

Determinación de la fracción de masa de lantano (La) en suelos mediante análisis por activación neutrónica

Determination of lanthanum (La) mass fraction in soil by neutron activation analysis

Óscar Alberto Sierra¹, David Leonardo Alonso², Guillermo Abel Parrado¹, Diana Carolina Herrera³, Andrés Felipe Porras¹, Mary Luz Peña¹

Revista Investigaciones y Aplicaciones Nucleares, 4, 5-15, 2020

Recibido: 26 de mayo de 2020

Aceptado: 30 de septiembre de 2020

Publicado en línea: 5 de noviembre de 2020

Doi: <https://doi.org/10.32685/2590-7468/invapnuclear.4.2020.516>



Esta obra está bajo licencia internacional Creative Commons Reconocimiento 4.0.

Citación: O. A. Sierra, D. L. Alonso, G. A. Parrado, D. C. Herrera, A. F. Porras y M. L. Peña, “Determinación de la fracción de masa de lantano (La) en suelos mediante análisis por activación neutrónica”, *Revista Investigaciones y Aplicaciones Nucleares*, n.º 4, pp. 5-15, 2020.

<https://doi.org/10.32685/2590-7468/invapnuclear.4.2020.516>

Resumen

Este trabajo describe el procedimiento llevado a cabo mediante la técnica de análisis por activación neutrónica para la validación de la determinación de la fracción de masa de lantano (La) en matrices de suelo. En este estudio se muestran los principios del método relativo del análisis por activación neutrónica instrumental y el desarrollo experimental implementado para realizar la evaluación de los parámetros de desempeño: selectividad, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, rango de trabajo, precisión, veracidad e incertidumbre. Los resultados muestran que en el rango de 0,66 a 38,0 mg/kg de La, el método cumple con los criterios de aceptación establecidos en el proceso de validación, y por lo tanto su determinación con la técnica desarrollada ofrece resultados satisfactorios.

Palabras clave: Análisis por activación neutrónica instrumental, método relativo, validación, parámetros de desempeño, lantano, matrices geológicas.

Abstract

This work describes a procedure conducted using the neutron activation analysis technique for the validation of lanthanum (La) mass fraction determination in soil matrices. This study shows the principles of application of the relative method to instrumental neutron activation analysis and presents the experimental procedure used to evaluate the following performan-

¹ Servicio Geológico Colombiano, Dirección de Asuntos Nucleares, Bogotá, Colombia

² Instituto Nacional de Salud, Bogotá, Colombia.

³ Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Bogotá, Colombia.

Email de correspondencia: osierra@sgc.gov.co

ce parameters: selectivity, linearity, detection limit, quantification limit, precision, trueness and uncertainty. The results show that in the range of 0.66 to 38.0 mg/kg La, the method satisfies the acceptance criteria established in the validation process; as a consequence, the assaying of La by the developed method offers satisfactory results.

Keywords: Neutron activation analysis, comparator method, validation, performance parameters, lanthanum, geological matrices.

1. Introducción

El análisis por activación neutrónica instrumental (AANI) es un método de análisis que busca la determinación química multielemental de una muestra desconocida que generalmente envuelve dos procesos físicos independientes: el primero es la excitación nuclear provocada por la captura de neutrones, y el segundo, la medición de la radiación inducida en la muestra por el proceso de captura.

La excitación de la muestra se da por medio de su exposición a un alto flujo de neutrones térmicos ($>10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), lo que produce, con una alta probabilidad, una reacción de captura neutrónica. De esta forma, el núcleo queda en un estado inestable, que luego de emitir radiación gamma temprana queda en un estado radiactivo. El núcleo radiactivo decae con mayor probabilidad, emitiendo la radiación gamma característica propia del radionúclido formado, la cual se mide e identifica con detectores semiconductores apropiados (figura 1) [1-3].

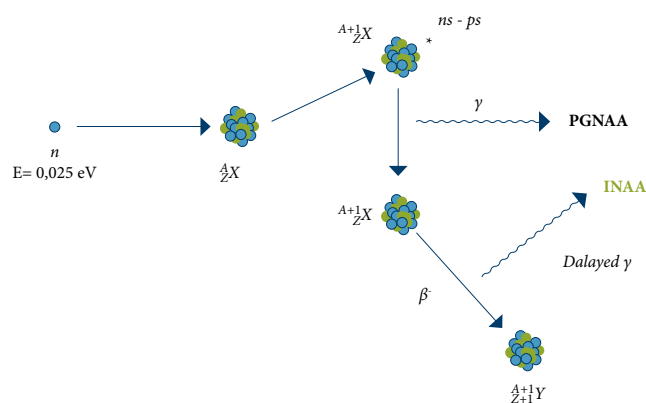


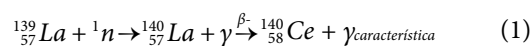
Figura 1. Esquema general del proceso de activación neutrónica

De acuerdo con esta figura, dependiendo de la identidad del núcleo que captura el neutrón (A_ZX), se genera un isótopo radiactivo (${}^{A+1}_ZX^*$) que emite radiación gamma retardada (*delayed*), que tiene una energía característica. Esta última

propiedad, permite la identificación inequívoca de los elementos que componen la muestra, mientras que la medición de la cantidad de fotones emitidos permite establecer la cantidad del elemento presente en la muestra irradiada.

La técnica implementada en la Dirección de Asuntos Nucleares del Servicio Geológico Colombiano utiliza un flujo neutrónico que proviene del reactor nuclear de investigación IAN-R1 para la activación de muestras en la periferia de su núcleo. El método usado para la calibración y cálculo de los contenidos de lantano en la matriz de estudio es el comparador directo, en el cual se irradian simultáneamente una muestra desconocida y un material de referencia de composición conocida. Esto permite la determinación de los contenidos elementales en la muestra elegida mediante la comparación de la radiactividad inducida en ambos materiales [1].

Las muestras que se van a analizar son ubicadas en la posición G3-G4 (véase la figura 2), posición de irradiación para el sistema de gradillas, en la periferia del núcleo del reactor nuclear IAN-R1. El material es bombardeado con un flujo de neutrones térmicos, que para las posiciones utilizadas, es de aproximadamente $1,5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [4], proveniente de la fisión del combustible del reactor nuclear (${}^{235}\text{U}$). Dicho flujo induce en los núcleos una reacción nuclear de captura neutrónica (n, γ). La ecuación 1 muestra un ejemplo de reacción de captura en los núcleos estables de lantano.



Teniendo en cuenta que la energía gamma emitida es característica de cada radionúclido formado, la muestra activada es medida utilizando detectores apropiados para este tipo de radiación. Los detectores semiconductores de germanio hiperpuro Ge (Hp) se utilizan generalmente para dicho propósito, debido a su alta resolución de energía en la medición de la radiación gamma con energías próximas entre sí. Lo anterior sustenta el uso de detectores de germanio en

lugar de detectores de mayor eficiencia, como los detectores de NaI, ya que en muestras complejas en las que se espera una elevada cantidad de fotones de diferentes energías, como es el caso de una matriz de origen geológico, se requiere la mejor capacidad de resolución. Como resultado de la medición, se obtiene el espectro de energías gamma específico de la muestra de interés.

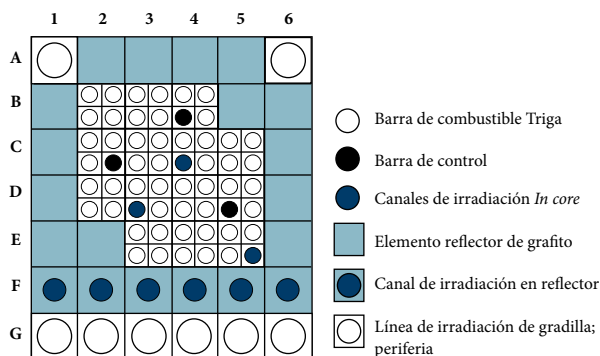


Figura 2. Configuración del núcleo del reactor nuclear IAN-R1

Las ventajas de la técnica de AANI con respecto a otras técnicas de análisis multielemental son las siguientes: 1) es un método no destructivo, 2) determina el contenido total del elemento, 3) no requiere disolución de la muestra, 4) puede ser aplicado al análisis grueso de una de gran cantidad de muestra (de hasta varios kilogramos), 5) la determinación del elemento no depende del estado químico o de la forma física en que se determina, ya que el principio físico de la determinación involucra a los núcleos de los átomos que componen la muestra y no a las capas electrónicas de los mismos, 6) no requiere estándares de composición idéntica a la muestra, 7) en los análisis se puede realizar un diseño experimental, ajustando varios parámetros (masa, flujo de neutrones, tiempos de irradiación, decaimiento, contaje, eficiencia de detector, entre otros) y 8) presenta menos problemas de contaminación de las muestras que otras técnicas analíticas, dado que no requiere digestión química [2].

En el área de geociencias, los métodos de análisis basados en AANI tienen importancia relevante debido a las ventajas que ofrecen si se comparan con metodologías de análisis de química instrumental convencional. Se destacan especialmente la alta sensibilidad a elementos de difícil determinación, como los elementos de las tierras raras, la baja interferencia de matrices orgánicas y la alta precisión y exactitud que pueden alcanzar [5-7]. Esto último los convierte

en métodos de análisis químico primario, que incluso son usados en la fabricación de materiales de referencia de contenido elemental para geociencias [1, 8].

El Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica (LAAN) del SGC ha venido implementando la técnica de AANI desde el año 2009, fecha en que fueron retomadas las actividades de irradiación de muestras con el reactor nuclear de investigación IAN-R1. Desde ese año, la administración del SGC ha procurado el desarrollo y la adquisición de la infraestructura técnica necesaria para la implementación de este ensayo, mediante la formación de personal calificado, la adquisición de instrumentación especializada y la gestión de las licencias de funcionamiento y operación establecidas en el territorio colombiano.

El objetivo principal del LAAN es el desarrollo de las aplicaciones derivadas del uso del reactor IAN-R1, siendo el análisis por activación neutrónica la principal. Sin embargo, se espera el desarrollo futuro de diversas aplicaciones del reactor, como el conteo de neutrones retardados y la datación de materiales mediante huellas de fisión [9].

El presente artículo busca presentar a la comunidad científica el trabajo de validación de la metodología de AANI para determinar la fracción de masa del elemento lantano en matriz de suelo. Si bien la técnica de AANI, por su naturaleza, se aplica en análisis multielemental, se decidió realizar un primer trabajo de validación con un solo elemento, con el objeto de disminuir la complejidad del análisis y probar la pertinencia de la metodología de validación propuesta por el laboratorio. Por lo tanto, se escogió un elemento de interés que pertenece a un grupo de analitos de difícil determinación (tierras raras) en matriz de suelo. Considerando lo anterior, se espera que el presente trabajo se tome como referencia para futuros procesos de validación de la metodología que incluyan un alcance multielemental en diferentes tipos de matrices.

2. Descripción del método

2.1. Equipos, materiales y reactivos

El proceso de activación de los materiales de referencia y las muestras seleccionadas se realizó en el reactor nuclear de investigación IAN-R1 [10] (Bogotá, Colombia; potencia de operación de 20 kW, flujo neutrónico térmico $\sim 1,5 \cdot 10^{11}$ n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) y su posterior análisis con espectrometría gamma se

llevó a cabo en cuatro espectrómetros gamma marca Canberra®, modelos GC 3018 (dos unidades, eficiencia relativa de 30%, resolución de 1,8 keV para fotones de 1,33 MeV) y GC 7020 (dos unidades, eficiencia relativa de 70%, resolución de 2,0 keV para fotones de 1,33 MeV), los cuales cuentan con el software Genie 2000 (versión 3.3 Canberra®) para el procesamiento de espectros gamma. Las fuentes puntuales de calibración usadas en los protocolos de calibración en energía y eficiencia se describen a continuación: fabricante CMI; radionúclidos ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ²²Na, ⁵⁷Co y ¹³³Ba; actividad (kBq): 14,49; 18,05; 12,37; 5,33; 4,55 y 3,34, respectivamente.

Para medir el flujo neutrónico del reactor nuclear se utilizaron monitores de flujo tipo Al-Au (0,1%), con una masa de 5 mg, que se ubicaron en cada una de las veinte posiciones de irradiación disponibles en la gradilla de irradiación de materiales, de acuerdo con la distribución indicada en la figura 3. Para evaluar la especificidad y selectividad del método se empleó solución elemental de lantano certificada (NIST 3127a, fracción de masa de La: 9,939 ± 0,023 mg/kg).

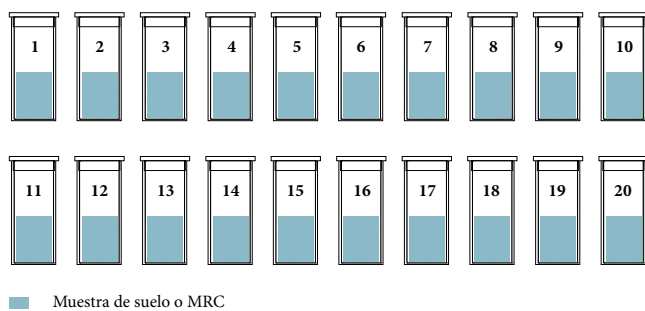


Figura 3. Disposición de muestras en la gradilla tipo (veinte posiciones)

Los materiales de referencia certificados y los patrones internos de suelos empleados en el proceso de validación se relacionan en las tablas 1 y 2.

Tabla 1. Materiales de referencia certificados (MRC) por NIST¹

Material de referencia	Nombre del MRC	Concentración de La (mg/kg)
NIST 2709 ^a	San Joaquin Soil (USA)	21,7 ± 0,4
NIST 2710 ^a	Montana I Soil (USA)	30,6 ± 1,2
NIST 2711 ^a	Montana II Soil (USA)	38,0 ± 1,0

¹ National Institute of Standards and Technology.

Tabla 2. Patrones internos de suelos Wepal²

Referencia	Concentración de La (mg/kg)
Wepal ISE 2011-4 S1	7,57 ± 1,88
Wepal ISE 2013-1 S2	4,47 ± 0,77
Wepal ISE 2015-2 S1	8,36 ± 1,29

² Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories [11].

2.2 Método relativo

A partir del modelo físico mostrado en la figura 1 es posible determinar el modelo matemático descrito en la ecuación 2, para determinar la masa de un elemento constituyente de una muestra desconocida, a partir de la cuantificación de los fotones de radiación gamma detectados, los parámetros de irradiación y decaimiento empleados, las características nucleares de la reacción de captura y las características específicas de flujo neutrónico en la posición de irradiación de la muestra [1].

$$m_x = \frac{C_{tas} * \lambda * M_{La}}{S * D * (1 - e^{-\lambda t_m}) * \phi_{th} * \sigma_{eff} * \Gamma * \epsilon * \theta * N_{av}} \quad (2)$$

Donde:

m_x = masa de lantano presente en la muestra irradiada

C_{tas} = Cuentas netas del fotopico de radiación gamma característico del radionuclido formado

λ = Constante de decaimiento (s^{-1})

M_a = Masa atómica del núcleo activado (g/mol)

t_i = Tiempo de irradiación (s)

S = Factor de saturación ($1 - e^{-\lambda t_i}$)

t_d = Tiempo de decaimiento; tiempo entre el final de la irradiación y el inicio de la lectura (s)

D = Factor de decaimiento ($e^{-\lambda t_d}$)

t_m = Tiempo de medición por espectrometría gamma (s)

ϕ_{th} = Flujo térmico ($n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

σ_{eff} = Sección eficaz efectiva (cm^2)

Γ = Rendimiento de emisión gamma (adimensional)

ϵ = Eficiencia del detector semiconductor (adimensional)

θ = Fracción de abundancia isotópica del núcleo activado

N_{av} = Número de Avogadro

Debido a la incertidumbre asociada a los parámetros nucleares de la ecuación 2, es común que los laboratorios de activación desarrollen métodos comparativos, para los cuales, mediante la irradiación de materiales de referencia certificados (MRC), en conjunto con las muestras desconocidas, es posible estimar el contenido elemental mediante el modelo matemático de la ecuación 3.

$$m_x = m_s \frac{\left(\frac{C}{t * DF_c} \right)_x}{\left(\frac{C}{t * DF_c} \right)_s} * R_\phi \quad (3)$$

Donde los subíndices x y s corresponden a la muestra desconocida y al MRC, respectivamente, y

C = Cuentas netas del fotopico de radiación gamma característico del radionúclido formado

$$D = \text{Factor de decaimiento} = e^{-\lambda t_d}$$

$$F_c = \text{Factor de conteo} = \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda \cdot t_m}$$

$R_\phi = \frac{(\phi_{th})_s}{(\phi_{th})_x}$ = Factor de corrección por variación espacial de flujo térmico

2.3. Condiciones de operación del reactor y de lectura por espectrometría gamma

Antes del proceso de validación se llevaron a cabo varios experimentos para lograr el ajuste óptimo de todos los parámetros de operación, entre ellos, la verificación inicial de la instrumentación crítica para el ensayo, así como la optimización de los parámetros del ensayo (masa, tiempo de irradiación, tiempo de lectura, tiempo de decaimiento, potencia del reactor y geometría de lectura).

Tomando como referencia informes de estandarización de la metodología de trabajo realizados en el LAAN en años anteriores (2009-2013), cuando se realizaron diversas modificaciones a las condiciones de irradiación de muestras en el reactor nuclear IAN-R1 y de lectura de las mismas mediante los sistemas de espectrometría gamma disponibles, se seleccionaron para la presente validación las condiciones operativas relacionadas en las tablas 3 y 4.

Tabla 3. Condiciones generales de operación del reactor para el análisis de La por activación neutrónica

Característica	Valor/descripción
Cantidad de muestra	1 g aproximadamente
Potencia de operación del reactor nuclear IAN-R1	20 kW
Flujo de neutrones	~ 1,5 · 10 ¹¹ n cm ⁻² s ⁻¹
Tiempo de irradiación	4 h
Sistema de irradiación	Gradilla de 20 posiciones
Posición de irradiación	G3-G4
Monitor de flujo neutrónico	Lámina de Al-Au (0,1%), 0,1 mm de espesor, 5 mg de masa

Tabla 4. Condiciones de lectura mediante espectrometría gamma

Característica	Valor/descripción
Tiempo de decaimiento	7-14 días
Tiempo de lectura por espectrometría gamma	3 horas
Modo de adquisición	PHA (altura de pulso)
Tiempo muerto máximo	15 %
Geometría de lectura	(15,05 a 21,50) mm
Software de cálculo de áreas e identificación de radionúclidos	Genie 2000 v 3.3
Software de cálculo de fracción de masa	Hoja de cálculo de Microsoft Excel* desarrollada por el laboratorio

2.4. Procedimiento de validación

Con el objetivo de validar del método relativo para la determinación de Lantano en muestras geológicas de suelos en el rango previsto, se seleccionaron los parámetros de desempeño relacionados en la tabla 5, donde además se describe la metodología utilizada para evaluar cada uno de ellos. En general, la validación se llevó a cabo de acuerdo con las definiciones, condiciones generales y el desarrollo establecidos en la guía para la validación o confirmación de métodos de ensayo del SGC, que considera los lineamientos de validación establecidos por la Eurachem [12].

Tabla 5. Parámetros de desempeño usados en la validación

Parámetro	Determinación	Criterio de aceptación
Especificidad y selectividad	<ul style="list-style-type: none"> Análisis de blancos Análisis de espectros en 3 MRC Adición de disolución de lantano a un MRC 	Ausencia de señal en el blanco
Linealidad	<ul style="list-style-type: none"> Linealidad instrumental: medición de la actividad específica vs. nivel de concentración (4 niveles · 4 réplicas) Linealidad del método: nivel de concentración vs. concentración determinada por el método relativo (4 niveles × 4 réplicas) 	Coefficiente de correlación lineal R>0,95
Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)	<ul style="list-style-type: none"> Análisis de un MRC de bajas concentraciones Fortificaciones de blanco con disolución estándar de la trabajada de forma volumétrica Determinación del LOD y el LOQ según [13-15] 	Señal del fotopico usado para cuantificar es tres veces mayor que el fondo radiométrico
Intervalo de trabajo	<ul style="list-style-type: none"> Se establece como intervalo el comprendido entre el LOQ y el mayor nivel aceptado para la linealidad del método 	Debe ser compatible con los niveles medios de La en suelo (7-53 mg/kg) [16]
Precisión	<ul style="list-style-type: none"> Repetibilidad: 2 niveles; 4 réplicas; mismo analista, misma irradiación Precisión intermedia: 2 niveles; 4 réplicas; mismo analista 4, sesiones de irradiación diferentes Análisis de 2 muestras diferentes en 4 equipos de espectrometría diferentes Reproducibilidad: comparación de los resultados obtenidos por el LAAN en el ejercicio intercomparación Wepal para 2 niveles 	CV < 15 %
Veracidad	<ul style="list-style-type: none"> Porcentaje de error (% E) respecto al valor certificado en el MRC NIST 2709a y la muestra ISE 2013-1 S2 	85 < % E < 115
Incertidumbre	<ul style="list-style-type: none"> Identificación y cuantificación de las fuentes de incertidumbre del método. Cálculo de la incertidumbre total (UT) 	Ut < 10%

3. Resultados y discusión

3.1. Variación del flujo neutrónico

El comportamiento del flujo neutrónico determinado en las diferentes posiciones de la gradilla para tres sesiones de irradiación diferentes se muestra en la figura 4.

La figura indica que la variación del flujo de neutrones es considerable a lo largo de la gradilla. Al moverse hacia el centro de la misma se aprecia un aumento del flujo, con un posterior descenso hacia los extremos de la misma, comportamiento que se observó en las tres sesiones de irradiación evaluadas (G11, G12 y G13).

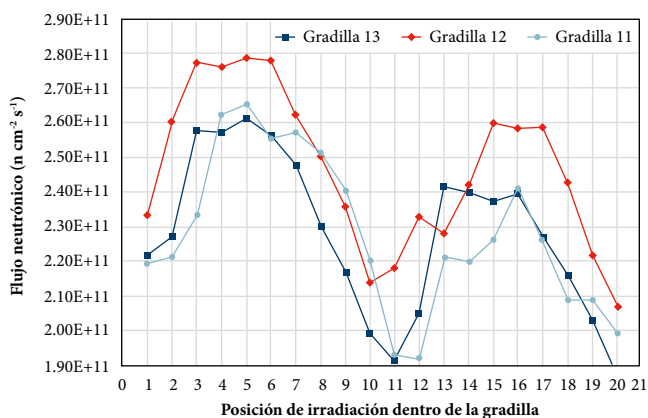


Figura 4. Variación del flujo neutrónico en las veinte posiciones disponibles en la gradilla; G11, G12 y G13 corresponden a tres sesiones de irradiación distintas

Por otra parte, las diferencias relativas en posiciones vecinas (las que se usan como pareja muestra-MRC para el cálculo) superan el 10% en las posiciones extremas de la gradilla, por lo cual el factor R_{ϕ} de la ecuación 3 influye significativamente sobre el cálculo de masa de lantano en la muestra. Caso contrario se tiene en las posiciones centrales, en donde se observó una menor variación del flujo de neutrones y, por lo tanto, un menor efecto del factor R_{ϕ} .

3.2. Resultados de la validación

Especificidad:

Dado que, para irradiar las muestras que se van a analizar con el método, estas deben estar encapsuladas en viales de polietileno, es necesario descartar la presencia del analito en este tipo de material. Por lo tanto, en cada gradilla irradiada se dispone un vial vacío, que para efectos prácticos se deno-

mina *blanco de análisis*. Realizado el análisis de este tipo de blancos mediante espectrometría gamma, queda en evidencia la ausencia de señal proveniente del decaimiento del ^{140}La . Adicionalmente, se prepararon blancos fortificados con lantano mediante la adición de alícuotas de una disolución de la solución estándar NIST 3127a sobre papel filtro Whatman n.º 40. A partir del análisis de estos dos tipos de blancos se pudo comprobar la ausencia de señal en los fotopicos característicos del ^{140}La en los viales usados en el encapsulamiento de las muestras y estándares de suelo.

Con el propósito de observar si las señales del ^{140}La aumentan proporcionalmente con el incremento de su concentración, se realizó la fortificación de un patrón interno de concentración conocida (Wepal ISE 2013-1 S2, 4.47 mg/kg para La) con 0.03 mg de La, usando una dilución de la solución estándar NIST 3127a). Con esta fortificación se estimó un incremento de concentración de 4.47 a 35.28 mg/kg.

A partir de los espectros recolectados fue posible determinar que la relación de intensidades de los fotopicos característicos del ^{140}La incrementa proporcionalmente en la muestra fortificada al aumentar la concentración de La (véase la tabla 6). Se observó que todos los fotopicos del radionúclido de interés tuvieron el mismo nivel de incremento (entre 505% y 509%), con lo cual se demuestra la especificidad del método al producir señales medibles (fotopicos) debidas solo a la presencia de dicho analito.

Tabla 6. Incremento de intensidades en los fotopicos de interés

Fotopico (keV)	Cuentas netas		Incremento (%)
	Muestra sin fortificar	Muestra fortificada	
328,8	134 390	681 160	507
487,0	213 840	1 088 050	509
815,8	79 970	403 880	505
1 596,2	167 250	843 920	505

Selectividad:

Para cuantificar el La en presencia de los demás elementos químicos que componen una matriz geológica de suelos, tanto elementos mayores como elementos traza en diferentes niveles de concentración, se identificó el radionúclido activado ^{140}La en los espectros de energía gamma adquiridos en los tres materiales de referencia certificados disponibles. A partir de los resultados obtenidos se logró la identificación univoca de las energías de emisión gamma del radionúclido activado ^{140}La (328,8; 487,0; 815,8 y 1596,2 keV).

Linealidad:

Dado que en AANI se obtienen valores de concentración a partir de la comparación de la actividad específica determinada instrumentalmente mediante espectrometría gamma, es posible determinar la linealidad instrumental dada por la actividad específica medida en los equipos de espectrometría gamma, así como también la linealidad del método relativo.

Se analizaron cuatro réplicas de cada uno de los materiales de referencia y muestras Wepal relacionadas en la tabla 7. La linealidad instrumental y del método se evaluaron en dos sistemas de espectrometría gamma denominados DETA y DETB.

Tabla 7. Niveles de concentración de lantano empleados para evaluar la linealidad

N.º	Tipo de material	Concentración (mg/kg)
1	Wepal ISE 2013-1 S2	4,47
2	Wepal ISE 2015-2 S1	8,36
3	SRM 2709a San Joaquin soil	21,7
4	SRM 2711a Montana soil II	38,0

En cuanto a linealidad instrumental, los dos sistemas satisfacen el criterio de aceptación establecido, ya que sus coeficientes de correlación lineal (R) son mayores de 0,95 (0,9931 en DETA y 0,9973 en DETB). En cuanto a linealidad del método relativo, los dos sistemas satisfacen el criterio de aceptación establecido, ya que sus coeficientes de correlación (R) lineal son mayores de 0,95 (0,9784 en DETA y 0,9968 en DETB).

Límite de detección y cuantificación:

Para determinar el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) se utilizó la relación deducida por L. A. Currie y Cooper de la actividad mínima detectable [13], [15]:

$$D_{m,l} = \frac{A_m}{\epsilon_{p,1}} \left\{ \left[2bR_1 \{B_{C2,1} + B_{N,1}\} + \frac{A_m^2}{4} \right]^{0,5} + \frac{A_m}{2} \right\} \quad (4)$$

Donde:

$D_{m,l}$ = Actividad mínima detectable

A_m = Recíproco del error fraccional

$\epsilon_{p,1}$ = Eficiencia en la detección para el pico usado en la cuantificación

R_1 = Resolución instrumental para el pico usado en la cuantificación

b = Factor instrumental de multiplicación de rango de canales

$B_{C2,1}$ = Cuentas promedio por canal debido al continuo Compton de los fotones de alta energía

$B_{N,1}$ = Número de cuentas promedio debido al fondo natural

En la figura 5 se compara un espectro de energía producido por el material Wepal 2013-1 S2 con el espectro de fondo asociado, tomados durante un tiempo de 3 h (espectro adquirido en espectrómetro GC 3018). En esta figura queda en evidencia la capacidad de determinación multielemental del método, y se indican, como ejemplo, las posibles señales para la determinación de Sm, U (a partir de la medición del ²³⁹Np), Cr, As, Sc, Fe, K y Na. Sin embargo, como se mencionó en el alcance del presente trabajo, se usarán las señales del ¹⁴⁰La en la prueba de la metodología propuesta de validación.

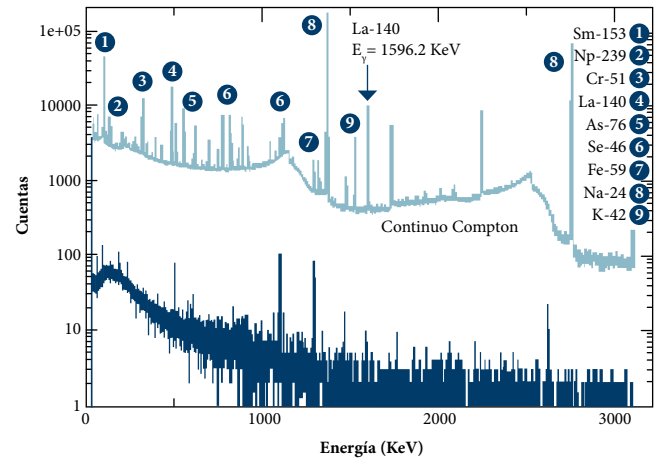


Figura 5. Espectro de radiación gamma emitido por una muestra de suelo (MR Wepal 2013-1 S2) y por un blanco (vial vacío). Se observa el pico de energía de La 1596.2 keV

Se observa que la señal de la muestra está por encima de la proveniente del fondo, en general pueden verse diferencias de hasta dos órdenes de magnitud para cualquier valor de energía. En el AANI el límite de detección, además de depender de la sensibilidad del sistema de detección, depende fuertemente de la señal del continuo Compton de los picos con energía mayor al pico de interés, como puede verse en la Figura 5.

Para la determinación de la $D_{m,1}$ para el ¹⁴⁰La, se analizaron dos picos de energía para el cálculo cuantitativo (487.0 y 1596 keV). En la figura 6 se encuentra la zona del espectro correspondiente a la energía de 1596.2 keV, que es la energía de emisión de mayor intensidad del isótopo radiactivo ¹⁴⁰La.

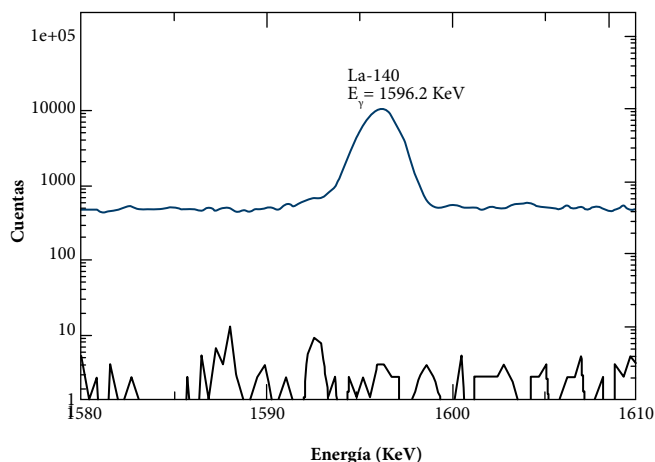


Figura 6. Pico de radiación gamma de 1.596,2 keV, emitido por una muestra de suelo (Wepal 2013-1 S2) y por un blanco

Se observa que el fondo radiactivo es un orden de magnitud más bajo que la señal usada para cuantificar. Algo similar se tiene en la energía de 487 keV. Haciendo uso de estos espectros es posible obtener los valores de entrada de la ecuación 4 para la determinación de $D_{m,1}$. El resultado de este cálculo se muestra en la tabla 8, junto con la conversión de estos valores a unidades de mg/kg mediante el uso de la ecuación 3.

Tabla 8. Valores de $D_{m,1}$, LOD y LOQ determinados para la cuantificación de La por AANI

Energía keV	$D_{m,1}$ (Bq)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
487	0,29	0,38	1,12
1 596	0,18	0,22	0,66

Intervalo de trabajo:

El intervalo de trabajo fue establecido como el intervalo entre el límite de cuantificación del método estimado en el parámetro anterior y el valor máximo aceptado en el parámetro de linealidad. Así, el intervalo de trabajo establecido para el método es de 0,66-38 mg/kg. El rango anterior no satisface completamente el criterio de aceptación, ya que se encuentra en el rango de concentración de La comúnmente reportado en muestras geológicas de suelo (7-53 mg/kg) [16]. Por lo tanto, se debe extender el intervalo de trabajo en futuros exámenes de validación del método mediante el análisis de MRC de mayor concentración para este elemento.

Precisión:

Las tablas 9 a 11 muestran los resultados de las pruebas de precisión indicadas en la tabla 5.

Tabla 9. Repetibilidad con dos analistas diferentes (valores en mg/kg)

W ISE 2013-1 S2 (n = 4)			
Analista 1		Analista 2	
Valor determinado		Valor determinado	
$\bar{x}^{(1)}$	4,42	\bar{x}	4,85
DS ⁽¹⁾	0,54	SD	0,53
CV ⁽¹⁾	12 %	CV	11 %
MRC NIST 2709a (n = 4)			
Valor determinado		Valor determinado	
\bar{x}	22,88	\bar{x}	21,00
DS	2,38	SD	2,20
CV	10 %	CV	10 %

⁽¹⁾ \bar{x} = promedio; DS= desviación estándar; CV= coeficiente de variación

Tabla 10. Precisión intermedia en cuatro sesiones de irradiación diferentes (valores en mg/kg)

MRC NIST 2711a (n = 4)		MRC NIST 2709a (n = 4)	
Valor determinado		Valor determinado	
\bar{x}	39,73	\bar{x}	20,72
DS	2,25	SD	1,13
CV	6 %	CV	5 %

Tabla 11. Precisión intermedia del efecto del cambio del detector usado en la determinación (valores mg/kg)

W ISE 2013-1 S2		MRC NIST 2709a	
Detector	Valor determinado	Detector	Valor determinado
DETA	5,13	DETA	19,77
DETB	4,26	DETB	19,83
DETC	5,03	DETC	19,41
DETD	4,14	DETD	21,93
\bar{x}	4,64	\bar{x}	20,24
DS	0,51	DS	1,15
CV	11 %	CV	6 %

Los resultados de precisión muestran que para los efectos evaluados (repetibilidad, sesiones diferentes de irradiación y cambio del sistema de detección), se cumple con el criterio de aceptación establecido en la validación (CV < 15 %)

Reproducibilidad:

Aprovechando la participación del LAAN en un programa de evaluación del desempeño analítico para la determinación elemental en matriz de suelo (Wepal-ISE [11]), se pudieron comparar los resultados del contenido de lantano (La) reportados por el LAAN mediante el método de AANI con los contenidos reportados por otros métodos analíticos en muestras de similar contenido de lantano. En la tabla 12 se relacionan los valores reportados por diferentes métodos de muestras geológicas de suelo pertenecientes a las dos rondas de intercomparación mencionadas.

Tabla 12. Contenidos de La (mg/kg) reportados por diferentes métodos de análisis

Código de muestra	Método			
	AANI (LAAN)	FRX ⁽¹⁾	ICP-AES ⁽²⁾	ICP-MS ⁽³⁾
ISE 2015-1 S2	30,2	30,3	28,0	27,9
ISE 2015-1 S3	27,3	27,4	24,0	26,4
ISE 2015-2 S2	31,6	30,3	27,4	32,9
ISE 2015-2 S3	31,1	32,2	28,0	31,8

⁽¹⁾ Fluorescencia de rayos X.

⁽²⁾ Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo.

⁽³⁾ Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.

Con estos valores se evaluó la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre AANI y otras técnicas analíticas, para lo cual se realizó un análisis de varianza (Anova) de un factor, empleando un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0,05$). Como resultado de esta prueba, no se encontraron diferencias significativas entre los resultados obtenidos con las diferentes técnicas analíticas usadas en la determinación de lantano.

Adicionalmente, para evaluar este parámetro se realizó una comparación de los resultados obtenidos por el LAAN con los reportados por otros laboratorios mediante la misma técnica de AANI en los ejercicios Wepal realizados en 2015 (cuatro muestras de suelos analizadas por cuatro laboratorios diferentes). Los resultados de la evaluación (tabla 13) muestran que satisface el criterio de aceptación establecido para la reproducibilidad ($CV < 15\%$). Con estos valores se evaluó la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los valores reportados por el LAAN y los reportados por otros tres laboratorios escogidos al azar, que también emplean el método de AANI, para lo cual se realizó un análisis de varianza (Anova) de un factor, empleando un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0,05$). En esta prueba no se encontraron diferencias significativas entre los resultados obtenidos entre el LAAN y los otros tres laboratorios que usaron AANI en el ejercicio.

Tabla 13. Contenidos de La (mg/kg) reportados por diferentes laboratorios empleando el método de AANI

Código de muestra	Laboratorio			
	LAAN	CERT ⁽¹⁾	IPCN ⁽¹⁾	TECNUC ⁽¹⁾
ISE 2015-1 S2	30,2	29,2	30,2	32,3
ISE 2015-1 S3	27,3	28,6	27,4	29,3
ISE 2015-2 S2	31,6	32,9	34,7	34,8
ISE 2015-2 S3	31,1	33,5	35,2	33,6
\bar{x}	30,5	28,2	33,5	33,4
DS	1,3	1,0	1,6	1,7
CV (%)	4,3	3,4	4,6	5,1

⁽¹⁾ Código asignado al laboratorio participante en los ejercicios de intercomparación.

Veracidad:

Se calculó el error en términos de porcentaje (% E) respecto al valor certificado en el MRC NIST 2710a, al valor de referencia en el MRC NIST 2709a y al valor reportado de lantano (La) en la muestra Wepal ISE 2013-1 S2 ($n = 4$), muestras que fueron preparadas por el mismo analista e irradiadas en la misma gradilla (misma sesión de irradiación). Los resultados, relacionados en la tabla 14, muestran que se satisface el criterio de aceptación para la exactitud, ya que el porcentaje

de exactitud calculado estuvo en el rango de 85% a 115% (9,6%; 97,4% y 96,7%, respectivamente).

Tabla 14. Resultados de exactitud en tres materiales diferentes

Muestra	Método			% E
	\bar{x} (n = 4) (mg/kg)	DS (mg/kg)	CV (%)	
MRC NIST 2710 ^a	29,87	2,72	9,09	97,6
MRC NIST 2709 ^a	21,14	1,04	4,92	97,4
W ISE 2013-1 S2	4,32	0,50	11,6	96,7

Incertidumbre:

Como una primera aproximación al cálculo de estimación de la incertidumbre se han tenido en cuenta solamente las componentes más importantes, de acuerdo con lo establecido en la bibliografía [1], [17]. En el diagrama causa y efecto de la figura 7 se encuentran las componentes tenidas en cuenta. En esta figura, la línea central representa la incertidumbre asociada a la determinación de la fracción de masa mediante el método de AANI; las líneas inclinadas indican las categorías principales que incrementan la incertidumbre, y las líneas horizontales indican los componentes específicos considerados significativos en cada categoría.

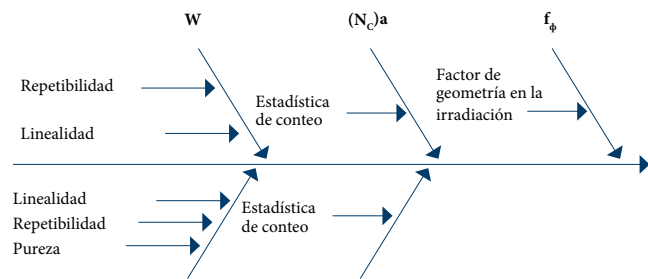


Figura 7. Diagrama de causa y efecto correspondiente a la determinación de la incertidumbre, por AANI, en la concentración de lantano

Teniendo en cuenta los estudios previos realizados para estimar la incertidumbre en AANI, las fuentes de incertidumbre pueden ser agrupadas de acuerdo con los pasos asociados al método en tres categorías [17]: 1) preparación de la muestra y del comparador (categoría W), 2) irradiación (categoría f_ϕ), 3) medida de radiación gamma y análisis (categoría N_c). Se puede notar en la figura que la categoría de preparación de la muestra (W) y de medida de la radiación inducida (N_c) aparecen dos veces, debido a que debe considerarse este aporte tanto para la muestra elegida como para el MRC usado como comparador. En la tabla 15 se encuentran las fuentes de incertidumbre más importantes de cada categoría y la forma de cálculo empleada en el presente trabajo.

Tabla 15. Expresión de la incertidumbre relativa de cada una de las componentes de la incertidumbre en el método de AANI

u_x	Descripción	Incertidumbre estándar $u(x)$	Incertidumbre relativa $u(x) / x$
Preparación de muestras			
W	Repetibilidad masa del analito	$\frac{0,1 \text{ mg}}{\sqrt{9}}$	$\frac{0,1 \text{ mg}}{W\sqrt{9}}$
W	Linealidad masa del analito	$\frac{0,2 \text{ mg}}{\sqrt{9}}$	$\frac{0,2 \text{ mg}}{W\sqrt{9}}$
w	Repetibilidad masa del comparador	$\frac{0,1 \text{ mg}}{\sqrt{9}}$	$\frac{0,1 \text{ mg}}{w\sqrt{9}}$
w	Linealidad masa del comparador	$\frac{0,2 \text{ mg}}{\sqrt{9}}$	$\frac{0,2 \text{ mg}}{w\sqrt{9}}$
w	Pureza	$\frac{P}{\sqrt{9}}$	$\frac{P}{w\sqrt{9}}$
Factor corrección de flujo neutrónico			
f_ϕ	Variación en la geometría de irradiación	$u_{r,1} = \sqrt{\left(\frac{A_{err}(\phi_a)}{N_{\phi a}}\right)^2 + \left(\frac{A_{err}(\phi_c)}{N_{\phi c}}\right)^2 + 2(\sigma_a^2 + (Ln(E))^2 \sigma_b^2 + (Ln(E))^4 \sigma_c^2)}$	
Medición de radiación gamma			
N_a	Estadística de conteo del analito	$A_{error, a}$	$\frac{A_{error, a}}{N_a}$
N_c	Estadística de conteo del comparador	$A_{error, c}$	$\frac{A_{error, c}}{N_c}$

Como primera aproximación, para calcular la incertidumbre combinada (u_c) se realizó la suma cuadrática de las incertidumbres relativas de cada componente, en cada una de las tres categorías. Como resultado, se determinó una incertidumbre total expandida ($k=2$) del 5,7 %.

Finalmente, a partir de la validación realizada se establecen, para el método mencionado, los parámetros de desempeño que se indican en la tabla 16.

Tabla 16. Parámetros de desempeño establecidos para el método de análisis de La en matrices de suelo

Parámetro de desempeño	Criterio o valor experimental	Conclusión
Especificidad y selectividad	Método específico y selectivo	Cumple
Linealidad	Linealidad instrumental: R: 0,9931 en DET03 y 0,9973 en DET06	Cumple
	Linealidad del método comparador: R: 0,9784 en DET03 y 0,9968 en DET06	Cumple
LOD y LOQ	LOD: 0,22 mg/kg LOQ: 0,66 mg/kg	Cumple
Intervalo de trabajo	Desde el límite de cuantificación de 0,66 mg/kg hasta el superior de linealidad de 38,0 mg/kg	Se debe extender el intervalo de trabajo en futuros trabajos
Precisión	87,8%-95,7%	Cumple
Exactitud	90,0%-97,6%	Cumple
Incertidumbre	5,7 %	Cumple

4. Conclusiones

De acuerdo con la planeación efectuada y los resultados obtenidos en la evaluación de los parámetros de desempeño, es posible establecer que el método relativo del análisis por activación neutrónica instrumental es específico y selectivo

para el analito lantano (La), además de preciso, exacto y reproducible bajo las condiciones propias de operación del laboratorio; por tanto, es apto para ser empleado en la determinación del contenido elemental de La en matrices geológicas de suelos en el rango de 0,66 a 38,0 mg/kg.

Dadas las ventajas que ofrece la activación neutrónica en cuanto a la linealidad de respuesta respecto a la concentración del analito, se recomienda la adquisición de materiales geológicos de referencia tipo suelos que contengan lantano con concentraciones superiores a 38 mg/kg, con el objetivo de ampliar el intervalo de trabajo para la cuantificación de este elemento, de tal manera que no solo pueda determinarse en suelos con contenidos naturales, sino que el método también permita su cuantificación en suelos enriquecidos en tierras raras con altos contenidos de lantano, cuyas concentraciones pueden llegar hasta 143 mg/kg [16].

El método desarrollado para el análisis por activación neutrónica en muestras de suelo mostró ser fiable. La evaluación de los parámetros se realizó siguiendo lo establecido por la ISO/IEC 17025:2005. Los resultados de la evaluación de los parámetros de desempeño dejaron en claro que en selectividad, linealidad, límite de detección y cuantificación, rango de trabajo, precisión, veracidad e incertidumbre, el método cumple los requerimientos establecidos. Esto permite establecer una línea de trabajo hacia la validación de más elementos mediante esta técnica y ofrecer a la comunidad científica del país un método de calidad, acorde con los estándares internacionales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al grupo del reactor nuclear IAN-R1 por el posicionamiento de gradillas e irradiación de muestras, y al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por la asesoría y acompañamiento en el proceso de validación por medio de la colaboración de expertos.

Referencias

- [1] R. R. Greenberg, P. Bode y E. A. De Nadai Fernandes, "Neutron activation analysis: A primary method of measurement", *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 66, no. 3-4, pp. 193-241, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>.
- [2] International Atomic Energy Agency, *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory* (IAEA-TECDOC). International Atomic Energy Agency, 1990.
- [3] A. Travesi y J. d. E. N. S. d. Publicaciones, *Análisis por activación neutrónica: teoría, práctica y aplicaciones*. Servicio de Publicaciones de la J. E. N., 1975.
- [4] O. A. Sierra *et al.*, "Estimación de los parámetros de flujo neutrónico f y ϕth a partir de la irradiación de suelos de referencia y monitores de Al-Au", *Revista Investigaciones y Aplicaciones Nucleares*, no. 1, pp. 24-29, 2017, 2017. <https://doi.org/10.32685/2590-7468/invapnuclear.1.2017.18>
- [5] E. L. Hoffman, "Instrumental neutron activation in geoanalysis", *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 44, no. 1-3, pp. 297-319, 1992, [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90053-B](https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90053-B).
- [6] W. M. Arafa *et al.*, "Geochemistry of sediments and surface soils from the Nile delta and lower Nile valley studied by epithermal neutron activation analysis", *Journal of African Earth Sciences*, vol. 107, pp. 57-64, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.04.004>.
- [7] A. El-Taher, "Elemental analysis of granite by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence analysis (XRF)", *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 70, no. 1, pp. 350-354, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.09.008>.
- [8] E. Orvini *et al.*, "Trace element characterization by INAA of three sediments to be certified as standard reference materials", *Microchemical Journal*, Conference Paper [XI Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry] vol. 79, no. 1-2, pp. 239-242, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.05.008>.
- [9] I. A. E. Agency, *Applications of research reactors*. Internat. Atomic Energy Agency, 2014.
- [10] J. Sandoval Lagos y E. M. López, "Desarrollo de capacidades para la operación del reactor nuclear IAN-R1", *Revista Investigaciones y Aplicaciones Nucleares*, no. 2, pp. 15-30, 2018, <https://doi.org/10.32685/2590-7468/invapnuclear.2.2018.52>.
- [11] W. E. P. f. A. Laboratories, "International soil-analytical exchange, Anual report 2015", en "ISE", Wageningen University, Netherland, 2015, vol. ISE 2015.
- [12] B. M. a. U. Ö. (eds.), "Eurachem guide: The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics", 2a. ed., Eurachem, 2014, p. 70.
- [13] P. Bode, "Detectors and detection limits in INAA: I. General theoretical relationships between detector specifications and detection limits", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 222, no. 1-2, pp. 117-125, 1997. <https://doi.org/10.1007/BF02034257>.
- [14] P. Bode, "Detectors and detection limits in INAA: II. Improvements in detection limits with large Ge-detectors, well-type Ge-detectors and anti-Compton spectrometers", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 222, nos. 1-2, pp. 127-132, 1997. <https://doi.org/10.1007/BF02034258>.
- [15] L. A. Currie, "Limits for qualitative detection and quantitative determination: Application to radiochemistry", *Analytical Chemistry*, vol. 40, no. 3, pp. 586-593, 1968. <https://doi.org/10.1021/ac60259a007>.
- [16] EuroGeoSurveys, "Geochemical Atlas of Europe, electronic version", Geological Survey of Finland. [En línea]. Disponible en http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/maps_table.php
- [17] J. Kučera, P. Bode y V. Štěpánek, "The 1993 ISO guide to the expression of uncertainty in measurement applied to NAA", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 245, no. 1, pp. 115-122, 2000, <https://doi.org/10.1023/A:1006760726572>.