



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE PETRÓLEOS MEXICANOS
EMPLEANDO LA TÉCNICA DE
ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES

PRESENTA

Q.F.B. MARÍA DEL CARMEN LÓPEZ REYES

TUTOR:

DR. LUIS CARLOS LONGORIA GÁNDARA

AÑO: 2006





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

SITIO DONDE SE REALIZO EL TRABAJO:

El presente trabajo se realizó en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, en la Gerencia de Tecnología Nuclear, Departamento de Análisis Químicos, bajo la dirección del Dr. Luis Carlos Longoria Gándara.

Agradezco muy especialmente al M. en C. Ruperto Mazón Ramírez, Gerente de Tecnología Nuclear, por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

Agradezco al Dr. Luis Carlos Longoria por sus valiosos comentarios, su paciencia y ayuda para la realización de ésta tesis.

Agradezco al Jurado por sus valiosos consejos para el enriquecimiento de la tesis.

Agradezco a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Análisis por Activación por su colaboración para la realización de éste trabajo.

Agradezco a la M. en C. Trinidad Martínez C. por su amistad y apoyo moral que me ayudó a cerrar éste círculo.

Agradezco también a todos mis profesores por compartir conmigo sus valiosos conocimientos.

“Los años han ido pasando rápidamente, mi piel está un poco arrugada y mis cabellos se están poniendo blancos; pero cada día le doy gracias a Dios por la alegría que siento por vivir”.

El semáforo.

A la memoria de:

Mis amados Padres: Concepción y Mauricio.

Mi querida Tía Lupe

A mis amores:

Mis dos Juanes.

**Mis hermanos: Esperanza, Mauricio,
Felipe, Lucía y Sofía.**

**Mis sobrinos: Patricia, Mauricio,
Rafael, Nayibi y todos mis chiquitos.**

INDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
1. GENERALIDADES.....	4
1.1. Principios.....	4
2. ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES TERMICOS.....	10
2.1. Determinación elemental empleando productos de decaimiento.....	13
2.2. Técnica de Análisis por Activación.....	14
2.3. Métodos de Análisis.....	16
2.4. Preparación de muestras.....	20
2.5. Materiales de empaquetamiento.....	20
2.6. Preparación de patrones.....	21
2.7. Sistemas de irradiación del Reactor TRIGA Mark III.....	23
3. ESPECTROMETRIA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN.....	27
3.1. Interacción de la radiación gamma con la materia.....	27
3.2. Espectros de radiación gamma.....	31
3.3. Parámetros que definen el comportamiento del detector.....	32
3.4. Sistema de detección de la radiación.....	33
4. ANALISIS DEL ESPECTRO.....	37
4.1. Medida de la actividad.....	37
4.2. Geometría de conteo.....	37
4.3. Interpretación del espectro gamma.....	37
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
5.1. Parámetros electrónicos.....	40
5.2. Análisis de la muestra.....	45
5.3. Análisis cuantitativo.....	47
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
7. CONCLUSIONES.....	73
8. BIBLIOGRAFIA.....	74
9. ANEXOS.....	78

RESUMEN.

En este trabajo se empleó la técnica de Análisis por Activación Neutrónica en forma instrumental para realizar las determinaciones de: Al, Ti, Mg, Cu, V, Dy, Ga, Sm, I, Mn, Cl, La, Na, Br, K; Mo, Au, As, Cr, Fe, Ni, Sn, Ba, Zn, Sb, Se, Co y Sc, en 70 muestras de petróleo.

Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica y se irradiaron con flujos de neutrones de 1.3 y 0.9×10^{13} n/cm²-s, en el Reactor TRIGA Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Para la determinación de los elementos con mayor abundancia y los elementos traza en las muestras, se desarrollaron y optimizaron las condiciones de preparación de las muestras, preparación de los patrones empleados para la cuantificación, los parámetros de la irradiación y las condiciones de conteo empleadas.

Para la medición se utilizó un sistema de espectrometría gamma bien caracterizado, donde las muestras se midieron con un tiempo muerto menor al 15% para evitar corrimientos en los espectros. Las muestras se prepararon por duplicado para cada tiempo de irradiación y se evaluaron en algunos casos varias energías de picos de absorción total del espectro de un núclido para obtener el resultado con un coeficiente de variación aceptable.

El contenido de elementos traza en el aspecto combinado cualitativo y cuantitativo es único en algunos materiales y se llega a considerar como su "huella digital".

La técnica de Análisis por Activación es una técnica analítica ideal para el análisis de muestras de petróleo debido a que los elementos con mayor abundancia, (C e H) no se activan al ser bombardeados con neutrones térmicos. Otra ventaja importante del empleo de esta técnica es que la muestra no requiere un pretratamiento para su análisis.

De los análisis obtenidos se puede concluir que la composición elemental de las muestras es muy variable, lo que va de acuerdo con las muestras de petróleos analizadas que pertenecen a varios tipos de crudos, unos eran crudos ligeros, crudos pesados y mezclas, se puede afirmar que estos petróleos tienen edades geológicas diferentes y por lo tanto diferente grado de madurez.

ABSTRACT

In this work, Instrumental Neutron Activation Analysis was used to analyze the contents of: Al, Ti, Mg, Cu, V, Dy, Ga, Sm, I, Mn, Cl, La, Na, Br, K; Mo, Au, As, Cr, Fe, Ni, Sn, Ba, Zn, Sb, Se, Co y Sc, in 70 oil samples.

The samples were analyzed in the Neutron Activation Laboratory irradiating at a neutron flux of 1.3 y 0.9×10^{13} n/cm²-s, at the TRIGA Mark III Reactor from the Mexican Nuclear Research Institute.

In order to determine the mayor and trace elements it was necessary to optimize the sample preparation procedure, preparation of reference materials, irradiation parameters and the counting conditions.

A well calibrated gamma ray spectrometry system was used for the measurements; the samples were measured with a 15% dead time to avoid any spectral shift. Every sample was prepared in duplicate for each irradiation time and in some cases peak with several energies was evaluated with an acceptable coefficient of variation.

The qualitative and quantitative information of the contents of trace elements in the samples can be unique for some materials and can be considered as a chemical fingerprint.

Nuclear Activation Analysis is the ideal technique to analyze oil samples considering that the mayor elements (C and H) are not activated with thermal neutrons. Other important advantage is that the sample does not require any pretreatment before analysis.

INTRODUCCION.

La creciente necesidad de energéticos en el mundo ha dado como resultado la urgencia de incrementar el número de tipo de fuentes de energía. Actualmente la mayor fuente de energéticos es el petróleo, por esta razón la búsqueda de nuevos yacimientos petrolíferos se efectúa aceleradamente.

En la actualidad la determinación analítica de los elementos traza en los petróleos ha tomado una gran importancia debido a que algunos elementos traza acompañan a los hidrocarburos a través de los procesos de refinación y exploración, dando propiedades indeseables a los productos finales por lo que es necesario incorporar algún procedimiento de separación antes de la etapa de refinación, pues existen algunos elementos como el cobre, arsénico y níquel que causan corrosión de las turbinas y en las columnas de refinación y también algunos metales actúan como venenos de los catalizadores.(1)

El contenido de elementos traza en el aspecto combinado cualitativo y cuantitativo es único en algunos materiales y pueden ser considerados como su "huella digital". El modelo de elementos traza será designado como ET (contenido de elementos traza). La determinación de los elementos traza en los petróleos proporcionan indicadores importantes acerca del origen y geoquímica de los diferentes tipos de petróleo(2). Por lo que es importante efectuar la caracterización de cada pozo, esta información proporciona la huella digital de los petróleos de cada región, y puede ser empleada cuando exista un derrame de petróleo para determinar cual pozo fue el responsable (3).

Los elementos traza en el petróleo vienen asociados a otros compuestos y se pueden dividir en dos categorías. Los primeros pueden considerarse compuestos orgánicos y los segundos son los metalorgánicos, los cuales son del tipo de las porfirinas, que son moléculas más importantes. También pueden presentarse como impurezas o contaminantes que no tienen ninguna relación con la génesis del crudo (4) (5).

Para realizar la caracterización de los diferentes tipos de petróleos se empleó la técnica de Análisis por Activación Neutrónica en forma instrumental (AANI).

El Análisis por Activación Neutrónica (AAN) es un método analítico nuclear empleado para la determinación de la composición elemental, es no destructivo y con un gran poder analítico, se puede efectuar en forma cualitativa y cuantitativa, se emplea para el análisis de una gran variedad de materiales.

La aplicación de la técnica de análisis por Activación en la caracterización de este tipo de materiales tiene la ventaja de que los elementos de mayor abundancia en su composición como son: el H, C y el S, son elementos que no se activan al ser irradiados con neutrones térmicos. Se podría decir que es el método ideal para el análisis del petróleo dado que la muestra no requiere un método de pretratamiento, lo que hace más rápido el análisis.

El uso práctico del ET para los propósitos de comparación es muy acertado, y se ha puesto atención en otros posibles usos adicionales como en la criminalística (6,7).

El AAN, es un método predominantemente físico, empleado para la caracterización de materiales de diferente naturaleza, la razón es que se pueden determinar simultáneamente elementos con mayor abundancia y elementos traza. Es un método conveniente para la determinación de un gran número de elementos en muestras pequeñas. (8)

El procedimiento está basado en la irradiación de una muestra con neutrones térmicos y la creación de especies isotópicas radiactivos, la mayoría de estas especies decaen con la emisión de radiación gamma. Estos isótopos radiactivos tendrán características nucleares propias, como son el tipo de radiación, su energía y su vida media. La intensidad de la radiación es una medida de la abundancia isotópica y por lo tanto de la abundancia elemental.

La composición multielemental de los materiales da como resultado, después de la activación con neutrones térmicos, la formación de un gran número de isótopos radiactivos.

La principal tarea del analista es la identificación de estas especies y realizar la cuantificación a partir de las intensidades de los fotopicos.

La eliminación del manejo químico de la muestra antes y después de la irradiación representa una ventaja significativa de este método.

De los resultados obtenidos en este estudio se puede observar que es posible determinar el origen de la muestra teniendo un banco de datos de petróleos de la región.

1. GENERALIDADES.

1.1 PRINCIPIOS.

El fundamento básico del AAN es la existencia de transformaciones nucleares que ocurren en la materia cuando las partículas elementales interactúan con ella. En particular, en el presente trabajo se hará mención exclusivamente a las transformaciones inducidas por la acción de los neutrones térmicos.

1.1.1 INTERACCIÓN DE LOS NEUTRONES CON LA MATERIA. (9,10)

El neutrón es una partícula elemental de masa unitaria y de carga cero, el hecho de que no tenga carga le da propiedades especiales a diferencia de otras partículas que están provistas de carga. Así como el neutrón no es acelerado por campos eléctricos o magnéticos, no puede causar directamente la ionización de átomos o moléculas y no es afectado por el campo de Coulomb cuando se aproxima a los núcleos atómicos cargados positivamente, lo que favorece la activación de los mismos.

Cuando un haz de neutrones atraviesa cualquier tipo de materia los neutrones interactúan con los núcleos del material en las siguientes formas:

Dispersión simple. Se produce cuando un neutrón es desviado de su dirección inicial y continúa en la nueva dirección con su velocidad original. Este proceso siempre puede ocurrir, sea cualquiera la energía del neutrón. Si el neutrón se aproxima mucho al núcleo, es capturado por las fuerzas nucleares de éste y se forma un núcleo compuesto, el cual es inestable y en un tiempo muy pequeño, del orden de microsegundos se descompone, emitiendo su exceso de energía. Las distintas formas de descomposición del núcleo compuesto originan los distintos procesos de interacción de los neutrones en la materia como son: a) Dispersión elástica, b) Dispersión inelástica y c) Reacciones nucleares.

A continuación se explican brevemente cada una de ellas:

a) Dispersión elástica. Es un proceso parecido a la colisión de las bolas de billar y el neutrón pierde poco a poco su energía y su velocidad ya que es frenado por colisiones con los núcleos, (n,n) . El núcleo resultante es el mismo al original y no hay ningún tipo de activación.

b) Dispersión inelástica. Ocurre cuando parte de la energía transferida produce excitación del átomo o inclusive ionización.

c) Reacciones nucleares. Ocurren cuando en vez de emitir un neutrón, el núcleo compuesto decae a un estado de energía más bajo por la emisión de una o varias partículas nucleares de distintos tipos.

Una reacción nuclear puede definirse como los cambios o transformaciones inducidas en los núcleos por la interacción de partículas nucleares de todo tipo, (neutrones, protones, deuterones, partículas alfa, fotones, núcleos pesados, etc.) con la producción de nuevos núclidos, generalmente inestables y por lo tanto radiactivos, acompañados de la emisión de partículas nucleares iguales o diferentes de las iniciadoras de la reacción.

La reacción nuclear se representa en la siguiente forma:



A = Núclido blanco.

b = Partícula incidente.

c = Partícula emitida.

D = Núclido resultante.

En el caso del análisis por activación con neutrones:

b = neutrones térmicos.

c = radiación gamma.

1.1.2 EL ÁTOMO Y LA ESTRUCTURA NUCLEAR.

Un elemento X es definido por su número atómico Z, el cual es igual al número de protones, y por su número de masa A, que corresponde a la suma del número de protones y neutrones, por lo que el elemento se puede escribir como sigue: A_ZX . Los electrones, los cuales son iguales en número a Z se localizan en una serie de niveles de energía cercanos al núcleo. La energía de estos niveles se incrementa con la distancia que existe de estos con el núcleo: La capa K es de menor energía que la L, ésta menor que la M y ésta menor que la N.

La razón del número de neutrones con los protones (N/Z) para los isótopos estables de los elementos se grafica, y se muestra en la figura 1.1. Se observa que para los elementos ligeros arriba del ${}^{40}\text{Ca}$ la razón es aproximadamente 1 y aumenta a cerca de 1.5 para los núcleos pesados.

Los núcleos con una razón N/Z diferentes a estos valores están representados por una banda y son generalmente inestables o radiactivos y se transforman espontáneamente a un estado más estable por la conversión de neutrones a protones y electrones o por el proceso inverso.

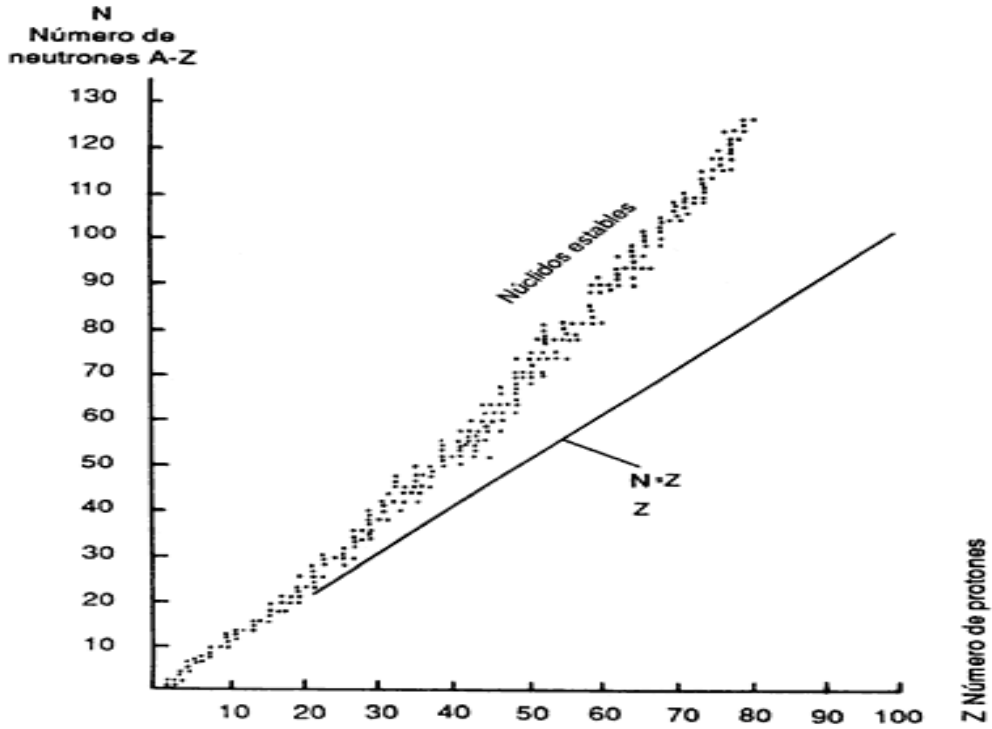


Figura 1.1.- Para isótopos estables, curva de número de neutrones *versus* número de protones.

Las especies naturales estables están distribuidas de la siguiente manera según sus números de protones o de neutrones sean pares o nones.

	N par	N non
Z par	165	55
Z non	50	4

Figura 1.2.- Tabla de distribución de los Núclidos naturales dependiendo de los números de protones y neutrones.

Esto se interpreta como una indicación de que números pares de protones y de neutrones favorecen la estabilidad nuclear.

La inestabilidad de los núcleos asociada a números pares de protones y de neutrones se llama efecto de apareamiento y se confirma por las siguientes observaciones empíricas.

Para Z par hay por lo menos dos isótopos estables, mientras que para Z non nunca hay más de dos isótopos estables.

Para N par hay por lo menos dos isótonos estables, mientras que para N non nunca hay más de dos isótonos estables.

Para A par hay frecuentemente uno o dos y a veces hasta tres isóbaros estables mientras que para A non generalmente sólo hay uno y raras veces dos isóbaros estables.

También se observa una estabilidad en los núcleos con los siguientes números de protones y de neutrones: 2, 8, 20, 28, 50, 82, y 126. Por ejemplo ${}_{20}\text{Ca}$ tiene 6 isótopos estables, ${}_{28}\text{Ni}$ tiene 5 isótopos estables, ${}_{50}\text{Sn}$ tiene 10 isótopos estables, ${}_{82}\text{Pb}$ tiene tres isótopos estables y ${}_{83}\text{Bi}^{209}$ son los núcleos estables más pesados.

A estos números se les llamó números mágicos y juegan un papel análogo a los números atómicos de los gases nobles en la estructura electrónica de los átomos.

1.1.3 REACCIONES CON NEUTRONES.

El neutrón al interactuar con los núcleos forma un núcleo compuesto, que inmediatamente se desintegra produciéndose la reacción nuclear, cuya probabilidad depende del grado de energía cinética del neutrón incidente y de las características nucleares del átomo blanco. Como el neutrón es una partícula sin carga no necesita vencer las fuerzas de repulsión de los núcleos por lo que las reacciones con neutrones tienen una alta probabilidad de ocurrir. El tipo de reacción producida podría ser: captura de neutrones, transmutación, dispersión inelástica o fisión.

Con neutrones de baja energía, la reacción más probable es la de captura de neutrones o (n,γ) y al ir aumentando la energía cinética del neutrón, la probabilidad de producirse la reacción de captura disminuye. Cuando la energía del neutrón llega a ser de 2-3 MeV se llevan a cabo las reacciones de transmutación (n,p) y $(n,2n)$.

La reacción más común en análisis por activación con neutrones térmicos es la captura de neutrones o reacción (n,γ) en la cual un neutrón de baja energía (0.025 eV) es capturado por el núcleo con la emisión de un rayo gamma inmediato a la captura, (gamma inmediata).

Por ejemplo:



Los núclidos formados en su mayoría son emisores mixtos, emiten radiación β^- y radiación γ , a continuación se muestra el esquema de decaimiento del ${}^{42}\text{K}$.

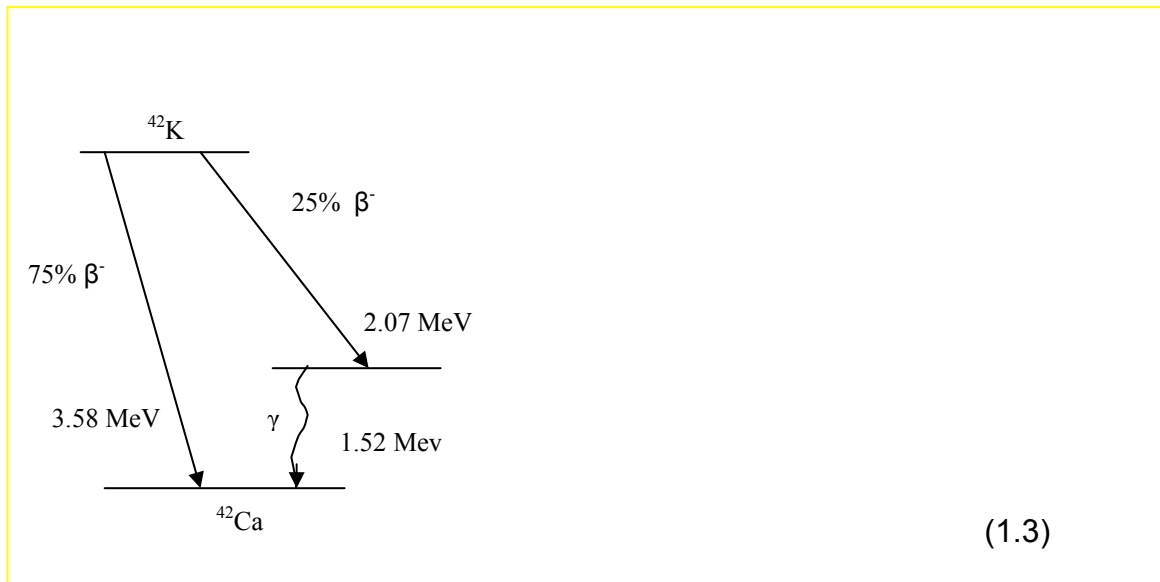


Figura 1.3.- Esquema de decaimiento del ^{42}K .

La captura de neutrones produce un isótopo radiactivo del mismo elemento blanco e incrementa su peso atómico en una unidad. Sin embargo, la reacción de captura no conduce en todos los casos a la producción de isótopos radiactivos, ya que algunos elementos presentan una serie sucesiva de isótopos estables, por ejemplo el calcio.

1.1.4 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE NEUTRONES.

Para llevar a cabo el Análisis por Activación con Neutrones (AAN) es necesario disponer de una fuente productora de neutrones para la irradiación de las muestras que serán analizadas.

Una fuente de neutrones es por consiguiente un dispositivo, donde se origina una reacción nuclear que produce neutrones como partículas secundarias de la reacción.

Los equipos experimentales productores de neutrones, varían enormemente en todos los aspectos: complejidad, costo, tamaño, flujo de neutrones, y van desde el reactor nuclear hasta la simple fuente de neutrones de laboratorio.

El reactor es la instalación más utilizada para realizar el análisis por activación, debido a los altos flujos de neutrones que se pueden obtener y a la versatilidad de las instalaciones para llevar a cabo la irradiación de las muestras dentro de las que podemos encontrar las instalaciones para efectuar irradiaciones cortas y las de irradiaciones por tiempos largos.

En el AAN se utilizan poco los aceleradores de partículas como fuente de neutrones. En los últimos años ha adquirido gran importancia el empleo de neutrones de 14 MeV producidos por el bombardeo de blancos de tritio o berilio con deuterones acelerados con máquinas electrostáticas.

Las fuentes utilizadas en el laboratorio son simples, baratas y fáciles de manejar, pero sólo suministran flujos de neutrones relativamente bajos, por lo que no se puede obtener una buena sensibilidad para muchos elementos, por lo general son usados para realizar análisis rutinarios de macroelementos.

1.1.5 PRINCIPIOS GENERALES DEL ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN CON NEUTRONES.

El AAN, (11) es un método de análisis elemental basado en las propiedades de los núcleos. Difiere de los otros métodos químicos analíticos, los cuales se basan en el comportamiento de los electrones exteriores de los átomos. Al aplicar la técnica de AAN, la exposición de un núcleo estable a un flujo de neutrones da como resultado la producción de isótopos radiactivos (radioisótopos o radionúclidos), los cuales emiten radiaciones características y pueden decaer a un núclido estable. Los principios en los que está basado el AAN son la estructura atómica y nuclear, la radiactividad, transformaciones nucleares y las interacciones de la radiación con la materia. Para la activación de la muestra se emplean en AAN, neutrones de baja energía, los neutrones térmicos que tienen una energía de 0.025 eV (n_t), una reacción típica sería:



Núcleo	neutrón	núclido	gamma
Blanco		radiactivo	inmediata

Al final de la irradiación se realiza la medida de la actividad inducida empleando un espectrómetro gamma.

2. ANALISIS POR ACTIVACION CON NEUTRONES TERMICOS.

Durante la irradiación de un material en el reactor nuclear, algunos de los núcleos de los átomos de la muestra interactuarán con las partículas nucleares bombardeantes y serán transformados a isótopos diferentes, algunos de los cuales son radiactivos y decaerán espontáneamente.

El número de átomos radiactivos producidos durante la irradiación son medidos en términos de la razón de la disminución de la actividad inducida. La Ley del decaimiento radiactivo nos dice que el número de átomos que se desintegran por unidad de tiempo $(-dN/dt)$, es proporcional al número total de átomos radiactivos, N , presentes y se describen como:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N_0 \quad (2.1)$$

Donde λ es la constante de decaimiento radiactivo que tiene valores diferentes para cada radionúclido y representa la probabilidad de que un átomo decaiga por unidad de tiempo, integrando se tiene:

$$N^* = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.2)$$

Donde N_0 es el número de átomos radiactivos presentes en el tiempo original, $t = 0$, mientras que N^* indica el número presente en el tiempo t . Si el tiempo requerido para que decaigan la mitad de los átomos radiactivos es definido como $t_{1/2}$ tendremos:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (2.3)$$

$t_{1/2}$ es conocido como la vida media de un isótopo radiactivo, es una característica nuclear de cada núclido y está relacionado con λ .

Cuando un elemento se bombardea con un flujo de neutrones de una energía determinada se produce una reacción nuclear característica, con una cierta probabilidad dada por su sección transversal σ y se produce un radionúclido con características nucleares propias como son: los tipos de radiación que emite, la energía de estas radiaciones y su vida media.

El número de átomos radiactivos N^* que se forman por unidad de tiempo N^*/t es proporcional al flujo neutrónico ϕ y al número de átomos existentes del isótopo estable o abundancia isotópica θ , siendo la constante de proporcionalidad la sección eficaz de activación del elemento σ .

$$\frac{N^*}{t} = \sigma \phi N_0 \quad (2.4)$$

El isótopo que se forma es radiactivo y se desintegra espontáneamente con su constante de desintegración característica λ . Entonces la velocidad de formación neta por unidad de tiempo de los átomos del isótopo radiactivo N_0 , viene dada por la velocidad de formación menos la de desintegración.

$$\frac{dN^*}{dt} = \sigma_{act} \phi N_0 - \lambda N^* \quad (2.5)$$

Para conocer el número de átomos radiactivos existentes en el tiempo t_i (tiempo de irradiación), hay que resolver la ecuación (2.5), e integrar entre los límites de $t = 0$ y $t = t$. La constante de integración C se calcula sustituyendo en la expresión de la integral las condiciones iniciales $t = 0$ y $N_1 = 0$, es decir que antes de la irradiación no existía ningún átomo radiactivo. El desarrollo del cálculo conduce a la siguiente expresión:

$$N^* = \frac{\sigma \phi N_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (2.6)$$

Pasando λ al primer término y considerándose que λN^* es la actividad del isótopo en un tiempo t queda:

$$A_t = \lambda N^* = N_0 \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (2.7)$$

Donde:

A_t Es la actividad del isótopo L expresado en desintegraciones por segundo en un tiempo t de irradiación. (dps)

N Número de átomos del elemento. (at)

σ Sección transversal en barns (10^{-24} cm^2)

λ Constante de desintegración del radionúclido. (s^{-1})

ϕ Flujo de neutrones. ($\text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

El número de átomos N del elemento estable existentes en la muestra que va a ser irradiada viene dado por:

$$N = \frac{N_{Av} \times W \times \theta}{M} \quad (2.8)$$

Siendo:

N_{Av}	Número de Avogadro, que es igual a 6.023×10^{23} (at/mol).
W	Peso del elemento (g).
θ	Abundancia isotópica del isótopo de interés (%).
M	Peso atómico del elemento considerado (g/mol).

Sustituyendo en la formula 2.7, la expresión quedará:

$$A_t = \frac{6.023 \times 10^{23} W \theta \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t_i})}{M} \quad (2.9)$$

W = Peso del elemento (g).

ϕ = Flujo térmico de neutrones ($n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

θ = Abundancia isotópica (%).

σ = Sección transversal de activación (10^{-24} cm^2).

M = Masa atómica (g/mol).

Esta es la denominada ecuación general de activación.

Esta actividad se refiere a la actividad producida inmediatamente después de terminada la irradiación. Necesariamente entre el fin de la irradiación y el momento de medida de la muestra, pasa un tiempo al que se le denomina tiempo de decaimiento (t_d), por lo que será necesario introducir la correspondiente corrección por desintegración radiactiva que viene dada por: $e^{-\lambda t_d}$

Introduciendo este factor en la ecuación general quedará de la siguiente forma:

$$A_f = N \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} \quad (2.10)$$

Esta ecuación nos permite realizar un estudio de los parámetros que influyen en la sensibilidad analítica del método.

A una mayor actividad A que se obtenga para un peso W del elemento a analizar, mayor será la sensibilidad analítica con que se puede determinar dicho elemento. En consecuencia a mayor valor de A obtenido en la irradiación para un peso fijo W del elemento, menor peso del elemento podrá ser determinado.

Los factores que influyen en el valor de la actividad y en consecuencia en la sensibilidad se dividen en dos tipos:

a) Aquellos factores que son independientes del analista, como son las características nucleares de los isótopos entre las cuales podemos mencionar la sección transversal, (para aquellos elementos con una elevada sección transversal la determinación se realizará con una sensibilidad mayor que aquellos que tengan una baja sección), la abundancia isotópica y el flujo neutrónico.

b) Los otros factores son los que pueden ser variados por el analista, como es el caso de la variación de los tiempos de irradiación, el tiempo de decaimiento, el tiempo de medición y el peso de la muestra.

2.1. DETERMINACIÓN ELEMENTAL, EMPLEANDO PRODUCTOS DE DECAIMIENTO.

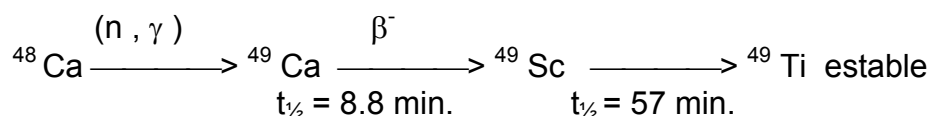
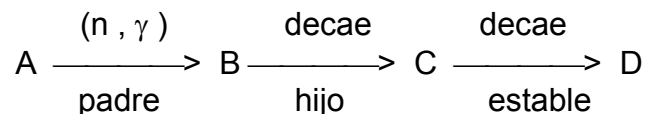
El análisis por activación está basado en la medida de la actividad inducida del radioisótopo de interés y la identificación se realiza basándose en sus características nucleares como son su vida media, el tipo de radiaciones que emite y la energía de estas radiaciones.

Sin embargo hay casos en los cuales el análisis no se realiza a partir del producto directo de la reacción nuclear, sino mediante la medida de un radionúclido hijo del producto de la reacción, como es el caso del U y el Th. (12, 13) En estos casos el núclido producido, no decae a un núclido estable sino que origina la formación de uno o varios núclidos radiactivos que presentan mejores características para su medida, tales como: un tiempo de vida más largo, y un tipo o energía de la radiación más conveniente para el análisis.

Tenemos, por ejemplo, el caso más sencillo en el cual mediante la activación del elemento A se produce el elemento radiactivo B (padre) que decae a un tercer elemento C (hijo), el cual finalmente decae a un elemento D estable.

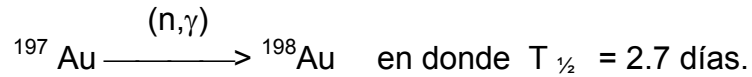
B y C decaen de acuerdo a sus esquemas de desintegración y sus correspondientes constantes radiactivas que los caracterizan como únicos e identificables.

El proceso se puede representar de la siguiente manera:

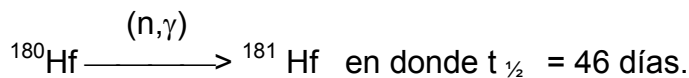
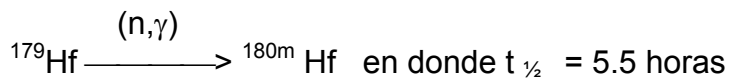
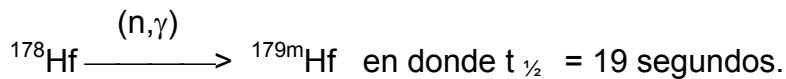
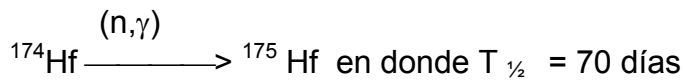


En el caso de elementos monoisotópicos éstos sólo pueden sufrir una sola reacción nuclear de tipo (n, γ).

Por ejemplo:



En cambio los elementos que presentan varios isótopos estables en la naturaleza pueden sufrir varias reacciones nucleares tipo (n,γ) con neutrones térmicos, produciendo diversos isótopos radiactivos, por ejemplo el hafnio.



Para elegir la reacción nuclear más adecuada para ser empleada en AAN, es necesario considerar los datos nucleares de los isótopos, el tipo, y energía de la radiación y su $t_{1/2}$.

En la literatura existen muchos textos con datos nucleares y tablas de sensibilidad para análisis de elementos con neutrones térmicos (3, 19, 21, 22, 45).

2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN. (38, 40, 41, 45)

Las técnicas principales para llevar a cabo el análisis por activación son el Análisis no destructivo o Instrumental y el Análisis destructivo que involucra la destrucción química de la muestra y el empleo de técnicas de separación radioquímica. Para efectuar la cuantificación elemental en cualquiera de las técnicas anteriores se pueden emplear los siguientes métodos:

2.2.1. ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO, (AANI).

Este análisis consta de dos etapas:

- a) Irradiación con neutrones térmicos de la muestra.
- b) Cuantificación de la actividad producida.

En el análisis de las muestras que pueden ser de composiciones simples hasta composiciones elementales muy complejas, cuando los núclidos se activan al ser irradiados se originan diversos productos radiactivos que decaen emitiendo diversos tipos de radiaciones con diferentes energías, por lo que las posibilidades de realizar un análisis no destructivo dependerán de los siguientes factores:

- ◆ Características de los instrumentos de medida.
- ◆ Las actividades presentes en las muestras irradiadas, dentro de las cuales se deben considerar las actividades de interés, las de las probables interferencias y la actividad total de la muestra para evitar que sea tan alta que evite el manejo de la misma.
El gran desarrollo que han tenido los equipos electrónicos y los sistemas de detección han aumentado las posibilidades del análisis no destructivo, aunque no se ha eliminado totalmente la necesidad de utilizar el análisis destructivo o radioquímico.

2.2.2. ANÁLISIS DESTRUCTIVO (AANR).

La separación radioquímica es recomendable cuando al irradiar las muestras la actividad que se genera es tan grande que no permite el conteo de las mismas, por el tiempo muerto que se reporta en los equipos de medición, ó porque la actividad de algunos elementos sea muy alta que no permita ver los elementos de interés debido a que están enmascarados por los de mayor actividad; o cuando el elemento de interés está en tan baja concentración que es necesario separarlo del resto de elementos que conforman la muestra.

El empleo de las separaciones radioquímicas aumenta la sensibilidad en la determinación del elemento alcanzando concentraciones del orden de ppb. La precisión de la determinación es generalmente mayor, debido en gran parte al rendimiento que se obtiene en la separación, que se mejora mediante el empleo de portadores. Este proceso lleva más tiempo debido a que primero se debe desarrollar la técnica empleando trazadores radiactivos de concentración elemental conocida para determinar las condiciones experimentales y el % de rendimiento de la separación.

Para el análisis por activación se requiere que las técnicas de separación sean sencillas y rápidas, por ésta razón las técnicas de separación más utilizadas son las de intercambio iónico y la de extracción con solventes.

Como es indispensable que la muestra esté en solución para poder efectuar la separación radioquímica, las muestras sólidas se deben disolver completamente. Las técnicas de disolución de muestras radiactivas no difieren de las empleadas con muestras no radiactivas, con la única diferencia de que se pueden adicionar acarreadores inertes para disminuir pérdidas por absorción.

Cuando se emplean métodos químicos es necesario considerar el rendimiento químico, que es el porcentaje recuperado del radionúclido deseado.

Antes de realizar un procedimiento con material radiactivo se debe hacer un ensayo de la técnica empleando material inerte.

La técnica de análisis por activación permite determinar simultáneamente todos los elementos que se activen siguiendo un método sistemático. En el libro de Gijbels R., et. al, (14), se encuentran numerosos esquemas de separación.

2.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS.

Para determinar el contenido elemental de un material por cualquiera de las técnicas antes mencionadas se puede emplear alguno de los siguientes métodos.

- a. Método absoluto.
- b. Método del comparador.
- c. Método del patrón interno.
- d. Método K_0 .

A continuación se explicaran brevemente en que consiste cada uno de ellos:

- a. Método Absoluto.

La ecuación general de activación nos permite calcular el peso en gramos W del elemento irradiado en función de las características nucleares:

$$W = \frac{AM}{6.023 \times 10^{23} \phi \theta \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d}} \quad (2.11)$$

W Es el peso del elemento (g).

A Es la actividad gamma de un elemento en una muestra activada con neutrones (Bq/s).

M Es el peso atómico del elemento.

- ϕ Es el flujo de neutrones térmicos en la posición de irradiación de la muestra. ($\text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
- θ Es la abundancia isotópica del isótopo del elemento que se está analizando. (%)
- σ Es la sección eficaz para neutrones térmicos del isótopo del elemento de interés. (10^{-24} cm^2)
- $[1 - e^{(-\lambda t_i)}]$ Es el factor de saturación, donde t_i es el tiempo de irradiación.
- $e^{(-\lambda t_d)}$ Es el factor de desintegración, donde t_d es el tiempo de decaimiento.

Para conocer el peso en gramos del elemento W existente en la muestra irradiada es necesario conocer, los parámetros del segundo miembro. De todos ellos los únicos que se pueden conocer con precisión son el tiempo de irradiación, el tiempo de decaimiento y la medida de la actividad, debido a que el flujo puede variar dentro de ciertos márgenes, según la potencia de operación del reactor, disposición de los elementos combustibles, grado de quemado, proximidad de otras muestras, y como consecuencia, los valores del flujo neutrónico son aproximados nunca exactos. Otro de los parámetros que es difícil conocer con exactitud es la sección eficaz, ya que la diferencia de una fuente de información a otra puede ser grande. Sin embargo la principal dificultad está en obtener la actividad absoluta del núclido.

En la práctica sólo se realizan medidas relativas en donde sólo una fracción de la actividad absoluta es medida y se hace necesario el control de otros factores como:

- El tipo y energía de la radiación medida.
- Tipo de detector
- Geometría de conteo
- Geometría del conjunto muestra-detector
- Eficiencia del detector
- Otros efectos como autoabsorción, rebote, blindaje, etc.

En sí la actividad absoluta es una técnica difícil de llevar a cabo. Para su determinación se utiliza un detector calibrado con patrones de actividad conocida, normalizando todos los parámetros de geometría de la muestra, del detector, del conjunto muestra-detector, se obtiene experimentalmente la curva de eficiencia del detector en función de la energía de la radiación medida, para efectuar la correspondiente corrección.

En la práctica el método absoluto es poco usado, generalmente se emplea el método del comparador o comparativo.

b. Método comparativo.

Consiste en irradiar simultáneamente con la muestra de composición desconocida un peso conocido del elemento o elementos a determinar y medir la actividad relativa de la muestra y del comparador, empleando el mismo detector y las mismas condiciones geométricas de medida.

Se puede ver que todos los parámetros nucleares y de la irradiación son análogos para la muestra y el comparador.

$$\frac{A_m}{A_c} = \frac{W_m}{W_c} \quad (2.12)$$

A_m Actividad de la muestra.

A_c Actividad del patrón.

W_m Peso de la muestra.

W_c concentración del patrón.

Para el cálculo de la concentración en la muestra, quedaría:

$$W_m = W_c \frac{A_m}{A_c} \quad (2.13)$$

El método del comparador es el más utilizado y aceptado por todos los autores debido a su simplicidad e independencia de las constantes nucleares.

Este método consiste en irradiar simultáneamente los comparadores de peso conocido con la muestra en posiciones muy próximas donde reciban el mismo flujo neutrónico y en el caso de que existan diferencias apreciables del flujo, se pueden realizar correcciones utilizando monitores. Posteriormente se miden las muestras y se procesa la información con el mismo detector y en las mismas condiciones para ambos.

c. Método del patrón interno.

Se usa en algunas ocasiones para corregir errores de autoabsorción del flujo neutrónico en el interior de las muestras, cuando éstas contienen altas cantidades de uno o varios elementos con altas secciones eficaces de activación o absorción de neutrones, lo que provoca una atenuación del flujo neutrónico y como consecuencia una activación diferente de la muestra y del comparador, produciendo errores en el resultado del análisis.

Una porción separada de la muestra se mezcla íntimamente con una cantidad conocida del elemento a determinar y se utiliza como estándar. Si $m(m)$ y $m(std)$ son las masas de muestra tomadas para efectuar el análisis y

para preparar el estándar, el peso del elemento en la muestra se calcula según la siguiente fórmula:

$$W(m) = \left[\frac{\frac{A(m)}{a(\text{std}) - m(\text{std})}}{m(m)A(m)} \right] W(\text{std}) \quad (2.14)$$

$W(m)$	Concentración del elemento en la muestra.
$W(\text{std})$	Concentración del patrón agregado a la porción de la muestra aislada para la preparación del estándar.
$A(m)$	Actividad de la muestra.
$a(\text{std})$	Actividad del patrón.
$m(m)$	Masa de la muestra.
$m(\text{std})$	Masa de la muestra empleada para preparar el estándar.

d. Método del K_0 .

Es una técnica de comparador simple o monoestándar, se usa un sólo elemento como referencia, este método tiene la ventaja de no requerir de un estándar certificado que contenga todos los elementos a determinar, se puede realizar el análisis multielemental cuantitativo con una sola medición. Para llevar a cabo esta técnica es necesaria la caracterización de cada una de las posiciones de irradiación del reactor.

Se emplean laminillas o alambre de algunos metales como Zr, Au, Co, Zn, etc., para las determinaciones del parámetro α , que representa la distribución no-ideal del flujo de neutrones epitérmicos $1/E^{1+\alpha}$, y de f que es la relación de los flujos de neutrones térmicos y epitérmicos.

Por simplicidad y conveniencia el oro es tomado generalmente como comparador para las mediciones y cálculos de K_0 , por ser sus parámetros nucleares muy conocidos, tener una vida media apropiada y una sola energía gamma. (46)

Las características más importantes de este método se pueden resumir en:

Se puede realizar un análisis multielemental cuantitativo con neutrones térmicos y epitérmicos usando sólo tres constantes nucleares básicas (K_0 , Q_0 , y $T_{1/2}$).

Se elimina la necesidad de preparar estándares en análisis rutinarios, por lo que prácticamente cualquier elemento que produzca un isótopo radiactivo, luego de irradiado, puede ser determinado.

2.4. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.(39)

Es una de las etapas más importantes del análisis, de ella depende en muchos casos la obtención de buenos resultados, antes de la pesada del material, es necesario contar con una muestra homogénea y representativa del material de origen.

Se deben tomar las precauciones comunes a los otros métodos analíticos, evitando al máximo posible la contaminación del material; los materiales se trabajan en charolas procurando que los materiales del mismo origen se preparen en una misma mesa de trabajo, para evitar la contaminación cruzada.

Por ejemplo, para muestras que puedan contener humedad, las muestras se deben secar antes de ser pesadas, por medio de un tratamiento de secado en la estufa, a una temperatura de 105 a 110°C hasta obtener un peso constante.

Algunas de las recomendaciones en general que se requieren para el manejo de las muestras son:

- ❖ Realizar un lavado del material para retirar los contaminantes externos.
- ❖ Algunas veces es necesario desengrasar la muestra para lo que se usan disolventes orgánicos.
- ❖ Las muestras líquidas pueden irradiarse directamente en recipientes herméticos cuando las irradiaciones sean cortas.
- ❖ Las muestras acuosas no se deben activar por mucho tiempo debido a la radiólisis y la generación de gases que puede ocasionar la ruptura del envase.
- ❖ Para muestras de aguas de ríos, lagos, mar o residuales, es necesario ajustar el pH a 1.
- ❖ En caso de materiales sólidos el material se debe moler empleando un mortero de ágata.

2.5. MATERIALES DE EMPAQUETAMIENTO.

Los materiales para encapsular las muestras deben cumplir las siguientes condiciones:

- a) Deben poseer alta resistencia mecánica a la irradiación
- b) Deben tener resistencia a la temperatura
- c) Los elementos activables del material deben ser pocos y en baja concentración.
- d) Fáciles de manipular durante el empaquetamiento.

Una vez pesada la muestra es empaquetada o encapsulada dentro de un envase para protegerla de la contaminación durante su transporte al lugar y durante la irradiación.

Los materiales usados para contener y encapsular muestras son el polietileno, el cuarzo y el aluminio.

- ◆ Los polietilenos de alta y baja densidad, son materiales empleados para la fabricación de contenedores, y cápsulas de irradiación de duración corta y larga hasta 5 horas. y para la fabricación de viales usados para contener las muestras.

- ◆ Los contenedores de polietileno son envases que pueden cerrarse fácilmente. Calentando el envase en un mechero y presionando el polietileno reblandecido con unas pinzas de laboratorio (o con una varilla de vidrio) se obtiene una muestra bien sellada. Para contener las muestras líquidas se utilizan envases o ampolletas de polietileno.

- ◆ La irradiación en envases de cuarzo se efectúa cuando una muestra se va a someter a un período prolongado de irradiación, por ejemplo 24 h especialmente cuando se van a determinar metales pesados, entre ellos mercurio.

- ◆ Las cápsulas de irradiación de aluminio se utilizan cuando el período de irradiación de una muestra es largo.

Las cápsulas y contenedores que se emplean para irradiar se deben enjuagar con agua destilada para eliminar la contaminación que se origina al manipularlos con las manos.

2.6. PREPARACIÓN DE PATRONES.

Un componente fundamental en la preparación de soluciones estándar es la pesada de un reactivo químico puro o metal. (15)

Es importante que el analista conozca la pureza y la estequiometría, así como el método de disolución de la sustancia empleada, y la información referente a las condiciones de secado y almacenamiento. (16)

Para la mayoría de los elementos los metales de alta pureza son la mejor fuente para la preparación de soluciones estándares con una alta precisión. El uso de elementos puros en vez de un compuesto elimina el factor estequiométrico en el cálculo de la concentración de la solución estándar.

La etapa de secado es importante para la mayoría de los compuestos químicos, no se requiere en el caso de los metales.

Los metales están disponibles en el mercado en varias formas físicas: polvos, esponja, hojas, alambre, ruedas, balas y gotas.

Los polvos no son recomendables para este fin, ya que presentan dificultad para la disolución. La esponja presenta problemas similares y sólo se disuelve en forma parcial.

Las formas más recomendables son las de alambre, hojas y ruedas, las cuales pueden ser cortadas al tamaño deseado antes de la disolución. Previamente al pesado la muestra ésta debe ser limpiada con una pequeña porción de ácido, lo cual remueve los contaminantes de la herramienta de corte y remueve el óxido de la superficie.

Los patrones deben tener las siguientes características:

- ⇒ Deben ser de pureza analítica.
- ⇒ Deben ser estables.
- ⇒ No deben ser higroscópicos.
- ⇒ Deben tener sólo una especie activable.
- ⇒ Deben ser fácilmente solubles en agua.

Para la activación se prefieren los carbonatos, acetatos o nitratos, de elementos en forma de catión y las sales amoniacales, o de elementos en forma de anión porque la activación de estos elementos no representa problema.

Cuando no se dispone de la sal soluble del elemento, se pesa una cantidad conocida de su óxido correspondiente.

Las soluciones madres se preparan pesando cuidadosamente los compuestos químicos adecuados, posteriormente se realiza la disolución en ácidos minerales ultrapuros. (39, 42, 43, 44)

Los patrones se agrupan según su período de semidesintegración, en períodos cortos, medios y largos de acuerdo con el tiempo de irradiación y medida.

Los comparadores tienen que cumplir dos condiciones fundamentales:

- a) Conocer lo más exacto posible la cantidad del elemento presente.
- b) Ser lo suficientemente puros, para evitar las interferencias con los elementos de interés.



Figura 2.1.- Preparación de patrones.

2.7. SISTEMAS DE IRRADIACIÓN DEL REACTOR TRIGA MARK III.(31)

El Reactor TRIGA (Training, Research, Irradiation, General Atomic) Mark III es un reactor experimental del tipo alberca, de uranio enriquecido con núcleo móvil, enfriado y moderado con agua natural.

Los sistemas de irradiación con los que cuenta el reactor TRIGA Mark III, empleados para análisis por activación con neutrones térmicos son:

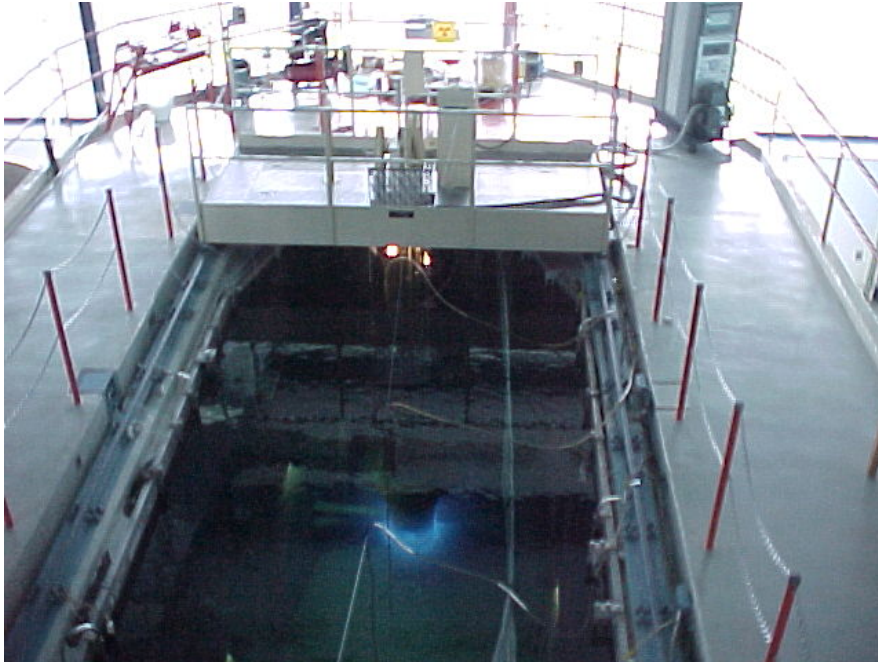


Figura 2.2.- Efecto Cherenkov del Reactor TRIGA Mark III.

2.7.1 SISTEMA NEUMÁTICO (SINCA). (32)

El sistema neumático de irradiación de cápsulas (SINCA) es una instalación seca, que cuenta con un flujo de $1.3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{-seg}$. Se utiliza por la rapidez con que las muestras pueden ser sacadas del flujo de neutrones, con lo cual se pueden medir radionúclidos con vidas medias de varios segundos. Se usa para irradiaciones cortas, desde 1 segundo hasta 15 minutos, siendo el tiempo de viaje desde la estación de irradiación al núcleo del reactor de aproximadamente 6 s.



Figura 2.3.- Sistema de irradiación neumático.

2.7.2 SISTEMA DE IRRADIACIÓN TUBO SECO (T.S.). (33)

El tubo seco (TS), permite irradiar muestras sin tomar excesivas precauciones. Por ser una instalación seca no requiere del uso o del empleo de lastres y las muestras pueden ser medidas con un tiempo de decaimiento pequeño.

2.7.3 SISTEMA DE IRRADIACIÓN FIJO (SIFCA). (34)

En el sistema fijo (SIFCA), el flujo es de $0.9 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Se emplea para irradiar un número grande de muestras en forma simultanea por tiempos que van desde 5 min., hasta varios días.

2.7.4 DEDAL CENTRAL (D.C.). (35)

El dedal central (D.C) es el sistema que tiene un mayor flujo de neutrones de $3.3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Es útil cuando se requiere aumentar la sensibilidad de la muestra.

2.7.5 SISTEMA ROTATORIO (S.R.). (36)

Es un sistema en forma de dona que gira alrededor del núcleo con el objeto de proporcionar una irradiación uniforme, es una instalación seca, los contenedores de irradiación no requieren lastre y tiene una capacidad de irradiación para 41 contenedores, el flujo es de $0.9 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Una vez preparados las muestras y los patrones ambos se encapsulan lo más cercano posible, se introducen a un contenedor de polietileno de alta densidad y se colocan en la estación de irradiación seleccionada donde la muestra y patrón son sometidos a un bombardeo con neutrones térmicos. El período de exposición a la radiación depende de la sección eficaz del elemento, de la sensibilidad deseada y del período de vida media de los isótopos que se producen.

Por ejemplo, si se trata de determinar elementos de vida media corta, se utiliza una irradiación de tiempo corto, la cual conduce a la formación de pequeñas cantidades de los radionúclidos de período de semidesintegración mayores al que se va a determinar.

En este caso la actividad se debe evaluar lo más pronto posible después de la irradiación.

En general, los tiempos de irradiación para analizar una muestra de composición desconocida son: 1 segundo, 1 minuto, 5 minutos y 2 hrs.

3. ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN.

La espectrometría gamma de alta resolución opera con los principios básicos del análisis de altura de pulsos. En los últimos años han habido tres factores principales que han provocado avances extraordinarios en la instrumentación.

a. Uno de estos factores es que los detectores de yoduro de sodio, los cuales operaban a temperatura normal han sido sustituidos por los detectores semiconductores de germanio, los cuales operan a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C).

Esta reducción en la temperatura de operación reduce el movimiento térmico de los átomos del detector favoreciendo la baja energía de ionización de los semiconductores lo que ha permitido lograr una resolución del orden de los keV. Esta alta resolución ha simplificado el análisis de espectros complejos.

b. El monocanal ha sido sustituido por analizadores multicanales, los cuales tienen un circuito llamado convertidor analógico a digital, empleado para convertir una altura de pulso en un número que es usado para direccionar el pulso cuando es almacenado en la memoria binaria. La medida de la memoria es al menos de 2^{10} o sea 1024 canales.

El uso de detectores de alta resolución y analizadores multicanales de alta capacidad generan una gran cantidad de datos digitales los cuales tienen que ser procesados.

En la espectrometría gamma se necesita la medida de la posición del fotopico por medio de la relación energía - canal y su área lo más exactos posible.

c. Las operaciones matemáticas son bastante simples pero el número de datos es muy grande y se requiere alguna forma de manejo de datos. Recientemente la fabricación de microprocesadores a bajo costo, construidos con circuitos integrados formados por chips de silicón, ha llevado a la manufactura de espectrómetros gamma relativamente baratos que contienen su propia computadora provista de programas de cómputo para realizar el análisis requerido.

3.1. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN GAMMA CON LA MATERIA.

La interacción del fotón con la materia es independiente del origen del fotón, depende solamente de la energía del cuanto o fotón. (41)

Hay un número de procesos que pueden causar la dispersión o absorción del rayo gamma.

La interacción de la radiación gamma se lleva a cabo por tres efectos principales:

3.1.1. EFECTO FOTOELÉCTRICO.

Este efecto se produce cuando el fotón cede totalmente su energía a un electrón ligado del medio con el cual interactúa, lanzándolo fuera de su trayectoria y comunicándole toda su energía cinética. La energía inicial del rayo gamma se transforma en energía cinética del electrón, la cual será igual a la energía del fotón incidente menos la energía de enlace del electrón.

$$E_e = E_\gamma - E_l \quad (3.1)$$

E_e Energía cinética del electrón expulsado de su órbita.

E_γ Energía cinética del fotón incidente.

E_l Energía de enlace del electrón en su órbita.

Como resultado de este proceso queda una vacante en una capa electrónica del átomo, generalmente la capa K y los electrones de capas electrónicas más externas caen a ocupar esta vacante emitiendo su energía en forma de rayos X.

Como es lógico suponer, la función de la sección eficaz con respecto a la energía gamma, para el efecto fotoeléctrico, muestra discontinuidades agudas cuando la energía alcanza los valores correspondientes a la energía de unión de las capas electrónicas.

El efecto fotoeléctrico es el que predomina en bajas energías. A partir del máximo alcanzado para una energía gamma igual a la energía de unión de la capa K, la sección eficaz cae rápidamente según una función aproximada de $E^{-\gamma}$. Por lo tanto el efecto fotoeléctrico es importante para energías gamma de hasta aproximadamente 2 MeV. La sección eficaz es una función de Z^5 , donde Z es el número atómico del material.

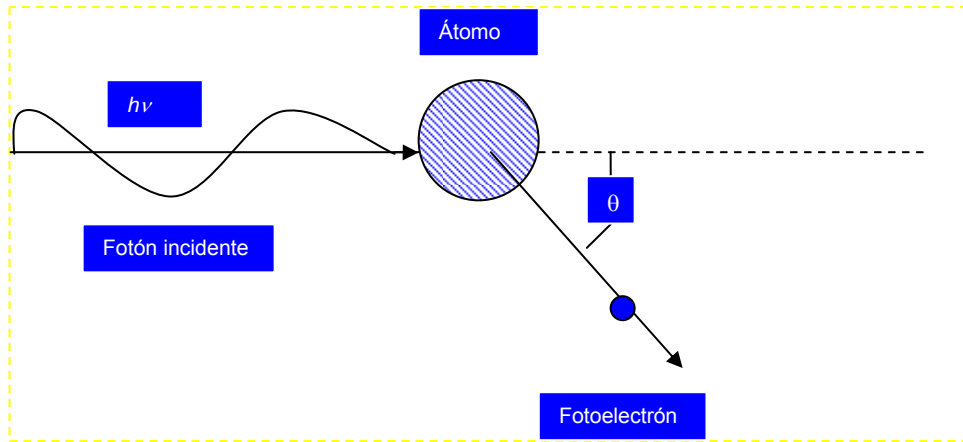


Figura. 3.1.- Efecto fotoeléctrico.

3.1.2. EFECTO COMPTON.

En el efecto Compton el fotón transfiere sólo una parte de su energía a un electrón libre o ligado, desviándolo de su dirección original. El electrón dispersado pierde luego su energía a partir de procesos de ionización, mientras que el rayo gamma puede escapar del medio o interactuar nuevamente.

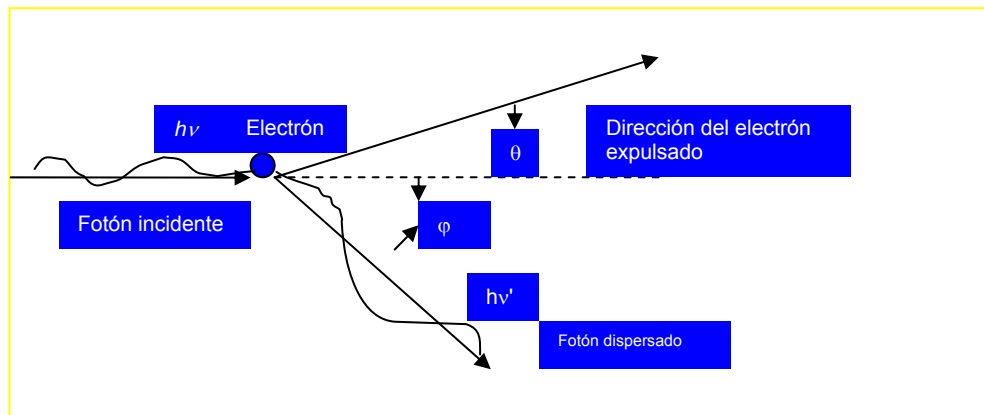


Figura 3.2. Diagrama de dispersión Compton.

La figura 3.2, muestra una representación del efecto Compton. La energía del electrón dispersado puede derivarse a partir de las condiciones de conservación del momento y es:

$$E_c = \frac{E_\gamma^2 (1 - \cos \phi)}{E_\gamma (1 - \cos \phi) + mc^2} \quad (3.2)$$

Donde m es la masa en reposo del electrón y c la velocidad de la luz

$mc^2 = 511 \text{ keV}$. De esta expresión surge que la distribución en energía de los electrones que sufren dispersión Compton van desde un valor $E = 0$, para $\phi = 0^\circ$, hasta un valor máximo E_{max} , cuando $\phi = 180^\circ$. Este máximo es el llamado borde Compton.

$$E_{\text{max}} = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{mc^2}{2E_\gamma}} \quad (3.3)$$

La sección eficaz para el efecto Compton cae mucho más lentamente con la energía que la del efecto fotoeléctrico; la que es proporcional al número atómico del material, pero como la sección eficaz para el efecto fotoeléctrico es proporcional a z^5 , el empleo de materiales de alto z para la construcción de detectores favorece a este último efecto.

3.1.3. PRODUCCIÓN DE PARES.

Cuando la energía del rayo gamma excede el valor de 1.022 MeV, puede ocurrir que el mismo se transforme en un par electrón-positrón. Este efecto conocido como producción de pares ocurre cuando el rayo gamma interactúa en las vecindades de un núcleo con un campo eléctrico fuerte. De la energía original del fotón, 1.022 MeV son necesarios para la producción del par; el resto aparece como energía cinética de este par, que es absorbida luego por procesos de ionización. El positrón es inestable y una vez que pierde su energía cinética interactúa con un electrón del medio, aniquilándose y dando lugar a la formación de dos rayos gamma de 511 keV, con direcciones opuestas. La sección eficaz para la producción de pares crece rápidamente por encima del umbral de 1.022 MeV; cerca de los 4 MeV es proporcional a $\log E_\gamma$, resultando el proceso de producción dominante para los rayos gamma de alta energía. Como la sección eficaz es proporcional a Z^2 , la relación producción de pares/dispersión Compton se ve favorecida con detectores de número atómico alto.

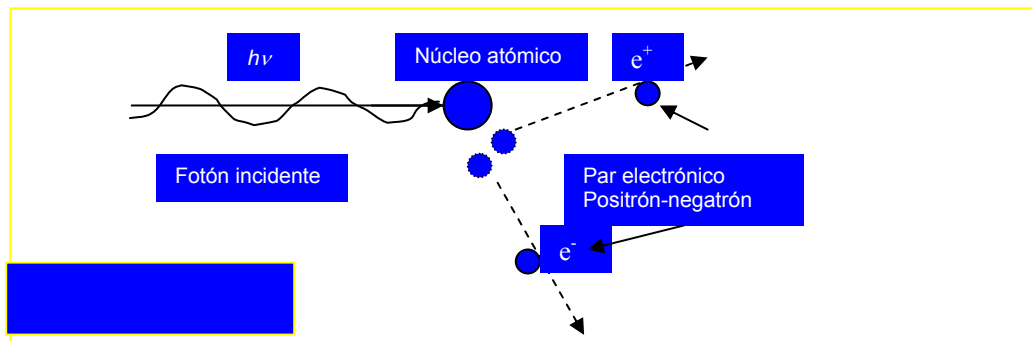


Figura 3.3. Efecto de producción de pares.

3.2. ESPECTROS DE RADIACIÓN GAMMA.

Cuando se efectúa una medición por espectrometría gamma, todos los efectos mencionados ocurren en el detector (la producción de pares ocurre, solamente a partir de la energía umbral de 1.022 MeV), dando lugar a un espectro característico.

Desde el punto de vista de la medición, son importantes los procesos donde la energía del fotón es absorbida o transferida totalmente en el detector, como en el efecto fotoeléctrico y en la producción de pares, pues es en estos casos cuando la información que se recoge del detector puede vincularse a la energía original del rayo gamma. En cambio la entrega incompleta de energía que ocurre cuando se produce la dispersión Compton representa tan solo un efecto indeseable en espectrometría gamma, pues el fondo continuo que origina interfiere en la detección de los fotones de menor energía.

Teóricamente los procesos donde la energía del fotón es transferida totalmente al detector se traducirían en el espectro como un punto aislado, perfectamente definido, correspondiente a esa energía. En la práctica, dada la naturaleza estadística del proceso y de la amplificación de los pulsos de salida del detector en el espectro aparece un pico, de forma aproximadamente igual a la de una gaussiana.

Los rayos gamma que sufren efecto fotoeléctrico originan el llamado fotopico; a este pico contribuyen también todos los fotones que han transferido su energía en forma total al detector por efectos Compton sucesivos y los que han formado pares electrón-positrón, en los casos en los que toda la energía original del rayo quede en el detector. Es por esta razón que resulta más correcta la denominación de pico de absorción total.

Los fotones que han sufrido efectos Compton originan una distribución continua desde cero hasta la energía máxima posible y entre esos dos puntos se encuentra el máximo de la distribución.

Cuando ocurre la producción de pares pueden llevarse a cabo las siguientes posibilidades: Tal como se ha dicho, la energía transferida al par electrón-positrón es entregada rápidamente al detector, y el positrón de naturaleza inestable se aniquila junto con un electrón del material, originando dos rayos gamma de 511 keV.

Si estos dos rayos escapan del detector, la energía efectiva transferida al detector es: $E = E_{\gamma} - 1.022 \text{ MeV}$. Puede ocurrir que uno de los rayos gamma escape y el otro entregue su energía al detector, con lo cual la energía transferida es: $E = E_{\gamma} - 511 \text{ keV}$. Finalmente, si los dos rayos gamma resultan atrapados por el detector, la energía absorbida por el mismo es $E = E_{\gamma}$, y el proceso da como resultado uno muy similar al fotoeléctrico. En la práctica y para las energías usualmente medidas son observables los tres picos, que son los llamados de escape simple, escape doble y de absorción total. La intensidad relativa de estos tres picos es función del tamaño y la geometría de conteo, así como también de la energía del rayo gamma.

3.3. PARÁMETROS QUE DEFINEN EL COMPORTAMIENTO DEL DETECTOR.

Los parámetros que definen el comportamiento del detector son tres e influyen en la sensibilidad y selectividad en el análisis son: La eficiencia, la resolución y la relación Pico-Compton.

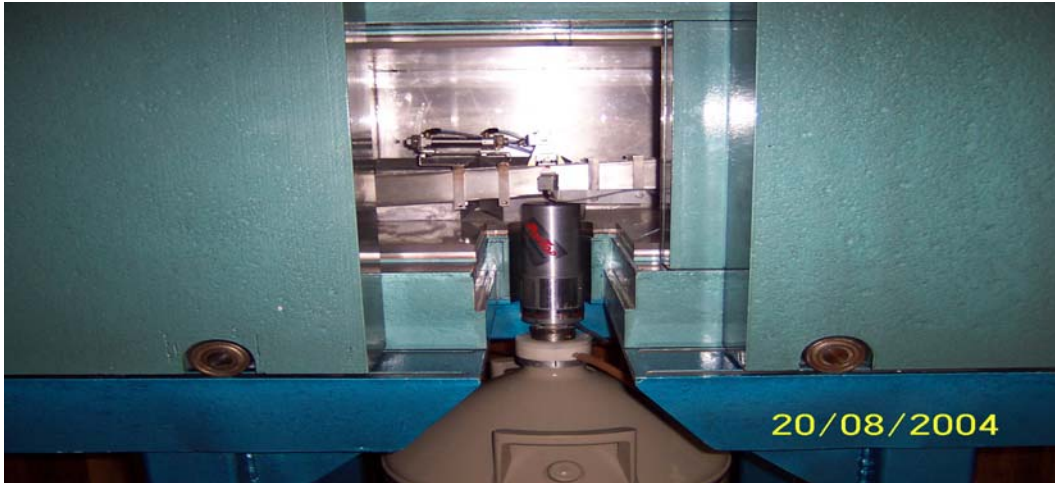


Figura 3.4.- Detector de germanio hiperpuro. (GeHP)

3.3.1. EFICIENCIA.

La eficiencia del detector se define como la relación entre el número de sucesos contados por el detector y el número total de desintegraciones. La eficiencia del detector puede dividirse en dos clases: Absoluta e intrínseca.

a. La eficiencia absoluta (ϵ_{abs}) esta dada por :

$$\epsilon_{abs} = \frac{\text{No. total de eventos}}{\text{No. de radiaciones emitidas por la fuente}} \quad (3.4)$$

La eficiencia depende de las características del detector, así como de la geometría de conteo.

b. La eficiencia intrínseca ϵ_{int} es definida como:

$$\epsilon_{int} = \frac{\text{No. total de eventos registrados}}{\text{No. de eventos nucleares incidentes en el detector}} \quad (3.5)$$

La eficiencia intrínseca depende de la energía del rayo gamma, del material y de las dimensiones físicas del detector. La eficiencia intrínseca se puede dividir en dos clases: La total y del fotopico.

* En la eficiencia total, todos los eventos registrados por el detector son tomados en cuenta, son todas las cuentas del espectro completo.

* Para la eficiencia del fotopico sólo son tomadas en cuenta las gammas depositadas en su energía total, en otras palabras solo el área neta bajo el fotopico.

La eficiencia más comúnmente usada es la eficiencia absoluta del pico y generalmente está dada como una función de la energía y de la geometría de conteo usada para la medición de la fuente patrón certificada.

3.3.2. RESOLUCIÓN.

La resolución del detector se refiere a la capacidad de discriminación entre dos picos de energías próximas. Se expresa en función del ancho a la mitad de la altura media del pico (Full Width Half Maximum- FWHM), para una energía tomada como referencia. La resolución es una función de la energía y aumenta lentamente con el incremento de esta última.

3.3.3. RELACIÓN PICO-COMPTON.

Es una medida de la capacidad del detector para distinguir picos de baja energía en presencia de otros de energía más alta, es la relación pico a Compton. En los detectores semiconductores, la relación pico a Compton se expresa como el cociente entre la altura del pico de 1332.4 keV sobre el promedio de su distribución Compton, en un intervalo de energía comprendido entre 1040 y 1096 keV.

3.4. SISTEMA DE DETECCIÓN DE LA RADIACIÓN.

Un sistema de medición para espectrometría gamma comprende cuatro unidades, compuestas por uno o más equipos; de detección formada por el detector de germanio hiperpuro (GeHP), mediante el cual las radiaciones gamma son convertidas en pulsos eléctricos; de amplificación, que se realiza en el amplificador que incluye también la modificación de la forma de los pulsos, de análisis de altura de pulsos y almacenamiento de datos que está representada por el analizador multicanal de altura de pulsos o tarjeta multicanal y finalmente la salida de datos que pueden ser la impresora, teletipo o discos.

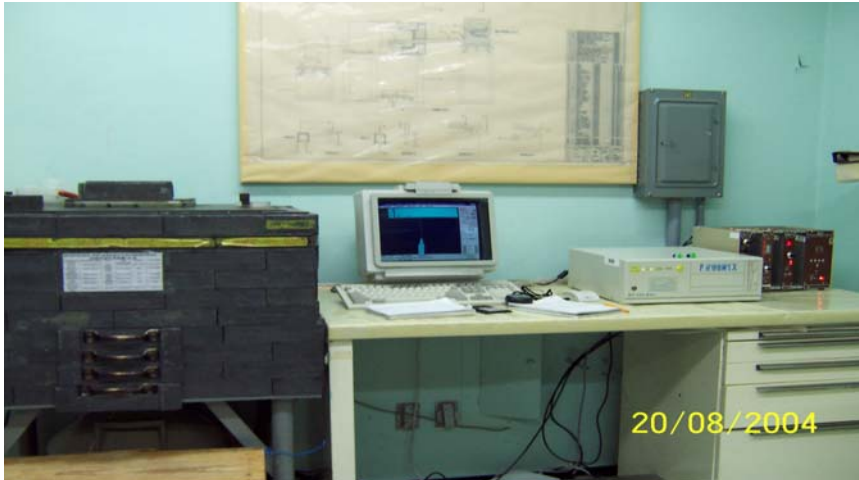


Fig. 4.5.- Sistema de Espectrometría gamma.

3.4.1. DETECTOR DE GERMANIO HIPERPURO.(37)

El poder de detección de un detector semiconductor está basado en las propiedades particulares de la llamada unión p-n. Como es sabido, la presencia de impurezas en bajas concentraciones, con sus consiguientes efectos de alteración en la red cristalina, modifica notablemente las características del semiconductor. Así, cuando átomos de un elemento del grupo V (fósforo o arsénico, por ejemplo) reemplazan a algunos átomos de germanio o silicio en su red cristalina, cuatro de sus electrones de valencia quedan ligados por uniones covalentes, mientras que el quinto permanece muy débilmente unido y puede escapar fácilmente, dejando una carga fija positiva en la red. El semiconductor actúa como donante de electrones y es conocido como del tipo n. Similarmente la presencia de impurezas de elementos del grupo III introduce en la red cristalina defectos y el material actúa como aceptor de electrones; un semiconductor de este tipo es conocido como p. Se interpreta que la conducción ocurre en el primer caso por electrones y en el segundo por huecos en la banda de valencia. Cuando se efectúa una unión n-p se produce un movimiento espontáneo de electrones, de la región n hacia la región p, y de huecos, de la p hacia la n. Se forma así una zona exenta de portadores de carga, con alta resistividad y en la que existe un campo eléctrico. Cuando se aplica una tensión externa, según sea el sentido de polarización directa o inversa, la unión p-n presentará muy baja o muy alta resistencia eléctrica. Al aplicar una polarización inversa aumenta la amplitud de la barrera de potencial y el ancho de la zona libre de portadores de carga, que es la zona útil para la detección de la radiación.

El material de partida para la fabricación de un detector de germanio hiperpuro (GeHP), es el germanio de tipo p. En germanio de este tipo se difunde litio, que actúa como donante, en cantidad suficiente como para convertir a la región en una del tipo n. Se crea así una unión p-n. La

difusión del litio se efectúa desde la superficie, haciendo migrar los iones de litio aplicando una tensión inversa al diodo formado, elevando además la temperatura. El proceso se completa cuando se alcanza la profundidad deseada.

Cuando el rayo gamma interactúa en la zona libre de portadores de carga, también llamada intrínseca o compensada, se produce gran cantidad de pares electrón-hueco, provocados por la pérdida de energía de los electrones. Por efecto de la tensión aplicada, los pares producidos migran hacia las zonas de colección. De esta forma, la interacción del fotón con el detector da como resultado un pulso de carga eléctrica. El principio básico de la fabricación de detectores de germanio con litio difundido es válido también para la obtención de detectores de Si (Li), pero debido al mayor número atómico del germanio, el coeficiente de absorción para el efecto fotoeléctrico es mayor.

Las ventajas de la utilización de los detectores de germanio hiperpuro están dadas por su excelente poder de resolución y consecuentemente su muy buena relación pico-Compton. La razón está dada por el hecho de que es muy baja la energía necesaria para producir un par electrón-hueco, la cual en el germanio es de solamente de 2.8 eV.

Para obtener ese especial poder de resolución, se precisa reducir a un mínimo la corriente inducida por los portadores de carga que se forman espontáneamente en el detector (corriente de fuga). A temperatura ambiente esa corriente alcanza valores suficientes como para impedir cualquier medición. Es necesario operar el detector a muy baja temperatura, lo que se obtiene enfriándolo con nitrógeno líquido. La necesidad de enfriar con nitrógeno líquido no es únicamente un criterio operativo, puesto que la migración de los iones litio en el germanio es apreciable a temperatura ambiente y el detector podría sufrir un deterioro significativo.

Como requerimiento adicional, para evitar la condensación sobre el detector frío, éste se encuentra encerrado en un crióstato perfectamente sellado, al que se le ha aplicado vacío del orden de 10^{-5} mm de mercurio. La tensión de polarización del detector, es usualmente de pocos miles de voltios (2600 V y 2700 V, para los detectores empleados en éste trabajo) y es suministrado por una fuente de alto voltaje, con capacidad para entregar corriente muy pequeña, rara vez es superior a 10mA.

3.4.2. PREAMPLIFICADOR Y AMPLIFICADOR.(38)

Una necesidad implícita en espectrometría gamma de alta resolución es que el detector tenga la capacidad de entregar una respuesta lineal con relación a la energía de la radiación. La etapa de amplificación debe de preservar en forma eficiente las características de resolución y linealidad del detector.

Un detector semiconductor, constituido por una zona de resistividad elevada, relativamente aislante o dieléctrica, ubicada entre dos zonas que tienen portadores libres de carga, es decir, que son relativamente conductoras, se

comporta como un condensador, pero su capacidad no es constante, pues el espesor de la región libre de portadores de carga varía con la tensión de polarización aplicada. Se puede solucionar este inconveniente utilizando un amplificador sensible no a la amplitud de la tensión de entrada sino a la carga suministrada por el detector, que es proporcional a la radiación gamma. Esta función es cumplida por el preamplificador. El preamplificador consiste en un amplificador operacional de ganancia e impedancia de entrada alta y de bajo ruido, conectado en paralelo con un condensador muy estable de baja capacidad (1 pF, aproximadamente), y con una resistencia muy alta, del orden de 1,000 M Ω . Cuando un pulso proveniente del detector llega al preamplificador, el condensador se carga rápidamente, originando un pulso de tensión cuya amplitud es proporcional a la carga inicial. El condensador se descarga luego sobre la resistencia acoplada en paralelo.

El pulso de salida del preamplificador puede representarse idealmente como una función escalón, por ser muy corto su tiempo de crecimiento y muy lenta su descarga. Debe tenerse presente que, para los valores de capacidad y resistencia antes mencionados, esto es 1 pF y 1,000 M Ω , la constante RC del circuito es 1 milisegundo.

Un requerimiento básico en espectrometría es que cada pulso debe ser contado individualmente. El efecto de apilamiento de estos pulsos escalón causaría una pérdida de la linealidad del sistema y debe ser evitado por lo tanto. Por otra parte, como la salida del preamplificador consiste no solamente en pulsos proporcionales a la energía de la radiación gamma, sino también en pulsos de ruido provenientes del detector o del mismo preamplificador, debe existir un sistema capaz de mejorar la relación señal - ruido. Las dos funciones, de evitar el apilamiento de pulsos y mejorar la relación señal - ruido, son cumplidos por el amplificador.

3.4.3. CONVERTIDOR ANALÓGICO- DIGITAL.

Este dispositivo asocia a cada amplitud de pulso un número binario mediante la conversión analógica a digital.

3.4.4. ANALIZADOR MULTICANAL.

El multicanal es un dispositivo que acepta pulsos analógicos en el intervalo de 0 a 10 volts, determina y clasifica la amplitud de cada uno de ellos, registra el número de eventos de cada amplitud y presenta este registro en forma de un histograma.

4. ANÁLISIS DEL ESPECTRO.

La espectrometría gamma es la herramienta principal para efectuar el análisis por activación y las etapas principales se pueden resumir en los siguientes puntos:

4.1. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD.

La medida de la actividad de la muestra radiactiva da como resultado una distribución de pulsos con alturas variables que indican cuantitativamente la energía y la intensidad de la radiación emitida. Esto es posible solamente si el espectro es estable en su energía de respuesta y su eficiencia.

La optimización de las condiciones del equipo son muy importantes debido a que se requiere una estabilidad a lo largo de las mediciones, por lo que es necesario realizar algunas pruebas de estabilidad antes de iniciar las determinaciones. Durante su uso es necesario tomar en cuenta los límites de las condiciones del medio que rodea al sistema como son: la temperatura ambiente, humedad, etc., que no deben ser excedidos.

Diariamente deben realizarse pruebas para verificar el funcionamiento del espectrómetro. La malformación del pico puede relacionarse como un aviso del mal funcionamiento del espectrómetro.

4.2. GEOMETRÍA DE CONTEO.

Para llevar a cabo una detección con una alta eficiencia, las muestras deben medirse a distancias muy cortas del detector.

La eficiencia llega a ser muy sensible a las variaciones de la distancia muestra-detector o a las dimensiones de las muestras. Para una muestra colocada directamente en el capuchón del detector de germanio con cambios de 1 mm o muestras con un alto porcentaje de tiempo muerto dan como resultado cambios en la eficiencia, que puede ser del 2-10 % respectivamente. Las medidas cercanas al detector sólo deben ser realizadas cuando la posición y las dimensiones de las muestras son reproducibles e idénticas

Cuando las medidas se llevan a cabo con distancias grandes muestra-detector (por ejemplo mayores que el diámetro del detector), donde los errores de geometría son sustancialmente bajos, la diferencia asociada en eficiencia puede determinarse experimentalmente y ser corregida.

4.3. INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO GAMMA.

La radiación gamma es monoenergética y relativamente intensa al fenómeno de atenuación. Cada radionúclido tiene características nucleares propias

como son: su período de vida media, los tipos de radiaciones que emite y las energías de estas radiaciones que dan como resultado un espectro de radiación característico para cada uno de ellos, se podría decir que son sus huellas digitales, por medio de las cuales se puede llevar a cabo su identificación.

Se seleccionan los picos presentes en el espectro gamma medido, la determinación de la energía gamma de los fotopicos presentes se realiza mediante la posición del máximo de cada fotopico en el espectro; a cada pico se le asigna el o los radionúclidos probables tomando en cuenta los parámetros del análisis como son: tiempo de irradiación, tiempo de decaimiento y las características nucleares de los radionúclidos probables, se comparan sus energías e intensidades con las tabuladas en bibliotecas de espectros gamma y con un libro que contiene los espectros de radiación gamma para cada radioisótopo. (19, 20, 21, 22)

Al interpretar un espectro de radiación gamma es necesario considerar la presencia de otros picos, como son los casos siguientes:

4.3.1. PICOS ADICIONALES.

En el espectro gamma obtenido de la medición de una muestra radiactiva se encuentran otros tipos de picos diferentes a los fotopicos gamma. Algunos son picos de aniquilación como el de 511 keV, rayos-X, los picos de simple y doble escape y los picos suma.

4.3.2. RADIACIÓN DE FONDO.

El espectro de radiación de fondo tiene dos componentes, uno constante y el otro variable. La parte constante viene dada por la radiación cósmica y radiación natural presente en los materiales de construcción del laboratorio donde está instalado el equipo, este fondo puede ser medido y corregido en cada espectro de las muestras.

La contribución variable puede deberse a una contribución de muestras radiactivas cercanas al cuarto de medición o como actividad presente como contaminaciones del detector. Este componente del fondo del espectro puede cambiar significativamente con el tiempo y requiere de monitoreos diarios.

En el caso del Laboratorio de análisis por activación los equipos de espectrometría gamma están rodeados por un blindaje de bajo fondo, para disminuir la radiación debida a la cercanía del reactor TRIGA Mark III.

El principal requerimiento para realizar el AANI es contar con un espectrómetro gamma, cuya parte principal es el detector. En el Laboratorio de Análisis por Activación se tienen dos sistemas de espectrometría gamma, ambos con un detector de GeHP, el sistema 1 y el sistema 2, los cuales tienen una resolución (FWHM) de 1.8 KeV y de 1.9 KeV para el pico

de 1332 KeV de ^{60}Co . El detector está asociado a otros módulos electrónicos y a una tarjeta multicanal de 8192 canales.

En la figura 4.1, se muestra un espectro gamma del ^{24}Na , se observan los diferentes efectos que contribuyen a la formación del mismo.

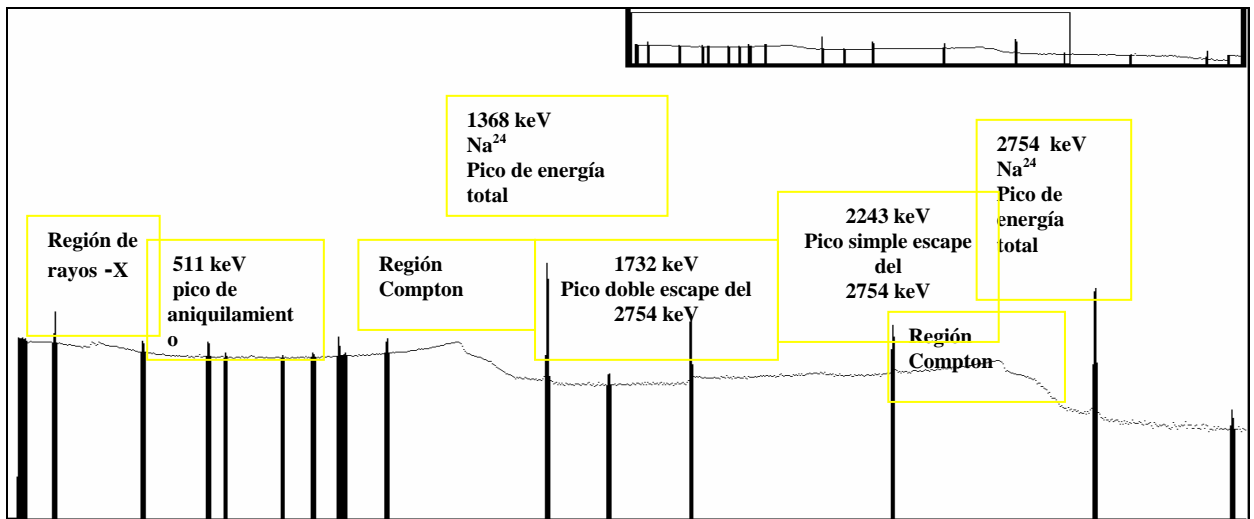


Figura 4.1.- Diferentes efectos de radiación que contribuyen en un espectro de radiación gamma

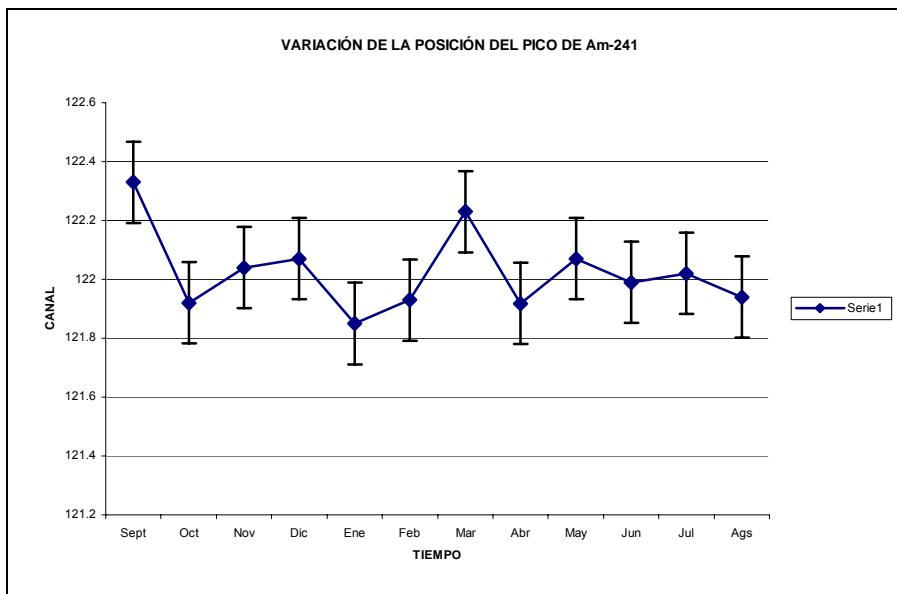
5. PARTE EXPERIMENTAL.

5.1. PARÁMETROS ELECTRÓNICOS.

El espectrómetro se optimizó para obtener la mejor relación de señal a ruido para operación con tasas de conteo acordes con la mayor emisión de radiación de las muestras y patrones de calibración. Se eligió un tiempo de formación en el amplificador lineal de $1 \mu\text{s}$ y se realizó el ajuste del circuito polo-cero con este tiempo, lo que permitió analizar sin efecto de apilamiento tasas de conteo hasta de 5×10^4 pulsos por segundo.

5.1.1. ESTABILIDAD DEL PICO.

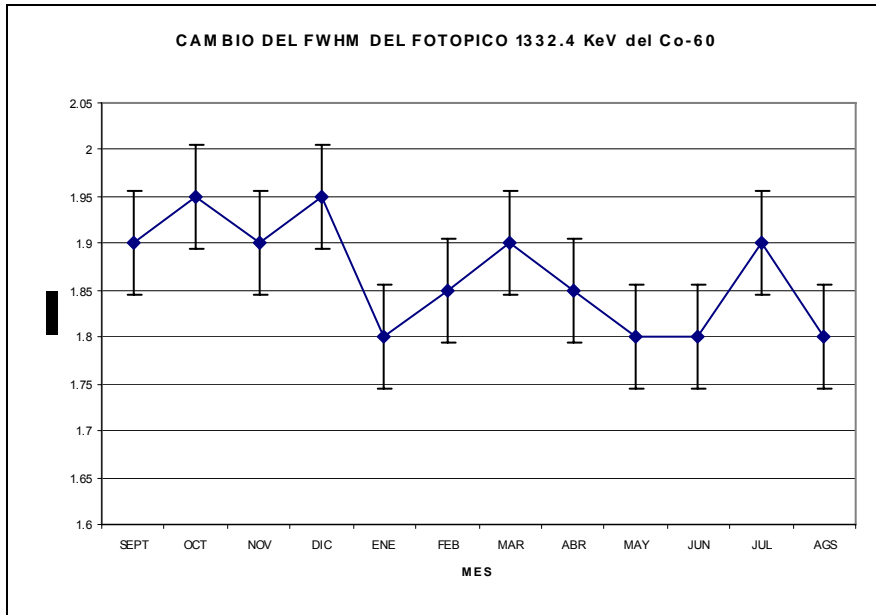
Una vez hechos los ajustes anteriores, se determinó la estabilidad del sistema empleando una fuente radiactiva. En nuestro caso se utilizó una fuente de $0.01 \mu\text{Ci}$ de ^{241}Am , con una geometría invariable, la cual estuvo colocada durante todas las determinaciones dentro del blindaje a 30 cm del detector. Se colectaron espectros diariamente y se llevó una relación de la posición del fotopico de 59.6 KeV en los espectros para calcular el corrimiento del sistema. Este corrimiento resultó ser menor de 1 canal para tiempos de operación de 24 h continuas, durante los meses en que se realizaron las mediciones.



Gráfica 5.1.- Variación de la posición del pico de Am-241

5.1.2. VARIACIÓN DEL FWHM CON EL TIEMPO.

Durante las calibraciones diarias, se lleva también un control del FWHM del pico de 1332 KeV del ^{60}Co , se obtuvieron promedios mensuales.



Gráfica 5.2.- Variación del FWHM con el tiempo.

5.1.3. CALIBRACIÓN EN ENERGÍA DEL ESPECTRÓMETRO GAMMA.

Este procedimiento se realiza diariamente, con esta calibración se realiza la identificación de los fotopicos presentes en un espectro, debido a que la energía gamma de los picos depende de la posición que ocupan en el espectro. Para realizar esta actividad se emplean fuentes certificadas puntuales de ^{137}Cs , ^{60}Co y ^{22}Na .

Las fuentes certificadas se colocan en un portamuestras de lucita y se miden por 300s de tiempo vivo. Una vez finalizada la medición se seleccionan los picos presentes activando el comando de "peak search" y se seleccionan los centroides de un fotopico de baja energía y uno de alta energía, las energías empleadas de las fuentes son las siguientes:

RADIONUCLIDO	ENERGIA (KEV)
²² Na	511
⁶⁰ Co	1173.2
	1332.5

Figura 5.1.- Relación de fuentes certificadas empleadas para la calibración del espectrómetro

Usando los comandos del Maestro II (17), se destruye la calibración anterior usando el comando "calibrate",

Se activa el comando calibración nuevamente y se van asociando a cada máximo en canales la energía del rayo gamma correspondiente de cada uno de los radionúclidos.

Al finalizar la asociación de canales-energía, automáticamente se realiza un ajuste por mínimos cuadrados y se obtiene la ecuación de calibración del sistema.

En nuestro caso la ecuación que se obtiene es la siguiente:

$$E \text{ (keV)} = 0.3575 \text{ E00keV/CH} \pm 0.12175\text{E01.}$$

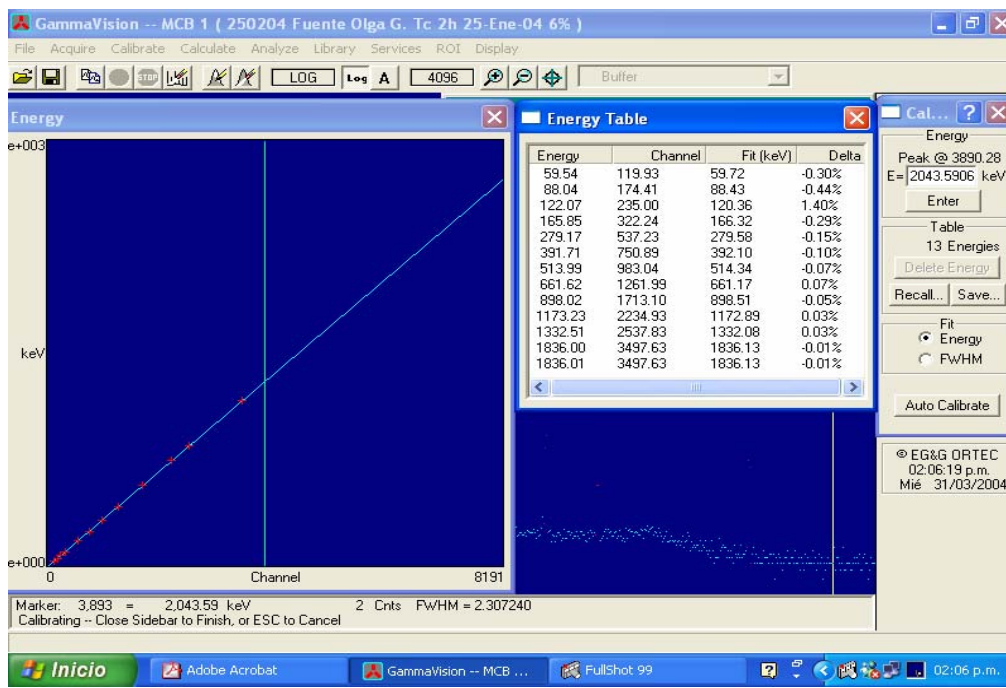


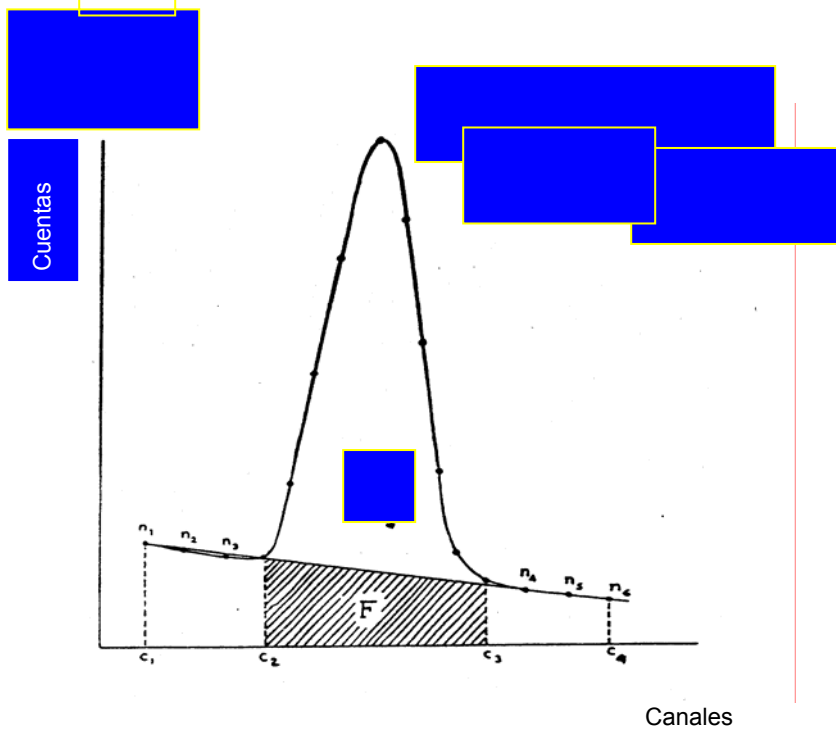
Figura 5.2 – Curva de calibración en energía SE-1

5.1.4. CALIBRACIÓN EN EFICIENCIA.

Otro de los parámetros importantes del sistema es la determinación de la eficiencia.

Esta calibración se realiza con una fuente puntual calibrada de ^{154}Eu , que cubre un intervalo de energías de 122 keV a 1408 keV.

El procedimiento empleado para la determinación de la eficiencia es el siguiente: se coloca la fuente sobre un portamuestras para garantizar la misma geometría de conteo con las muestras medidas, se mide la actividad por 3600 s, se seleccionan los fotopicos con una área neta (A_n) mayor de 20,000 cuentas en los picos de interés. Se seleccionan los picos de interés y se obtienen las áreas netas y su error asociado con el algoritmo siguiente:



Gráfica 5.3.- Método para obtener el área neta.

Donde:

$$C_t = \sum_{c_2}^{c_3} n_i \quad \text{donde: } C_t = \text{conteo total en } (c_2, c_3) \quad (5.1)$$

C_t Conteo total

C_2 Canal de inicio del fotopico.

C_3 Canal de terminación del fotopico.

$$C_F = \left(\sum_{c_1}^{c_{2-1}} n_i + \sum_{c_{3+1}}^{c_4} n_i \right) \frac{(C_3 - C_2 + 1)}{(C_2 - C_1 + C_4 - C_3)}$$

donde : (5.2)

C_F = conteo total del fondo bajo el pico.

σ = error asociado

$$\therefore C_N \pm \sigma = (C_T - C_F) \pm \sqrt{C_T + \left(\frac{C_3 - C_2 + 1}{C_2 - C_1 + C_4 - C_3} \right) (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6)}$$

(5.3)

Las energías empleadas fueron: 122, 244.67, 344.85, 444.22, 778.9, 867, 964, 1112 y 1408. Una vez realizadas las mediciones se actualizan las actividades de cada una de los núclidos empleando la siguiente expresión (18):

$$A_f = A_0 \exp \left[- \left(\frac{0.693}{t_{1/2}} \right) t_d \right]$$

(5.4)

Las unidades son desintegraciones por segundo (des/seg)

Posteriormente se calcula el número de radiaciones de la energía de interés empleando la siguiente relación:

$$N_\gamma = AY$$

A Actividad de la fuente corregida. $\left(\frac{\text{des}}{\text{seg}} \right)$

Y Yield, rendimiento de emisión gamma. $\left(\frac{\text{radiaciones } \alpha, \beta, \gamma}{\text{de sin tegración}} \right)$

La eficiencia para cada energía se obtiene con la siguiente fórmula:

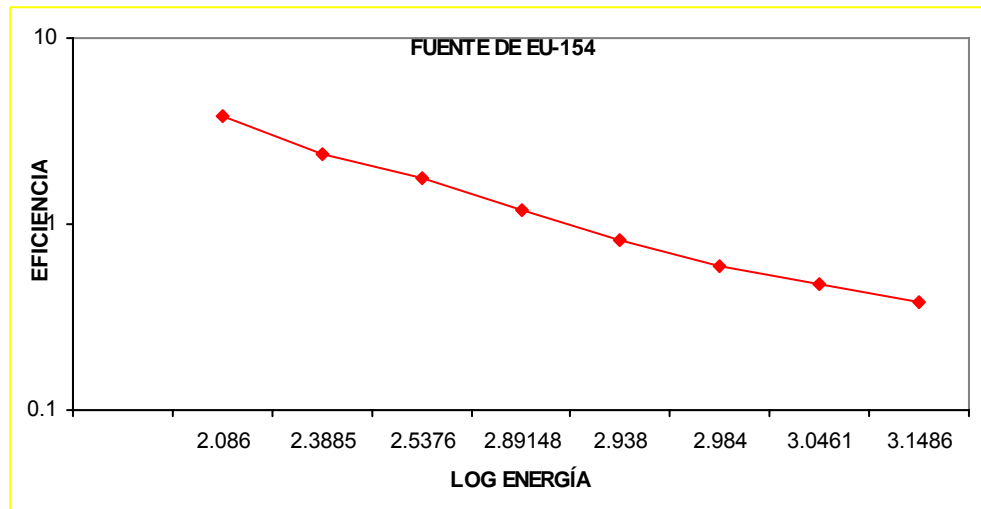
$$\varepsilon = \frac{C_n}{N_\gamma t}$$

C_n Eventos registrados.

t Tiempo de medición.

N_γ Radiaciones emitidas por unidad de tiempo.

La gráfica obtenida forma parte del historial del equipo y se guarda en el expediente correspondiente.



Gráfica 5.4.- Curva de eficiencia del SE-2, empleando una fuente puntual de Eu-154, contada al contacto.

5.2. ANÁLISIS DE LA MUESTRA.

El análisis de las muestras se realizó en el Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica del Centro Nuclear de México, "Dr. Nabor Carrillo Flores", este laboratorio se encuentra localizado dentro de las instalaciones del reactor TRIGA Mark III. Se emplearon para la irradiación de las muestras los sistemas de irradiación: neumático (SINCA), fijo (SIFCA) y el rotatorio (SIRCA).

Los viales empleados para contener las muestras y patrones, tanto en el análisis cualitativo como el cuantitativo son sometidos a un tratamiento ácido para eliminar los contaminantes externos.

5.2.1.- Preparación de la muestra.

Este punto es muy importante debido a que la confiabilidad de los resultados obtenidos depende del hecho de trabajar con muestras representativas y homogéneas por lo que se introdujo una etapa de homogeneización que está formada por los siguientes pasos:

- a. Calentamiento.- Esta etapa se realizó con la intención de disminuir la densidad de algunas muestras de petróleos pesados y facilitar la el pesado de las muestras. Aunque se realizó en todas las muestras con la intención de uniformizar el método de análisis.
- b. Agitación.-Se llevó a cabo para tener una muestra homogénea.

Para conocer la composición elemental de los petróleos el análisis se inicia por la parte cualitativa, en esta etapa las muestras se irradiaron por 1 seg., 1 min., y 2 hrs., una vez irradiadas, se midió la actividad inducida empleando un espectrómetro gamma, que está formado por un detector de Germanio Hiperpuro, su electrónica asociada y un blindaje graduado, En este análisis se determinaron 35 elementos, que son los siguientes: V, Br, S, Mn, Ni, I, Al, Ga, As, Zn, Ba, Co, Na, Cl, Dy, Cr, Fe y el Sb (estos 18 elementos son los que se encontraron con mayor frecuencia) mientras que el Hf, Sn, Mo, U, Au, Mg, y Cu se pueden considerar escasos. La frecuencia de observación de estos elementos fue como sigue en por ciento:

V	100	Zn	73	Eu	21.5	U	2.2
Br	100	Ba	71	Sn	87	Au	93
S	100	Co	100	Mo	100	Ag	0.4
Mn	86	Na	100	Sr	18.9	Hf	0.4
Ni	97	Cl	87	Ca	1.5	Cu	76
I	83	Dy	46	Mg	80	Fe	70
Al	93	In	15.2	K	67	Ga	79
La	97	Cr	100	Sb	99	As	94
Sm	80	W	0.4	Ti	81	Se	71

Figura 5.3.- Elementos con mayor abundancia en los petróleos mexicanos.

Una vez que se conoció la composición elemental de los petróleos, se eligieron los siguientes elementos para realizar la caracterización de los materiales, algunos de ellos como V, Sb, Ni, Zn y Fe son metales que han sido propuestos como característicos de los crudos, y que han mostrado una correlación muy cercana con otros metales y con la edad de los mismos, (Musa, 1995).

Al, Ti, Mg, Cu, V, Dy, Ga, Sm, I, Mn, Cl, La, Na, Br, K, Mo, Au, As, Cr, Fe, Ni, Sn, Ba, Zn, Sb, Se, Co y Sc.

5.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO.

5.3.1. HOMOGENEIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

El trabajar con muestras representativas es esencial para cualquier técnica analítica, por lo que se realizaron dos etapas tanto en la parte cualitativa como en la cuantitativa para garantizar la homogeneización de las muestras, estas acciones son las siguientes:

- Calentamiento.- Las muestras se calentaron en sus envases originales a Baño María por 15 min. Cuando el baño llega a 110 °C y una vez terminado el tiempo de calentamiento se continúa con la siguiente acción.
- Agitación.- Se empleó un equipo mezclador Marca Craft, en el que se agitaron las muestras por 5 minutos. Una vez terminada esta etapa se procedió a la preparación de las muestras.

5.3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Una vez homogeneizado el material, de cada muestra de petróleo se pesaron 10 submuestras de aproximadamente 300 mg cada una en contenedores de polietileno de alta densidad de 1.5 cm de diámetro por 1.7 cm de altura.

Posteriormente los contenedores se sellaron con calor, se marcaron con tinta indeleble y se lavaron con agua tridestilada.

5.3.3. PREPARACIÓN DE PATRONES.

Para la determinación multielemental, se empleó la información obtenida del análisis cualitativo. Los radionúclidos presentes en la muestra se clasificaron dependiendo de su vida media en corta, media corta, media y larga, para ser irradiados en el reactor por 2 s, 2 min., 10 min., y 4 hrs. Para cada tiempo de irradiación se prepararon patrones multielementales en la siguiente forma:

- a. Preparación del patrón multielemental para irradiación de 2 segundos.
En esta irradiación se evaluaron el Al, Mg, Ti, V, Ca y Cu.
Se emplearon patrones elementales y multielementales oleosos (Metallo organic standars), de Conoco Specialty Products Inc., CONOSTAN, Division, Ponca City, Oklahoma, que a continuación se enlistan:
 - i CONOSTAN S-12, que contiene, Al, Mg, y Ti con una concentración de 900 ppm.
 - ii Patrón CONOSTAN de vanadio de 5000 ppm.
 - iii Patrón CONOSTAN de calcio de 5000 ppm.
 - iv Patrón CONOSTAN de cobre de 900 ppm.

Con estos patrones se preparó un patrón multielemental con las siguientes concentraciones.

Al	500 ppm (wt)
Ti	500 ppm (wt)
Mg	500 ppm (wt)
Cu	800 ppm (wt)
V	150 ppm (wt)

Los pesos tomados de este patrón fueron del orden de 300 mg.

- b. Preparación del patrón para la irradiación de 2 minutos.
Los elementos que se evaluaron con este tiempo de irradiación fueron: Dy, Sm, Ga, I, Cl, y Mn. Para ésta irradiación se prepararon dos tipos de patrones, uno acuoso y otro oleoso.
- Patrón multielemental acuoso.- Se prepararon soluciones elementales de Dy, Ga, Sm, I y Cl, a partir de 49 Common Elements Kit, de Spex Industries. Estos patrones tienen una pureza del 99.9% y son compuestos como el Ga_2O_3 , NH_4Cl y el NH_4I . Para las tierras raras Dy y Sm se emplearon también patrones de la marca Spex, Rare earth element kit, 16 high purity rare earth elements. En este caso los reactivos empleados son el Dy_2O_3 y el Sm_2O_3 . Para la disolución de los óxidos se empleó HNO_3 de alta pureza.
- Patrón oleoso.- Se empleó el patrón de Mn, marca CONOSTAN (Metallo organic Standars) de 5000 ppm (wt).
Para la dilución de los patrones CONOSTAN se empleó xileno de alta pureza.

Las concentraciones iniciales de los patrones fueron:

i. Fase acuosa

Dy	5 ppm (wt)
Sm	100 ppm (wt)
Ga	500 ppm (wt)
I	1000 ppm (wt)
Cl	1000 ppm (wt)

ii. Fase oleosa.

Mn	50 ppm (wt)	0.51 μ g (wt)
----	-------------	-------------------

☆ Con estos patrones se preparó un patrón multielemental que tuvo las siguientes concentraciones:

Dy	0.15 ppm (wt)
Ga	15 ppm (wt)
Sm	3 ppm (wt)
I	25 ppm (wt)
Cl	25 ppm (wt)
Mn	50 ppm (wt)

El peso empleado del patrón en la fase oleosa fue de 0.01g, y para la fase acuosa fue de 0.30g.

c. Los patrones empleados para la irradiación de 10 minutos, son los siguientes:

As, La, Br, Sr, Au, K, Na, Sm y Mo.

En este caso también se separaron los patrones en fase acuosa y fase oleosa.

○ En la fase acuosa se preparó el patrón multielemental con los siguientes elementos, bromo, potasio, molibdeno, oro, arsénico y samario.

Br	1000 ppm (wt)
K	1000 ppm (wt)
Mo	10000 ppm (wt)
Au	10 ppm (wt)
As	40 ppm (wt)
Sm	100 ppm (wt)

- La fase oleosa con estroncio, lantano y sodio.

Sr	5000 ppm (wt)
La	300 ppm (wt)
Na	900 ppm (wt)

* Con estas concentraciones se prepararon los patrones multielementales empleados para la cuantificación:

El patrón multielemental empleado para la fase oleosa tuvo las siguientes concentraciones:

Sr	1500 ppm (wt)
La	150 ppm (wt)
Na	300 ppm (wt)

* En el caso del patrón multielemental para la fase acuosa las concentraciones fueron:

Br	24 ppm
K	800 ppm
Mo	100 ppm
Au	5 ppm
As	2 ppm
Sm	2 ppm

Los pesos empleados para esta determinación fueron para la fase acuosa de 0.25g, y para la fase oleosa de 0.05g.

d. Tiempo de irradiación de 4 horas.

Los elementos que se evaluaron con esta irradiación fueron: Ag, Cr, Fe, Ni, Sn, Ba, Sb, Co, Ca, Sc. Los patrones empleados para la preparación del patrón multielemental fueron de la marca CONOSTAN de las siguientes concentraciones:

S-12	Ag	900 ppm (wt)
S-12	Cr	900 ppm (wt)
S-12	Fe	900 ppm (wt)
S-12	Ni	900 ppm (wt)
S-12	Sn	900 ppm (wt)
	Ba	900 ppm (wt)
	Zn	900 ppm (wt)
	Sb	5000 ppm (wt)
	Sc	100 ppm (wt)
	Co	1000 ppm (wt)
	Ca	5000 ppm (wt)
	Sc	100 ppm (wt)

i Con estos patrones se preparó un patrón multielemental con las siguientes concentraciones:

S-12	200 PPM
Ba	500 ppm
Sb	50 ppm
Se	1000 ppm
Co	100 ppm
Ca	2000 ppm
Sc	100 ppm
Ni	200 ppm

5.3.4. Irradiación de muestras y patrones.

En las tablas II, III, IV y V, se muestran por tiempos de irradiación las características nucleares de cada isótopo.

ELEMENTO	E(KeV)	T _{1/2}
1. ²⁸ Al	1778	2.31 m
2. ⁵¹ Ti	320	5.79 m
3. ²⁷ Mg	844	9.45 m
4. ⁶⁶ Cu	1039	5.1 m
5. ⁵² V	1434	3.76 m

Tabla 5.1 -.Elementos determinados en los petróleos con un tiempo de irradiación de 2s, en el SINCA, tiempo de conteo de 2 min., tiempo de decaimiento de 5 y 15 min.

ELEMENTO	E (KeV)	T _{1/2}
1. ¹⁶⁵ Dy	95	2.36 h
2. ⁷⁰ Ga	175, 1039,	21.1 m
3. ¹⁵³ Sm	103	1.96 d
4. ¹²⁸ I	443	25 m
5. ⁵⁶ Mn	847	2.58 h
6. ³⁸ Cl	1642	37.29 m

Tabla 5.2.-Elementos determinados en los petróleos con un tiempo de irradiación de 2 min., en el SINCA, un tiempo de conteo de 300 s, y un tiempo de decaimiento de 1 a 2 h.

ELEMENTO	E(KeV)	T _{1/2}
1. ⁸² Br	554	1.49 d
2. ¹⁴⁰ La	1595	1.68 d
3. ¹⁹⁸ Au	412	2.7 d
4. ⁴² K	1525	12.52 h
5. ⁷⁶ As	559	521.09 d
6. ²⁴ Na	1368, 2754	15 h
7. ¹³¹ Ba	216	11.53 d
8. ⁹⁹ Tc	142	2.75 d

Tabla 5.3.- Elementos determinados en el petróleo, con un tiempo de irradiación de 10 min. en el SIFCA o S.R., tiempo de conteo de 600s y tiempo de decaimiento de 1 día.

ELEMENTO	E(KeV)	T _{1/2}
1. ⁵¹ Cr	320	27.8 d
2. ⁶⁰ Co	1173,1332	5.24 y
3. ⁵⁹ Fe	1099	45.1 d
4. ¹¹³ Sn	255	115 d
5. ¹³¹ Ba	216	11.5 d
6. ⁶⁵ Zn	1115	245 d
7. ¹²² Sb, ¹²⁴ Sb	564, 603	2.75, 60.9 d
8. ¹¹⁰ Ag	658	253 d
9. ⁴⁶ Sc	270	2.44 d
10. ⁷⁵ Se	265	121 d
11. ⁶⁵ Sr	514	64 d
12. ⁵⁸ Co (⁵⁸ Ni)	810	71.3 d

Tabla 5.4.- Elementos determinados en petróleo, con un tiempo de irradiación de 4 h, en el SIFCA, tiempo de conteo de 1h y un tiempo de decaimiento, con dos conteos a 6 y 15 días.

5.3.5. Medida de la actividad inducida.

Se emplearon los espectrómetros gamma 1 Y 2. Estos equipos están conformados por detectores de GeHP, con la electrónica asociada y su computadora la cual tiene insertada una tarjeta multicanal marca ORTEC, que opera con el programa Maestro II. Durante la medición se tuvo especial cuidado en que la geometría de conteo fuera la misma para patrones y muestras, para lo cual se emplearon centradores de acrílico. Una de las condiciones de la espectrometría fue que el tiempo muerto marcado por el equipo no fuera mayor al 15% durante la medición.

5.3.6. Identificación del espectro.

La identificación de los fotopicos presentes en las muestras se realizó empleando el programa Gamma Vision, los espectros elementales de radiación gamma (19) y las tablas de energía (20), (21), (22) y el programa Nuclide Navigator de ORTEC (47).

Espectros gamma de los diferentes tiempos de irradiación se muestran en el Anexo II.

5.3.7. Cuantificación elemental.

La cuantificación elemental se realizó empleando el método del comparador y para la evaluación de áreas, el método de Covell (24).

El resultado emitido para el análisis de cada muestra consta de dos términos, los cuales en forma general se representan como sigue (25, 26, 27):

$$M \pm N \quad (5.7)$$

M Es la media estadística obtenida de los cálculos elementales de las muestras irradiadas.

N Es la desviación estándar obtenida.

Donde $M \pm N$ son dos valores relacionados estadísticamente con la exactitud (trazabilidad) y precisión (incertidumbre).

El resultado se genera después de procesar x_i réplicas de una muestra representativa m , reportándose la media aritmética \bar{x} , con más o menos la desviación estándar S y con estos valores se determina el coeficiente de variación. Las ecuaciones que se emplean son las siguientes:

a. La media aritmética:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (5.8)$$

b. La desviación estándar:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{(n-1)}} \quad (5.9)$$

c. El coeficiente de variación se representa de la siguiente forma:

$$C.V. = \frac{S}{\bar{X}} (100) \quad (5.10)$$

Para emitir un resultado se consideran los siguientes aspectos:

Si las unidades en las que se reportan los resultados son partes por millón (ppm), $\mu\text{g/g}$, o por ciento (%), y el coeficiente de variación de la muestra es menor o igual al 15% , el resultado es reportado, en caso contrario, se preparan nuevamente las muestras y el proceso se repite.

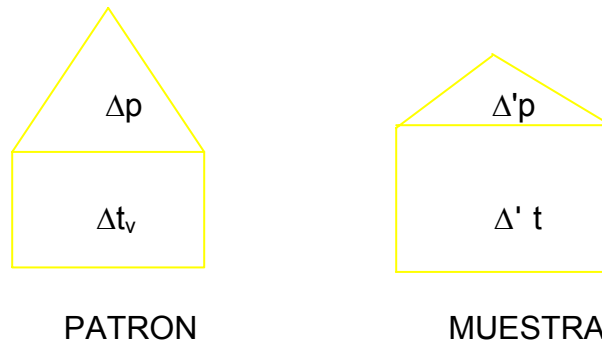
5.3.8. Determinación de los límites instrumentales y analíticos. (26, 28, 47.)

Durante el desarrollo de la etapa analítica es necesario conocer los límites instrumentales y cuantitativos de la técnica para la determinación de un elemento en especial en la muestra que se está analizando, estos límites no son iguales para la determinación del mismo elemento en muestras de naturaleza diferente y analizada con parámetros diferentes.

Estos límites son los siguientes. En los límites instrumentales, se tiene el límite crítico (L_C), el límite de detección (L_D), y los límites analíticos que son el límite de determinación (L_Q) y la masa mínima determinada (MMD).

Para determinar estos límites se emplearon las siguientes expresiones, por principio se puede tener o no el fotopico de interés en el espectro de la muestra, el número de canales tomados para el cálculo de los límites tanto en los espectros de la muestra y el patrón deben ser de la misma magnitud y

deben ser irradiados al mismo tiempo, a continuación se muestran en forma esquemática los fotopicos de la muestra y el patrón.



Donde:

- Δp Area neta del patrón en los canales seleccionados.
- Δt_v Fondo en el patrón del área seleccionada.
- $\Delta' p$ Area neta de la muestra. (No. De canales iguales a los del patrón)
- $\Delta' t$ Fondo de la muestra en el área seleccionada.

i. Cálculo del factor (f).

$$f = \frac{\Delta t_v}{\Delta p} \quad (5.11)$$

ii. Cálculo del coeficiente (μ_β):

$$\mu_\beta = \Delta' t - f \Delta' p \quad (5.12)$$

iii. Límite Crítico (L_C).

Es un nivel de confianza específico, en el que se tiene la decisión de si la señal del radionúclido de interés es detectada ó no. Es en otras palabras es la respuesta instrumental.

$$L_C = 2.23 \sqrt{\mu_\beta} \quad (5.13)$$

iv. Límite de detección.

L_D es el nivel donde la señal medida excederá el L_C . Este límite indica si un procedimiento analítico puede ser confiable para conducir a la detección del núclido de interés.

Tenemos:

$$L_D = 2.71 + 4.65 \sqrt{\mu_\beta} \quad (5.14)$$

El L_D no da información del espectro bajo estudio, y no debe ser usado como un valor del límite superior, el L_D es independiente de si el pico aparece o no.

v. Límite de Determinación.

El límite de determinación, es el límite que esta dado con una desviación estándar relativa del 10%. Lo que indicará que un procedimiento dado será suficientemente preciso para producir una estimación cuantitativa satisfactoria.

$$L_Q = 50 \left\langle 1 + \left[1 + \frac{\mu_\beta}{12.5} \right]^{\frac{1}{2}} \right\rangle \quad (5.15)$$

vi. Masa mínima determinada.

$$Mmd = \frac{(C_p \times L_Q)}{A_{np}} \quad (5.16)$$

Donde:

C_p Concentración del patrón.

A_{np} Area neta del patrón.

Con estas expresiones se determinaron los límites de detección (L_D) reportados en los resultados de los análisis.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1. Verificación del equipo.

El Laboratorio de Análisis por Activación cuenta con dos equipos de espectrometría gamma, la parte inicial del análisis fue el de verificar las condiciones de los equipos, por lo que se les realizaron las pruebas de estabilidad, para ello se empleó una fuente de ^{241}Am que emite una gamma a una energía de 59.6 keV. En la gráfica 5.1 se puede observar que el error es muy pequeño del 0.11%. Se realizó también la prueba de la determinación del FWHM y en la gráfica 5.2 se muestra que la desviación de esta prueba fue del 3%. De estas pruebas junto con las calibraciones en energía y eficiencia se pudo concluir que los espectrómetros se encuentran en condiciones estables.

6.2. Preparación de la muestra.

Durante la etapa de preparación de las muestras, por la naturaleza misma de los petróleos surgieron algunos problemas; siendo el principal la presencia de sustancias volátiles, lo cual dificultaba el sellado con calor de los contenedores de polietileno de baja densidad, por lo que al ser irradiados se producían fugas del material, lo que ocasionaba que se desecharan las muestras ya preparadas. Este problema se trato de resolver usando un material sólido como soporte de la muestra. Se pensó en usar la metil celulosa y al realizar el análisis cualitativo de éste material, se encontraron altas cantidades de sodio, manganeso, aluminio, cloro, cobre y vanadio, por lo que ese material se descartó, junto con la idea del uso de un material de soporte, ya que se trabajaba con un material de composición compleja como lo es el petróleo, y los materiales de soporte sólo contribuían a aumentar la concentración de elementos que eran de interés de éste estudio. Posteriormente se decidió realizar el análisis empleando las muestras sin adicionarles nada y empleando contenedores de polietileno de alta densidad, los cuales ofrecían mayor resistencia mecánica, mayor facilidad durante el sellado con calor y una buena hermeticidad al termino del tiempo de irradiación, por lo que se decidió realizar el estudio con este tipo de contenedores. Inicialmente a los contenedores se les dió un tratamiento químico ácido de limpieza; las muestras se prepararon por duplicado para cada uno de los tiempos de irradiación, se pesaron, y se taparon, para evitar la contaminación cruzada con muestras de otra naturaleza.

La etapa de preparación de las muestras, fue relativamente simple; ya que el material en estudio fue sometido únicamente a un proceso de calentamiento y otra de agitación, sin más manipulación del material.

En todas las técnicas analíticas es muy importante la etapa de preparación de muestras y asegurar que se está trabajando con muestras homogéneas y representativas del material que se está analizando.

6.3. Preparación de patrones.

En la etapa cuantitativa para la preparación de patrones, en algunos casos fue necesaria la preparación de soluciones patrón como en el caso de las tierras raras. Estas se prepararon a partir de los óxidos, los cuales son materiales muy estables y de una alta pureza (99.9%, marca SPEX). Las técnicas de disolución de este tipo de materiales están bien conocidas y se realizaron empleando ácidos minerales de alta pureza, las soluciones patrón se guardaron en frascos de polietileno libres de contaminantes. El resto de los patrones empleados fueron patrones elementales oleosos distribuidos por "CONOSTAN, Metallo Organic Standard".

6.4. Irradiación de muestras y patrones.

Las muestras y patrones se irradiaron en los diferentes sistemas de irradiación del Reactor TRIGA MARK III, del Centro Nuclear "Dr. Nabor Carrillo Flores." y se analizaron en el Laboratorio de Análisis por Activación.

Las muestras que resultaron muy activas y que fue necesario dejar decaer, se colocaron en la zona de decaimiento temporal, localizada en el laboratorio de irradiación.

6.5. Medida de la actividad inducida.

Las muestras se midieron después de la irradiación sin transvasar, para evitar la pérdida de material debido a los gases producidos durante esta etapa.

Se emplearon dos sistemas de espectrometría gamma y las mediciones se realizaron con tiempos muertos menores al 15% para obtener una buena estadística de conteo y evitar corrimientos en los espectros.

En los casos en los que el tiempo muerto era mayor, fue necesario el uso de centradores de acrílico para la medida y así evitar razones de conteo altas que reducen la fracción de eventos almacenados por la tarjeta multicanal, haciendo los picos anchos y difíciles de separar.

En el anexo II, se muestran algunos espectros gamma de las muestras de petróleo obtenidos de los diferentes tiempos de irradiación. Como se puede observar en estos espectros los fotopicos presentes están bien definidos, bien separados y en la mayoría de los casos no se

presentaron problemas de interferencias por lo que la parte cuantitativa se pudo realizar sin mayor problema.

Cabe mencionar que en el caso del Sc y el Zn, en el cuál la cantidad de Zn es mayor a la del Sc, en lugar de cuantificar el fotopico del 1120 para el Sc, la determinación se realizó con el fotopico de 888 KeV. Así también en el caso del Co-60 las determinaciones se realizaron por la energía del 1173.4 keV, debido que para la energía de 1332 keV, en las muestras que presentaron una buena cantidad de bromo, se tiene la presencia de un pico suma en 1331 keV debido a la contribución del pico de 554.3 keV y el pico de 774.6. En los espectros se indican los radioisótopos presentes y las energías empleadas para la cuantificación. Se observó durante los primeros mediciones de las muestras que la mayor parte de la actividad era debida a la presencia de algunos radionúclidos que enmascaraban y evitaban la cuantificación de otros núclidos presentes en los petróleos por lo que se realizaron dos conteos de las muestras para cada irradiación.

6.6. Cuantificación elemental.

En la parte cuantitativa los resultados de las concentraciones se obtuvieron aplicando los programas de computo "Evalua", y "Límites", basados en los métodos de Covell para la integración de las áreas y el método de Currie para la determinación del límite de detección respectivamente, estos programas de computo fueron desarrollados en el ININ, por el Departamento de Soporte Técnico y Mantenimiento Electrónico y fueron validados con los programas desarrollados en el programa EXCEL. En estos programas los cálculos se ejecutaron en la misma pantalla; se introdujeron todos los parámetros del análisis de la muestra y su correspondiente patrón y posteriormente se realizaron los cálculos del duplicado. En caso de que los fotopicos de la muestra sean muy pequeños o no aparezcan, automáticamente se pasa a otra pantalla donde se realiza el cálculo del L_D ; estos programas de cómputo disminuyen en forma notable el tiempo dedicado al cálculo de las concentraciones.

En el anexo I, se pueden observar las tablas de resultados del análisis multielemental de las muestras. De los resultados obtenidos, al calcular los coeficientes de variación, (que se obtiene de la siguiente manera

$\frac{\sigma}{\bar{X}} 100$) en la mayoría de los elementos cuantificados estos coeficientes son menores al 15%,

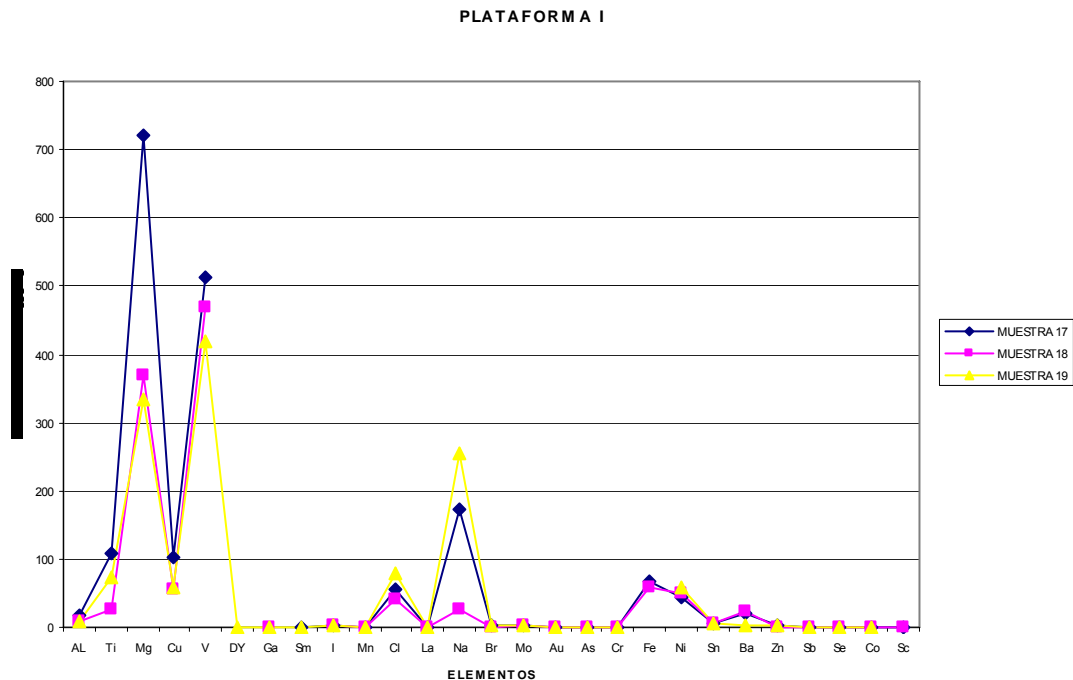
El que los coeficientes sean menores al 15 % es un criterio de que los parámetros seleccionados para el análisis son adecuados.

Las concentraciones de los elementos determinados se pueden agrupar en los siguientes intervalos.

La, Sm, Co, Sc, Se de 0.12 ppb-10 ppm
 Dy, Ga, Au, As, Cr, Sn, Sb de 3 ppb-50 ppm
 Mn, Al, Ti, Cu, I, Br, K, Mo, Fe, Ni de 2 ppb-200 ppm
 Mg, V, Cl, Ba, Zn, Na de 41 ppb- 900 ppm.

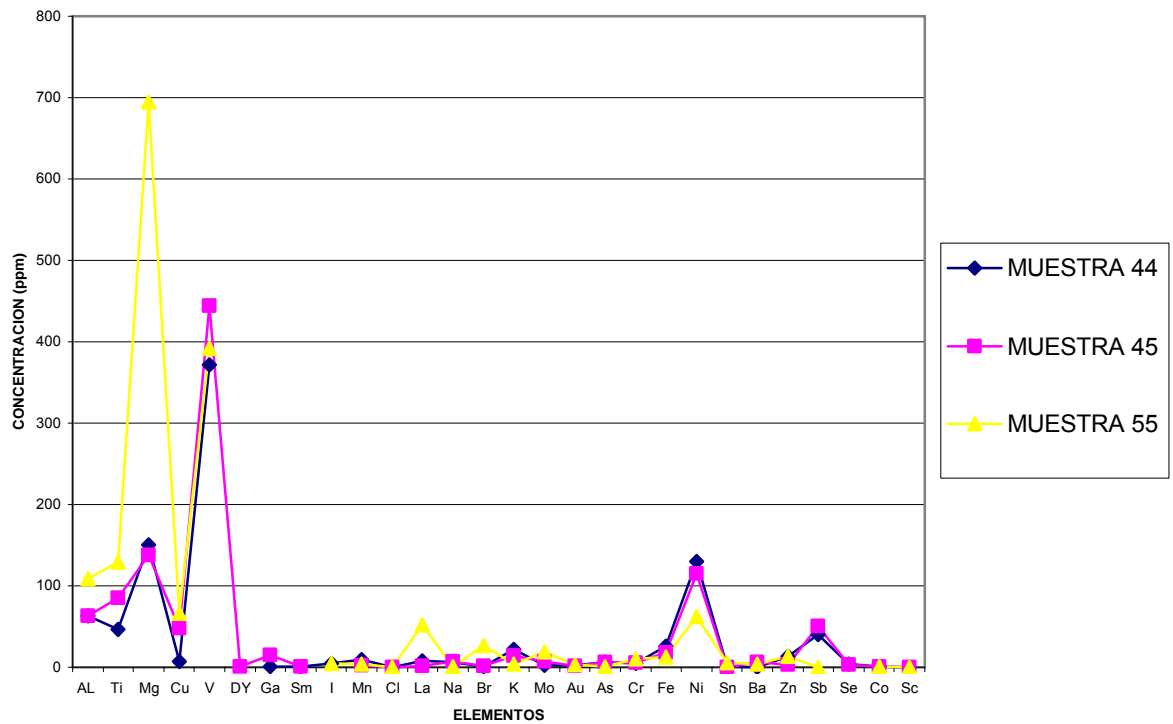
Se puede comentar que hay una gran variación en las concentraciones de los mismos elementos en las muestras y los elementos que presentan mayores concentraciones son Na, Cl, y Mg, aunque se puede pensar que estas variaciones y cantidades son normales debido a que las muestras tienen su origen de materiales fósiles y estos elementos químicos son abundantes en los organismos y en la corteza terrestre. En cuanto a la gran diversidad de composición es necesario comentar que las muestras provienen de diferentes orígenes geológicos y de diferentes pozos. Los elementos que presentaron concentraciones menores fueron Fe, Sc, Dy, Sm, La y Se y la determinación de éstos elementos menores sería un trabajo interesante para realizar posteriormente.

En las gráficas 6.1 y en la 6.2, se muestran las concentraciones multielementales obtenidas de muestras de petróleo provenientes de pozos de una misma plataforma. Se puede observar que guardan cierta proporción en el contenido de algunos elementos, pero para que fuera algo concluyente sería necesario graficar los resultados obtenidos de los diferentes pozos.



Gráfica 6.1.- Concentraciones elementales de petróleos provenientes de pozos de la plataforma 1.

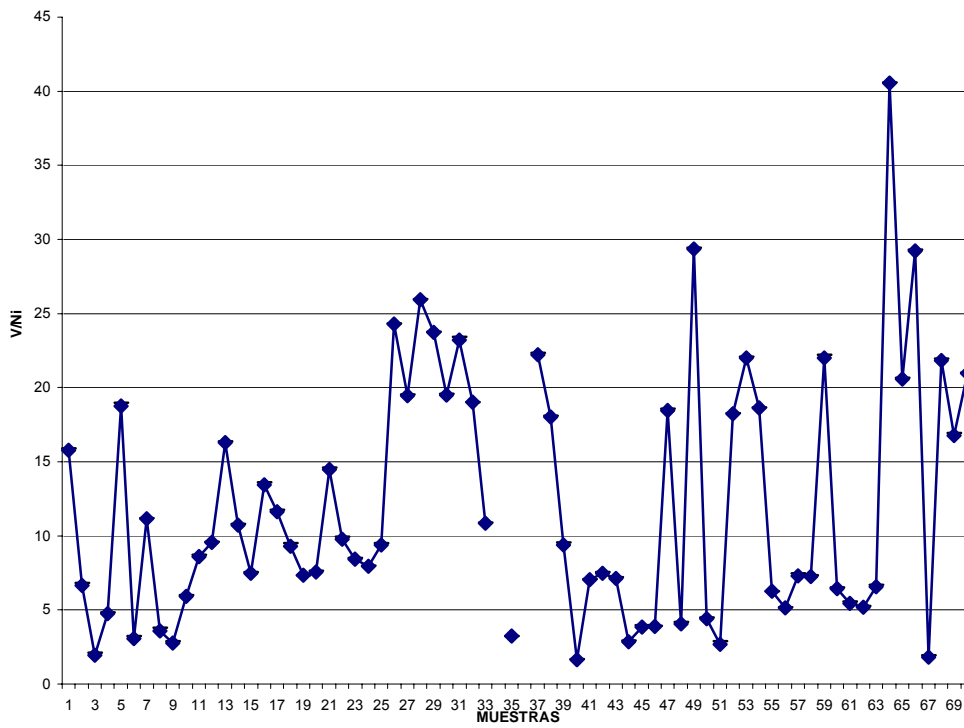
PLATAFORMA 2



Gráfica 6.2.- Concentraciones elementales de petróleos provenientes de la plataforma 2.

Como se observa la composición elemental en las muestras de petróleo de la misma plataforma aunque sean de diferentes pozos guardan cierta semejanza en el contenido de algunos elementos químicos.

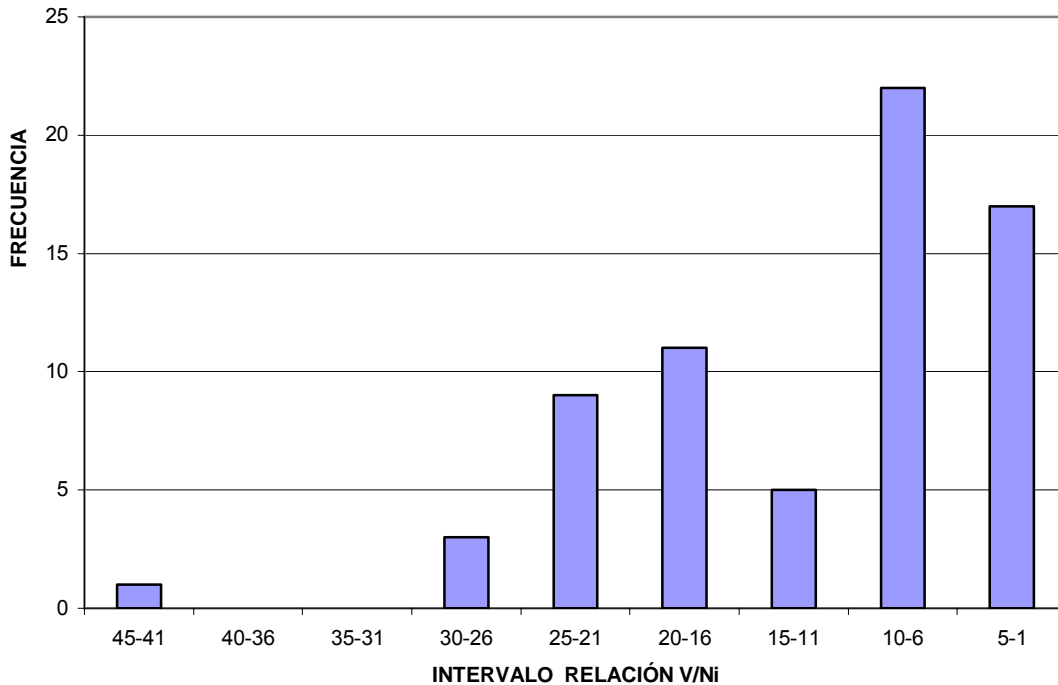
En la gráfica 6.3 se muestran los valores obtenidos de la relación V/Ni y se puede observar que los valores se encuentran en un amplio intervalo.



Gráfica 6.3.- Relación V/Ni en crudos de petróleo.

Se puede observar que los valores van desde 1.6 hasta 41 y en la gráfica 6.4 se observa la frecuencia de la relación V/Ni, encontrándose que el 60.65% de los valores encontrados caen en el intervalo del 1-10. Esta relación según Musa, (2), disminuye con un incremento en la madurez del crudo.

FRECUENCIAS DE LA RELACIÓN V/Ni



Gráfica 6.4.- Frecuencia de la relación V/Ni

Posteriormente se realizó un estudio empleando el programa “*STATISTICA versión 6.0*”, para lo cual se corrió la técnica de exploración de multivariantes con la opción de análisis de Cluster con algunas series de datos de las muestras obtenidas con varios resultados de análisis de petróleos encontrados en la bibliografía de Environment Canada, Ottawa. Esta es una de las fuentes más accesibles, que se ha dedicado a realizar estudios de derrames de aceites desde 1984 y ha estado analizando crudos y productos petrolíferos no solamente por sus propiedades físicas básicas sino también cómo se comporta el aceite cuando se derrama en el ambiente. Mantiene un catálogo de propiedades de los aceites que contiene datos recopilados por ellos y por otras fuentes. Este catálogo ha sido tan útil que se mantiene vigente y contiene información de más de 350 diferentes aceites, mantenida en una base de datos electrónica. (ETC - Environmental Technology Center. A CATALOGUE OF CRUDE OIL AND PRODUCT PROPERTIES) http://www.elcentre.org/spills/oil_intr.html.

Los datos de las muestras empleados para la comparación se muestran en los cuadros siguientes:

En la figura 6.1 se observa el análisis de cluster de las muestras 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 y 25, comparadas con las muestras Maya y California y se puede observar que las muestras que se pueden considerar semejantes.

son las muestras 16, 21, 20, 23 y la 18, 19, y 17, 25, que son muestras que pueden provenir de diferentes pozos pero pertenecer a la misma plataforma. Como se puede también observar las muestras que son diferentes a las comparadas son la 22 y 24. De las tablas de resultados se observa que las muestras semejantes presentan cierta similitud en algunos casos como: Al, Cu, V, Mo, As, Ni y Mn, y en el caso de las muestras 23, 21 y 20, se encontraron semejanzas con Ti, V, I, Mn, Cl, Br, Mo, As y Ni. De esta figura se puede concluir que las muestras son diferentes a las muestras de petróleos de California y Maya. Esto se puede observar más claramente en la figura 6.2, donde se agrupan las muestras analizadas con anterioridad.

4 California (API 11)

Origin: California, USA

Metals (ppm)						
					Reference	ID
Aluminum			5.4		Cao	92
Barium			1		Cao	92
Cadmium		<0.5			Cao	92
Calcium			64		Cao	92
Chromium			1.5		Cao	92
Cobalt		<1			Cao	92
Copper		<0.6			Cao	92
Iron			21.5		Cao	92
Lead			3		Cao	92
Magnesium			237		Cao	92
Manganese			0.5		Cao	92
Mercury		<15			Cao	92
Molybdenum			4		Cao	92
Nickel			106		Cao	92
Selenium			23.3		Cao	92
Strontium			1.13		Cao	92
Tin		<15			Cao	92
Titanium			2.2		Cao	92
Vanadium			245		Cao	92
Zinc		<0.6			Cao	92

Tabla 6.1.- Concentraciones elementales del petróleo California, E.U. ETC - Environmental Technology Center. A CATALOGUE OF CRUDE OIL AND PRODUCT PROPERTIES) http://www.elcentre.org/spills/oil_intr.html.

Metals (ppm)					Reference	ID
Aluminum			9		Cao	92
Barium	<0.3				Cao	92
Cadmium	<0.5				Cao	92
Calcium			102		Cao	92
Chromium	<1.5				Cao	92
Cobalt	<1				Cao	92
Copper	<0.6				Cao	92
Iron	<3				Cao	92
Lead	<3				Cao	92
Magnesium			16.7		Cao	92
Manganese	<0.3				Cao	92
Mercury	<15				Cao	92
Molybdenum			1.2		Cao	92
Nickel			45.5		Cao	92
Nickel			53		OGJ	0
Selenium	<15				Cao	92
Strontium	<0.2				Cao	92
Tin	<15				Cao	92
Titanium	<0.6				Cao	92
Vanadium			257		Cao	92
Vanadium			278		OGJ	0
Zinc	<0.6				Cao	92

Tabla 6.2.- Concentraciones elementales del petróleo Maya, México.
 ETC - Environmental Technology Center. A CATALOGUE OF CRUDE OIL
 AND PRODUCT PROPERTIES) http://www.elcentre.org/spills/oil_intr.html.

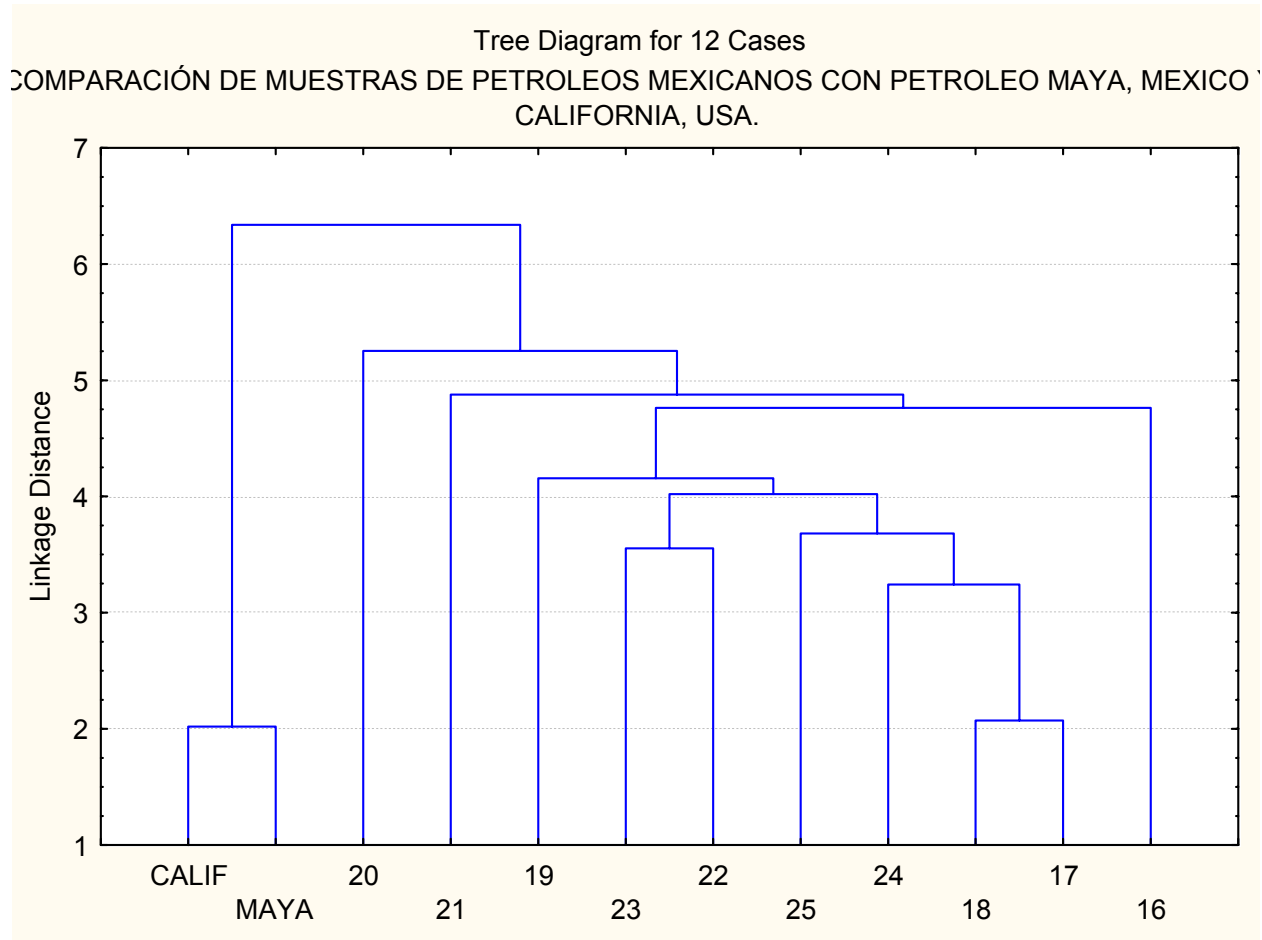


Figura 6.1 Análisis de Cluster de una serie de muestras de petróleos mexicanos comparadas con resultados de muestras de petróleo Maya, mexicano y petróleo de california encontrados en la bibliografía.

COMPARACIÓN DE PETRÓLEOS MEXICANOS CON PETROLEO MAYA, MÉXICO Y CALIFORNIA, EE.UU.

Rotation: Unrotated
Extraction: Principal components

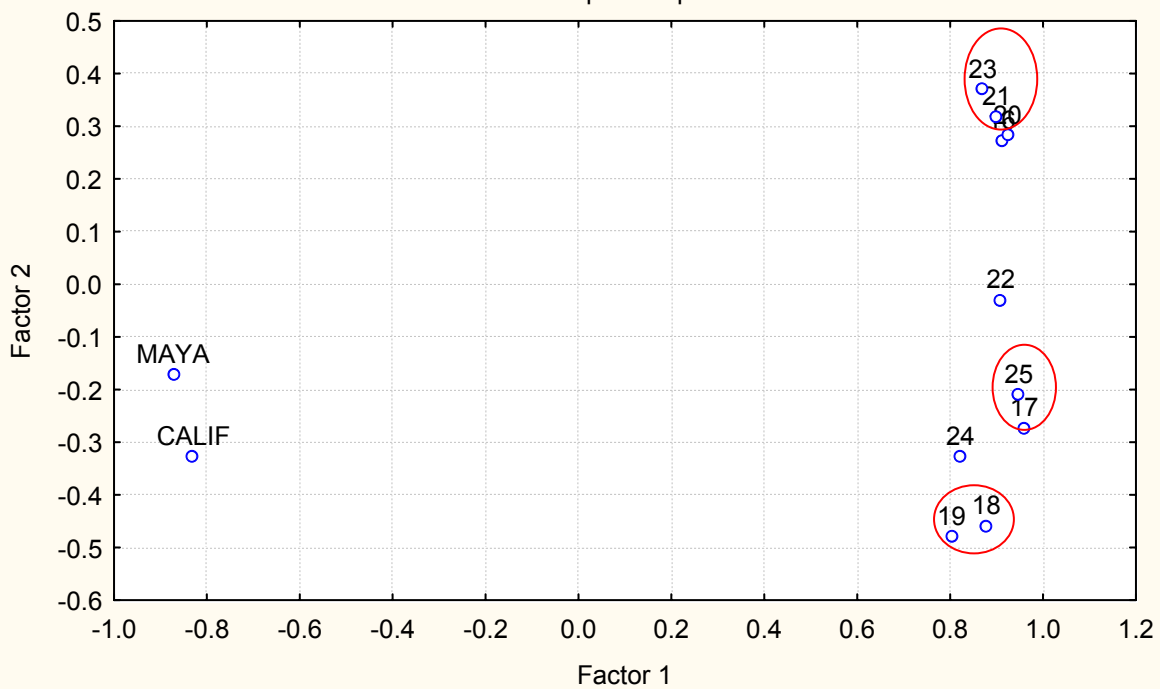


Figura 6.2 Correlación de matrices de los resultados de las muestras de petróleos mexicanos comparados con las muestras de petróleos Maya y el California.

Otro paquete de muestras se comparó con los resultados de una muestra de West Texas, a continuación se muestra la tabla de datos.

15 West Texas Sour Origin: Texas, USA

Metals (ppm)			
	Evaporation		
	(volume %)		
Aluminum	0	<5	
Barium	0	<0.3	
Barium	30	<0.3	
Cadmium	0	<0.5	
Calcium	0		39.8
Chromium	0	<1.5	
Chromium	30	<1.5	
Cobalt	0	<1	
Copper	0	<0.6	
Copper	30	<0.6	
Iron	0		17.8
Iron	30		28.4
Lead	0	<3	
Lead	30	<3	
Magnesium	0		1.1
Magnesium	30		2.1
Manganese	0	<0.3	
Mercury	0	<15	
Molybdenum	0		1.2
Molybdenum	30		1.3
Nickel	0		4.4
Nickel	30		5.9
Selenium	0	<15	
Strontium	0	<0.2	
Tin	0	<15	
Titanium	0	<0.6	
Titanium	30	<0.6	
Vanadium	0		17.8
Vanadium	30		23.8
Zinc	0		0.5
Zinc	30		0.7

Tabla 6.3.- Contenido elemental de petróleo West,-Texas, EE.UU.
 ETC - Environmental Technology Center. A CATALOGUE OF CRUDE OIL
 AND PRODUCT PROPERTIES) http://www.elcentre.org/spills/oil_intr.html.

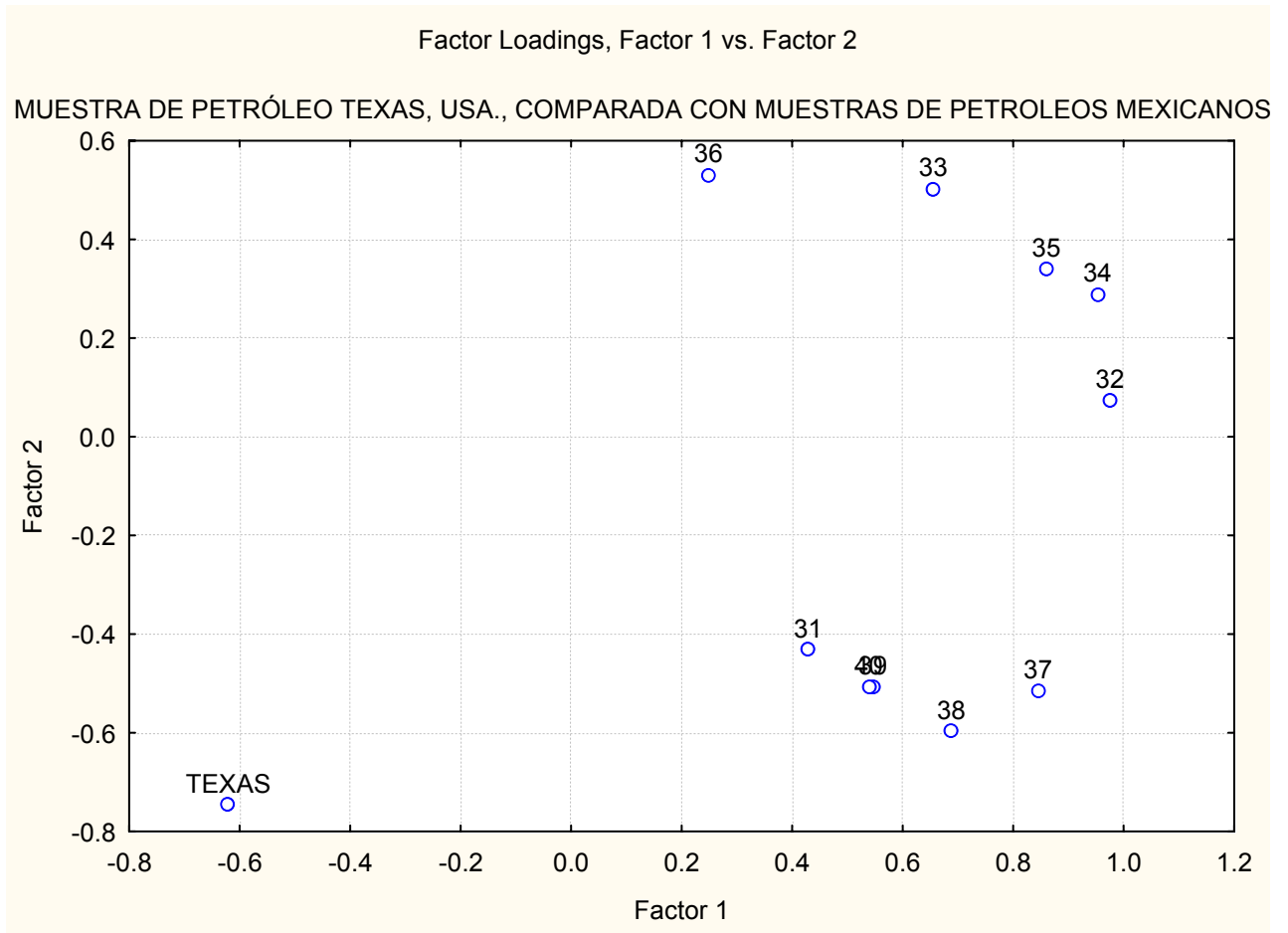


Figura 6.3.- Comparación del contenido elemental entre muestras de petróleos mexicanos y petróleo Texas, E.E.U.U.

De la figura 6.3 se puede ver que las muestras seleccionadas y comparadas con la muestra Texas, son muy diferentes de esta última. En el caso de las muestras 36, 33, 35, 34, y 32, muestran cierta similitud y se puede pensar que pertenecen a una misma plataforma, pero pueden ser pozos diferentes; este caso sería el mismo para las muestras 31, 39, 40, 38 y 37. Y de ésta figura se podría concluir que las muestras 39 y 40 son iguales y pertenecen al mismo pozo.

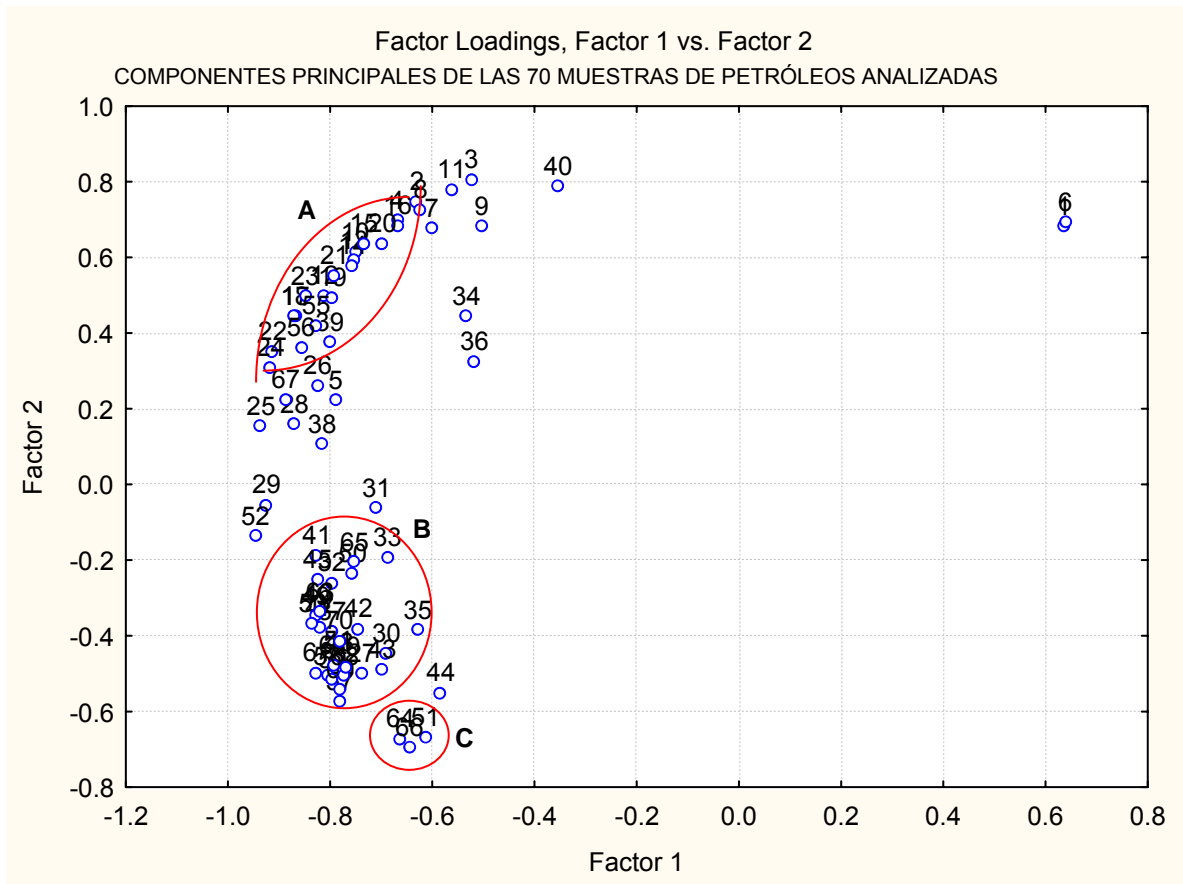
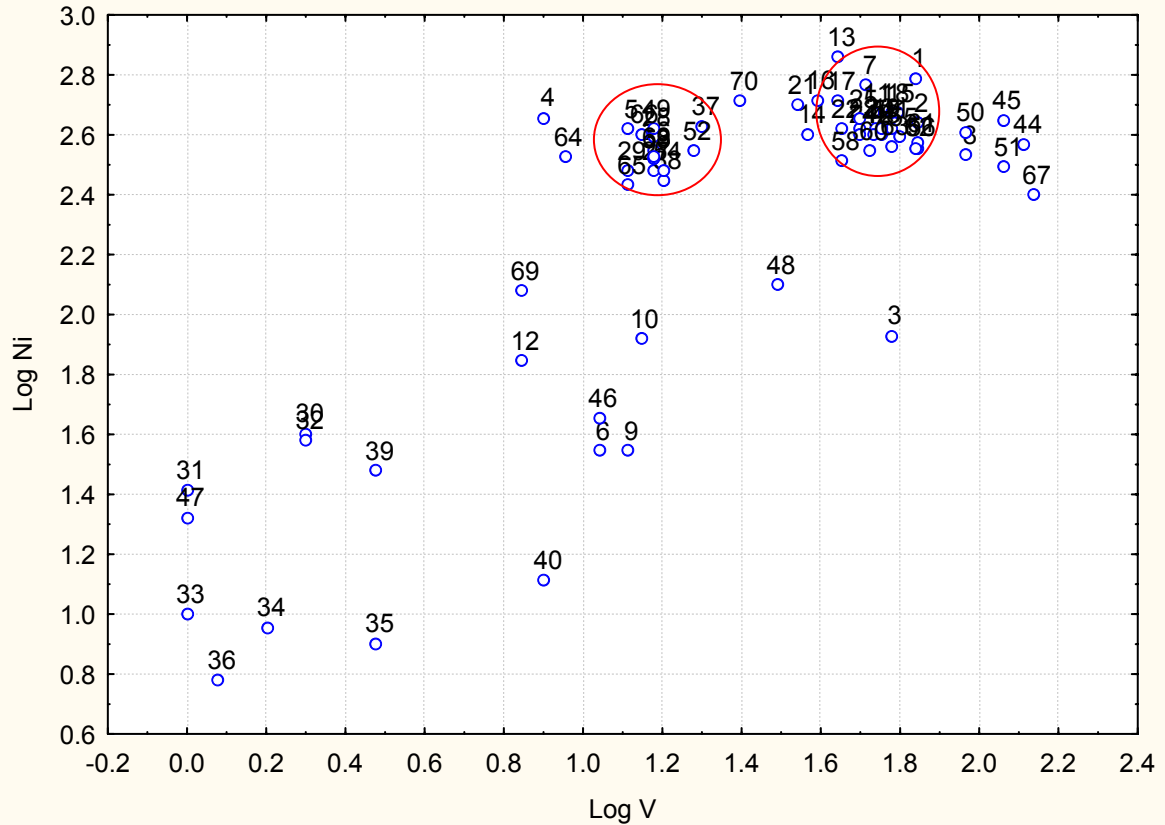


Figura 6.4.- Gráfica de la matriz obtenida de la comparación de todas las muestras y todos los elementos analizados.

Posteriormente con el mismo programa Statistica con la Técnica de Explorativa de Multivariadas para la determinación de componentes Principales, obteniéndose la figura 6.4. Se puede observar que en la región B se concentran aproximadamente el 40 % de las muestras, lo que nos puede indicar que estas muestras pueden pertenecer a la misma plataforma aunque pueden ser de diferentes pozos, a diferencia de la zona A, en la que se puede afirmar que las muestras son de pozos diferentes. Y en la región C nuevamente encontramos muestras semejantes, probablemente del mismo pozo o plataforma, pero diferentes a las de la región B y encontramos el 25 % de las muestras que no pertenecen ni a los pozos ni a las plataformas anteriores.

DISPERSIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE V CON RESPECTO A LAS CONCENTRACIONES DE Ni.



En ésta gráfica se muestra claramente las zonas de agrupamiento, lo que puede sugerir que en estos casos las muestras pueden provenir si no de los mismos pozos si pueden ser de la misma plataforma.

La importancia de la determinación de los elementos traza es que llegan a representar una “huella digital” en la caracterización de algunos materiales, dando información valiosa en cuanto a su origen, procesos de formación o como en los materiales cerámicos en los que se puede determinar el lugar de procedencia y en consecuencia determinar las rutas comerciales.

En el caso de los petróleos la composición varía con la procedencia, en la actualidad el desconocer el contenido elemental presenta una desventaja debido a que no es posible realizar una clasificación basados en el contenido de elementos característicos de un tipo de crudo, otra información valiosa que proporcionan los elementos traza son los tratamientos químicos que son necesarios para la destilación, las etapas de destilación del crudo afecta su valor, ya que los crudos que dan lugar a valores intermedios, con menores requerimientos de un posterior procesamiento y que satisfagan el uso final que los demanda tendrán, en general, un precio más alto.

7. CONCLUSIONES.

La técnica de Análisis por Activación es una herramienta analítica útil para la determinación de la composición elemental de los materiales. Para el análisis de los petróleos presenta ventajas importantes ante otras técnicas analíticas como el hecho de que es no destructiva, no requiere de una etapa de pretratamiento de la muestra para ser analizada, presenta una alta sensibilidad y además tiene la posibilidad de confirmar la presencia de los elementos con la activación de otros núclidos del mismo elemento.

Por esta técnica no fue recomendable la determinación de S, debido a la baja sensibilidad que se alcanza para su determinación, este elemento es importante de determinar debido a que a mayor contenido de azufre es menor el precio en el mercado del petróleo.

La importancia de la determinación de los elementos traza es que llegan a representar una “huella digital” en la caracterización de algunos materiales, dando información valiosa en cuanto a su origen, procesos de formación, también son importantes para seleccionar los tratamientos químicos que son necesarios para la destilación, las etapas de destilación del crudo afecta su valor, ya que los crudos que dan lugar a productos intermedios, con menores requerimientos de un posterior procesamiento y que satisfagan el uso final que los demanda tendrán, en general, un precio más alto.

En el caso de los petróleos la composición varía con la procedencia, en la actualidad, el desconocer el contenido elemental presenta una desventaja debido a que no es posible realizar una clasificación basados en el contenido de elementos característicos de un tipo de crudo.

De los análisis obtenidos se observa que la composición elemental de las muestras es muy variable, lo que va de acuerdo con las muestras de petróleos analizadas que pertenecían a varios tipos: unos eran crudos ligeros, otros crudos pesados y había también algunas mezclas.

En la determinación de la relación de V/Ni para estas muestras se obtuvieron valores que van desde 1.6 hasta 41, que sugiere que estos petróleos tienen edades geológicas diferentes y por lo tanto diferente grado de madurez, información que es importante tomar en cuenta para los procesos posteriores de refinación.

8. BIBLIOGRAFIA.

1. Jacobs F.S., Filby R.H., "Solvent Extraction of Oil-Sand Components for Determination of Trace Elements by Neutron Activation Analysis", *Anal. Chem.* 183, 55, 74-77.
2. Musa M.M., Markus W.M., Elghondi, R.H. Etwir, Hannan A.H., Arafa E.A., "Neutron Activation Analysis of major and Trace Elements in crude Petroleum", *J. Radioanal. and Nuclear Chem.* Vol. 198 No. 1, 1995.
3. Buenafama H.D., Lubkowitz J. A., "The Stability of Trace Metals Suspensions in Heavy Crudes as Determined by Neutron activation Analysis", *J. Radioanal. Chem.*, Vol. 39(1977) 293-300.
4. Guinn, V.P., "Application of Nuclear Science in crime Investigation", *Ann. Rev. Nucl., Sci.*, 24(1974) 561-591.
5. Oluwole, A.F., Asubiojo O.I., Nwachukwu J.I., Ojo J. O., Ogunsola O. J., Adejumo J. A., "Neutron Activation Analysis of Nigerian Crude Oil", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, Vol. 168, No. 1(1993)14.
6. Guinn, V.P., Fier, S.R., Heye, C.L., Jourdan, T.H., "New Studies in Forensic Neutron Activation Analysis", *J. Radioanal., Nucl. Chem.*, 114 (2) (1987), 265-273.
7. Das, H.A., W. S. Sijperda, "The Application of Neutron Activation Analysis in Geochemistry", *Geology in Mijnbouw*, Vol. 47 (6), p. 395-404.
8. Travesi Antonio, "Análisis por Activación Neutrónica", Servicio de publicaciones de la JEN, Madrid, 1970.
9. Cohen, Marcos, "Aspectos Metodológicos y Desarrollo de Técnicas de Análisis por Activación Neutrónica de Microconstituyentes en materiales de origen orgánico", Comisión Nacional de Energía Atómica, Ezeiza, Argentina, Tesis doctoral, (1984).
10. Muecke G.K., "Neutron Activation Analysis in the Geosciences", Short Course Handbook, Mineralogical Association of Canada, 1987.
11. Ogiwara, T. Oi, T. Ossaka, and al, "Determination of uranium and thorium in solar salts by neutron activation analysis", *J. Of Radioanal., and Nuclear Chem., Articles*, Vol. 191, No. 2 (1995), 273-278.

12. Rahman, N.I., Molla, A.K.M., and al, "Determination of uranium and thorium in rock samples from Harargaj anticline by instrumental neutron activation analysis", J. Radioanal. and Nuclear Chem. Articles, Vol. 173, No. 1(1993) 17-22.
13. De Soete, D., Grijebels, R and Hoste, J. "Neutron Activation Analysis", Wiley Interscience, England, 1972.
14. Greenbeerg R. R., "Accuracy in Standards Preparation for Neutron Activation Analysis", J. Of Radioanal., and Nuclear Chem., Vol. 179, No.1, (1994) 131-139.
15. Moody, R. John, Greenberg R. Robert, Pratt W. Kenneth and Rains C. Theodore, " Recommended Inorganic Chemicals for Calibration", Analytical Chem., Vol. 60, No. 21, November 1, 1988.
16. Manual Maestro-32 MCA, Emulator for Microsoft Windows 95, 98 and NT A65-B32 Software User's Manual.
17. Knoll Glenn, "Radiation Detection and Measurement", John Wiley and Sons, 1979.
18. Crouthamel, C. E., "Applied gamma-ray spectrometry, International Series of Monographs in Analytical Chemistry", Vol. 1, Pergamon Press, 1970.
19. Lukens H.R., "Estimated Photopeak Specific activities in Reactor Irradiations", Division of Isotopes Development, USA, Atomic Energy Commision, Gulf General Atomic, 1964.
20. Firestone Richard, Shirley, Baglin, Chu, Zipkin, "Table of Isotopes", Eight Editions, Vol. I, II, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, John Wiley & sons. Inc., 1996.
21. Leclerc, J.C., Cornu, A., "Neutron Activation Analysis Tables", Commissariat á l' Energie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Heyden & Son, 1974.
22. Gamma Vision for windows, ORTEC, Model A66-32, version 5.10,1999.
23. Taller de "Gestión de la Calidad de los Laboratorios Analíticos ARCAL XXVI", impartido en el ININ del 21 al 29 de Julio de 1998.
24. Curso, "Teórico práctico de Sistemas de Normas, Calidad y Certificación en Laboratorios Analíticos", ARCAL XXVI, RLA/4/03, impartido en el ININ, del 10 al 14 de Julio del 2003.

25. Kateman G., Buydens L., "Quality Control Analytical Chemistry", Wiley - Interscience Publication, 1993.
26. Currie, L.A., "Limits for Qualitative and Quantitative detection and Quantitative Determination", Anal. Chem. 40, 3 (1968)586.
27. Becker A. Donald, "Curso de Metrología en AAN", se llevó a cabo en Gaitherburg, USA, del 26 al 30 de Abril de 1999.
28. Rogers V.C., "Detection Limits for Gamma-ray Spectral Analysis", Anal. Chem., Vol. 42, Junio 1970.
29. "TRIGA Mark III, Reactor Mechanical Maintenance and Operating Manual". GA-6610, July 17, 1968, Gulf General Atomic.
30. Cuapio Ortiz, L., Instrucción, I.AXA-3, "Irradiación de muestras en el sistema neumático(SINCA)", ININ,2003
31. Cuapio Ortiz, L., Instrucción, I.AXA-5, "Irradiación de muestras en el tubo seco",ININ, 2003.
32. Cuapio Ortiz, L., Instrucción, I.AXA-4, "Irradiación de muestras en el sistema fijo (S.F.)", ININ, 2003.
33. Cuapio Ortiz, L., Instrucción I.AXA-7 "Irradiación de muestras en el Dedal Central (D.C.)", ININ, 2003.
34. López Reyes, M.C., Instrucción, I.AXA-6, "Irradiación de muestras en el sistema rotatorio", ININ, 2003.
35. GEM Series, Ge (high-Purity Germanium), Coaxial Detector System, Solid –State, Photon Detector, Operators Manual, EG&G ORTEC.
36. Detector & Instruments for Nuclear Spectroscopy, EG&G, ORTEC, 91/92.
37. Bowen, Gibbons, Radioactivation Analysis, Oxford at the Clarendon Press, 1963.
38. Rakovič Miloslav, Activation Analysis, Iliffe Books, Ltd, London, 1970.
39. Lenihan A.M.J., Activation Analysis Principles and Applications, Academic Press, London and New York, 1965.

40. Evans, Robley D., The atomic Nucleus, McGraw Hill Book Company, Inc., 1955.
41. Randa, Z., Vobecky, M., Kuncir J., Benada J., Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 46, (1970), 95-107.
42. Nadkarni R.A., Morrison G.H., Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol.43 (1978), 347-369.
43. Otsu T., Shiomi T., Tomura K., Hashimoto Y., Environ. Sci. Technol., 10, No. 8, (1976).
44. IAEA-TECDOC-1215, Use of research reactors for neutron activation analysis, Report of an Advisory Group meeting held in Vienna, 22-26 de Junio de 1998.
45. O. Díaz Rizo, M.V. Manso Guevara, E. Herrera Peraza, I. Alvarez Pellón, M. C. López Reyes, Reactor power dependency of the neutron flux parameters for K_0 - standardization, J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 221, Nos 1-2 (1997) 241-244.
46. Programa "Nuclide Navigator", version 3.0, April 1999, EG&G.
47. Taller "Aplicación del Análisis por Activación Neutrónica en el estudio del Medio Ambiente", celebrado en el Instituto de Asuntos Nucleares, Bogotá, Colombia del 12 de Febrero al 9 de Marzo de 1990, organizado por el OIEA.

9. ANEXOS.

ANEXO I.-TABLAS DE RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES MULTIELEMENTALES EN MUESTRAS DE PETRÓLEO EMPLEANDO LA TÉCNICA DE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN, LOS RESULTADOS ESTAN DADOS EN PPM.

ELEMENTO	PETRÓLEO 1	PETRÓLEO 2	PETRÓLEO 3	PETRÓLEO 4	PETRÓLEO 5
Al	$L_D = 6.96$	$L_D = 3.47$	28.53 ± 2.3	$L_D = 5.19$	11.1 ± 2.3
Ti	96.25 ± 31.25	$L_D = 90.11$	$L_D = 17.24$	89 ± 2	$L_D = 32.19$
Mg	482.1 ± 78	567 ± 31	$L_D = 116.00$	$L_D = 176.15$	322 ± 15
Cu	85.32 ± 13.26	$L_D = 95.43$	$L_D = 15.61$	$L_D = 21.41$	79 ± 4
V	615 ± 64	434 ± 60	84 ± 0.9	453 ± 9	413 ± 73
Dy	$L_D = 0.00383$	$L_D = 0.0020$	$L_D = 0.0043$	$L_D = 0.005$	$L_D = 0.314$
Ga	1.11 ± 0.02	$L_D = 0.41$	$L_D = 0.863$	1.01 ± 0.01	$L_D = 0.053$
Sm	$L_D = 0.0020$	$L_D = 0.035$	$L_D = 0.0049$	$L_D = 0.0054$	0.03 ± 0.01
I	3.6 ± 0.05	0.3 ± 0.005	2.16 ± 0.04	3.08 ± 0.05	24 ± 2
Mn	0.024 ± 0.004	0.07 ± 0.001	0.04 ± 0.01	0.29 ± 0.08	7.6 ± 1.02
Cl	54 ± 2.4	109 ± 32.4	39 ± 11.4	15 ± 1.7	109.3 ± 9
La	0.12 ± 0.06	0.36 ± 0.02	0.27 ± 0.14	0.08 ± 0.01	$L_D = 0.00079$
Na	144 ± 11	11 ± 0.2	43.7 ± 4.6	14.5 ± 0.3	6 ± 0.2
Br	0.002 ± 0.0002	1.4 ± 0.5	1.7 ± 0.3	1 ± 0.1	1 ± 0.02
K	7 ± 0.02	$L_D = 2.94$	8.2 ± 1.8	$L_D = 0.86$	$L_D = 1.09$
Mo	6 ± 0.26	2.15 ± 0.05	1.4 ± 0.14	3.7 ± 0.4	2 ± 0.2
Au	1.14 ± 0.28	0.53 ± 0.08	0.8 ± 0.02	0.81 ± 0.1	0.32 ± 0.02
As	0.0244 ± 0.006	14.2 ± 3	8.25 ± 0.09	13 ± 0.05	10.25 ± 0.27
Cr	0.29 ± 0.01	0.38 ± 0.02	$L_D = 90.47$	0.46 ± 0.02	16.04 ± 3.35
Fe	$L_D = 289.3$	$L_D = 107.94$	41.5 ± 6.4	$L_D = 198.62$	4 ± 0.03
Ni	39 ± 2.5	65 ± 3.5	43 ± 6.8	95.4 ± 10	22 ± 2.6
Sn	1.37 ± 0.03	2.06 ± 0.04	0.41 ± 0.02	$L_D = 103.81$	6.7 ± 0.1
Ba	7.49 ± 0.60	2.3 ± 0.4	$L_D = 163.5$	11.3 ± 3.4	188.5 ± 14
Zn	$L_D = 97.89$	$L_D = 27.58$	1.83 ± 0.042	$L_D = 51.01$	251 ± 16
Sb	0.07 ± 0.005	0.04 ± 0.003	0.022 ± 0.004	0.06 ± 0.01	0.26 ± 0.01
Se	0.36 ± 0.02	$L_D = 94.24$	$L_D = 105.45$	0.3 ± 0.02	$L_D = 90.83$
Co	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.004	0.058 ± 0.001	0.21 ± 0.01	0.21 ± 0.002
Sc	0.01 ± 0.001	0.32 ± 0.02	$L_D = 31.93$	0.03 ± 0.001	0.001 ± 0.0001

ELEMENTO	PETRÓLEO 6	PETRÓLEO 7	PETRÓLEO 8	PETRÓLEO 9	PETRÓLEO 10
Al	11.2 ± 4	19 ± 0.7	L _D = 0.71	2 ± 0.01	L _D = 1.10
Ti	L _D = 3.76	L _D = 40	71.4 ± 1.2	27 ± 5.2	20 ± 1.5
Mg	L _D = 63.00	275 ± 9.2	307 ± 4	121 ± 11	156 ± 22
Cu	L _D = 5.71	L _D = 22	28 ± 0.2	23 ± 5	23 ± 3
V	33 ± 7	575 ± 12	336 ± 52	34 ± 1.03	80.4 ± 5.4
Dy	L _D = 0.0016	L _D = 0.002	L _D = 0.003	L _D = 0.004	L _D = 0.003
Ga	5 ± 0.2	6.4 ± 0.3	L _D = 0.5	L _D = 0.06	2 ± 0.8
Sm	0.1 ± 0.06	0.3 ± 0.02	L _D = 0.02	L _D = 0.005	L _D = 0.08
I	5.44 ± 0.7	21.2 ± 0.4	L _D = 0.7	0.23 ± 0.02	L _D = 2
Mn	0.12 ± 0.001	L _D = 0.01	L _D = 0.009	32 ± 6	0.05 ± 0.002
Cl	82.2 ± 8	19 ± 0.3	4 ± 0.3	2.7 ± 0.5	107 ± 0.5
La	0.16 ± 0.5	L _D = 0.005	0.2 ± 0.03	0.4 ± 0.02	0.25 ± 0.02
Na	8 ± 1.6	9 ± 2.4	3.5 ± 0.2	7.34 ± 0.7	7.3 ± 2.6
Br	1.07 ± 0.03	0.4 ± 0.05	0.5 ± 0.002	1.2 ± 0.2	0.51 ± 0.2
K	L _D = 0.691	L _D = 0.07	L _D = 0.7	4 ± 0.3	L _D = 1.2
Mo	2.3 ± 1.2	3 ± 0.1	3 ± 0.13	40 ± 7	1.5 ± 0.3
Au	0.9 ± 0.3	0.5 ± 0.03	1 ± 0.3	0.9 ± 0.07	0.5 ± 0.02
As	16 ± 6	5 ± 0.7	11 ± 0.64	8.2 ± 2	5 ± 0.6
Cr	0.42 ± 0.02	0.3 ± 0.02	19 ± 2	8.3 ± 0.3	0.5 ± 0.02
Fe	18.3 ± 4.3	L _D = 28	L _D = 15	L _D = 47	L _D = 12.4
Ni	10.8 ± 0.1	52 ± 1.3	93 ± 10	12 ± 1.3	14 ± 0.11
Sn	L _D = 136	1.6 ± 0.4	L _D = 143	9 ± 0.1	L _D = 100
Ba	L _D = 4.6	13 ± 4	L _D = 102	L _D = 173	L _D = 87
Zn	L _D = 25	L _D = 19	3 ± 0.05	193 ± 14	L _D = 16
Sb	0.02 ± 0.004	0.04 ± 0.004	0.07 ± 0.01	0.6 ± 0.02	0.21 ± 0.01
Se	L _D = 1.4	L _D = 73	0.6 ± 0.02	L _D = 39	L _D = 63
Co	0.07 ± 0.01	0.3 ± 0.001	0.3 ± 0.02	0.2 ± 0.01	0.18 ± 0.03
Sc	0.003 ± 0.0001	L _D = 35	0.01 ± 0.0002	0.02 ± 0.0005	0.0045 ± 0.001

ELEMENTO	PETRÓLEO 11	PETRÓLEO 12	PETRÓLEO 13	PETRÓLEO 14	PETRÓLEO 15
Al	$L_D = 1$	5 ± 0.5	$L_D = 2.45$	2.1 ± 0.01	10.4 ± 2.6
Ti	55 ± 6.5	$L_D = 7$	$L_D = 22.34$	21.5 ± 5	85 ± 9
Mg	$L_D = 151$	$L_D = 52$	59 ± 8	121 ± 11	694 ± 80
Cu	$L_D = 21$	22 ± 0.3	$L_D = 24$	47 ± 3	85 ± 2
V	464 ± 10	70 ± 2	717 ± 3.4	397 ± 57	467 ± 43
Dy	0.02 ± 0.005	$L_D = 0.002$	$L_D = 0.003$	$L_D = 0.002$	$L_D = 0.002$
Ga	1.06 ± 0.05	1.54 ± 0.035	$L_D = 0.32$	$L_D = 0.23$	1.4 ± 0.1
Sm	$L_D = 0.03$	0.13 ± 0.02	$L_D = 0.024$	1.26 ± 0.01	$L_D = 0.02$
I	$L_D = 1.3$	4 ± 0.06	0.78 ± 0.09	0.32 ± 0.02	$3. \pm 0.6$
Mn	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.001	0.04 ± 0.007	0.031 ± 0.01	0.14 ± 0.006
Cl	108 ± 19	80 ± 13	38 ± 7	16 ± 3	67 ± 12
La	0.1 ± 0.002	0.05 ± 0.005	0.01 ± 0.001	0.16 ± 0.02	0.06 ± 0.003
Na	7.3 ± 1.2	5 ± 0.4	3 ± 0.5	18.5 ± 3.5	22 ± 0.6
Br	0.72 ± 0.03	0.5 ± 0.14	0.2 ± 0.04	0.45 ± 0.11	0.9 ± 0.07
K	$L_D = 0.05$	$L_D = 1$	$L_D = 0.7$	3.24 ± 0.44	4.2 ± 0.7
Mo	2.6 ± 0.07	1 ± 0.2	5 ± 1	3.26 ± 1.03	5.4 ± 0.9
Au	0.81 ± 0.06	0.5 ± 0.005	0.74 ± 0.24	$0.6. \pm 0.02$	2.3 ± 0.02
As	12 ± 1.7	4 ± 1.4	22 ± 4	9 ± 2	16 ± 0.6
Cr	0.5 ± 0.1	0.23 ± 0.03	0.2 ± 0.01	34 ± 6	4.5 ± 0.8
Fe	$L_D = 13$	$L_D = 147$	$L_D = 112$	84 ± 1.4	15 ± 2
Ni	54 ± 7	7.27 ± 0.08	44 ± 4.2	37 ± 0.1	62.5 ± 0.03
Sn	7 ± 0.7	$L_D = 49$	$L_D = 21$	$L_D = 15$	7.1 ± 0.9
Ba	10.4 ± 3.2	$L_D = 107$	$L_D = 212$	$L_D = 230$	8 ± 0.7
Zn	$L_D = 36$	1.44 ± 0.04	$L_D = 7$	159 ± 26	14 ± 1
Sb	0.04 ± 0.003	0.03 ± 0.004	0.053 ± 0.006	0.07 ± 0.001	1.5 ± 0.3
Se	0.05 ± 0.007	$L_D = 1.4$	0.6 ± 0.03	$L_D = 0.9$	8.3 ± 0.2
Co	0.2 ± 0.01	0.16 ± 0.03	0.16 ± 0.014	0.24 ± 0.04	0.7 ± 0.13
Sc	$L_D = 30$	0.005 ± 0.002	0.001 ± 0.0001	0.01 ± 0.003	0.04 ± 0.001

ELEMENTO	PETRÓLEO 16	PETRÓLEO 17	PETRÓLEO 18	PETRÓLEO 19	PETRÓLEO 20
Al	$L_D = 2$	18.1 ± 2	8.32 ± 0.1	10 ± 0.7	$L_D = 14$
Ti	82 ± 9	107 ± 0.6	27 ± 3	74 ± 2	65 ± 0.32
Mg	473 ± 21	722 ± 67.2	368 ± 58	334 ± 25	471 ± 71
Cu	79 ± 4	101.5 ± 17	56 ± 5	57 ± 3	37 ± 4
V	514 ± 88	512.5 ± 4.2	469 ± 20	420 ± 0.5	412 ± 34
Dy	$L_D = 0.002$	$L_D = 0.002$	$L_D = 0.002$	0.005 ± 0.0002	$L_D = 0.001$
Ga	$L_D = 0.19$	$L_D = 0.25$	0.44 ± 0.04	0.271 ± 0.03	2.2 ± 0.7
Sm	$L_D = 0.002$	0.036 ± 0.005	$L_D = 0.02$	0.04 ± 0.004	$L_D = 0.012$
I	0.33 ± 0.03	3 ± 0.24	3 ± 0.2	1.54 ± 0.25	2 ± 0.5
Mn	0.02 ± 0.002	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.51 ± 0.003	$L_D = 0.003$
Cl	29 ± 5	55 ± 7.4	41 ± 1.4	79.09 ± 3.34	47 ± 2
La	0.25 ± 0.04	0.8 ± 0.01	0.28 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.1 ± 0.01
Na	41 ± 5	173 ± 10	25.4 ± 1.5	254 ± 16	$L_D = 0.14$
Br	0.24 ± 0.06	$3. \pm 0.3$	1.01 ± 0.07	3.44 ± 0.16	1 ± 0.4
K	$L_D = 0.6$	$L_D = 2.4$	$L_D = 0.78$	$L_D = 4.7$	$L_D = 0.6$
Mo	7 ± 1.3	3 ± 0.3	3.4 ± 0.06	4 ± 0.2	3.4 ± 0.4
Au	0.4 ± 0.003	0.34 ± 0.04	0.23 ± 0.02	0.35 ± 0.07	0.25 ± 0.04
As	25 ± 1.3	0.2 ± 0.01	0.15 ± 0.04	0.14 ± 0.02	0.1 ± 0.003
Cr	8.5 ± 0.4	0.61 ± 0.03	0.52 ± 0.04	0.16 ± 0.01	0.44 ± 0.06
Fe	68 ± 3.2	66 ± 3	59.13 ± 16	$L_D = 58$	$L_D = 20$
Ni	38 ± 1.3	44 ± 4	50.44 ± 9.24	57.23 ± 0.07	54.59 ± 0.11
Sn	2 ± 0.4	6.45 ± 0.87	6.00 ± 1.00	7.00 ± 3.00	3.98 ± 0.06
Ba	$L_D = 200$	19.36 ± 2.00	23.30 ± 5.38	2.6 ± 0.05	$L_D = 120$
Zn	13 ± 7.4	3.00 ± 0.55	1.34 ± 0.01	3 ± 0.07	3.46 ± 0.06
Sb	0.6 ± 0.13	0.1 ± 0.01	0.08 ± 0.008	0.14 ± 0.01	0.07 ± 0.001
Se	0.1 ± 0.03	0.23 ± 0.03	0.8 ± 0.08	0.16 ± 0.01	0.23 ± 0.002
Co	0.3 ± 0.01	0.44 ± 0.05	0.2 ± 0.01	0.32 ± 0.03	0.195 ± 0.02
Sc	0.008 ± 0.0001	0.004 ± 0.0006	0.003 ± 0.0001	$L_D = 52$	$L_D = 31$

ELEMENTO	PETRÓLEO 21	PETRÓLEO 22	PETRÓLEO 23	PETRÓLEO 24	PETRÓLEO 25
Al	6.32 ± 0.08	13 ± 3	9.36 ± 2.15	7.12 ± 0.32	5.4 ± 0.25
Ti	89 ± 9	78 ± 6	50.00 ± 1.40	59 ± 7	89 ± 7.5
Mg	900 ± 0.5	882 ± 30	745.03 ± 27.29	704 ± 37	441 ± 21
Cu	67 ± 5	120 ± 11	125.12 ± 11.18	99 ± 6	88 ± 3
V	498 ± 6	413 ± 21	418.33 ± 9.10	397 ± 14	450 ± 29
Dy	L _D = 0.0013	L _D = 0.001	L _D = 0.0015	0.003 ± 0.0001	0.005 ± 0.0009
Ga	L _D = 0.14	0.6 ± 0.2	0.193 ± 0.035	0.14 ± 0.01	L _D = 0.170
Sm	L _D = 0.014	L _D = 0.015	L _D = 0.0011	0.12 ± 0.01	L _D = 0.02
I	4.40 ± 0.84	3.12 ± 0.5	2.00 ± 0.14	1.72 ± 0.11	2.46 ± 0.01
Mn	L _D = 0.0035	L _D = 0.002	L _D = 0.002	0.05 ± 0.004	0.10 ± 0.01
Cl	57 ± 0.01	42.35 ± 8	87.48 ± 0.33	53 ± 1.13	67 ± 0.4
La	0.05 ± 0.002	0.03 ± 0.002	0.045 ± 0.02	0.05 ± 0.007	1.12 ± 0.001
Na	16 ± 2	13 ± 0.81	141.00 ± 3.00	10.3 ± 0.25	21 ± 4.00
Br	1.3 ± 0.09	1.35 ± 0.01	3.48 ± 0.34	0.84 ± 0.02	2.1 ± 0.5
K	L _D = 0.52	L _D = 0.67	L _D = 2.5624	L _D = 0.18	L _D = 0.8
Mo	4.10 ± 0.51	3 ± 0.3	3.48 ± 0.62	3 ± 0.32	4 ± 0.8
Au	L _D = 0.031	0.5 ± 0.04	0.408 ± 0.105	0.24 ± 0.02	0.46 ± 0.01
As	0.13 ± 0.004	0.13 ± 0.02	0.192 ± 0.04	0.1 ± 0.003	0.24 ± 0.01
Cr	8.05 ± 0.56	0.37 ± 0.05	10.07 ± 1.21	13 ± 1.2	0.43 ± 0.02
Fe	L _D = 11	37 ± 6	L _D = 86.877	54 ± 0.4	30.4 ± 3.5
Ni	34 ± 4	42 ± 7	49.51 ± 2.00	50 ± 1.3	48 ± 5
Sn	2.1 ± 0.4	0.12 ± 0.03	8.17 ± 1.47	7 ± 0.5	L _D = 2
Ba	L _D = 5	11 ± 3	34.00 ± 3.13	L _D = 8	L _D = 5
Zn	1.5 ± 0.03	L _D = 0.85	5.00 ± 1.00	L _D = 0.5	2 ± 0.4
Sb	L _D = 0.021	0.03 ± 0.007	0.052 ± 0.006	0.04 ± 0.007	0.03 ± 0.003
Se	0.22 ± 0.01	0.64 ± 0.01	0.506 ± 0.01	0.34 ± 0.07	L _D = 0.2
Co	0.25 ± 0.03	0.2 ± 0.01	0.280 ± 0.02	0.09 ± 0.001	0.24 ± 0.03
Sc	0.15 ± 0.02	L _D = 0.002	L _D = 0.0036	0.002 ± 0.0001	L _D = 0.002

ELEMENTO	PETRÓLEO 26	PETRÓLEO 27	PETRÓLEO 28	PETRÓLEO 29	PETRÓLEO 30
Al	31 ± 0.2	38 ± 0.2	61 ± 0.24	58 ± 1.3	60.5 ± 0.2
Ti	L _D = 18	87 ± 0.3	120 ± 0.34	48 ± 3.4	7.4 ± 0.08
Mg	472 ± 22	74 ± 0.3	142 ± 9	95 ± 5	21.57 ± 0.14
Cu	L _D = 86	L _D = 24	L _D = 34	L _D = 29	37 ± 0.2
V	348 ± 0.6	292 ± 17	390 ± 0.24	298 ± 17	39 ± 0.2
Dy	0.04 ± 0.005	L _D = 221	0.11 ± 0.01	0.09 ± 0.04	L _D = 454
Ga	19.4 ± 0.8	6 ± 0.3	4.38 ± 0.52	18 ± 0.13	26 ± 0.2
Sm	3.03 ± 0.17	L _D = 208	0.03 ± 0.005	0.026 ± 0.001	0.1 ± 0.01
I	51 ± 1.3	87 ± 9	11 ± 0.28	62.59 ± 6.44	L _D = 380
Mn	0.03 ± 0.004	0.03 ± 0.002	0.012 ± 0.009	0.06 ± 0.001	1.37 ± 0.03
Cl	3449 ± 256	4420 ± 358	806 ± 60.07	2876 ± 557	6515 ± 81
La	6.22 ± 0.36	0.02 ± 0.003	0.15 ± 0.01	3.57 ± 0.13	L _D = 255
Na	12 ± 1	15 ± 1	17 ± 1	7 ± 0.06	246 ± 10
Br	0.57 ± 0.03	0.4 ± 0.02	0.62 ± 0.02	0.35 ± 0.02	13 ± 1
K	5 ± 0.5	7 ± 0.6	12 ± 1	3.4 ± 0.2	78 ± 7
Mo	4 ± 0.3	7 ± 0.02	3.15 ± 0.50	1 ± 0.03	L _D = 334
Au	0.7 ± 0.05	0.9 ± 0.03	1.62 ± 0.01	0.37 ± 0.02	2.01 ± 0.16
As	7 ± 0.5	0.09 ± 0.009	0.16 ± 0.02	5.37 ± 0.73	L _D = 261
Cr	5 ± 0.2	9 ± 0.2	16.3 ± 0.7	6.00 ± 0.13	7 ± 0.5
Fe	20 ± 4	L _D = 58	L _D = 38	L _D = 55	13 ± 2
Ni	14 ± 0.5	15 ± 0.08	15 ± 0.2	12.6 ± 0.1	2 ± 0.2
Sn	7 ± 0.6	16 ± 0.8	11 ± 1	7 ± 0.1	12 ± 1.4
Ba	L _D = 640	L _D = 558	2.3 ± 0.12	L _D = 466	L _D = 930
Zn	L _D = 496	L _D = 232	L _D = 239	L _D = 448	L _D = 135
Sb	1.03 ± 0.09	0.08 ± 0.005	0.51 ± 0.08	8 ± 0.2	0.17 ± 0.01
Se	L _D = 150	4.7 ± 0.4	0.34 ± 0.01	0.26 ± 0.02	0.03 ± 0.004
Co	0.35 ± 0.02	0.33 ± 0.014	0.2 ± 0.01	0.3 ± 0.05	0.42 ± 0.08
Sc	0.41 ± 0.05	0.007 ± 0.0001	2 ± 0.3	0.003 ± 0.0006	0.002 ± 0.0002

ELEMENTO	PETRÓLEO 31	PETRÓLEO 32	PETRÓLEO 33	PETRÓLEO 34	PETRÓLEO 35
Al	107 ± 0.32	159 ± 0.4	151 ± 12	102 ± 3.24	109 ± 8
Ti	L _D = 14	27 ± 0.2	77 ± 0.27	53 ± 3	25.24 ± 3.20
Mg	L _D = 12	L _D = 39	81 ± 0.28	15 ± 0.6	73.19 ± 2.54
Cu	L _D = 25	L _D = 72	7 ± 0.08	L _D = 65	L _D = 60
V	26 ± 0.2	38 ± 0.2	9 ± 0.09	8.16 ± 0.07	8 ± 0.08
Dy	0.07 ± 0.008	0.51 ± 0.01	0.4 ± 0.04	0.03 ± 0.0001	L _D = 257.62
Ga	15 ± 0.12	4.4 ± 0.05	29 ± 2.2	L _D = 65	L _D = 125
Sm	0.9 ± 0.02	1.1 ± 0.2	6 ± 0.7	1.40 ± 0.03	12 ± 0.10
I	L _D = 220	13 ± 0.8	13 ± 0.9	3.30 ± 0.05	20.46 ± 0.14
Mn	0.04 ± 0.001	0.07 ± 0.003	0.23 ± 0.01	0.02 ± 0.001	0.014 ± 0.03
Cl	1325 ± 23	2280 ± 21	1258 ± 135	L _D = 28	5265 ± 0.07
La	L _D = 181	0.41 ± 0.008	6 ± 0.07	0.15 ± 0.009	L _D = 315
Na	72 ± 2	49 ± 3	28 ± 5	19 ± 0.5	264 ± 23
Br	1.24 ± 0.3	4 ± 0.08	0.67 ± 0.02	1.07 ± 0.09	26.45 ± 1.23
K	L _D = 90	19 ± 1	L _D = 55	36 ± 1.12	150 ± 14
Mo	L _D = 227	15 ± 2	2.14 ± 0.04	L _D = 138	L _D = 430
Au	1.29 ± 0.15	L _D = 104	0.37 ± 0.02	L _D = 79	L _D = 253
As	L _D = 184	0.39 ± 0.06	0.19 ± 0.01	0.44 ± 0.01	L _D = 238
Cr	6 ± 0.6	4 ± 0.2	38 ± 7	4 ± 0.5	4.3 ± 0.6
Fe	L _D = 37	16 ± 2	2.28 ± 0.04	L _D = 71	4.3 ± 0.06
Ni	1.12 ± 0.23	2 ± 0.04	0.83 ± 0.03	L _D = 16	2.5 ± 0.001
Sn	12 ± 1.13	10 ± 0.7	11.53 ± 0.2	13 ± 3	2.4 ± 0.1
Ba	38 ± 5	70 ± 8	L _D = 80	38 ± 6	46 ± 2.6
Zn	L _D = 50	L _D = 48	0.04 ± 0.006	L _D = 77	168 ± 22
Sb	0.09 ± 0.002	0.05 ± 0.002	0.002 ± 0.0001	0.01 ± 0.0002	0.003 ± 0.0001
Se	L _D = 94	0.04 ± 0.003	0.003 ± 0.0005	0.12 ± 0.01	0.2 ± 0.02
Co	0.14 ± 0.007	0.2 ± 0.008	0.38 ± 0.04	0.16 ± 0.01	0.13 ± 0.01
Sc	0.002 ± 0.0002	0.005 ± 0.0001	L _D = 44	L _D = 32	0.004 ± 0.0007

ELEMENTO	PETRÓLEO 36	PETRÓLEO 37	PETRÓLEO 38	PETRÓLEO 39	PETRÓLEO 40
Al	96.5 ± 11	95 ± 3.4	36 ± 2	49 ± 7	3 ± 0.03
Ti	60 ± 0.02	11 ± 0.1	52.14 ± 0.22	L _D = 8	L _D = 20
Mg	77 ± 0.3	L _D = 23	L _D = 44	L _D = 16	L _D = 23
Cu	L _D = 36	L _D = 5	1.3 ± 0.03	L _D = 4	L _D = 16
V	6 ± 0.06	422 ± 45	278 ± 0.2	29 ± 5	13 ± 1
Dy	0.3 ± 0.01	5 ± 0.06	0.06 ± 0.007	0.02 ± 0.005	L _D = 0.004
Ga	0.22 ± 0.01	12 ± 1	8.37 ± 0.33	L _D = 0.4	L _D = 0.4
Sm	L _D = 332	0.03 ± 0.001	0.38 ± 0.01	L _D = 0.03	0.01 ± 0.001
I	60 ± 0.24	0.23 ± 0.02	5.26 ± 0.07	3.07 ± 0.65	L _D = 0.25
Mn	1 ± 0.03	0.02 ± 0.002	0.02 ± 0.003	0.13 ± 0.002	L _D = 0.03
Cl	7322 ± 86	656 ± 54	728 ± 77	90 ± 4	L _D = 0.34
La	0.27 ± 0.03	0.03 ± 0.004	0.064 ± 0.007	1.4 ± 0.07	L _D = 0.82
Na	434 ± 3	12.5 ± 1.4	16 ± 1.6	11 ± 0.07	3.6 ± 0.3
Br	30 ± 0.4	0.74 ± 0.04	0.27 ± 0.03	2 ± 0.2	1.35 ± 0.03
K	148 ± 26	2 ± 0.4	6 ± 0.82	L _D = 0.9	L _D = 0.6
Mo	L _D = 431	4 ± 0.46	8 ± 0.9	1.56 ± 0.12	L _D = 0.2
Au	3.28 ± 0.40	1.42 ± 0.18	0.06 ± 0.005	1.22 ± 0.07	2 ± 0.2
As	L _D = 330	0.034 ± 0.004	0.07 ± 0.02	15.26 ± 3.00	13 ± 0.1
Cr	5.2 ± 0.2	6.3 ± 0.4	15 ± 1.09	0.15 ± 0.003	10 ± 0.2
Fe	L _D = 113	L _D = 103	22 ± 3	L _D = 192	L _D = 100
Ni	L _D = 120	19 ± 2	15 ± 1	3.13 ± 0.05	8 ± 0.01
Sn	28 ± 5.	L _D = 177	9 ± 0.7	L _D = 10	9 ± 0.09
Ba	L _D = 240	39 ± 6	3 ± 0.5	L _D = 180	2 ± 0.04
Zn	L _D = 172	L _D = 148	L _D = 98	L _D = 9	272 ± 2
Sb	0.03 ± 0.02	0.4 ± 0.03	0.6 ± 0.03	0.03 ± 0.003	0.6 ± 0.1
Se	L _D = 242	0.06 ± 0.0006	0.4 ± 0.003	L _D = 2	L _D = 0.3
Co	0.4 ± 0.06	0.18 ± 0.01	0.24 ± 0.05	0.2 ± 0.03	0.44 ± 0.02
Sc	L _D = 106	0.002 ± 0.0005	1.27 ± 0.11	0.005 ± 0.0003	0.01 ± 0.003

ELEMENTO	PETRÓLEO 41	PETRÓLEO 42	PETRÓLEO 43	PETRÓLEO 44	PETRÓLEO 45	PETROLEO 46
Al	19 ± 0.2	23.51 ± 1.53	39 ± 4	63.17 ± 6.21	63.05 ± 6.00	63.09 ± 0.03
Ti	2 ± 0.04	22.56 ± 5	56 ± 8	46.25 ± 8.41	85 ± 9	25 ± 5
Mg	193 ± 13	30 ± 1.6	97 ± 3	150 ± 29	138 ± 23	10 ± 0.75
Cu	31 ± 1	76 ± 12	23 ± 5	7 ± 1	48 ± 1	50 ± 7.52
V	411 ± 4	398 ± 14	404 ± 10	372 ± 18	444 ± 13	43 ± 1.26
Dy	2 ± 0.2	3.3 ± 0.22	10 ± 0.3	L _D = 195	0.93 ± 0.01	10 ± 0.15
Ga	9 ± 0.6	17.39 ± 1.08	1.56 ± 0.30	0.8 ± 0.06	15 ± 2.5	7.05 ± 0.19
Sm	0.1 ± 0.004	0.80 ± 0.01	4.45 ± 0.15	0.53 ± 0.003	0.5 ± 0.05	0.37 ± 0.07
I	18 ± 0.6	0.37 ± 0.03	0.36 ± 0.01	4.48 ± 0.35	L _D = 165	L _D = 77
Mn	2.16 ± 0.63	5.60 ± 1.01	6.29 ± 0.59	9.67 ± 0.09	2.38 ± 0.27	0.006 ± 0.0004
Cl	L _D = 17	L _D = 16	L _D = 22	L _D = 30	L _D = 43	L _D = 159
La	2 ± 0.04	0.01 ± 0.0003	0.06 ± 0.007	7.55 ± 0.80	1.49 ± 0.26	3.35 ± 0.13
Na	1371 ± 37	10 ± 0.09	6.41 ± 0.08	6.55 ± 0.04	6.87 ± 0.09	14 ± 0.6
Br	7.40 ± 0.08	0.45 ± 0.02	1.46 ± 0.03	1 ± 0.04	1.27 ± 0.16	2.80 ± 0.08
K	8.56 ± 1.12	5 ± 0.08	10 ± 0.1	22 ± 1.6	14 ± 0.93	18 ± 1
Mo	231 ± 15	4 ± 0.06	2 ± 0.04	2.34 ± 0.32	7.40 ± 0.22	1.44 ± 0.2
Au	0.9 ± 0.03	0.7 ± 0.02	0.75 ± 0.02	2.20 ± 0.05	1.72 ± 0.03	3 ± 0.03
As	0.08 ± 0.008	0.1 ± 0.01	0.064 ± 0.008	6.52 ± 0.25	6.17 ± 0.06	4.00 ± 0.73
Cr	8.2 ± 1	8.4 ± 1.3	9.35 ± 0.99	5.09 ± 0.07	5.76 ± 0.30	10.58 ± 0.89
Fe	19.3 ± 1.5	17 ± 3	17.5 ± 0.8	26 ± 0.9	18.29 ± 1.66	17.00 ± 0.90
Ni	58 ± 2	53 ± 4	57 ± 5	130 ± 3	115 ± 11.42	11.00 ± 0.36
Sn	6 ± 0.34	5.3 ± 0.4	6.51 ± 0.37	0.60 ± 0.05	0.32 ± 0.026	7.45 ± 1.04
Ba	10.55 ± 1.52	742 ± 27	7 ± 0.7	0.08 ± 0.08	7 ± 1.03	4.62 ± 0.08
Zn	4 ± 0.7	2 ± 0.4	16 ± 1	13.35 ± 0.04	3.00 ± 0.42	1.14 ± 0.32
Sb	1.01 ± 0.06	0.68 ± 0.08	0.41 ± 0.02	40 ± 3	51 ± 6	0.34 ± 0.03
Se	9.22 ± 1.78	0.94 ± 0.06	11 ± 0.6	4 ± 0.9	3.52 ± 0.2	2.19 ± 0.36
Co	1.16 ± 0.14	0.7 ± 0.08	0.8 ± 0.03	0.7 ± 0.1	0.65 ± 0.06	0.13 ± 0.02
Sc	0.07 ± 0.003	0.02 ± 0.004	0.05 ± 0.003	0.05 ± 0.006	0.02 ± 0.001	0.03 ± 0.001

ELEMENTO	PETRÓLEO 47	PETRÓLEO 48	PETRÓLEO 49	PETRÓLEO 50	PETRÓLEO 51
Al	52.12 ± 4.6	55 ± 5.42	4 ± 0.06	3 ± 0.05	19.24 ± 0.13
Ti	9.30 ± 3.04	35 ± 1.32	77 ± 9	26 ± 5	5.40 ± 0.073
Mg	184 ± 7.6	22 ± 4	127 ± 11	82 ± 9	41 ± 6
Cu	30 ± 3.6	37.6 ± 1.4	20 ± 4.5	3 ± 0.05	0.77 ± 0.03
V	21 ± 0.8	126 ± 5	413 ± 20	406 ± 20	312 ± 18
Dy	0.7 ± 0.04	2.63 ± 0.27	1.23 ± 0.03	9 ± 0.09	L _D = 237
Ga	15 ± 2	9.3 ± 0.55	4 ± 0.06	1.56 ± 0.03	16.52 ± 0.12
Sm	2.3 ± 0.16	8 ± 1	L _D = 193	0.28 ± 0.02	L _D = 204
I	L _D = 106	161 ± 23	3.43 ± 0.05	0.12 ± 0.01	29 ± 5.36
Mn	1.47 ± 0.05	4.56 ± 0.33	0.002 ± 0.0003	0.53 ± 0.02	L _D = 120
Cl	L _D = 102	L _D = 54	3.00 ± 0.05	L _D = 14	L _D = 30
La	0.05 ± 0.007	4.33 ± 0.14	4.21 ± 0.11	7.74 ± 0.07	3.07 ± 0.50
Na	4.23 ± 0.06	11.00 ± 1.52	11 ± 0.81	7.13 ± 1.00	5.00 ± 0.22
Br	1.05 ± 0.032	1.62 ± 0.15	0.68 ± 0.015	0.84 ± 0.03	1.13 ± 0.096
K	11 ± 0.1	13.00 ± 1.03	5.31 ± 0.50	2.62 ± 0.53	5.42 ± 0.52
Mo	0.08 ± 0.01	1.80 ± 0.10	13.47 ± 0.79	3.43 ± 0.24	1.45 ± 0.17
Au	0.74 ± 0.02	10.00 ± 0.79	0.61 ± 0.06	0.28 ± 0.001	0.72 ± 0.01
As	13.06 ± 0.11	2.11 ± 0.067	0.12 ± 0.014	3.00 ± 0.04	2.38 ± 0.34
Cr	4 ± 0.7	19.14 ± 0.67	3.56 ± 0.65	6.17 ± 0.68	3.40 ± 0.40
Fe	0.26 ± 0.02	54 ± 5	18 ± 1.57	2.18 ± 0.069	10.08 ± 0.28
Ni	1.11 ± 0.17	31 ± 3.23	14 ± 1.39	92.43 ± 6.21	116 ± 25
Sn	5.40 ± 0.67	2 ± 0.05	4.31 ± 0.46	8.50 ± 2.03	2.19 ± 0.25
Ba	4.4 ± 0.41	127 ± 1.5	2 ± 0.4	15.39 ± 1.00	14.18 ± 1.70
Zn	4 ± 0.68	29 ± 4	28 ± 1	1.19 ± 0.08	0.72 ± 0.11
Sb	0.15 ± 0.02	3 ± 0.65	0.9 ± 0.08	0.57 ± 0.07	0.45 ± 0.04
Se	0.08 ± 0.004	L _D = 32	0.24 ± 0.07	0.47 ± 0.06	8 ± 0.44
Co	0.07 ± 0.01	1.44 ± 0.08	0.18 ± 0.01	0.73 ± 0.09	0.8 ± 0.07
Sc	0.06 ± 0.006	0.04 ± 0.004	0.002 ± 0.0002	0.07 ± 0.001	0.021 ± 0.006

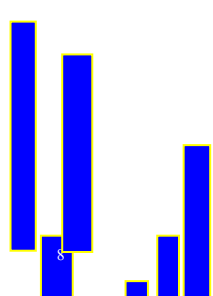
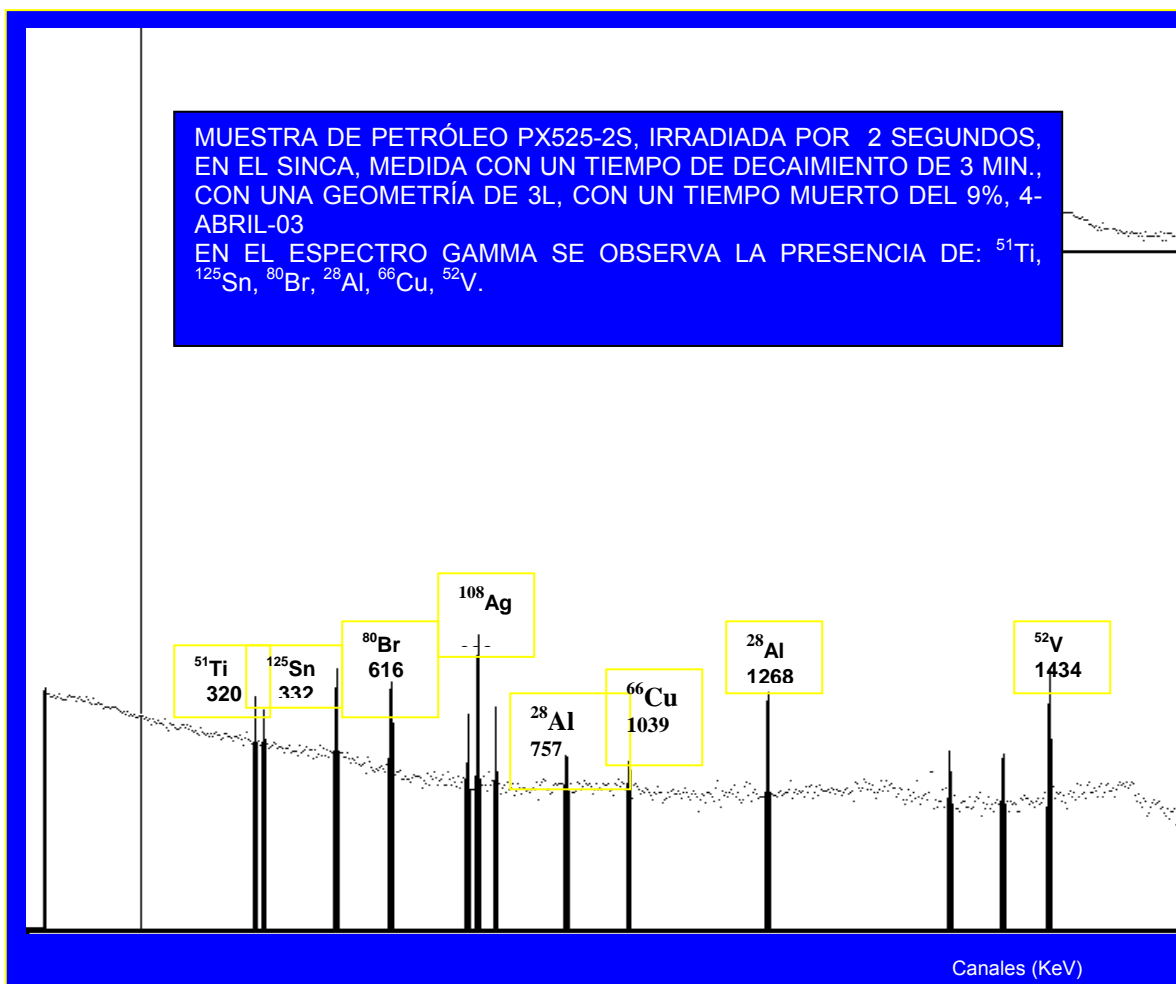
ELEMENTO	PETRÓLEO 52	PETRÓLEO 53	PETRÓLEO 54	PETRÓLEO 55	PETRÓLEO 56
Al	32.17 ± 0.17	41.17 ± 0.20	62.10 ± 0.24	109 ± 10	59.28 ± 8
Ti	58.23 ± 0.24	14 ± 4	5.22 ± 0.07	129 ± 14	8.40 ± 0.09
Mg	340 ± 18.42	203 ± 14	61.45 ± 7.83	695 ± 71	404 ± 18
Cu	57.58 ± 0.23	26 ± 5	100 ± 10.01	66 ± 3	69 ± 4
V	346 ± 19	330 ± 18	302 ± 17	392 ± 1.57	360 ± 10
Dy	0.11 ± 0.01	9 ± 0.09	L _D = 99	L _D = 0.0013	L _D = 0.002
Ga	15 ± 0.12	8 ± 0.08	18.30 ± 4.27	L _D = 53	L _D = 0.21
Sm	0.25 ± 0.02	0.91 ± 0.03	0.22 ± 0.01	L _D = 0.019	0.025 ± 0.006
I	5.6 ± 0.07	L _D = 51	L _D = 83.	4.56 ± 0.081	4 ± 0.2
Mn	2.00 ± 0.04	0.008 ± 0.0001	10 ± 0.09	3.63 ± 0.43	5.33 ± 0.97
Cl	2144 ± 46	9.44 ± 0.09	L _D = 14	2252 ± 184	2016 ± 16
La	4.52 ± 0.26	4.44 ± 0.42	0.08 ± 0.005	52 ± 1.45	0.19 ± 0.03
Na	74.4 ± 4	9.4 ± 1.30	17 ± 0.45	0.55 ± 0.09	33.28 ± 4
Br	4 ± 0.24	1.4 ± 0.32	3.34 ± 0.33	27 ± 2.08	1.42 ± 0.4
K	13 ± 2	16.61 ± 0.6	4.8 ± 0.3	4 ± 0.8	62.5 ± 4.38
Mo	4 ± 0.25	6.7 ± 0.52	18 ± 0.3	19.02 ± 3.27	4.03 ± 0.51
Au	0.27 ± 0.01	3.30 ± 0.07	0.35 ± 0.02	3 ± 0.20	0.23 ± 0.003
As	0.17 ± 0.004	0.64 ± 0.001	0.7 ± 0.03	1 ± 0.03	0.2 ± 0.02
Cr	3.4 ± 0.03	14.4 ± 1	3 ± 0.42	10 ± 1	12 ± 2
Fe	11.29 ± 0.11	23 ± 0.9	16 ± 2.01	12.51 ± 0.29	15 ± 0.1
Ni	19.00 ± 0.34	15 ± 0.8	16.23 ± 0.22	63 ± 0.82	70 ± 0.38
Sn	7.29 ± 0.61	9.07 ± 0.6	3 ± 0.6	5.38 ± 1.17	1.37 ± 0.28
Ba	5.22 ± 0.07	3.20 ± 0.15	2 ± 0.7	4.24 ± 0.48	4 ± 0.27
Zn	2 ± 0.2	4.37 ± 1.17	3 ± 0.3	13.00 ± 0.95	34 ± 2
Sb	0.5 ± 0.04	0.76 ± 0.02	0.62 ± 0.04	0.28 ± 0.02	1.34 ± 0.03
Se	0.14 ± 0.02	0.15 ± 0.04	0.17 ± 0.004	L _D = 0.27	L _D = 0.26
Co	0.16 ± 0.06	0.16 ± 0.02	0.22 ± 0.03	0.85 ± 0.009	1.05 ± 0.02
Sc	0.09 ± 0.002	0.09 ± 0.004	0.09 ± 0.007	0.04 ± 0.001	0.02 ± 0.002

ELEMENTO	PETROLEO 57	PETROLEO 58	PETROLEO 59	PETROLEO 60
Al	40.48 ± 1.34	40 ± 0.26	34.37 ± 6.00	49 ± 7
Ti	11.22 ± 3.00	76.2 ± 13	104 ± 2	21 ± 1
Mg	488 ± 22	297 ± 2.73	91 ± 6	127 ± 11
Cu	14 ± 1.34	39.45 ± 0.72	44 ± 1	70 ± 8
V	415 ± 44	326 ± 23	330 ± 64	341 ± 26
Dy	9 ± 0.45	L _D = 162	L _D = 155	L _D = 243
Ga	21.5 ± 1.2	3.55 ± 0.28	12 ± 1	4.43 ± 0.07
Sm	2.65 ± 0.27	0.21 ± 0.03	0.51 ± 0.08	0.46 ± 0.04
I	43.23 ± 4.62	7.07 ± 0.06	7 ± 0.6	0.8 ± 0.05
Mn	3.50 ± 0.54	L _D = 93	L _D = 94	L _D = 114
Cl	100 ± 4	728 ± 69	530 ± 72	875 ± 56
La	1.30 ± 0.21	5.58 ± 0.06	1.63 ± 0.13	5 ± 0.26
Na	17.23 ± 0.11	10.54 ± 0.52	7.53 ± 0.73	33 ± 5.17
Br	0.37 ± 0.05	0.41 ± 0.03	0.37 ± 0.02	0.47 ± 0.03
K	6 ± 0.4	6.27 ± 0.57	3.72 ± 0-57	9.52 ± 0.34
Mo	3.03 ± 0.2	4.05 ± 0.21	2.62 ± 0.20	2.16 ± 0.26
Au	17.41 ± 0.74	0.40 ± 0.05	9.00 ± 0.32	0.78 ± 0.12
As	0.26 ± 0.03	0.12 ± 0.01	6.49 ± 0.96	0.17 ± 0.02
Cr	13.23 ± 0.42	9.27 ± 0.34	5.27 ± 1.20	9.46 ± 0.16
Fe	4.64 ± 0.53	6 ± 0.34	6.39 ± 0.64	23.10 ± 3.30
Ni	57 ± 10.23	45 ± 2	15 ± 1.6	53 ± 4
Sn	3.44 ± 0.39	0.33 ± 0.04	0.47 ± 0.06	4 ± 0.56
Ba	4.45 ± 0.82	15 ± 2	1.25 ± 0.25	8 ± 0.51
Zn	122 ± 11	201 ± 14	9.56 ± 1.28	4 ± 0.51
Sb	1.02 ± 0.10	2.30 ± 0.55	6.55 ± 1.37	3.34 ± 0.05
Se	6.36 ± 0.99	4 ± 0.37	2.00 ± 0.31	10 ± 0.06
Co	0.94 ± 0.06	0.6 ± 0.07	0.48 ± 0.13	0.83 ± 0.10
Sc	0.012 ± 0.001	0.06 ± 0.006	0.02 ± 0.002	0.03 ± 0.005

ELEMENTO	PETRÓLEO 61	PETRÓLEO 62	PETRÓLEO 63	PETRÓLEO 64	PETRÓLEO 65
Al	36.37 ± 5.51	42.48 ± 3.51	34.4 ± 1.15	33. ± 0.2	24.25 ± 0.15
Ti	30.24 ± 4.22	108 ± 27	47.45 ± 8.26	L _D = 83	55.6 ± 0.23
Mg	66 ± 4.6	139 ± 17	329 ± 50	L _D = 79	L _D = 80
Cu	12 ± 0.4	18 ± 3	9.02 ± 2.54	L _D = 76	L _D = 93
V	371 ± 38	358 ± 24	364 ± 36	334 ± 18	267 ± 16
Dy	L _D = 113	L _D = 179	L _D = 148	L _D = 242	L _D = 153
Ga	L _D = 86	0.83 ± 0.03	0.25 ± 0.03	18 ± 0.13	3.28 ± 0.57
Sm	0.7 ± 0.008	0.9 ± 0.05	0.46 ± 0.02	L _D = 227	0.11 ± 0.01
I	11 ± 0.95	4 ± 0.9	9.50 ± 1.45	7.02 ± 0.08	10.5 ± 0.10
Mn	L _D = 33	L _D = 102	L _D = 91	5.68 ± 0.07	0.05 ± 0.007
Cl	765 ± 27	11.36 ± 0.81	7.2 ± 0.4	2067 ± 45	673 ± 26
La	0.06 ± 0.006	0.86 ± 0.01	8.47 ± 0.37	1.17 ± 0.07	0.01 ± 0.002
Na	26 ± 0.26	31.12 ± 0.54	20 ± 1	20.05 ± 1.64	13 ± 0.57
Br	0.29 ± 0.02	0.60 ± 0.06	0.67 ± 0.02	2.00 ± 0.22	1.61 ± 0.10
K	4.41 ± 0.52	9.41 ± 0.93	0.64 ± 0.06	17 ± 1.30	83 ± 1.13
Mo	7 ± 0.7	1.56 ± 0.32	4.28 ± 0.87	28 ± 6	52 ± 0.03
Au	8.43 ± 0.03	0.16 ± 0.014	0.19 ± 0.01	25 ± 3.33	0.42 ± 0.04
As	0.15 ± 0.02	1.77 ± 0.04	3.40 ± 0.37	0.63 ± 0.01	0.74 ± 0.01
Cr	10.15 ± 0.70	9 ± 0.91	11 ± 1.5	9 ± 1.6	13.35 ± 0.72
Fe	17.48 ± 0.94	11.33 ± 0.74	8.17 ± 0.83	62 ± 4	5.17 ± 0.01
Ni	68.45 ± 5.43	69 ± 2	55.28 ± 4.25	8.25 ± 0.44	13 ± 0.77
Sn	5 ± 0.15	9.06 ± 0.24	3 ± 0.4	2 ± 0.25	11.00 ± 0.26
Ba	14 ± 1.60	21 ± 0.89	24 ± 3	2 ± 0.34	3.00 ± 0.56
Zn	6.07 ± 1.05	1.09 ± 0.23	3 ± 0.13	19 ± 1.6	3.48 ± 0.67
Sb	2.00 ± 0.29	0.41 ± 0.006	0.17 ± 0.02	0.54 ± 0.04	0.83 ± 0.02
Se	1.09 ± 0.08	3.56 ± 0.45	2.06 ± 0.32	0.12 ± 0.01	8.41 ± 0.06
Co	1.11 ± 0.15	0.51 ± 0.06	0.79 ± 0.09	0.16 ± 0.08	0.24 ± 0.03
Sc	0.024 ± 0.003	0.014 ± 0.002	0.04 ± 0.007	0.02 ± 0.002	1.46 ± 0.05

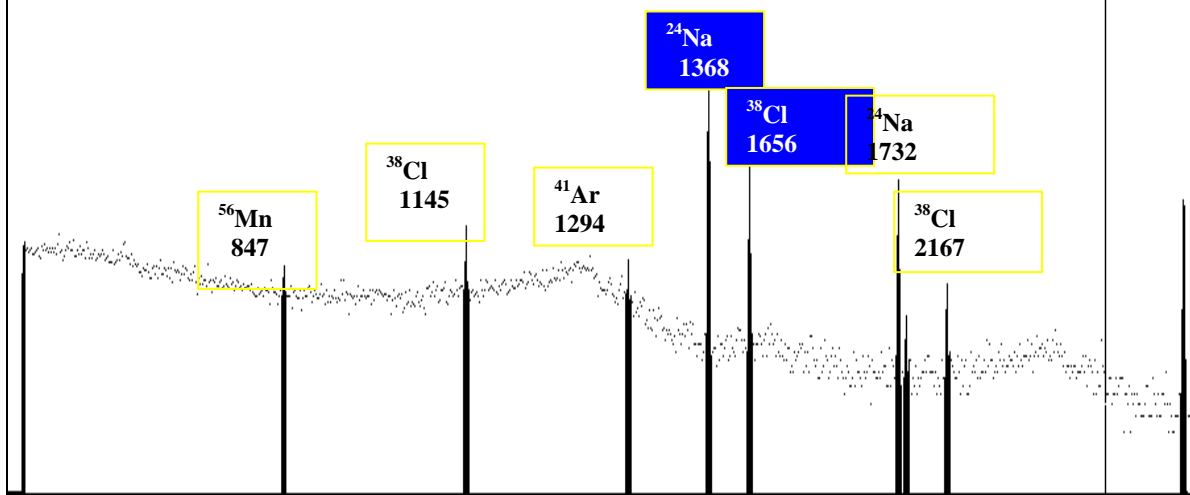
ELEMENTO	PETRÓLEO 66	PETRÓLEO 67	PETRÓLEO 68	PETRÓLEO 69	PETRÓLEO 70
Al	46 ± 0.2	16 ± 0.12	21.67 ± 0.32	55.06 ± 3.64	26 ± 0.22
Ti	L _D = 124	7.03 ± 0.1	L _D = 80	L _D = 140	L _D = 129
Mg	51 ± 0.2	L _D = 86	L _D = 127	L _D = 101	L _D = 99
Cu	76.45 ± 0.27	L _D = 85	L _D = 112	L _D = 137	L _D = 158
V	395 ± 20	249 ± 16	335. ± 38	116 ± 15	513 ± 30
Dy	L _D = 260	0.05 ± 0.007	3.84 ± 0.06	1.74 ± 0.6	3.02 ± 0.05
Ga	22 ± 2	1.32 ± 0.06	12.13 ± 1.17	2.7 ± 0.25	10 ± 0.1
Sm	2.06 ± 0.10	0.1 ± 0.01	0.45 ± 0.004	1.61 ± 0.24	0.58 ± 0.02
I	L _D = 175	4.16 ± 0.06	10.43 ± 0.46	6.6 ± 1.34	7 ± 1
Mn	L _D = 161	0.02 ± 0.004	8.52 ± 0.25	3.02 ± 0.12	4 ± 0.06
Cl	L _D = 58	743 ± 27	885 ± 153	660 ± 29	407 ± 5
La	7 ± 0.21	0.02 ± 0.001	L _D = 125	3.57 ± 0.52	0.01 ± 0.005
Na	20 ± 0.6	12 ± 0.07	7 ± 0.2	8.47 ± 0.66	6.4 ± 0.13
Br	1.32 ± 0.21	0.75 ± 0.03	0.5 ± 0.03	0.68 ± 0.04	0.3 ± 0.002
K	30 ± 0.9	61 ± 1.2	L _D = 112	0.34 ± 0.03	0.6 ± 0.08
Mo	7 ± 0.2	2.32 ± 0.03	2.84 ± 0.14	0.94 ± 0.1	4 ± 0.3
Au	28 ± 2.7	0.41 ± 0.05	1.73 ± 0.2	L _D = 87	L _D = 123
As	0.28 ± 0.07	6.4 ± 0.1	0.12 ± 0.01	0.14 ± 0.03	0.17 ± 0.006
Cr	9 ± 0.3	15 ± 0.7	4.48 ± 0.07	10 ± 1	4.8 ± 0.07
Fe	9.5 ± 2	2 ± 0.04	38.1 ± 0.6	19 ± 1	4 ± 0.2
Ni	13.53 ± 1.27	137 ± 12	15.37 ± 0.12	6.91 ± 0.8	25 ± 0.5
Sn	19 ± 0.5	6.33 ± 0.64	3.04 ± 0.55	L _D = 233	7 ± 0.08
Ba	2.4 ± 0.5	6.22 ± 1.27	L _D = 124	L _D = 101	189 ± 14
Zn	2 ± 0.1	5 ± 0.06	411 ± 20	532 ± 0.02	251 ± 15
Sb	9 ± 0.4	0.09 ± 0.03	0.26 ± 0.01	0.06 ± 0.004	0.1 ± 0.01
Se	1.51 ± 0.25	5.3 ± 0.4	L _D = 45	L _D = 65	L _D = 96
Co	0.4 ± 0.09	0.63 ± 0.02	0.16 ± 0.004	0.09 ± 0.02	0.21 ± 0.002
Sc	0.13 ± 0.01	0.02 ± 0.001	0.05 ± 0.002	0.001 ± 0.0001	0.001 ± 0.0001

ANEXO II.- ESPECTROS DE RADIACION GAMMA, OBTENIDOS CON LOS DIFERENTES TIEMPOS DE IRRADIACION EMPLEADOS PARA EL ANALISIS.



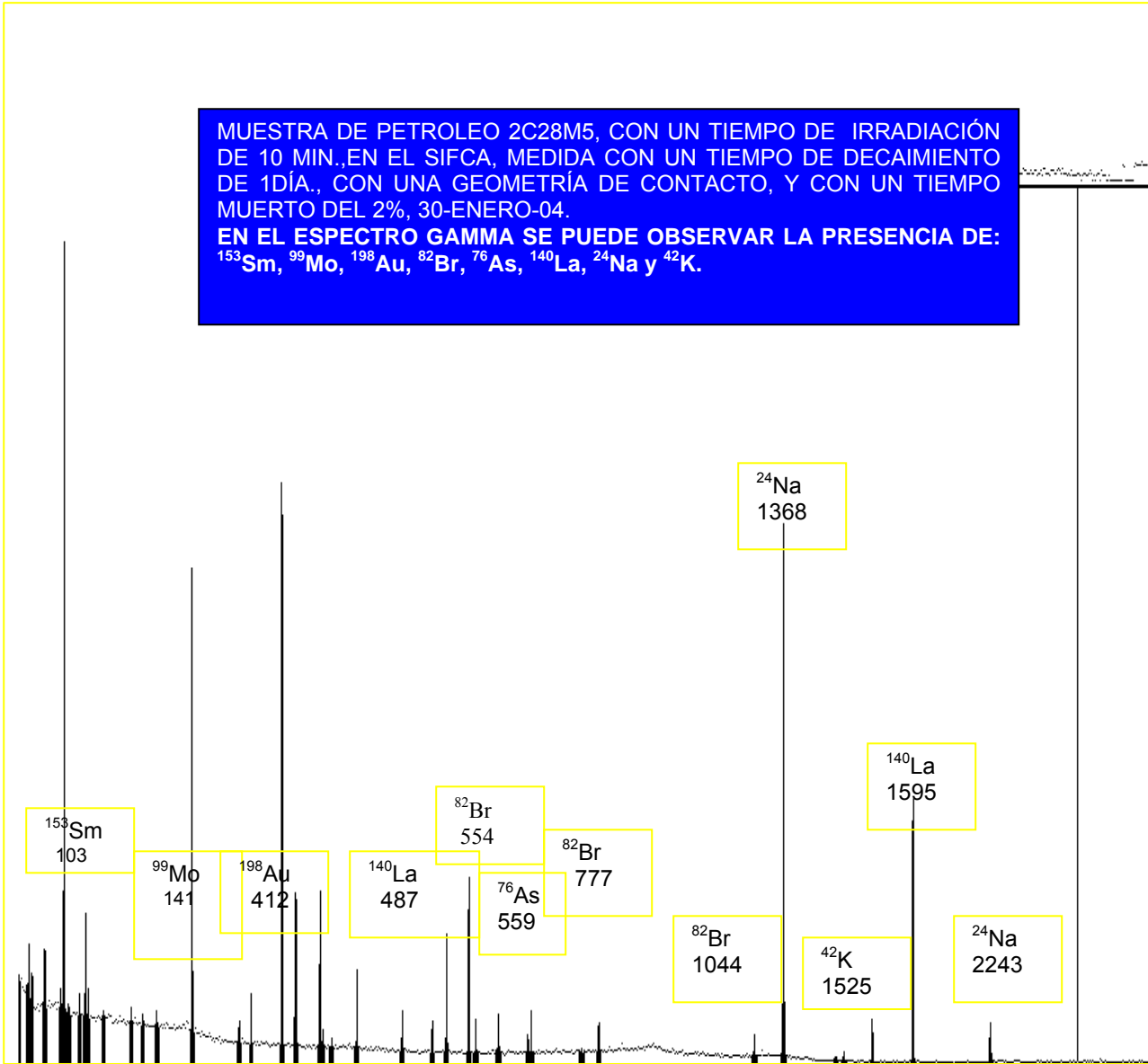
MUESTRA DE PETRÓLEO T23M1, IRRADIADA POR 2 MIN.,
EN EL SINCA, MEDIDA CON UN TIEMPO DE
DECAIMIENTO DE 1 H., CON GEOMETRÍA AL CONTACTO Y
UN TIEMPO MUERTO DEL 2%, 11-FEB-03

SE OBSERVA LA PRESENCIA DE Mn, Cl, Na



MUESTRA DE PETROLEO 2C28M5, CON UN TIEMPO DE IRRADIACIÓN DE 10 MIN., EN EL SIFCA, MEDIDA CON UN TIEMPO DE DECAIMIENTO DE 1DÍA., CON UNA GEOMETRÍA DE CONTACTO, Y CON UN TIEMPO MUERTO DEL 2%, 30-ENERO-04.

EN EL ESPECTRO GAMMA SE PUEDE OBSERVAR LA PRESENCIA DE:
 ^{153}Sm , ^{99}Mo , ^{198}Au , ^{82}Br , ^{76}As , ^{140}La , ^{24}Na y ^{42}K .



MUESTRA DE PETRÓLEO 582H, TIEMPO DE IRRADIACIÓN DE 4 H., EN EL SIFCA, MEDIDA CON UN TIEMPO DE DECAIMIENTO DE 7.74 DÍAS, UNA GEOMETRÍA DE CONTEO AL CONTACTO, UN TIEMPO MUERTO DEL 3%, FECHA DE MEDICIÓN: 27-FEB-03
ISOTOPOS EMCONTRADOS: ^{133}Ba , ^{141}Ce , ^{203}Hg , ^{51}Cr , ^{198}Au , ^{82}Br , ^{76}As , ^{58}Co , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{140}La , ^{124}Sb .

