energía del ejemplo.

- $N(14) = 0$ No hay partículas arriba de $E = 14$ MeV
- $N(13) = 10$ 10 partículas en $E = 13$ MeV, y sobre
- $N(12) = 20$ 20 partículas en $E = 12$ MeV, y sobre
- $N(11) = 30$ 30 partículas en $E = 11$ MeV, y sobre
- $N(10) = 30$ 30 partículas en $E = 10$ MeV, y sobre
- $N(0) = 30$ 30 partículas en $E = 0$

2.3.3 Espectro integral con analizador monocanal (SCA⁴)

Medir con un espectro integral significa contar todas las partículas que tienen energías mayores o iguales a una energía E , o equivale a contar todas las partículas que generan una altura de pulso V (volts).

Si el discriminador operando en modo integral se coloca a un voltaje V_0 , todos los pulsos con alturas menores que V_0 serán desechados, mientras que todos los pulsos con alturas mayores a V_0 serán gravados en el espectro.

2.3.4 Espectro diferencial con un analizador monocanal

Las medidas con un espectro diferencial para determinar el número de partículas dentro de un intervalo de energía ΔE , o su equivalente para determinar el número de pulsos en un intervalo ΔV , se utilizan el analizador monocanal (SCA), operando en modo diferencial.

Si el umbral más bajo del SCA esta en V_l (o E_l) y la ventana tiene una amplitud de ΔV (o ΔE), entonces se registran solamente los pulsos con alturas entre V_l y $V_l + \Delta V$. Todos los pulsos fuera de este intervalo son desechados.

2.4 Relación entre la distribución de altura de pulso y el espectro de energía

Para determinar el espectro de energía de las partículas emitidas por una fuente, es necesario contar con un detector y la electrónica apropiada. Los requerimientos fundamentales para el detector y la electrónica son [17]:

1. La partícula depositará en el detector toda su energía o una fracción conocida y constante.
2. El pulso de voltaje producido por el detector será proporcional a la energía disipada por la partícula en el detector, o existirá una relación conocida entre la energía disipada y la altura de pulso.
3. La amplificación electrónica será la misma para todas las alturas de pulsos.

La radiación gamma no necesariamente deposita toda su energía en el detector.

Los eventos que transforman la energía de las partículas en pulsos de voltaje son de naturaleza estadística. Como resultado de esto, si todas las partículas depositan la misma energía en el detector, los pulsos que se obtendrán no serán los mismos, pero tendrán una distribución muy cercana.

Como resultado del depósito incompleto de energía y de la naturaleza estadística de los eventos que toman lugar en el detector, es diferente la forma de la

⁴ Single-Channel Analyzer.

distribución de la altura de pulso obtenida por el detector que los pulsos que emite la fuente, como se aprecia en las figuras 4 y 5.

1. El *espectro ideal de la fuente*: Es el espectro de energía emitido por las partículas de la fuente.
2. El *espectro de la medida*: Consiste de la medida de la distribución de la altura de los pulsos.

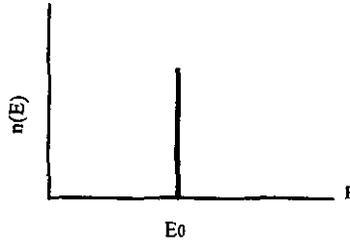


Figura 9. Espectro ideal de energía de una fuente gamma monoenergética.

Observando la distribución de pulsos de la Figura 10, producida por una fuente gamma monoenergética, no es idéntica con el espectro ideal de la fuente, que se muestra en la Figura 9. El objetivo de la medida es tomar la distribución del espectro de la fuente, ya que debido a factores estadísticos y de colección de carga en el detector no es posible, entonces se tienen que aplicar correlaciones apropiadas para finalmente obtener la medida de la fuente.

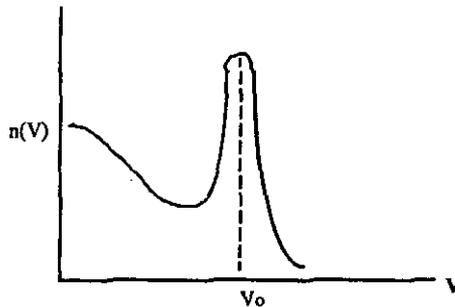


Figura 10. Distribución de altura de pulsos.

2.5 Resolución en energía de un sistema de detección

La calidad del funcionamiento de un sistema de detección [6], es caracterizada por la amplitud de la distribución de altura de pulsos obtenida con las partículas de la misma energía (fuente monoenergética). Aunque las partículas depositen exactamente la misma energía en el detector, la distribución de la altura de pulsos no será una línea como se observa en la Figura 11, tendrá una amplitud, aunque sea mínima, debido a:

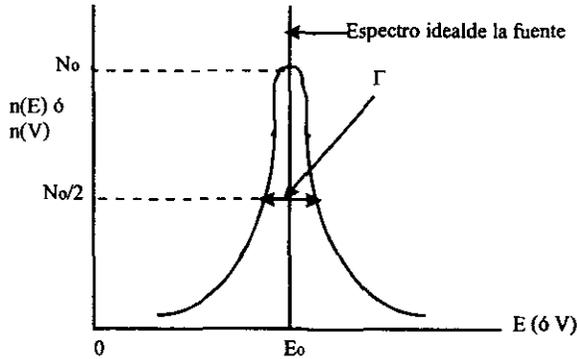


Figura 11. Energía de resolución de un detector (Γ ó E_0/Γ)

1. Fluctuaciones estadísticas en el número de conductores de carga producidas en el detector.
2. Ruido electrónico del mismo detector, el preamplificador y el amplificador
3. Colección incompleta de carga producida en el detector.

La amplitud medida a la mitad de la máxima altura de la campana, se designa como Γ o bien por "ancho del pico a la mitad de la altura" (FWHM). La capacidad de un detector para identificar partículas de diferentes energías, es conocida como *resolución en energía* y está dada en términos de Γ o de la razón $R(E_0)$, donde:

$$R(E_0) = \frac{\Gamma}{E_0} \quad \text{Ec. 2.8}$$

La amplitud está dada en unidades de energía y la razón $R(E_0)$ en porcentaje.

2.5.1 Efecto de las fluctuaciones estadísticas: El factor de Fano

El factor de fano se define como:

$$F = \frac{(\sigma_{\text{pares}})^2}{\text{No. Pares}} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Los valores extremos del factor de Fano son 0 y 1. Para $F=0$ significa que no hay fluctuaciones estadísticas en el número de pares producidos. Sería el caso si toda la energía fuera usada para la producción de acarreadores de carga. $F=1$ significa que la producción de pares esta gobernada por la estadística de Poisson.

Para detectores semiconductores el valor de F es alrededor de 0.06.

La amplitud Γ de una distribución Gaussiana está dada por:

$$\Gamma_f = 2\sqrt{2(\ln 2)}w\sigma_n \approx 2.35w\sigma_n \quad \text{Ec. 2.10}$$

2.5.2 Efecto del ruido electrónico en la resolución en energía

El ruido electrónico consiste de las pequeñas variaciones del voltaje (mV) en el equipo electrónico, alrededor de la línea cero como se muestra en la Figura 12, con un voltaje promedio de V diferente de cero. Para ver el efecto del ruido en la energía de resolución, se considera un pulso de altura constante V . En la ausencia de ruido, el FWHM de la distribución de estos pulsos es cero. Si hay presencia de ruido, los pulsos se superpondrán sobre el ruido dando como resultado pulsos desiguales, como se ejemplifica en la Figura 13. Todos los pulsos forman una distribución Gaussiana centrada en V y tienen una amplitud igual a:

$$\Gamma_n = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma_n \quad \text{Ec. 2.11}$$

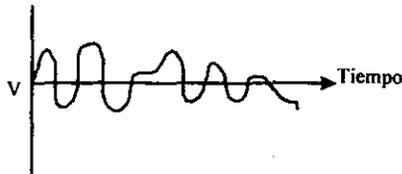


Figura 12. Ruido electrónico.

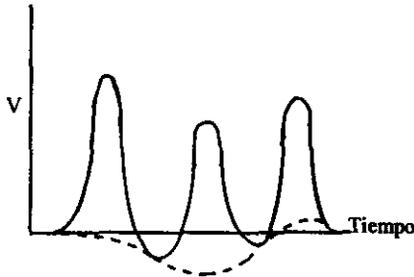


Figura 13. Pulsos superpuestos sobre el ruido.

2.5.3 Efectos de la colección incompleta de carga

En un detector semiconductor, el efecto de la colección incompleta de carga es debida a la red de los acarreadores. La cantidad de carga atrapada es aproximadamente proporcional a la energía depositada en el detector, la cual a su vez es proporcional a la energía de las partículas incidentes. Este efecto depende del material de que está hecho el detector y los daños sufridos por la radiación. Generalmente, este efecto es incluido en las fluctuaciones estadísticas.

La amplitud total o la energía de resolución total se obtiene como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los efectos estadísticos y del ruido, así como de la colección incompleta de la carga.

$$\Gamma = \sqrt{\Gamma_f^2 + \Gamma_n^2} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Para detectores semiconductores, a bajas energías $\Gamma_n > \Gamma_f$ y para altas energías $\Gamma_n < \Gamma_f$

2.6 Importancia de una buena resolución en energía

Si se van a medir varias energías es muy importante tener una buena resolución en energía. Tomando como ejemplo de la Figura 14, que contiene dos energías E_1 y E_2 . Asumiendo que este espectro es medido con un sistema que tiene energía de resolución igual a Γ , se examinan los siguientes casos:

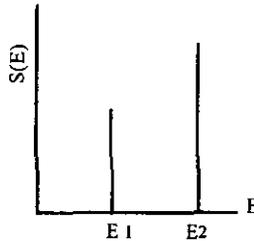


Figura 14. Espectro fuente con dos energías.

Caso I: $E_2 - E_1 > 2\Gamma$. El espectro medido es mostrado en la Figura 15. El sistema puede resolver los dos picos; los dos picos pueden ser identificados como dos energías separadas.

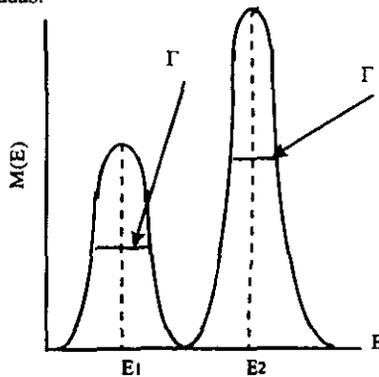


Figura 15. Espectro para el caso I

Caso II: $E_2 - E_1 = 2\Gamma$. En este caso es mostrado en la Figura 16, los picos aun pueden ser resueltos.

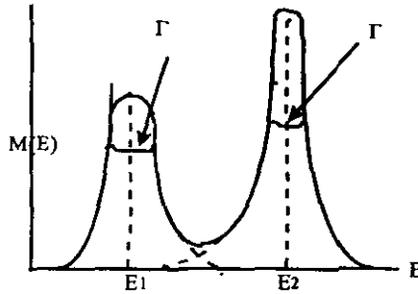


Figura 16. Espectro para el caso II.

Caso III: $E_2 - E_1 = \Gamma$. Este caso es mostrado en la Figura 17. La línea sólida muestra como el espectro medido se mira como la suma de los dos picos.

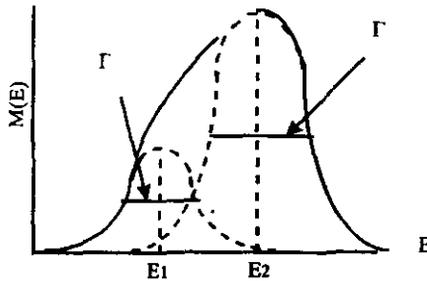


Figura 17. Espectro para el caso III.

Es obvia la dificultad que se tiene para identificar los dos picos. La dificultad sería aún mayor si $E_2 - E_1 < \Gamma$.

2.7 Descripción de un analizador multicanal (MCA⁵)

Medir el espectro de energía de una fuente radiactiva, significa obtener la distribución de pulsos producidos por las partículas emitidas por la fuente. Esto se consigue con un instrumento llamado *analizador multicanal* (MCA). Los analizadores multicanales son empleados de dos diferentes modos [17]:

Analizadores de altura de pulsos (PHA⁶) y
Multiescaladores (MCS⁷).

⁵ Multichannel Analyzer.

⁶ Pulse-Height Analysis.

El modo MCS es usado para contar eventos como función del tiempo. Los canales individuales de la memoria cuentan todos los pulsos de entrada en tiempo presente Δt . Después del tiempo Δt , la operación de conteo es desviada automáticamente, al siguiente canal. Por ejemplo, si la fuente radiactiva es un isótopo de vida media corta, el modo MCS, generará la curva de decaimiento exponencial, que puede ser usada para medir la vida media del isótopo.

El modo PHA es la función tradicional de un MCA y se le utiliza para mostrar los pulsos de acuerdo a su altura y almacena el número de pulsos de una altura en particular en una dirección determinada llamada *número de canal*.

En el modo PHA de un MCA ejerce la función de una serie de SCA colocados adyacentemente uno sobre otro. Cuando se usa solamente un SCA con amplitud ΔE , el experimento tiene que barrer el espectro moviendo manualmente el umbral inferior del SCA. De otro modo, si uno tiene a la mano muchos SCA, todos contando simultáneamente, se gravaría todo el espectro como en un MCA. Aunque en principio la operación no está basada en una serie de SCA.

La Figura 18 muestra un diagrama de bloques de un MCA. En el modo PHA, los pulsos entran en una unidad llamada convertidor *analógico - digital* (ADC). El ADC digitaliza la amplitud del pulso: este produce un número proporcional a la altura del pulso, un número que determina el canal donde el pulso será almacenado. El tamaño del ADC se da en términos de canales que define la resolución absoluta del sistema. Actualmente, el ADC está determinado por un número discreto de partes, dentro de las cuales los pulsos pueden ser subdivididos. Comercialmente los ADC pueden tener 16384 canales, con una escala completamente ajustable en pasos de canales de 256, 512, 1024, etc.

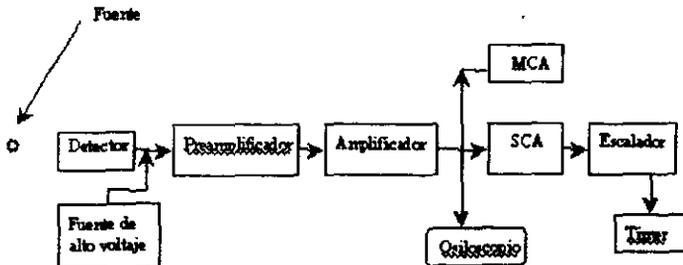


Figura 18. Diagrama de bloques de un sistema de detección.

El número discreto de partes (canales) dentro del cual el intervalo (0 a +10 V) de entrada de pulsos es dividido, se llama *ganancia de conversión*. Como ejemplo, si la conversión de ganancia está ajustada a 2048 canales, lo cual significa que la máxima altura de pulso (10 V) es dividida en varias partes. Entonces, la resolución del MCA en este ajuste es:

⁷ Multichannel Scaling.

$$\frac{10V}{2048} = \frac{4088mV}{Canal}$$

La memoria del MCA es una unidad de almacenamiento de datos en una serie de canales. Todo canal es capaz de almacenar cerca de 2^{20} datos (pulsos).

Cómo se determina el tamaño de memoria necesaria de un MCA para un experimento en especial? La decisión está basada en los requerimientos para el modo PHA. Se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$No.Canal = f \frac{Energia \cdot de \cdot interes \cdot (keV)}{\Gamma(keV)} \quad Ec. \ 2.13$$

Donde Γ es FWHM del detector, el factor f es el número de canales sobre el FWHM del pico. Estos valores están entre 3 y 5.

2.8 Calibración de un analizador multicanal.

La calibración de un MCA involucra los siguientes pasos [17]:

2.8.1 Determinación del intervalo de energías involucradas.

El intervalo corresponde a las energías máximas y mínimas de los radionúclidos presentes.

2.8.2 Determinación del ajuste de preamplificador - amplificador.

Se usa una fuente radiactiva de energía conocida. Se debe conservar en la memoria que la máxima señal posible a la salida del amplificador es de 10 V. El espectro de energía que se medirá deberá de encontrarse entre 0-9 V.

Se asume que de la energía E_1 de la partícula genera un pulso V_1 . Esta será la amplificación para obtener un pulso de altura $V_m \leq 10 V$ para una energía V_m . Para obtener esta salida, se hace uso del criterio que la altura del pulso y la energía son proporcionales. Por lo tanto:

$$\frac{V_m}{E_m} = \frac{V_1}{E_1} \rightarrow V_m = \frac{E_m}{E_1} V_1 \quad Ec. \ 2.14$$

2.8.3 Determinación de ajuste del MCA.

Se asume que se obtiene el espectro de la fuente conocida con energía E_1 y que el pico es registrado en el canal C_1 . El número de canal y la energía también son proporcionales. Entonces:

$$\frac{C_m}{E_m} \approx \frac{C_1}{E_1} \rightarrow C_m \approx \frac{E_m}{E_1} C_1 \quad \text{Ec. 2.15}$$

2.8.4 Determinación de la relación energía - canal.

Calibrar el MCA significa encontrar la expresión que relacione la energía de las partículas con el número de canal. La ecuación es de la siguiente forma:

$$E = a_1 + a_2 C_2 + a_3 C_3^2 + \dots \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde C_n es el número de canal y a_1, a_2, a_3, \dots son constantes determinadas del espectro de la fuente de energías conocidas.

La mayoría de los sistemas de detección son lineales por lo que la ecuación 2.15 queda de la siguiente forma:

$$E = a_1 + a_2 C_2 \quad \text{Ec. 2.17}$$

2.8.5 Cálculos de la energía de resolución.

Para realizar los cálculos, generalmente se utiliza la ecuación 2.8 o la siguiente expresión:

$$R(E) = \frac{C_R - C_L}{C_{PICO}} \quad \text{Ec. 2.18}$$

donde:

- C_R Número de cuentas a la derecha del pico.
- C_L Número de cuentas a la izquierda del pico.
- C_{PICO} Número de cuentas netas totales del pico.

2.9 Definición de eficiencia para rayos gamma

Hay 4 tipos de eficiencia reportada en la literatura [15]:

1. Eficiencia total del detector.
2. Eficiencia del pico de energía.
3. Eficiencia del pico de doble escape.
4. Eficiencia del pico de escape simple.

Las dos primeras son usadas con más frecuencia. Las 4 eficiencias anteriores pueden ser *intrínsecas, relativas o absolutas*.

Eficiencia total intrínseca del detector. Es la probabilidad que un rayo gamma de una energía dada, que incide en el detector sea registrado. La geometría usada para los cálculos o medidas se muestra en la Figura 19.

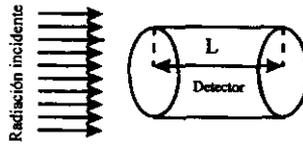


Figura 19. Geometría para la eficiencia intrínseca.

Eficiencia total absoluta del detector. Es la probabilidad que un rayo gamma emitido de una fuente específica sea registrado por el detector. La geometría usada para los cálculos o medidas se muestra en la Figura 20. La eficiencia intrínseca depende de la energía del rayo gamma y el tamaño del detector. La eficiencia absoluta además de la energía del rayo gamma y del tamaño del detector, depende del radio del detector y la distancia de la fuente al detector. La energía absoluta, como se define aquí, depende de la energía intrínseca por la fracción del ángulo sólido (θ).

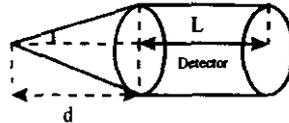


Figura 20. Geometría para la eficiencia absoluta.

Eficiencia del pico de energía. Se define como sigue:

$$\left(\frac{\text{Eficiencia} \cdot \text{del} \cdot \text{pico}}{\text{de} \cdot \text{energía}} \right) = \left(\frac{\text{Eficiencia} \cdot \text{Total}}{\text{del} \cdot \text{detector}} \right) \times \left(\frac{\text{Cuentas} \cdot \text{del} \cdot \text{pico} \cdot \text{de} \cdot \text{energía}}{\text{Cuentas} \cdot \text{totales} \cdot \text{del} \cdot \text{espectro}} \right)$$

Ec. 2.19

La razón por la cual se multiplica la eficiencia total del detector en la ecuación 2.19 se llama: razón de cuentas del pico a cuentas totales (P). La Figura 21, muestra como medir a P .

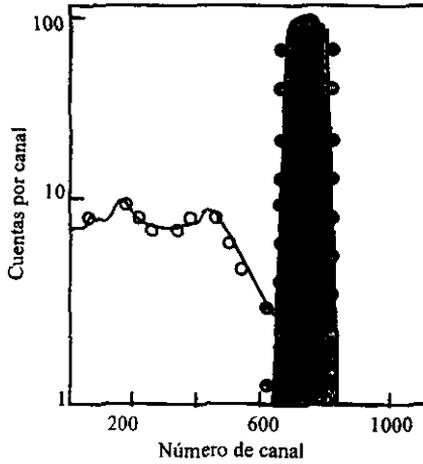


Figura 21. Razón de cuentas del pico a cuentas totales.

Eficiencia del pico de doble escape. Es importante si la energía del rayo gamma está alrededor de 1.5 MeV, porque la producción de pares llega a ser importante y como consecuencia se presenta el proceso de aniquilación del positrón y la formación de los dos rayos gamma de 511 keV. Esta eficiencia es definida por:

$$\left(\frac{\text{Eficiencia} \cdot \text{del} \cdot \text{pico}}{\text{de} \cdot \text{doble} \cdot \text{escape}} \right) = \left(\frac{\text{Eficiencia} \cdot \text{total}}{\text{del} \cdot \text{detector}} \right) \times \frac{\left(\frac{\text{Cuentas} \cdot \text{en} \cdot \text{el} \cdot \text{pico}}{\text{de} \cdot \text{doble} \cdot \text{escape}} \right)}{\left(\frac{\text{Cuentas} \cdot \text{totales}}{\text{del} \cdot \text{espectro}} \right)}$$

Ec. 2.20

Eficiencia del pico de escape simple. También es importante para energías mayores a 1.5 MeV. Esta definición es análoga a la de escape doble:

$$\left(\frac{\text{Eficiencia} \cdot \text{del} \cdot \text{pico}}{\text{de} \cdot \text{escape} \cdot \text{simple}} \right) = \left(\frac{\text{Eficiencia} \cdot \text{total}}{\text{del} \cdot \text{detector}} \right) \times \frac{\left(\frac{\text{Cuentas} \cdot \text{en} \cdot \text{el} \cdot \text{pico}}{\text{de} \cdot \text{escape} \cdot \text{simple}} \right)}{\left(\frac{\text{Cuentas} \cdot \text{totales}}{\text{del} \cdot \text{espectro}} \right)}$$

Ec. 2.21

La eficiencia del simple y doble escape solo se usan con detectores semiconductores.

Eficiencia relativa: Se obtiene para todos los casos discutidos anteriormente como:

$$\left(\text{Eficiencia} \cdot \text{relativa} \right)_i = \frac{\left(\text{Eficiencia} \cdot \text{absoluta} \right)_i}{\text{Eficiencia} \cdot \text{del} \cdot \text{estandar}} \quad \text{Ec. 2.22}$$

donde i se refiere a alguna de las eficiencias anteriores.

2.10 Detección de rayos gamma con detectores de Germanio (Ge)

Los detectores de $Ge(Li)$ (germanio - litio) han sido reemplazados por detectores de Ge (germanio), Figura 22. Estos detectores utilizan germanio hiperpuro ($HPGe^3$), esto quiere decir que tienen una concentración de impurezas de 10^{16} átomos por metro cúbico o menores. El medio de enfriamiento generalmente es nitrógeno líquido que tiene una temperatura de ebullición de $77^\circ K$.

La cámara de vacío que contiene al detector está construida de acero inoxidable. La cámara protectora evita en el detector la contaminación con basura o polvo, etc; condensación de vapor sobre la superficie del detector y descargas eléctricas cuando se aplica el alto voltaje. El metal envolvente actúa como una ventana muy fina por donde pasan los fotones incidentes. Esta ventana esta hecha de Berilio, Aluminio o fibras compósitas de carbono.

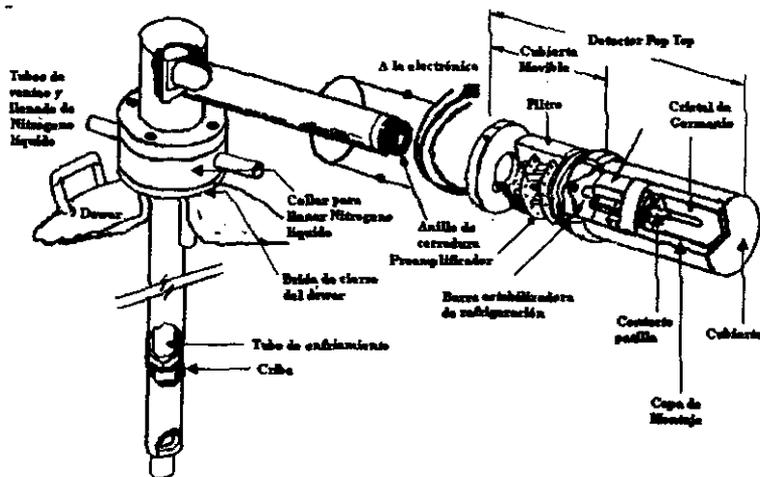


Figura 22. Esquema de un sistema criostático

2.11 Eficiencia de detectores de Ge

La eficiencia de los detectores de Ge [18-23] la proporciona el fabricante y corresponden a la eficiencia del pico de energía o a la eficiencia absoluta. Las eficiencias relativas son referidas en términos de la eficiencia absoluta del pico de energía de un cristal (detector) de $NaI(Tl)$ de yoduro de sodio activado con talio con dimensiones de 76 mm por 76 mm (3 por 3 pulgadas). Las medidas o cálculos están basados en el pico de ^{60}Co de 1.33 MeV . La fuente de Co^{60} se

³ High-Purity Germanium.

coloca a una distancia de 0.25 m de la cara del detector. Para determinar la eficiencia absoluta del pico de energía, se toma un conteo durante un período determinado de tiempo y se lo divide el número de fotones emitidos por la fuente en ese mismo período de tiempo. La eficiencia absoluta es dividida entre 1.2×10^{-3} , que es la eficiencia absoluta de un detector de *Nal(Tl)* de 3x3 pulgadas a una distancia de 0.25 metros de la cara del detector.

Existen diferentes tipos de detectores de *Ge*. Cada detector en particular tiene una eficiencia característica que es función de la energía y además intervienen los siguientes parámetros:

1. La geometría utilizada para hacer la medida.
2. La geometría de la fuente.

Para el análisis de espectros gamma existen varias ecuaciones semiempíricas que han sido desarrolladas para ajustar la eficiencia de detectores de *Ge*.

La Figura 23 muestra una curva típica de eficiencia de un detector de *Ge*.

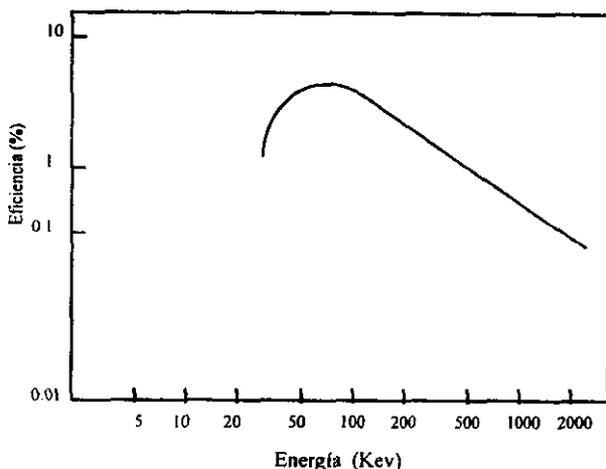


Figura 23. Curva de eficiencia absoluta como función de la energía.

2.12 Análisis de un espectro de energía obtenido con un detector de *Ge(Hp)*

Para hacer el análisis del espectro [24-27], primero se asigna la energía que corresponde a cada pico; segundo, se determina el número de cuentas (área) de cada pico.

La asignación de energía a cada pico está relacionada con la calibración del detector realizada por una fuente que emite energías gamma e intensidades conocidas. Una vez asignadas las energías, se debe recordar lo siguiente para un espectro gamma obtenido con un detector de *Ge(Hp)*.

1. Para $E_{\text{gamma}} < 2 \text{ MeV}$, el pico de energía es intenso y su forma es casi una gaussiana.
2. Para altas energías (mayores a 2 MeV), el pico de doble escape llega a ser prominente. También puede estar presente el pico de escape simple.
3. Espectros adquiridos con detectores de $\text{Ge}(\text{Li})$, se pueden mirar los picos de escape (EP) del Ge . Tienen una energía igual a $E_{\text{ep}} = E_{\text{gamma}} - E_K$, donde E_K es la energía del rayo X de capa electrónica K .
4. Cuando la superficie frontal del detector es cubierta con un metal, se emiten rayos X característicos de este metal si los fotones incidentes tienen energías mayores que los rayos X de la capa electrónica K del metal.

La determinación del área bajo el pico - la intensidad absoluta de una energía gamma en particular - no es tan rápida como la asignación de la energía, porque el área bajo un pico puede tener contribuciones de otras energías. Los métodos que han sido desarrollados para la determinación de áreas pueden ser clasificados en dos grupos: los métodos que tratan los datos directamente (cuentas por canal) y los métodos que ajustan los datos a una función conocida.

Los métodos que tratan directamente los datos generan el área como la suma de las cuentas de todos los canales bajo el pico restando el fondo. Cada método define la base y el número de canales que pueden formar a un pico.

Hoy en día, los métodos más usados son aquellos que ajustan el pico a una función analítica. Después del ajuste, se usa la función para hacer los cálculos de interés, como el área y el centroide (posición) del pico.

En adición a estos métodos, la mayoría de análisis se hace por computadora; para ello se han desarrollado numerosos paquetes. Como ejemplo se tienen: SAMPO, SISYPHUS-II y SHIFTY-II, HYPERMET y GAUSS.

Cuando se va a detectar fuentes que tiene actividades muy bajas y que pueden generar espectros complejos; es posible generar los siguientes errores:

1. Cuando las fluctuaciones del fondo son falsas, se identifican picos como verdaderos.
2. Cuando las fluctuaciones del fondo no permiten identificar los picos verdaderos.

2.13 Medidas de los errores en la exactitud y precisión

Antes de iniciar con el análisis de los errores, se debe tener en cuenta lo siguiente:

El concepto de error puede ser definido de la siguiente manera [15]:

$$\text{Error} = (\text{valor de la cantidad medida } Q) - (\text{Valor verdadero de } Q)$$

ó
 Error = Estimación de la incertidumbre de la medida del valor Q .

a: Si no existe una medida no existe un error.

b: El resultado de una medida es casi inservible a menos que se reporte su error.

Los términos precisión y exactitud son relacionados al error de una medida.

La exactitud de una medida dice que tan cercano es el valor de una medida al valor verdadero. La precisión es la dispersión de los diferentes valores de las medidas.

En la Figura 24 se puede observar claramente la exactitud y la precisión. Donde t , es el valor verdadero y m , es el valor medido.

En la mayoría de los experimentos se considera a la exactitud y precisión simultáneamente. Los errores más importantes que determinan la exactitud y la precisión son:

1. Calibración incorrecta de los instrumentos.
2. Errores algebraicos o de lectura del observador.
3. Cambios en las condiciones ambientales.
4. Malas lecturas en tablero o instrumentos de medida.
5. Límite en la sensibilidad de los instrumentos.
6. Métodos imperfectos de medida.
7. Naturaleza estadística de algunos proceso, como lo es la radiación.
8. Contaminación.

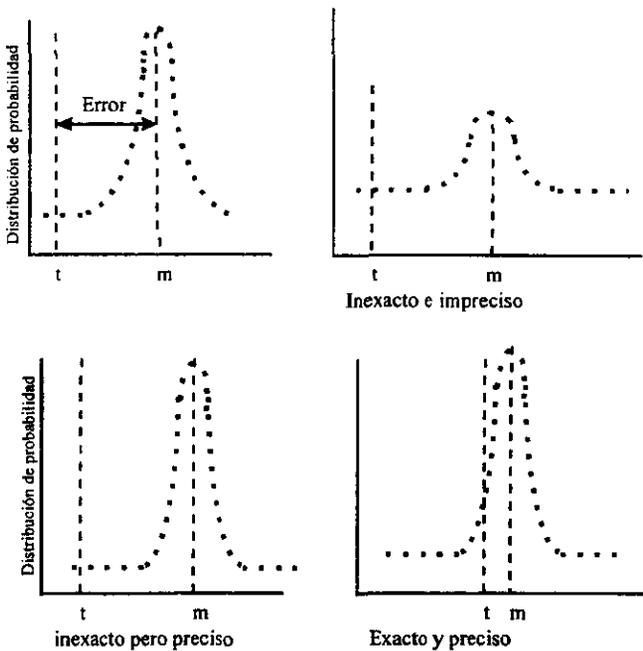


Figura 24. Exactitud y precisión en la medida.

2.14 Tipos de error

Son generalmente agrupados en dos categorías [15]:

1. Errores sistemáticos.
2. Errores estadísticos.

Los errores sistemáticos son aquellos que se obtienen en el desarrollo del experimento. Algunos ejemplos son:

1. Errores por mala calibración de los instrumentos.
2. Errores personales.
3. Técnica imperfecta.

Los errores sistemáticos introducen incertidumbres que no es posible medirlos por alguna regla en particular y pueden ser diferentes cada que se repite una medida. Cuando se identifica un error sistemático, se pueden corregir los resultados apropiadamente. Por ejemplo, si se hace una medida de la temperatura y se descubre que el termocople usado sobre estimaba la temperatura en un 10 %, a todas las temperaturas medidas se les resta ese 10%. Además se agrega la dificultad en descubrirlos.

Los errores estadísticos, pueden incrementar o disminuir el resultado de la medida, pero en una forma no reproducible. La mayoría de los errores estadísticos no pueden ser eliminados solamente reducidos. Ejemplos de estos errores son:

1. Errores experimentales del aparato de medida. (lecturas del equipo, ruido electrónico).
2. Errores no controlados por el cambio en las condiciones de temperatura, voltaje, o presión.
3. Naturaleza probabilística del fenómeno.

La determinación de los errores es una tarea muy importante.

2.15 Errores estadísticos en el conteo de la radiación

Suponiendo solamente que se toma una medida y que el resultado es n cuentas. La mejor estimación de la media verdadera como el resultado de esta medida es m . Si se toma a n como la media, la desviación estándar será la raíz cuadrada de m .

El resultado de esta medida es reportado como: $m \pm \sqrt{m}$.

El error estándar relativo de m cuentas es:

$$\frac{\sigma_m}{m} = \frac{\sqrt{m}}{m} = \frac{1}{\sqrt{m}} \quad \text{Ec. 2.23}$$

la cual muestra que el error relativo decrece si se incrementa el número de cuentas.

El error estándar puede ser calculado así:

$$\sigma_r = \sqrt{\left(\frac{\partial r}{\partial G}\right)^2 \sigma_G^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial t_G}\right)^2 \sigma_{t_G}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial B}\right)^2 \sigma_B^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial t_B}\right)^2 \sigma_{t_B}^2} \quad \text{Ec. 2.24}$$

donde:

G Cuentas totales en el tiempo t_G

B Cuentas de fondo en el tiempo t_B

Los equipos con que se dispone hoy en día hacen que el error en la medida del tiempo sea despreciable, por lo que la ecuación 2.24 se reduce a:

$$\sigma_r = \sqrt{\left(\frac{\partial r}{\partial G}\right)^2 \sigma_G^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial B}\right)^2 \sigma_B^2} \quad \text{Ec. 2.25}$$

Los errores estándares de G y B son:

$$\sigma_G = \sqrt{G} \quad \text{y} \quad \sigma_B = \sqrt{B}$$

El error estándar de las cuentas netas quedan:

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{G}{t_G^2} + \frac{B}{t_B^2}} \quad \text{ó} \quad \sigma_r = \sqrt{\sigma_G^2 + \sigma_B^2} \quad \text{Ec. 2.26}$$

Es importante recordar que el error estadístico se determina las lecturas G y B y no por g y b .

En general, el valor final de la masa calculada del elemento en estudio depende de todos los parámetros del término de la derecha de la ecuación general de activación. Por lo tanto, la ecuación para calcular el error quedaría:

$$\sigma_r = \sqrt{\left(\frac{\partial r}{\partial P_k}\right)^2 \sigma_{P_k}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial \phi}\right)^2 \sigma_{\phi}^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial \epsilon}\right)^2 \sigma_{\epsilon}^2 + \dots} \quad \text{Ec. 2.27}$$

2.16 Límites de detección

Existen diferentes niveles de acuerdo a Currie [28-30] de en los cuales se puede llevar a cabo la detección:

Límite crítico de detección (L_C): Se establece para considerar que el conteo obtenido es estadísticamente diferente del fondo. El valor de conteo causado por la muestra está alejado del valor promedio del fondo, en realidad no se puede asegurar o no la presencia de algún radionúclido.

$$L_C = 2.33\sqrt{F} \quad \text{Ec. 2.28}$$

Límite de detección a priori (L_D): Es la actividad más pequeña que se puede detectar con el sistema de medida y únicamente sirve para hacer determinaciones cualitativas.

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{F} \quad \text{Ec. 2.29}$$

Límite inferior de detección (L_Q): Es una medida estadística de la mínima actividad que se puede medir en una muestra debido a la interferencia por la radiación de fondo. A partir de este límite se puede hacer las determinaciones cuantitativas.

$$L_Q = 50 \left[1 + \sqrt{\left(1 + \frac{F}{12.5} \right)} \right] \quad \text{Ec. 2.30}$$

donde F es el fondo registrado en cada fotopico.

Capítulo 3

3. DINAA en muestras arqueológicas - Desarrollo experimental

En el período de 1950 a 1970 es cuando se comienza a explotar en arqueología el nuevo método de análisis químico: Análisis por activación neutrónica. Las primeras áreas geográficas que empiezan a ser estudiadas utilizando NAA son las de mesoamérica [31]. Las grandes ventajas de INAA sobre otros métodos analíticos como la facilidad de preparación de las muestras, la alta precisión, la medida simultánea de varios elementos, repetibilidad de los experimentos; han hecho interesar a una gran cantidad de científicos y arqueólogos en esta técnica o en otras técnicas nucleares (Perlam y Asaro, 1969; Harbottle 1976, 1982; Bieber 1976; Bishop 1975; Kingery 1994.)

En la Tabla 3 se puede observar el desarrollo de esta técnica en el periodo de 1950 a 1970.

Tabla 3. Primeros cerámicos estudiados por NAA.

Autores	Laboratorio	Método	Area geográfica	Tipo	Tamaño de la muestra
1958 Sayre et. al.	Brookhaven	INAA	Mesoamérica	Naranja fino	Desconocida
1962 Harbottle	Brookhaven	INAA	Mesoamérica	Mixteca-Puebla	Desconocido
1965 Benjyhoff	SDC	INAA	Mesoamérica	Chicuilco, Teotihuacan	11 Chicuilco, 4 Teotihuacan.

A partir de la década de los ochentas el INAA ha sido una de los métodos más ampliamente utilizados en arqueología [32-35] Tiene especial importancia la creación de base de datos para la comparación de materiales, el estudio de las diferentes culturas a partir de los elementos en trazas que se encuentran, etc. Se han creado laboratorios de arqueología (arqueometría) en instalaciones cercanas a los reactores nucleares.

3.1 Arqueología y análisis de la composición

3.1.1 Objetivo

Los estudios de composición [55], comparten el fin general de determinar la procedencia: Evaluación del área de producción (utilización de recursos) y el lugar de consumo. Los estudios de procedencia han sido usados como sinónimo de estudios de composición. Se puede aproximar a este objetivo por los siguientes caminos: 1- Enfocado a una mercancía o cerámica característica que es recolectada de varios lugares y evaluar la producción y distribución, y 2- enfocado a un espacio determinado (sitio, zona, subregión o región) y evaluar la procedencia local o importada. Frecuentemente, el análisis de la composición es agregado a un tratamiento de datos para hacer inferencias de tipo social, cultural o comercial. Para llevar a cabo estos estudios se requiere una cooperación multidisciplinaria. Una falta de integración de los datos técnicos con los procedimientos arqueológicos, pueden generar resultados estériles.

3.1.2 Métodos de investigación

La naturaleza del material cerámico y qué es lo que se necesita conocer de él, determina la selección del método analítico [55]. Se puede usar diferentes técnicas para encontrar el mismo objetivo partiendo de que la precisión y exactitud de los métodos varía.

El cambio de técnica está más relacionado a la disponibilidad de los equipos e instrumentos para el arqueólogo que a la selección del mejor método. La disponibilidad de equipo no puede ser descartada ligeramente, porque el análisis de composición involucra equipo y conocimiento especializado que con mucha frecuencia son aplicaciones desconocidas para el arqueólogo. Consecuentemente, cuando un arqueólogo encuentra la colaboración de científicos quienes estén interesados en aplicar sus técnicas y conocimientos a los materiales culturales, los proyectos son muy viables.

3.1.3 Cambios en la orientación analítica

En la actualidad existen algunas tendencias que han marcado estos estudios [55]:

1. Reconocimiento de la complejidad de los procesos de producción de cerámicas y el efecto de esta complejidad en los datos obtenidos por el análisis elemental.
2. El estudio arqueológico no se debe basar únicamente en los resultados de los análisis químicos, sino que existen otras variables a considerar.
3. Las diferentes escalas de análisis requieren diferentes manipulaciones de datos.
4. Existencia de un posible intervalo de interpretación de los resultados del análisis elemental.

3.2 Los materiales de legado cultural

Las contribuciones más importantes que ha realizado la ciencia de los materiales al estudio de los materiales culturales son: el fechamiento, la conservación y la caracterización [56]. La ciencia de los materiales ayuda a evaluar las propiedades, para llevar a cabo la caracterización de la estructura interna y hacer inferencias del proceso de elaboración.

Quienes aplican técnicas científicas en el estudio del arte y de objetos arqueológicos están sujetos al peligro de considerar *más importante las medidas que el objeto mismo*. Todos los objetos arqueológicos son creados con un objetivo; *la esencia natural de los objetos está relacionada con el propósito y el principio operacional de como conseguir ese objetivo*. Estudiando las formas y herramientas de diseño se puede conocer como eran las relaciones humanas, los principios operacionales y el diseño.

La parte esencial de los objetos arqueológicos, es que son contribuciones humanas. La curiosidad y la creatividad son características básicas de los humanos; se tiene una gran necesidad de crear y hacer cosas. Examinando la macroestructura y microestructura de objetos de legado cultural, *permiten experimentar y entender las creaciones y experiencias humanas de otros hombres en otro lugar y en otra época*.

Utilizando la ciencia de los materiales, se logrado entender el grado y etapas de desarrollo de los pueblos, sin perder de vista que son manifestaciones de la creatividad de los hombres del pasado. Por lo tanto, el objetivo final es entender el pasado de la cultura humana y conservara las generaciones venideras esas manifestaciones culturales, haciendo uso de técnicas y conocimientos científicos.

Al existir elementos de dominio de varios campos del conocimiento, los caminos de colaboración para el uso de técnicas para análisis químicos y de estructura del material se puede encaminar de la siguiente forma [55]: 1- Estrecha colaboración entre especialistas en arqueología y científicos que estudian materiales y caracterización; formación de una investigación continua. 2- Colaboración a corto plazo, donde varios arqueólogos se asocian con un equipo de especialistas para resolver la formulación de problemas específicos, y 3- asociación ocasional con laboratorios científicos que desconocen de arqueología, pero se pueden llevar a cabo los análisis.

3.3 Preparación de muestras para la irradiación

Las muestras arqueológicas estaban en estado sólido compacto. Cada una provenía de un lugar específico como se puede observar en la Tabla 4 y llevaban un acabado en pintura. El objetivo del análisis se basó sobre el barro, mas no sobre la pintura. La capa de pintura se removió con espátulas de polietileno y cuarzo, para no introducir contaminantes. Una vez terminado este proceso, se tomó una cantidad representativa de cada una y se molió en un mortero de cuarzo.

55
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla 4. Nomenclatura original de las muestras.

POCEDENCIA Y NOMENCLATURA ORIGINAL	NÚMERO DE MUESTRA
Ciudad de México. Verde sobre crema. Siglo XVI – XVII.	1
Huejotzingo. Azul sobre blanco. Siglo XVIII.	2
San Luis. Policromo. Siglo XVI –XVII.	3
Ciudad de México. Blanco. Siglo XVI.	4
Ciudad de México. Crema. Siglo XVI.	5
Inchucknee. Azul sobre blanco. Siglo XVI – XVII.	6
San Luis. Azul sobre blanco. Siglo XVI –XVII.	7
Fig Springs. Policromo. pasta roja. Siglo XVI.	8
Tacuba. Policromo. grado fino. Siglo XVI.	9
Tacuba. Policromo. grado común. Siglo XVI.	10
Tlalpan. Azul sobre blanco. Siglo XVI.	11
Fig Springs. Policromo. Grado fino. Siglo XVI.	12
Ciudad de México. Azul sobre crema. Siglo XVI.	13

Una vez pulverizadas, se sometieron a un proceso de secado durante 24 horas a 65 °C [36-38], para mantener un peso constante. Proceso que se realizó para muestras y comparadores (patrones).

Se tomaron aproximadamente 15 mg del polvo obtenido y se depositó en un pequeño contenedor cilíndrico de polietileno de 4 mm de radio por 5 mm de altura que había sido tratado previamente para remover contaminantes. Se sellaron herméticamente para impedir la entrada o salida de partículas que podrían variar el peso o introducir contaminantes. Los contenedores de muestras y estándares se lavaron con agua tridestilada y se registró su peso.

En un *rabbit* se depositó cada muestra con su respectivo comparador, quedando listo para el proceso de irradiación.

Las muestras de comparación fueron certificadas por el National Bureau of Standards Certificate of Analysis de los Estados Unidos que corresponden al Standard Reference Material 679. Se encontraban en forma de polvos (tamizados en una malla 200) y recibieron el mismo tratamiento que las muestras problema.

El tamaño de las muestras se decidió bajo los siguientes criterios:

1. Actividad máxima de la muestra para ser manipulada de forma segura en las condiciones del laboratorio.
2. Autoabsorción de la radiación emitida por la muestra.
3. Tamaño del detector

3.4 Irradiación de las muestras

Para llevar a cabo el proceso de irradiación se hizo una investigación bibliográfica [39-45], especial para decidir sobre los tiempos de irradiación, decaimiento y conteo en material arqueológico.

Se utilizó el reactor nuclear TRIGA Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. La potencia máxima que genera el reactor en estado estacionario es de 1 megawatt. A esta potencia los flujos de neutrones aproximado que se obtienen en los puertos de irradiación utilizados son:

SINCA (Sistema neumático para irradiación de cápsulas): 4.3×10^{12} n/cm².s.

SIFCA (Sistema fijo para irradiación de cápsulas): 3.8×10^{12} n/cm².s.

Primero se hicieron algunas pruebas de irradiación para realizar un análisis cualitativo y determinar que elementos se encontraban presentes y así determinar los tiempos óptimos de irradiación, decaimiento y conteo; como se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Tiempos de irradiación, decaimiento y conteo.

Vida media	T. Irradiación	T. decaimiento	T. de conteo
Corta	10 s	10 m.	90 s.
Media	4 h	5-8 días	1 h
Larga	4 h	20-30 días	2 h

Las muestras se irradiaron en dos etapas:

Etapla 1: para 10 segundos. Se irradiaron una muestra y un comparador o patrón por *rabbit*, en el sistema neumático de irradiación.

Etapla 2: para 4 horas. Una vez que se habían decaído completamente las muestras irradiadas a 10 segundos, estas mismas se irradiaron durante 4 horas. En esta ocasión se colocaron 3 muestras por *rabbit*, incluyendo un comparador o patrón. Se utilizó el sistema fijo de irradiación.

3.5 Conteo de las muestras

Para esta finalidad se utilizó un detector de germanio hiperpuro con las características que se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Especificación del sistema criostático.

Detector de Germanio hiperpuro coaxial		
Modelo y número de serie. Modelo No: <i>GEM-40190-P</i> .		
Configuración del sistema criostático: <i>POP TOP</i> .		
Dimensiones.	Laminas de absorción	
Diámetro del cristal: <i>64.8 mm</i> .	Aluminio: <i>1 mm</i> .	
Longitud del cristal: <i>55.5 mm</i> .	Germanio inactivo: <i>0.7 mm</i> .	
Alto voltaje. Recomendado: <i>3500 V, Positivo</i>		
	Garantizado	Medido
Resolución (FWHM) en 1.33 MeV de Co^{60} :	1.90 keV	1.70 keV
Razón de compton a pico:	62.1	73.4
Eficiencia relativa en 1.33 MeV de Co^{60} :	40 %	43.8 %

El conteo de las muestras se desarrolló en tres etapas como se marca en la Tabla 5.

Para las muestras de tiempo corto se utilizó la siguiente geometría: 5 cm a partir del centro de la cubierta del detector. Para las muestras de tiempo medio y largo se utilizó la siguiente geometría: 1 cm de distancia de la cubierta del detector a partir de su centro. Para la adquisición de los datos se utilizó el software Maestro con una tarjeta de 8000 canales.

3.6 Análisis de los espectros

Para llevar el análisis de los espectros se procedió de la siguiente manera:

- *Identificación de cada elemento por medio de su energía.* Se identificó a los elementos presentes con la energía o las energías posibles que se encontraran en el espectro. Las energías para identificar a cada elemento se muestran en las Tablas 7, 8, 9.
- *Determinación de las cuentas netas.* En este paso se eligió la energía del elemento en el espectro para hacer los cálculos. Se revisó que se tomara la misma energía y el mismo número de canales en un elemento determinado al hacer el análisis de los espectros tanto en el de la muestra problema como en el del patrón.

El análisis de los espectros se realizó utilizando el software Maestro, que proporciona las cuentas netas de cada pico. Cuando había dificultad de definir 2 o más picos del espectro se utilizó otra energía del mismo elemento [47, 48].

Tabla 7. Radionúclidos de vida media corta.

Elemento	Isótopo	Vida media	Energía r-γ (keV)
Al	²⁶ Al	2.24 min	1778.9
Ba	¹³⁹ Ba	83.2 min.	165.9
Ca	⁴⁹ Ca	8.7 min.	3084.4
Co	^{60m} Co	10.48 min.	58.6
Dy	¹⁶³ Dy	2.33 h	94.7
K	⁴² K	12.36 h.	1524.7
Mg	²⁷ Mg	9.45 min.	843.8, 1014.4
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 h.	846.7, 1810.7
Na	²⁴ Na	15.0 h.	1368.6, 2754.1
Sr	^{87m} Sr	2.81 h	388.4
V	⁵² V	3.76 min.	1434.1
Ti	⁵¹ Ti	5.8 min.	320.1
Sb	^{122m} Sb	4.15 min.	61.5

Tabla 8. Radionúclidos de vida media media.

Elemento	Isótopo	Vida media	Energía r-γ (keV)
As	⁷⁶ As	26.3 h.	559.1
K	⁴² K	12.36 h.	1524.7
La	¹⁴⁰ La	40.23 h.	1596.2, 328.8
Na	²⁴ Na	15.0 h.	1368.6, 2754.1
Sb	¹²² Sb	2.72 d	564.0
Sm	¹⁵³ Sm	46.7 h	103.2

Tabla 9. Radionúclidos de vida media larga.

Elemento	Isótopo	Vida media	Energía r-γ (keV)
Ce	¹⁴¹ Ce	32.5 d.	145.4
Cr	⁵¹ Cr	27.72 d	320.0
Cs	¹³⁷ Cs	2.06 y	795.8
Co	⁶⁰ Co	5.27 y	1173.2, 1332.4
Eu	¹⁵² Eu	13.4 y	1408.0
Fe	⁵⁹ Fe	44.5 d.	1099.2, 1291.6
Hf	¹⁸¹ Hf	42.4 d.	482.2
Nd	¹⁴⁷ Nd	10.99 d.	91.1
Rb	⁸⁹ Rb	18.7 d.	1076.6
Sb	¹²⁴ Sb	60.2 d.	1691.0
Sc	⁴⁶ Sc	83.8 d.	889.3, 1120.5
Sr	⁸⁵ Sr	64.84 d.	514.0
Ta	¹⁸² Ta	115.0 d.	1221.4
Tb	¹⁶⁰ Tb	72.1 d.	879.4

3.7 Cálculo de concentraciones

- *Por el método del comparador* [48]: Para obtener los resultados que se muestran en el siguiente capítulo; se utilizaron las ecuaciones 1.18 y 2.27 para el cálculo de la concentración y del error de propagación respectivamente.
- *Por el método absoluto*. Se utilizaron las ecuaciones 1.16 y 2.27 para el cálculo de la concentración y del error de propagación respectivamente. Las variables independientes de la ecuación 1.16 se obtuvieron de la siguiente forma:

Las variables que se obtuvieron de la literatura fueron:

- La sección eficaz [49],
- La abundancia isotópica [49],
- Peso atómico [49],
- Vida media [49] y
- La probabilidad de emisión del rayo gamma [50].

Las variables que se calcularon fueron:

- La eficiencia del detector. Se utilizó una fuente certificada con la misma geometría de las muestras y del conjunto muestra detector.
- El flujo de neutrones. Se utilizó la muestra certificada colocada como patrón en cada irradiación.

3.8 Medida de la eficiencia del detector

Un variable de suma importancia en la ecuación 1.16, es la eficiencia del detector [51-53]. Cuando se usa el método absoluto para realizar los cálculos de las concentraciones de los elementos, existen muchas variables que introducen incertidumbre en el resultado final. La más importante es la eficiencia en la detección de los rayos gamma. Para la eficiencia se hicieron las medidas correspondientes utilizando las muestras certificadas, que se hicieron siguiendo la misma geometría y distancia que para las muestras problema. Para no introducir error, los conteos se llevaron sin desmontar las condiciones geométricas.

La curva para determinar la eficiencia se puede ajustar a diferentes ecuaciones [19,54]. En esta ocasión la curva se ajustará a un polinomio de cuarto grado, como se muestra en el siguiente capítulo. Esta decisión es debido a: la menor energía que pertenece a un isótopo es de 91.1 keV, que pertenece al Neodimio. A partir de valores de energía más bajos es fácil observar la tendencia de la curva. Se ajustaría a otro tipo de curva, si las energías que se utiliza fueran menores a 90 keV.

Capítulo 4

4. Resultados y análisis

4.1 Límite inferior de detección

Las cantidades mínimas detectables de cada elemento, especialmente los que se encuentran en concentraciones bajas o muy bajas aparecen en la Tabla 10. Antes de iniciar los cálculos de concentraciones de los elementos presentes y hacer su determinación cuantitativa, es necesario saber cual es la cantidad mínima que se puede detectar bajo las condiciones de experimentación y que se asegure los niveles bajo los cuales las medidas y la precisión serán satisfactorias para determinaciones cuantitativas.

Todos los elementos presentes se determinaron cuantitativamente teniendo en cuenta los niveles mínimos de detección siguiendo el procedimiento de Currie [28]. Estos niveles se obtuvieron en unidades de concentración, para realizar una comparación fácil y directa con la concentración de las muestras.

Tabla 10. Límites inferiores de detección (en ppm)

Muestra	Dy	V	La	Sm	Nd	Mn	Ba	Cs
1	0.0045	0.78	0.15	0.094	5.29	0.026	3.31	0.0017
2	0.0040	0.81	0.17	0.089	5.56	0.030	2.99	0.0019
3	0.0048	0.97	0.12	0.092	5.39	0.067	3.05	0.0017
4	0.0040	0.96	0.14	0.083	5.95	0.030	3.12	0.0021
5	0.0042	0.86	0.15	0.095	5.19	0.019	3.21	0.0017
6	0.0042	0.96	0.19	0.093	5.34	0.040	3.37	0.0017
7	0.0043	1.03	0.19	0.093	5.34	0.026	3.59	0.0017
8	0.0040	0.93	0.17	0.088	5.62	0.028	3.24	0.0020
9	0.0050	0.95	0.15	0.093	5.34	0.025	3.26	0.0019
10	0.0068	0.95	0.17	0.094	5.24	0.038	3.66	0.0018
11	0.0044	0.73	0.16	0.093	5.34	0.044	3.37	0.0018
12	0.0039	0.88	0.16	0.093	5.30	0.026	3.37	0.0020
13	0.0042	0.76	0.18	0.091	5.32	0.036	3.27	0.0021

Continuación de la Tabla 10

Muestra	Co	Sr	Rb	Hf	Eu	Cr	Ce	Sc
1	0.014	4.69	0.16	0.046	0.001	0.76	0.33	0.033
2	0.017	4.32	0.17	0.048	0.001	0.82	0.36	0.036
3	0.012	4.86	0.14	0.034	0.001	0.89	0.38	0.036
4	0.014	4.90	0.15	0.054	0.001	0.92	0.37	0.035
5	0.013	4.29	0.13	0.046	0.001	0.92	0.38	0.036
6	0.013	4.81	0.17	0.047	0.001	0.73	0.38	0.037
7	0.015	5.26	0.14	0.049	0.001	0.81	0.37	0.038
8	0.013	4.63	0.17	0.056	0.001	0.77	0.36	0.035
9	0.013	4.32	0.17	0.052	0.001	0.80	0.35	0.034
10	0.017	4.51	0.16	0.047	0.001	0.78	0.38	0.034
11	0.015	4.75	0.17	0.052	0.001	0.83	0.37	0.037
12	0.014	4.94	0.14	0.051	0.001	0.80	0.36	0.037
13	0.012	4.38	0.17	0.053	0.001	0.82	0.37	0.035

Entre los parámetros que en mayor medida afectan los niveles mínimos de detección se encuentran el flujo de neutrones y la sección eficaz. El elemento con mayor dificultad de detección es el Neodimio y los elementos que se pueden detectar en muy pequeñas cantidades son el Europio y el Cesio. En este caso las secciones eficaces del Europio (5900 barn) y el Cesio (31 barn) con respecto a la del Neodimio (2.9 barn) son las que determinan en mayor medida el límite mínimo de detección.

Es importante tomar en cuenta que los niveles mínimos de detección aquí presentes están calculados dentro de la muestra y por lo tanto dependen de su concentración en la misma. Es decir, habrá que tomar en cuenta la comparación que se haga de estos datos con otros, porque en muchas ocasiones estos niveles están determinados en muestras que poseen un solo elemento.

4.2 Concentraciones

Los resultados obtenidos de las concentraciones de los elementos en las 13 muestras analizadas utilizando el método de comparación y absoluto se muestran en las Tablas 11 y 12 respectivamente. Para mayor claridad, se han dibujado las gráficas de las concentraciones de algunos elementos en todas las muestras.

Dentro de los elementos determinados por el método del comparador se observa:

Se determinaron 18 elementos.

Existen 7 elementos en concentraciones mayores (tanto por ciento) y 11 elementos en menores (ppm).

El elemento que tiene mayor concentración es el Aluminio.

El elemento que tiene menor concentración es el Europio.

La incertidumbre en la medida no sobrepasa el 4 %.

Tabla 11. Concentración de elementos (ppm) por el método de comparación

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Al %	10.3±0.7	11.6±0.5	10.4±0.8	14.7±0.9	7.4±0.8	6.1±0.2	10.0±0.5
K %	1.7±0.19	2.3±0.21	1.0±0.17	1.8±0.23	1.7±0.24	1.5±0.16	1.2±0.19
Ca %	2.2±0.7	2.2±0.7	2.5±0.8	3.9±1.2	2.4±0.8	1.9±0.7	2.9±1.0
Na %	1.2±0.04	1.7±0.05	1.8±0.07	1.7±0.07	1.9±0.07	1.8±0.07	1.7±0.07
Mg %	1.5±0.2	1.1±0.07	2.4±0.10	1.2±0.09	2.4±0.15	1.8±0.19	1.6±0.18
Ti %	0.28±0.02	0.26±0.04	0.19±0.02	0.13±0.03	0.54±0.12	0.36±0.11	0.43±0.12
Fe %	3.6±0.10	2.0±0.06	3.7±0.11	4.8±0.14	3.9±0.11	3.5±0.10	4.3±0.12
Mn	721.3±23.3	705.6±22.4	683.9±12.1	753.8±24.3	864.7±27.3	1042.3±43.8	585.3±17.1
Ba	325.5±16.1	287.4±6.7	231.1±12.8	463.8±6.3	599.3±10.3	904.5±34.5	537.1±9.6
Cs	4.5±0.2	10.1±0.3	2.3±0.1	5.0±0.3	3.3±0.2	2.6±0.1	6.3±0.2
Co	17.1±0.8	11.2±0.5	12.2±0.6	11.5±0.5	14.8±0.4	11.6±0.5	8.5±0.3
Sr	27.5±1.6	34.7±1.5	127.6±1.9	47.1±1.2	72.0±1.8	47.8±1.9	104.0±2.5
Rb	46.2±2.2	103.6±4.1	72.5±2.3	78.4±2.6	73.8±2.6	24.4±1.5	57.1±2.4
Hf	7.1±0.2	10.2±0.3	6.5±0.2	7.8±0.3	7.4±0.3	8.2±0.4	7.5±0.3
Eu	2.1±0.013	2.5±0.012	2.4±0.014	2.2±0.011	2.8±0.011	2.3±0.015	1.9±0.07
Cr	71.2±3.8	129.1±6.7	76.5±4.1	160.6±7.4	91.7±4.2	71.4±3.3	120.5±6.2
Ce	53.3±2.3	49.5±2.7	35.5±1.5	38.7±1.1	56.1±2.9	58.1±2.0	37.5±1.9
Sc	12.3±0.6	15.5±0.8	12.4±0.5	17.8±0.8	12.1±0.6	10.9±0.4	15.3±0.6

La determinación cuantitativa de todos los elementos anteriores es confiable de acuerdo al límite inferior de detección. Debido a que en todos los elementos cuantificados las concentraciones obtenidas están por arriba de estos límites.

La mayor contribución que tiene la incertidumbre es proporcionada por factores estadísticos al realizar la medida de la radiación.

Por el método absoluto se determinaron cualitativamente 6 elementos: En la Tabla 12 se observa:

El elemento con mayor concentración es el Vanadio.

El elemento con menor concentración es el Disproseo.

La incertidumbre máxima no sobrepasa el 11 %.

Al comparar las Tablas 11 y 12 se observa que existe una mayor incertidumbre cuando se usa el método absoluto.

Continuación de la Tabla 11

Muestra Elemento	8	9	10	11	12	13
% Al	6.2±1.1	9.1±0.7	10.4±0.8	13.6±0.5	11.9±0.5	15.3±1.0
% Na	1.2±0.05	1.2±0.05	2.1±0.08	2.6±0.11	1.3±0.05	2.7±0.13
% K	0.9±0.15	2.6±0.25	1.1±0.16	1.8±0.18	1.1±0.15	2.0±0.37
% Ca	2.6±0.9	2.9±1.0	2.9±1.0	2.3±0.8	4.2±1.6	2.6±0.9
% Ti	0.12±0.02	0.16±0.04	0.30±0.09	0.34±0.02	0.18±0.02	0.32±0.09
% Mg	1.5±0.19	1.6±0.16	2.4±0.26	1.5±0.09	1.2±0.06	2.8±0.10
% Fe	4.7±0.13	4.1±0.12	3.8±0.13	6.1±0.20	4.3±0.15	4.3±0.15
Mn	743.3±22.9	577.9±16.0	956.8±32.1	1022.8±35.5	596.2±17.1	1135.3±39.8
Ba	883.7±26.7	621.6±12.8	317.0±10.2	626.2±13.4	524.9±16.2	490.1±18.3
Cu	6.2±0.25	10.3±0.3	3.5±0.1	3.1±0.1	5.4±0.1	4.5±0.2
Co	14.2±0.6	12.2±0.6	14.5±0.4	19.6±0.8	16.1±0.65	15.8±0.5
Sr	55.0±3.6	106.0±1.2	73.9±2.9	56.9±2.2	129.6±2.6	79.8±2.0
Rb	45.3±1.7	83.2±1.2	20.5±0.7	74.4±1.5	73.6±1.4	26.4±0.6
Hf	5.8±0.2	5.9±0.3	6.1±0.4	10.4±0.4	7.3±0.4	8.2±0.4
Eu	1.8±0.010	1.9±0.012	1.1±0.010	2.3±0.016	1.9±0.012	1.8±0.013
Cr	110.1±5.8	110.3±5.8	78.8±3.8	142.6±6.2	110.2±5.5	84.0±4.2
Ce	62.2±2.2	43.5±1.2	36.6±1.4	47.3±1.3	26.5±1.5	40.4±1.1
Sc	16.2±0.7	16.6±0.7	10.5±0.3	18.4±0.8	14.5±0.3	12.9±0.3

Tabla 12. Concentración de elementos (ppm) por el método absoluto

Muestra Elemento	1	2	3	4	5	6	7
Dy	3.5±0.36	4.6±0.38	9.5±0.62	7.6±0.53	8.5±0.57	3.1±0.31	4.8±0.38
V	132.9±12.1	137.2±13.4	283.2±24.4	244.0±22.7	189.5±15.9	172.1±14.7	39.2±5.1
La	21.6±2.16	23.9±2.32	14.5±1.54	24.8±2.16	25.0±2.2	39.6±3.7	34.3±3.6
Sm	8.5±0.8	9.9±0.9	2.0±0.3	10.2±0.9	9.5±0.9	9.4±0.9	13.5±1.2
As	10.3±1.1	8.3±0.9	5.3±0.6	12.0±1.3	9.5±1.2	8.0±0.9	9.2±1.1
Nd	27.8±3.2	18.6±2.1	26.1±2.9	21.3±2.3	19.2±2.1	12.5±1.3	20.5±2.2

Continuación de la Tabla 12.

Muestra Elemento	8	9	10	11	12	13
Dy	6.0±0.48	6.0±0.44	4.4±0.35	5.5±2.4	8.2±0.40	1.8±0.18
V	154.7±14.6	137.2±11.8	150.3±14.5	479.3±46.9	392.1±36.7	176.5±17.3
La	43.0±5.72	31.9±4.15	18.4±2.03	19.0±2.11	18.3±1.95	23.3±2.12
Sm	8.4±0.9	11.8±1.0	2.2±0.3	3.3±0.3	4.3±0.5	4.5±0.5
As	7.5±0.8	7.9±0.9	4.7±0.6	4.9±0.6	4.9±0.6	3.8±0.5
Nd	34.3±3.6	23.4±2.5	15.0±1.7	15.3±1.7	11.3±1.5	16.9±1.8

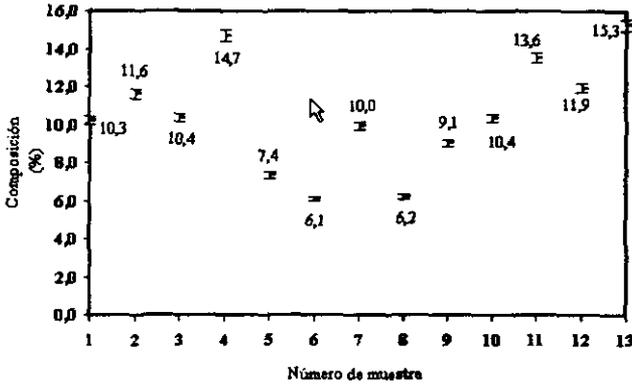


Figura 25. Concentración de Aluminio.

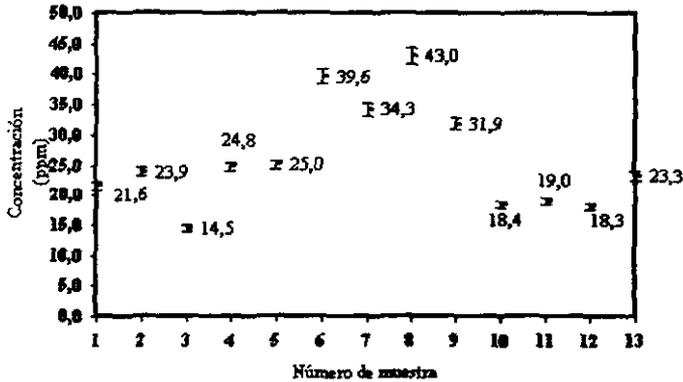


Figura 26 Concentración de Disprosio.

La interferencia por emisión de rayos gamma que se encontró en todos los espectros y que corresponde a la identificación de elementos en la constitución de materiales arqueológicos fue la del ^{56}Mn en 846.8 keV y del ^{27}Mg que corresponde a 843.8 keV. Aunque el detector utilizado es de germanio hiperpuro de alta resolución, no fue posible diferenciar los dos picos; por lo tanto se recurrió a otros fotopicos de estos elementos. De 1014.4 keV para el ^{27}Mg y 1810.7 keV para el ^{56}Mn . Para todos los otros elementos fue posible diferenciar claramente sus fotopicos. En el caso de estos dos elementos, la cantidad presente en las muestras es alta y al estar sus energías tan cercanas, los fotopicos se trasladan.

Si se observan los resultados obtenidos por el método absoluto y el método del comparador, aunque sea en elementos diferentes, es posible apreciar que los resultados obtenidos por medio del método del comparador tienen una propagación de error menor. En las Figuras 25, y 26 se observa con mayor claridad la propagación del error en los dos métodos.

La gran importancia de utilizar análisis por activación neutrónica, es que es posible detectar elementos que con otras técnicas son imposible observar y que desde el punto de vista arqueológico, estos elementos en cantidades muy pequeñas pueden resolver interrogantes de procedencia, comercialización, utilización y llegar a hacer inferencias de tipo sociocultural. La precisión y exactitud son de gran importancia al determinar estos elementos. De la misma forma, es importante determinar su niveles mínimos de detección en condiciones del experimento para dar certeza de que los elementos determinados existen en realidad en la muestra.

4.3 Curva de eficiencia del detector

Para los 6 elementos determinados por el método absoluto, es indispensable la determinación de la eficiencia para realizar los cálculos de la concentración como de la propagación del error. La tabla 13 muestra la eficiencia de detección de estos elementos con la energía respectiva.

Tabla 13. Eficiencia para elementos determinados por el método absoluto

Elemento	Vida media	Energía (keV)	Eficiencia (%)
¹⁶⁵ Dy	2.33 h	94.7	1.01±6.3
⁵² V	3.76 m	1434.1	0.20±5.2
¹⁴⁰ La	40.23 h	1596.2	2.20±3.6
¹³³ Sm	46.7 h	103.2	10.10±7.1
⁷⁶ As	26.3 h	559.1	5.40±3.8
¹⁴⁷ Nd	10.99 d	91.1	11.12±7.9

La determinación de la eficiencia se realizó utilizando las fuentes certificadas y en las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las medidas para hacer la determinación cuantitativa.

En ambas distancias utilizadas las curvas de eficiencia que se obtuvieron en la Figura 27 están ajustadas a un polinomio de cuarto grado.

Las curvas se ajustaron en el intervalo de 100 a 1600 keV, debido a que es el intervalo en el cual se encuentran las energías de los elementos que serán cuantificados por el método absoluto. En este caso, la menor corresponde al Nd (91 keV) y la mayor al Lantano (1596 keV).

Debajo de los 100 keV existen varios inconvenientes que hacen que las medidas sean menos confiables:

- Hay acumulación de mesetas Compton.
- El efecto Bremsstrahlung es notable.

- La mayor parte de los efectos radiactivos naturales tienen fotopicos en esta región.
- La respuesta del detector debajo de estas energías no es lineal.

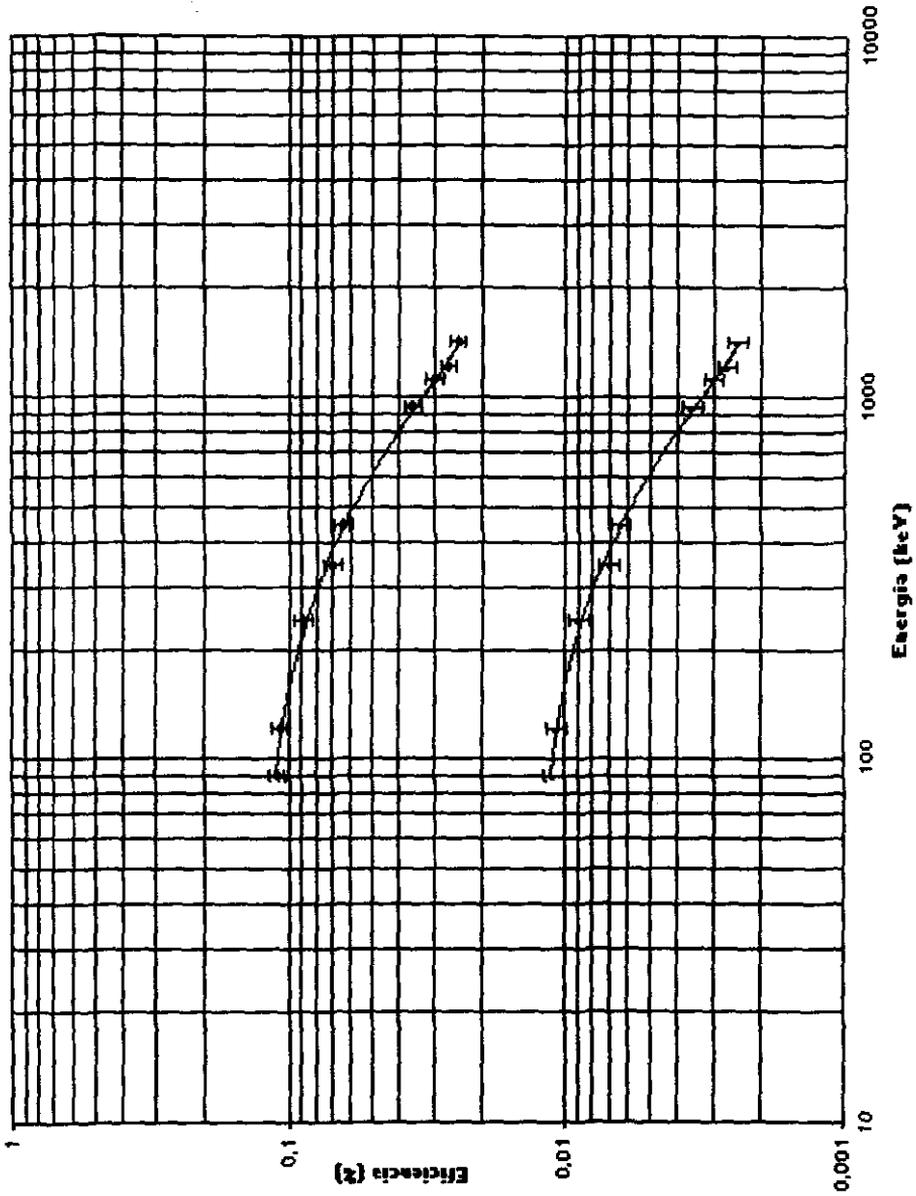


Figura 27. Curva de eficiencia del detector.

Capítulo 5

5. Conclusiones

Al finalizar la presente tesis se ha llegado a las siguientes conclusiones:

Los resultados obtenidos son de gran utilidad en arqueología para la conservación de las piezas estudiadas.

Se determinó la composición de 18 elementos utilizando el método del comparador. De lo cuales: Al, K, Ca, Na, Mg, Ti y Fe se encuentran en composición de porcentaje y Mn, Ba, Cs, Co, Sr, Rb, Hf, Eu, Cr, Ce y Sc se encuentran a nivel de trazas (ppm).

Utilizando el método absoluto, se determinó la composición a nivel de trazas (ppm) de 6 elementos: Dy, V, La, Sm, As y Nd.

La composición de los elementos, determinada utilizando el método del comparador genera una pequeña incertidumbre (menor al 4 %) en los resultados, por lo que son de una alta confiabilidad y además es el método que se utilizó en la determinación de la mayoría de los elementos. El porcentaje de incertidumbre obtenido se puede disminuir aumentando el tiempo de medida o detección, en especial en los radioisótopos de vida media larga. Los radioisótopos de vida media corta tendrían el inconveniente de que su decaimiento es rápido, por lo tanto el tiempo de detección dependerá de su vida media. En el caso de los radioisótopos de vida media corta, se puede incrementar la cantidad de muestra a irradiarse si hay disponibilidad de las mismas. En las muestras arqueológicas no se dispone de cantidades de muestra muy grandes. Como es una determinación multielemental, se debe hacer una optimización de los tiempos de medida, irradiación y cantidad de muestra.

La composición de los elementos determinada por el método absoluto tiene como incertidumbre máxima de un 11 %. Para este caso también es aplicable lo dicho para el método del comparador. Sin embargo, los niveles de incertidum-

bre son mayores por las dificultades conocidas en la utilización del método: realización de una medida absoluta y variables como la eficiencia, flujos neutrónicos y sección eficaz. Los elementos que fueron determinadas las composiciones por este método, tienen niveles de concentración que están mucho más arriba del nivel mínimo de detección, proporcionando una mayor confiabilidad en los resultados.

Una forma de minimizar el error para los elementos determinados por el método absoluto sería elaborar patrones en nuestro laboratorio. Sin embargo, aquí se debe tener en cuenta la matriz en la cual están los elementos a determinar; para elaborar una matriz igual para los patrones o comparadores. El trabajo de realizar patrones es un proceso más complejo de lo que aparenta, debido a que se necesita disponer de arcillas adecuadas y hacer la determinación de la composición por más de un método analítico para tener la seguridad de que la composición es correcta y no acarrear errores sistemáticos.

Las medidas de las concentraciones de estos elementos utilizando ésta técnica nuclear, serán incluidas junto a otros estudios de análisis químicos y de estructura de materiales. Con estos resultados los arqueólogos están en la posición de comparar las composiciones de las piezas y obtener información relacionada con su procedencia, origen o manufactura.

Bibliografía

- [1] Rascovic, Miloslav. **Activation analysis**. I.L.I.F.E. Books LTD. Checoslovaquia 1970.
- [2] Glascock, Michael. **A profile of archaeometry laboratory at Missouri University-Rolla**. <http://www.missouri.edu/~glascock/profile>. 1999.
- [3] Friedlander G, Kennedy W. J y otros. **Nuclear and Radiochemistry**. 3ra ed. John Wiley & Sons, Inc. USA 1981.
- [4] Ehman, William y Vance, Diane. **Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis**. John Wiley & Sons, Inc. USA 1991.
- [5] Alfassi, Z. B. **Analysis by nuclear Methods**. John Wiley & Sons. England 1994.
- [6] Aliev V, Drynkin Y, Leipunskaya D and Kasatkin V. **Handbook of Nuclear Data for Neutron Activation Analysis**. Israel program for scientific translation. Jerusalem 1970.
- [7] Travesi A. **Análisis por activación neutrónica: Teoría, práctica y aplicaciones**. Servicio de publicaciones JEN. Madrid 1975.
- [8] Tanarro Zanz, Agustin. **Instrumentación Nuclear**. Servicio de publicaciones nucleares JEN. Madrid 1970.
- [9] Bowen, H.J. and Gibbons, D. **Radioactivation Analysis**. Academic press. USA 1964.
- [10] Glasgow D. C., Dyer F. F. And Robinson L. **Methods for Preparing Comparative Standards and Field Samples for Neutron Activation Analysis of Soil**. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry*. Vol 192, No. 2. 1995.
- [11] Becker, Donald. **Determination of 21 Elements by INAA for Certification of SRM 157a, Spinach**. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry*. Vol 193 No. 1. 1995.
- [12] Quittner, L. **Gamma Ray Spectroscopy**. Adam Hilger KTD. London 1972.
- [13] Alamin, M B., and Spyrou N.M. **Elemental Characterization of Different Matrices Including Coal, Sawdust, Fly-ash and Landfill Waste Samples Using INAA and PIXE Analysis**. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry*. Vol. 216, No. 1. 1997.
- [14] Sill, C.W. and Sill, D.S. **Solid Standards for Quality Control in Radiochemical Analysis**. *Radioactivity & Radiochemistry* Vol.6, No. 2, 1995.
- [15] Tsoufanidis, Nicolas. **Measurement and Detection of Radiation**. Second edition. Tylor & Francis. USA 1991.
- [16] Debertin, Klaus and Helmer, Richard. **Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors**. North-Holland. Holanda. 1988.

- [17]Knoll G. **Radiation Detection and Measurement.** Jonh Wiley & Sons, Estados Unidos 1979.
- [18]Kennedy G. And St-Pierre J. **Parameterization of Detector Efficiency for the Standardization of NAA whit Stable Low Flux Reactor.** *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 215, No. 2. 1997.
- [19]Alamin M.B. and Spyrou N.M. **Semi-empirical Determination of Detector Absolute Efficiency in INAA of Voluminous Samples.** *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 215, No. 2. 1997.
- [20]Sanderson C.G., Decker M.K. **A Mixed Gamma-ray Standard for Calibrating Germanium Well Detectors.** *Radioactivity & Radiochemistry* Vol.4, No. 2, 1993.
- [21]Kamboj, S. And Kahn, B. **Intrinsic Efficiency Calibration of a Large Germanium Detector.** *Radioactivity & Radiochemistry* Vol.5, No. 2, 1994.
- [22]Rieppo, R. **Absolute Photopeak Efficiency Values for Planar Ge-Detector in the Gamma-ray Energy Region 30-600 keV with Self Absortion in the Source.** *Nuclear instruments and methods* Vol. 179. 1981.
- [23]Helmer, R. G. **Efficiency Calibration of a Ge Detector for 30-2800 keV γ Rays.** *Nuclear instruments and methods.* Vol. 199. 1982.
- [24]Thakur A.N. **Analysis of Gamma-ray Continuum Spectra to Determine the Chemical Composition.** *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 215, No. 2. 1997.
- [25]Scymour R.S. and Cox J.E. **Library-directed Versus Peak Search Based Gamma-ray Analysis EG&G Instruments.** *Radioactivity & Radiochemistry* Vol.2, No. 1, 1991.
- [26] Loska L., Ptasinsky J. **A Simple Method for Peak-area Determination of Multiplets.** *Radioactivity & Radiochemistry* Vol.5, No. 4, 1994.
- [27]Routti and Prussin, S. **Photo Peak Method for Computer Analysis of Gamma-ray Spectra from Semiconductor Detectors.** *Nuclear Instruments and methods.* Vol 72. 1979.
- [28]Currie, Lloyd. **Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination.** *Analytical chemistry.* Vol. 40, No. 3, Marzo de 1968.
- [29]Currie, Lloyd. **The Limit of Precision in Nuclear and Analytical Chemistry.** *Nuclear instruments and methods.* Vol. 100. 1972.
- [30] P. Bode. **Detector and detection limits in INAA. I. General Theoretical relationships between detector specifications and detection limits.** *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 222, No. 1-2. 1997.
- [31]Bishop, R. **Aspects of Ceramic Compositional Modeling.** *Models and methods in regional exchange.* Society for american archaeology. 1991.
- [32]Harbottle, German. **Contexts for Prehistoric Exchange.** *Chemical Characterization in Archaeology.* Academic Pres, Inc. USA 1982.
- [33]Bishop, Ronald and Lange, Frederick. **The Ceramic Legacy of Anna O. Shepard.** University press of Colorado. USA 1991.
- [34]Deatley, L and Melson, M. **Evaluating Prehistoric Ceramic Clays.** Society for archaeological sciences. Vol 9 No. 3. 1986.

- [35] Bishop R and Neff H. *Compositional Data Analysis in Archaeology. Archaeological chemistry.* American chemical society. 1989.
- [36] Cogswell, Neff H and M. Glascock. The effect of Firing Temperature on the Elemental Characterization of Pottery. *Journal of archaeological science.* Vol 23. 1996.
- [37] Blackman G, Stein and Vandler P. The Standardization Hypothesis and Ceramic Mass Production: Technological, Compositional and Metric Indexes of Crafts Specialization at tell Leilan, Syria. *American antiquity.* Vol 58. No. 1. 1993.
- [38] Alamin M. B. And Spyrou M. N. Effects of Hydration on Elemental Sensitivities in Neutron Activation Analysis Using Prompt and Delayed Gamma Rays. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 192, No. 1. 1995.
- [39] Bishop R., Canouts P, Crown L Deatley, Sensitivity, Precision and Accuracy: the Roles in Ceramic Compositional Data Base. *American Antiquity.* Vol 55 (3). Society for american archaeology. 1990
- [40] Sena de E, Landsberger S, Peña J. and Wiseman S. Analysis of Ancient Pottery from the Palatine Hill in Rome. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 196, No. 2. 1995.
- [41] Carlson, S and James, D. An instrumental Neutron Activation Analysis of 18th Century lead-glazed Earthenwares from Four Spanish Mission in Texas. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 196, No. 2. 1995.
- [42] Glowacki D; Neff H and Glascock M. Characterization on Mesa Verde Black-onwhite Ceramics from Southwestern Colorado Using NAA. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 196, No. 2. 1995.
- [43] Ratner R. T. and Vernetson W. G. Multielemental Comparison of Instrumental Neutron Activation Analysis Techniques Using Reference Materials. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 192, No. 2. 1995.
- [44] James W.D., Brewington R.L. and Shafer H.J. Compositional Analysis of American Southwestern Ceramics by Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 192, No. 1. 1995.
- [45] Kafala S.I., MacMahon D.T. and Bozakov S.B. Neutron Activation for Precise Nuclear Data. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 215, No. 2. 1997.
- [46] Koskelo M. J., Mercier M. T. Verification of Gamma Spectroscopy Programs: Multiplet Area Problems and Solutions. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 193, No. 2. 1995.
- [47] Kennedy G. A Software Counting Loss Correction Method for Neutron Activation Analysis with Short-lived Radionuclides. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 193, No. 2. 1995.
- [48] Greenberg R.R, Mackey E.A. and Becker D.A. The Application of Instrumental Neutron Activation Analysis for the Certification of the New NIST fly-ash SRM. *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 193, No. 1. 1995.
- [49] Bowen, H.J. and Gibbons, D. *Radioactivation Analysis.* Academic press. USA 1964.
- [50] Wakat R. *Nuclear Data Tables. Catalogue of Gamma-rays Emitted by Radionuclides.* Vol 8. Academic Press Inc. USA 1971.

- [51] Park T.S., Kim T.Y., Hwang H.Y. and Lee, Y.S. **Radioactivity Measurement of Cylindrical Sources by Gamma-ray Spectrometry.** *Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry.* Vol 215, No. 2. 1997.
- [52] Mcfarland, R.C. **Periodic Performance Checks on Germanium Gamma-ray Spectroscopy Systems.** *Radioactivity & Radiochemistry* Vol.5, No. 4, 1994.
- [53] Killiand E.W, Sorensen T.C. **Concurrent Determination of Ambient Background Contribution to Low-activity High-resolution Gamma-ray Spectra.** *Radioactivity & Radiochemistry* Vol.3, No. 1, 1992.
- [54] Longoria G, Luis Carlos. **Gamma ray Spectrometry and Decay Scheme Studies of Ni⁶⁵ and Se⁷⁵.** A thesis submitted for the award of de diploma of the Imperial Collegue. 1990.
- [55] Bishop R; Rands R and Holley, G **Advances in Archaeological Method and Theory. Ceramic compositional analysis in archaeological perspective.** Vol. 5 Academic Press, Inc. USA 1982.
- [56] D. Kingery. **Material issues in art and archaeology IV.** Edited by P. Vandiver, J. Druzic, J. Galván Madrid, I. Freestone, G Wheeler. *Material Research Society Symposium Proceedings.* Vol 352. Pittsburgh, 1995.