El análisis por activación con neutrones: Una herramienta poderosa contra la contaminación

Héctor René Vega-Carrillo¹ Miguel Ángel Salas-Luevano Consuelo Letechipía-de-León Blanca Gabriela Pulido Cervantes Víctor Martín Hernández-Dávila

Cuerpo Académico de Radiobiología Universidad Autónoma de Zacatecas

Introducción

El análisis de activación de neutrones, NAA, es una herramienta analítica donde se pueden determinar los elementos en un simple. En NAA, un simple se irradia con neutrones que producen radioisótopos de los elementos presentes en la muestra. La NAA es una técnica no destructiva que requiere una pequeña cantidad de la muestra cuyo estado físico puede ser gaseoso, sólido o líquido, y su origen puede ser inorgánico u orgánico (Viererbi *et al.*, 2015, Zaichick y Zaichick, 2013). Es una técnica muy sensible capaz de medir elementos mayores, menores y vestigios que permiten medir varios elementos a la vez. Cuando los neutrones llegan a la muestra, son capturados por los núcleos en (n, γ) reacciones y la energía del rayos- γ es característica del radioisótopo

¹ Autor para correspondencia: fermineutron@yahoo.com

inducido y la intensidad del rayo es proporcional a la cantidad de átomos en la muestra. En este proceso hay dos tipos de NAA: en los rayos- γ se emiten en un tiempo corto, ~ 10-14 segundos, después de que se captura el neutrón y se miden los rayos-y prompt, la técnica es un análisis de activación prompt de neutrones gamma, PGNAA, y en este procedimiento, los rayos- γ se miden al mismo tiempo que la muestra se irradia con neutrones. Por otro lado, si los radioisótopos inducidos decaen de acuerdo con su vida media, los rayos-y se miden después de ser irradiados, la técnica se denomina análisis de activación de neutrones gamma diferidos, DGNAA, la mayoría de los estudios analíticos que utilizan activación de neutrones son DGNAA que generalmente llamado NAA. Durante la irradiación de la muestra con neutrones, las reacciones de captura de neutrones inducirán la activación producirá una mezcla de radioisótopos que pueden analizarse mediante separaciones químicas donde la muestra se mide en fracciones con pocos radioisótopos cada una, este procedimiento se denomina análisis de activación de neutrones radioquímicos, RNAA. que es destructivo, si la muestra se mide sin ninguna manipulación usando las diferencias en las tasas de desintegración, que no es destructiva, se convierte en análisis de activación de neutrones instrumentales, INAA (Greenberg, Bode y De Nadai Fernandes, 2011, Verma, 2007).

NAA requiere una fuente de neutrones que puede ser una fuente de neutrones isotópicos como 241 AmBe, 239 PuBe, 226 RaBe, 252 Cf, etc. Los espectros de neutrones producidos por estas fuentes varían de 0.5 a 11 MeV con un máximo entre 2 a 4.5 MeV con una pequeña fuente de potencia, pero ²⁵²Cf que produce alrededor de 2.2E (12) neutrones/ segundo por gramo de ²⁵²Cf (Garg y Batra, 1989, Vega-Carrillo y Martinez-Ovalle, 2016). Como los aceleradores de partículas de fuente de neutrones (generadores de neutrones) también se usan (Medhat, 2016), particularmente aquellos que usan D (D, n)³ He y T (D, n) α . Ambos producen neutrones monoenergéticos: 2.5 MeV para D (D, n)³ He y 14.7 MeV para la reacción de T (D, n) α con una intensidad de emisión de neutrones que varía de 1E (9) a 1E (11) n/s. Los neutrones para la activación también se han producido con aceleradores a través de la reacción ⁷Li (p, n)⁷Be (Bhatia *et al.*, 2015). La fuente de neutrones más común para NAA es un reactor de investigación cuyo espectro de neutrones varía con el diseño del núcleo del reactor y las instalaciones

de irradiación (Iskander, Vega-Carrillo, Manzanares, 1997, Galinha *et al.*, 2011, Ashraf *et al.*, 2016). Con un moderador adecuado, los fotonutrientes alrededor de los aceleradores lineales médicos se han utilizado para inducir la activación de neutrones (Vega-Carrillo y Rivera-Pérez, 2014).

NAA también requiere un espectrómetro de rayos gamma para identificar la energía del rayo- γ y la intensidad; el detector de rayos- γ del detector de rayos X puede ser un NaI (Tl) (Bhatia *et al.*, 2015). O HPGe, el primero tiene mayor eficiencia pero mala resolución, mientras que el segundo tiene mayor resolución pero mala eficiencia. Normalmente, los estudios NAA se realizan utilizando el detector HPGe (Galinha *et al.*, 2011). Si no se usan estándares para determinar la intensidad de los rayos an, se utiliza un método absoluto, pero la mayoría de los trabajos informados por NAA se realizan utilizando un método relativo (Viererbi et al., 2015), donde se irradia un estándar con los elementos de interés, y se midió usando las mismas condiciones que la muestra desconocida (Zaichick y Zaichick, 2013).

Durante la irradiación de la muestra, la producción de la tasa de núcleos radiactivos viene dada por la ecuación 1.

$$\frac{dN}{dt} = N_o \int_0^{\infty} \sigma_a(E) v n(v) dv - \lambda N$$
⁽¹⁾

Aquí, No es la cantidad de núcleos en la muestra, v es la velocidad del neutrón, $\mathbf{\sigma}_{\bullet}$ (v) es la sección transversal de activación, n (v) dv es la densidad de neutrones con velocidades entre v y v + dv, l es la constante de decaimiento del núcleo activado, y N es la cantidad de núcleos radiactivos.

Para t = 0, la cantidad de radioisótopos es nula, N = 0, al final de la irradiación, ti, la tasa de desintegración de los radioisótopos producidos viene dada por la ecuación 2.

$$DR(t_i) = N_o \left(1 - e^{-\lambda t_i}\right) \int_0^{\infty} \sigma_a(v) v n(v) dv$$
(2)

Para determinar la masa de cierto elemento en una muestra, ms, considerando el tiempo de medición, t_m , y el tiempo de enfriamiento, t_d ,

que es el tiempo transcurrido entre el final de la irradiación y el tiempo de inicio de la medición de la ecuación 3.

$$\mathbf{m}_{s} = \frac{\operatorname{Net} \mathbf{M} \, \lambda \, \mathbf{e}^{\lambda \, \mathbf{t}_{d}}}{\phi_{\mathrm{th}} \, \sigma_{\mathrm{eff}} \, \Gamma \epsilon \, N_{\mathrm{Ave}} \, \mathbf{f}_{\mathrm{i}} \, (1 - \mathbf{e}^{-\lambda \, \mathbf{t}_{\mathrm{i}}}) (1 - \mathbf{e}^{-\lambda \, \mathbf{t}_{\mathrm{c}}})}$$
(3)

En esta ecuación, Net son los recuentos netos totales bajo el fotopico de interés de los fotones con energía E, M es la masa atómica del elemento a medir, λ es la constante de desintegración del radioisótopo inducido, fth es la tasa de fluencia de neutrones térmicos, **G**eff es la sección eficaz, Ges la probabilidad de emitir un fotón con energía E del radionúclido inducido, ε es la eficiencia de fotopeque de energía total, N_{Avo} es la constante de Avogadro, y fi es la abundancia de isótopos en la muestra (Greenberg , Bode y De Nadai Fernandes, 2011).

Las acciones antropogénicas, incluidas las actividades agrícolas, mineras, recreativas, urbanas e industriales, son responsables de la contaminación de metales en seres vivos y sistemas acuáticos (Ashraf *et al.*, 2016). El arsénico ingresa al medio ambiente a partir de una variedad de fuentes asociadas con la extracción de oro, que incluyen el suelo y las rocas residuales, los relaves, las emisiones atmosféricas de la tostación de mineral y la lixiviación mejorada bacterianamente (Eisler, 2004). También Hg en sedimentos está asociado a actividades mineras (Barasa, Kakembo y Karl, 2016). La contaminación por mercurio y arsénico se ha asociado con actividades mineras (Eisler, 2004). Barasa, Kakembo y Karl (2016) determinaron la concentración de Hg en sedimentos fluviales contaminados por oro artesanal. En su trabajo, el Hg se midió en los sedimentos suspendidos en el agua del río variando de 0.0158 a 1.0191 mg/L.

En actividades mineras, la explotación de minas de oro y plata alcanzó una escala industrial primitiva en el continente americano pocos años después del descubrimiento del "Nuevo Mundo". Esta actividad fue acompañada con la liberación de amalgamas de residuos en el medio ambiente, entre estos residuos se encontraban los metales pesados como el mercurio. La Zacatecana es una represa ubicada en el estado de Zacatecas en México, un estado que tiene una antigua historia minera con un fuerte desarrollo minero en la actualidad. La presa La Zacatecana es una laguna natural que fue utilizada como un sitio de eliminación de desechos mineros poco después de que comenzó la explotación de las minas (Iskander, Vega-Carrillo y Manzanares, 1994). Durante mucho tiempo, la cantidad de mercurio en los sedimentos de las presas fue una controversia debido a que los sedimentos juegan un papel importante en el depósito de varios contaminantes (Iskander, Vega-Carrillo y Manzanares, 1994).

En este trabajo, la NAA se usó para determinar la composición elemental en la represa La Zacatecana con el objetivo de evaluar los elementos asociados con la actividad minera.

Materiales y métodos

Para evaluar la concentración elemental en los sedimentos de la presa La Zacatecana se utilizó la NAA, esta concentración elemental se comparó con la composición elemental de suelo tomado de la ciudad de Juchipila que no tiene actividad minera histórica. Las muestras de suelo de control se tomaron a partir de 20 cm de profundidad. La ciudad de Juchipila está ubicada aproximadamente a 180 km S.W. de la presa La Zacatecana. En ambos sedimentos se determinaron las concentraciones de 29 elementos.

Se tomaron muestras de sedimentos aproximadamente a 1,5 m del nivel del suelo que estaba aproximadamente a menos de 2 m del agua de la presa. Las muestras del núcleo de sedimento se tomaron usando una draga casera construida para la tarea. Para eliminar cualquier posibilidad de contaminación de la muestra por la draga, no se tomaron muestras en contacto físico directo con la superficie de la draga. Las muestras recolectadas de cada sitio se mezclaron y dos muestras representativas se guardaron en contenedores sellados hasta el análisis.

Las muestras desconocidas (sedimento) y control (suelo) se analizaron mediante el análisis instrumental de activación de neutrones siguiendo el siguiente procedimiento: las muestras de cada lugar se secaron durante 24 horas a 60 °C, y luego se sellaron 200 mg de muestra seca en Viales de polietileno pre-limpiados de 2/5-dram y sellados térmicamente. La composición elemental se determinó utilizando el método relativo en el que se preparó una serie de materiales de referencia estándar de la misma manera que las muestras desconocidas y de control. Los estándares utilizados incluyeron el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), Materiales de Referencia Ambientales San Joaquin Soil (SRM 2709), Coal Fly Ash (SRM 1633a) y soluciones estándares de elementos únicos y múltiples NIST. Además, se utilizó la roca estándar BRC-1 del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS). La precisión del método y el rendimiento del equipo se garantizaron mediante el análisis del estándar de control de calidad QC-12 (SPEX, NJ) con calidad rastreable para el NIST. Se llevaron a cabo experimentos en blanco para verificar la pureza de los viales de polietileno.

Se irradiaron muestras y patrones durante 4 horas a una velocidad de fluencia de neutrones térmicos de 2E (12) n/cm²-s en el reactor TRIGA de la Universidad Texas A & M ubicada en College Station, Texas. Después de 48 h de tiempo de descomposición, las muestras irradiadas se transfirieron al Laboratorio de Enseñanza de Ingeniería Nuclear de la Universidad de Texas en Austin. Por lo tanto, no se realizó la medición de radionucleidos con vida media corta (Iskander, Vega-Carrillo y Manzanares, 1994).

Los núcleos activados se determinaron midiendo el rayo- γ emitido por las muestras, patrones y blanco. Las mediciones se llevaron a cabo con un espectrómetro de rayos gamma con un detector de germanio de alta pureza con una resolución de 1,9 keV FWHM para 1332 líneas del ⁶⁰Co, con una eficiencia relativa del 30%. La adquisición de datos y el informe de datos se controlaron mediante la ejecución de un paquete de software informático específico proporcionado comercialmente por EG & G ORTEC.

Para comparar la concentración del elemento en el sedimento de la presa y la muestra de la ciudad de Juchipila, se calculó un factor de enriquecimiento, EF. La FE es la relación entre la concentración de cada elemento en el sedimento de la presa La Zacatecana y la concentración del mismo elemento en el suelo de la ciudad de Juchipila. Una EF más alta para un elemento particular representa un aumento en la concentración de ese elemento sobre la concentración anticipada del mismo elemento en el sedimento y puede considerarse como una indicación de posible contaminación o contaminación.

Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la concentración elemental de 29 elementos en el sedimento de la presa La Zacatecana y la muestra de suelo de la ciudad Juchipila donde la concentración elemental varía de 1.5E (-3) a 2.4E (4) **Lg/g** con incertidumbres menores a 3 %.



Figura 1. Concentración elemental en ambas muestras

Fuente: Elaborado por autores a partir de los resultados experimentales.

Entre los elementos se encuentran metales pesados: As, Au, Co, Cr, Fe, Hf, Ni, Zn y Hg, elementos de tierras raras: La, Ce, Nd, Sm, Eu y Tb. En ambas muestras, Ba, Cs, Fe, K, Rb y Sc están en la misma concentración, los otros elementos están en diferentes concentraciones.

En la Tabla 1 se muestra la concentración elemental en el sedimento de la presa La Zacatecana y la muestra de la ciudad de Juchipila y la EF redondeada. Aquí, también se incluyen la reacción nuclear, la vida media del radioisótopo inducido y la energía de rayos- γ utilizados en las mediciones.

Elemento	Reacción Nuclear	Vida- media	Energía rayos-g [keV]	La Zacatecana [mg/g]	Juchipila [mg/g]	EF
As	⁷⁵ As(n,γ) ⁷⁶ As	26.3 h	559.1	991	217	4.6
As	¹⁹⁷ Au(n, γ) ¹⁹⁸ Au	2.69 d	411.8	0.0079	0.0015	5.3
Ва	¹³⁰ Ba(n, γ) ¹³¹ Ba	12.0 d	496.0	304	366	0.8
Br	⁸¹ Be(n, γ) ⁸² Br	35.3 h	776.5	0.89	1.72	0.5
Ce	¹⁴⁰ Ce(n, γ) ¹⁴¹ Ce	32.5 h	145.0	19.6	55.2	0.4
Co	⁵⁹ Co(n, γ) ⁶⁰ Co	5.272 y	1332.5	9.79	6.77	1.4
Cr	⁵⁰ Cr(n, γ) ⁵¹ Cr	27.7 d	320.1	74	35	2.1
Cs	¹³³ Cs(n, γ) ¹³⁴ Cs	2.05 y	796	10.2	10.2	1.0
Eu	¹⁵¹ Eu(n, γ) ¹⁵² Eu	12.3 y	1408	0.4	0.088	4.5
Fe	⁵⁸ Fe(n, γ) ⁵⁹ Fe	44.51 d	1099.2	23700	22800	1.0
Ga	⁷¹ Ga(n, γ) ⁷² Ga	14.1 h	834	2.1	1.7	1.2
Hf	¹⁸⁰ Hf(n, γ) ¹⁸¹ Hf	42.4 d	482	1.73	5.86	0.3
Hg	²⁰² Hg(n, γ) ²⁰³ Hg	46.9 d	279.2	0.79	0.0038	207.9
к	⁴¹ K(n, γ) ⁴² K	12.36 h	1524.6	111	122	0.9
La	¹³⁹ La(n, γ) ¹⁴⁰ La	40.2 h	1596	9.61	21	0.5
Na	²³ Na(n, γ) ²⁴ Na	14.96 h	1368.8	32	88	0.4
Nd	¹⁴⁶ Nd(n, γ) ¹⁴⁷ Nd	10.98 d	531.02	19	15.5	1.2
Ni	⁵⁸ Ni(n, p)⁵8Co	70.8 d	811	27.3	14.01	1.9
Rb	⁸⁵ Rb(n, γ) ⁸⁶ Rb	18.65 d	1076.7	84	86.4	1.0
Sb	¹²³ Sb(n, γ) ¹²⁴ Sb	60.20 d	1691	25.9	1.05	24.7
Sc	⁴⁵ Sc(n, γ) ⁴⁶ Sc	83.81 d	889.3	10.11	9.68	1.0
Se	⁷⁴ Se(n, γ) ⁷⁵ Se	120 d	264.7	0.09	0.06	1.5
Sm	¹⁵² Sm(n, γ) ¹⁵³ Sm	48.6 h	103.2	17.9	4.54	3.9
Sr	⁸⁴ Sr(n, γ) ⁸⁵ Sr	64.8 d	514	187	315	0.6
Та	¹⁸¹ Ta(n,γ) ¹⁸² Ta	115 d	1221.4	0.1	0.23	0.4
Tb	¹⁵⁹ Tb(n,γ) ¹⁶⁰ Tb	72.1 d	879.3	0.09	0.93	0.1
Th	²³² Th(n,γ) ²³³ Th® ²³³ Pa	27.9 d	312	2.6	0.54	4.8
U	²³⁸ U(n,γ) ²³⁹ U® ²³⁹ Np	2.36 d	277.6	0.07	0.15	0.5
Zn	⁶⁴ Zn(n,γ) ⁶⁵ Zn	244.3 d	1115.5	747	111	6.7

Tabla 1. Concentración elemental en los sedimentos y el EF

Fuente: Elaborado por autores a partir de los resultados experimentales.

Los metales pesados Pb, Zn, Ag, Cd, Cr, Cu, Ni y Hg en suelos de áreas mineras en China se analizaron a partir de datos publicados (Li *et al.*, 2014). La presencia de As y Hg en suelos y sedimentos se ha asociado a las actividades mineras (Eisler, 2004, Barasa, Kakembo y Karl, 2016). Además, se informó sobre As, Sb y Bi en suelos, plantas, aguas y sedimentos alrededor de una mina (Jung, Thornton y Chon, 2002). Aquí, Pb, Ag, Cu y Cd no fueron determinados. En el caso de Cd y Pb no se midieron porque requiere RNAA (Fajgelj y Byrne, 1995). La plata y el cobre no se midieron aquí porque los radioisótopos inducidos (¹⁰⁸Ag, ¹¹⁰Ag, ⁶⁴Cu y ⁶⁶Cu) tienen una vida media corta, por lo que con el tiempo de decaimiento de 48 h y el tiempo transcurrido para transportar las muestras irradiadas de College Station a Austin cualquier actividad de inducción en Ag y Cu desapareció.

En la figura 2 se muestra la EF clasificada de menor a mayor, en la figura también se incluye una línea para EF = 1.





Fuente: Elaborado por autores a partir de los resultados experimentales.

De los metales pesados, la EF más grande se debe a Hg (207.9), luego es Sb (24.7), Zn (6.7), Au (5.3), As (4.6), Cr (2.1), Ni (1.9), Co (1.4), Fe (1.0) y Hf (0.3). Como, Hg y Sb se han asociado con actividades mineras (Eisler, 2004, Barasa, Kakembo y Karl, 2016). Por lo tanto, la fuente de Hg en el sedimento de la presa se origina históricamente de la mercuy utilizada en la extracción de Au y Ag, esta explicación probable se confirma por la mayor EF para Au.

Los valores de EF para Tb, Hf, Ce, Na, Ta, Br, La, U, Sr y B son <1, para K, Cs, Fe, Rb y Sc, la EF es aproximadamente 1, y para Ga, Nd, Co, Se, Ni, Cr, Sm, Eu, As, Th, Au, Sb y Hg son> 1. Esta diferencia en el EF entre el sedimento de La Zacatecana y los suelos del pueblo de Juchipila es probable debido a que la represa La Zacatecana además del agua de lluvia, durante mucho tiempo recibió drenaje doméstico.

Conclusiones

El análisis de activación de neutrones es una poderosa herramienta analítica donde se pueden determinar varios elementos manteniendo la muestra intacta. El INAA se utilizó para determinar la concentración de 29 elementos en los sedimentos de una presa donde se arrojaron desechos mineros. Las concentraciones de elementos se compararon con la composición elemental del suelo muestreado de un lugar sin extracción histórica.

Los sedimentos de la presa La Zacatecana están contaminados con Hg.

Como se midieron los metales pesados Au, Co, Cr, Fe, Hf, Ni, Zn y Hg en las muestras desconocidas y de control.

Los elementos de tierras raras como La, Ce, Nd, Sm, Eu y Tb también se notaron en ambas muestras.

Con una EF de 207.9 para Hg, 24.7 para Sb y 5.3 para Au, la contaminación del sedimento se debe a las actividades mineras.

Bibliografía

- Ashraf, A., Saion, E., Gharibshahi, E., Kamari, H.M., Kong, Y.Ch., Hamzah, M.S., & Elias, M.S. (2016). Rare earth elements in core marine sediments of coastal East Malaysia by instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 107, 17-23.
- Barasa, B., Kakembo, V., & Karl, T. (2016). Characterization of artisanal gold mining activities in the tropics and their impacto on sediment

loading and stream flow in the Okame river catchment, Eastern Uganda. *Enviromental Earth Science*, *75*, 1076.

- Bhatia, C., Byun, S.H., Chettle, D.R., Inskip, M.J., Prestwich, W.V. (2015). A neutron activation technique for manganese measurements in humans. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31, 204-208.
- Eisler, R. (2004). Arsenic hazards to human, plants, and animals from gold mining. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 133-165.Springer New York.
- Fajgelj, A., & Byrne, A.R. (1995). Determination of lead, cadmium and thallium by neutron activation analysis in environmental samples. *Journal of Nuclear of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 189, 333-343.
- Galinha, C., Anawar, H.M., Freitas, M.C., Pacheco, A.M.G., Almeida-Silva, M., Coutinho, J., Macas, B., & Almeida, A.S. (2011). Neutron activation analysis of wheat samples. *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 1596-1604.
- Garg, A.N., & Batra, R.J. (1986). Isotopic sources in neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 98, 167-194.
- Greenberg, R.R., Bode, P., & De Nadai Fernandes, E.A. (2011). Neutron activation analysis: A primary method of measurements. *Spectrochimica Acta Part B* 66, 193-241.
- Iskander, F.Y., Vega-Carrillo, H.R., & Manzanares, E. (1994). Determination of mercury and other elements in La Zacatecana dam sediment in Mexico. *The Science of the Total Environment*, 148, 45-48.
- Jung, M.C., Thornton, I., & Chon, H.T. (2002). Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea. *The Science of Total Environment*, 295, 81-89.
- Li, Z., Ma, Z., Van der Kuijp, T.J., Yuan, Z. & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. Science of the Total Environment, 468-469, 843-853.
- Medhat, M.E. (2016). Fast neutron activation analysis by means of low voltage neutron generator. *Results in Physics, 6,* 860-862.
- Vega-Carrillo, H.R., Rivera-Pérez, E. (2014). Moderator for neutron activation with the photoneutrons produced by a LINAC. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299, 1499-1507.

- Vega-Carrillo, H.R., & Martínez-Ovalle, S.A. (2016). Few groups neutron spectra, and dosimetric features, of isotopic neutron sources. *Applied Radiation and Isotopes, 117,* 42-50.
- Verma, H.R. (2007). Atomic and Nuclear Analytical Methods, 243-268. Springer, New York.
- Viererbi, L., Vins, M., Lahondová, Z., Fuksa, A., Kucera, J., Koleska, M., Voljanskij, A. (2015). Mercury mass measurements in fluorescent lamps via neutron activation analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 116, 56-59.
- Zaichick, V., & Zaichick S. (2013). The effect of age on Br, Ca, Cl, K, Mg, Mn, and Na mass fraction in pediatric and young adult prostate glands investigated by neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 82, 145-151.