

ANÁLISIS DE REACCIÓN NUCLEAR (NRA) Y EMISIÓN DE RAYOS γ INDUCIDOS POR PARTÍCULAS (PIGE)

NUCLEAR REACTION ANALYSIS (NRA) AND PARTICLE INDUCED γ EMISSION (PIGE)

Bruna Salgado G.¹

Recibido: 22 de septiembre 2019 / Aceptado: 25 de noviembre 2019

DOI: 10.26807/ia.v8i1.117

Palabras clave: emisión, partículas, rayos gamma, reacción nuclear

Keywords: emission, gamma rays, nuclear reaction, particles

RESUMEN

En este artículo de revisión se da a conocer el principio de funcionamiento de dos técnicas nucleares modernas: el análisis de reacción nuclear (NRA) y la emisión de rayos γ inducidos por partículas (PIGE). También se mencionan ventajas como la alta sensibilidad y desventajas como la dificultad de interpretar sus espectros. Además, se revisan aplicaciones en donde varios autores han desarrollado trabajos de investigación y se da un resumen sobre lo que se espera de la técnica dentro de los próximos años. Todo esto, con el objetivo de sintetizar los aspectos más importantes de ambas. Así, sirve de ayuda para aquellos que desconocen NRA y PIGE o que se encuentran evaluando la posibilidad y

¹ Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador,
(*correspondencia: bruna.salgado.gaspar@hotmail.com)

factibilidad de aplicarlas. Varios investigadores, que trabajan con las técnicas mencionadas, afirman que los principales factores a tomar en cuenta en una identificación elemental son: la intensidad en la energía del haz, la sección transversal donde ocurre la reacción nuclear, la barrera de Coulomb a superar, el tiempo de exposición y, la cantidad y distribución de los átomos en la muestra.

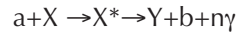
ABSTRACT

In this review article, the operation principle of two modern nuclear techniques is explained: nuclear reaction analysis (NRA) and the emission of γ -induced particles (PIGE). Advantages such as high sensitivity and disadvantages such as the difficulty of interpreting their spectra are also mentioned. Furthermore, a review of the applications where several authors have developed research papers is included. Finally, there's a summary of what is expected of the technique in the years to come. All this, with the aim of synthesizing the most important aspects of both techniques, being helpful for those who have low knowledge of NRA and PIGE or who are evaluating the possibility and viability of applying them. Several researchers who operate with the previously mentioned techniques claim that the main factors to be considered in an elementary identification are: intensity in the energy of the beam, cross section where the nuclear reaction occurs, Coulomb barrier to overcome, time of exposure, and the number and distribution of the atoms in the sample.

INTRODUCCIÓN

Dada la necesidad de analizar elementos livianos, como el hidrógeno o el flúor, que no pueden ser detectados por otras técnicas nucleares, surge el análisis de reacción nuclear (NRA) en conjunto con la emisión de rayos γ inducidos por partículas (PIGE). Las técnicas mencionadas involucran reacciones nucleares y cinemática de baja energía. Cuando los átomos de bajo número atómico que se pretende estudiar son irradiados con un haz de iones o partículas aceleradas (protones, deuterones o partículas α) en condiciones de resonancia, se logra superar la barrera de Coulomb (Verma, 2007). Esta barrera de Coulomb se entiende como una repulsión entre el núcleo del objetivo y el haz de partículas. Cuando el haz es acelerado a bajas energías, solo los elementos livianos logran superar dicha repulsión (Rangel, et al., 2016). Entre las partículas y el objetivo ocurre una reacción que resulta en núcleos excitados. Para poder estabilizarse, dichos núcleos liberan la energía acumulada a manera de partículas secundarias o rayos γ . La energía emitida por los productos de

reacción se relaciona con la energía de los átomos iniciales y la señal que se detecta permite identificar a los átomos de interés presentes en una muestra sólida (Verma, 2007).



Dado que la vida media de los núcleos resultantes es muy pequeña, la emisión ocurre enseguida. Por este motivo, la medición de los productos de reacción debe realizarse de manera simultánea al bombardeo de iones o partículas (Benka, 2011). Emplear bajas energías de aceleración en el haz de partículas es esencial porque, caso contrario, el ruido de las mediciones incrementa de lo contrario incrementa el ruido de las mediciones (Yamamoto, et al., 2003). Existe una relación entre la energía de los átomos iniciales y la señal obtenida, ya que los estados excitados producidos presentan una distribución angular orientada, característica del tipo de reacción nuclear. (Rangel, et al., 2016).

Algunas reacciones nucleares presentan una resonancia aguda en la sección transversal de ciertas energías, lo cual puede aprovecharse para obtener escalas de profundidad y medir

la concentración de impurezas en superficies. La relación entre dichas energías y la profundidad se encuentra ejemplificada en la parte inferior de la Figura 1 (Verma, 2007).

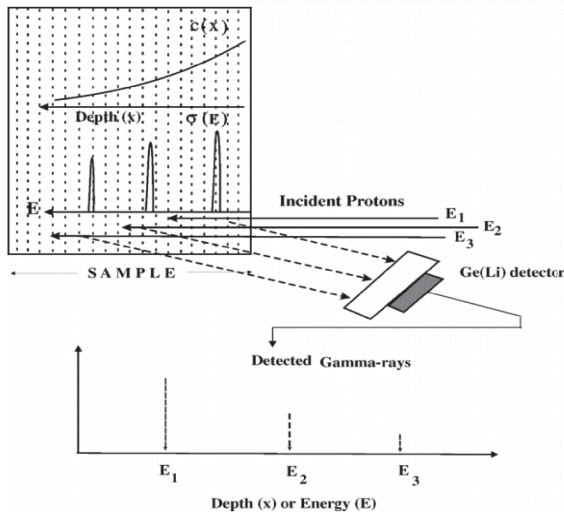


Figura 1. Fenómeno de la emisión de rayos γ inducidos por partículas (Verma, 2007)

La energía detectada en las partículas resultantes a determinada profundidad depende de la relación entre la energía de las partículas en el haz y el camino recorrido por las partículas emitidas. Cuando una reacción ocurre cerca de la superficie de la muestra, se detectan partículas con mayor energía que cuando la reacción ocu-

rra a una mayor profundidad (Krivchitch, et al. 2007).

$$E_p(t) = E_p(0) - \int_0^{t_1} |S_p(t)| dt$$

Figura 2. Ecuación cinemática de la relación energía-profundidad para una reacción (p, α) (Krivchitch, et al. 2007)

Se debe tomar en cuenta que $E_p(0)$ representa la energía incidente de los protones, $E_p(t)$ representa la energía de los protones a una profundidad t_1 y $S_p(t)$ representa el poder de detención de la sustancia ante los protones (Krivchitch, et al. 2007). En otras palabras, la intensidad de la radiación se ve ligeramente atenuada dentro del material (Rangel, et al., 2016).

La pérdida de energía se puede determinar incrementando discretamente las resonancias nucleares cercanas a la energía inicial (Schulz, et al., 2017). Por lo general, los elementos livianos son aquellos cuyas reacciones nucleares llevan secciones transversales lo suficientemente grandes como para obtener las condiciones de resonancia necesarias (Verma, 2007).

La emisión de rayos γ inducidos por partículas o PIGE tiene el mismo principio que el análisis de reacción nuclear o NRA, sin embargo, solo se consideran las reacciones donde las partículas aceleradas del haz son protones y la energía emitida por los núcleos excitados son rayos γ , es decir, reacciones tipo: (p, γ) , $(p, p\gamma)$ y $(p, \alpha\gamma)$. Los rayos gamma que son de-

tectados pueden aparecer por sí solos o combinados con otros protones y partículas α . En algunas reacciones específicas, es posible producir un nuevo isótopo β^- para que decaiga a un estado excitado de otro núcleo con número atómico igual a $Z-1$ que también emitirá radiación gamma (Rangel, et al., 2016). Generalmente, se aplica el PIGE para complementar al PIXE (emisión de rayos X inducido por protones), otra técnica nuclear que se ha vuelto referencial en los últimos años. Ambas llevan una instrumentación similar, pero el PIXE es más sensible a los elementos pesados, mientras que el PIGE presenta mayor sensibilidad hacia elementos ligeros como litio, boro, flúor, sodio, carbono y aluminio. Considerando todo lo anterior, se puede afirmar que los factores más importantes de los que depende PIGE para realizar una identificación elemental son: la intensidad y energía del haz, la sección transversal de la reacción, la barrera de Coulomb que se debe superar, y el número y la distribución de los átomos presentes en la muestra (Mateus, et al., 2007).

Al analizar la cinética de una reacción nuclear se toman en cuenta cua-

tro tipos de energías: la energía cinética de la partícula impactante, la energía cinética de la partícula dispersante, la energía cinética del átomo en retroceso y aquella que se sustrae, es decir, la energía de los rayos gamma inducidos. Cuando la sumatoria de dichas energías es menor a cero, la reacción nuclear es del tipo endotérmica, mientras que cuando la sumatoria de dichas energías es mayor a cero, la reacción nuclear es exotérmica (Verma, 2007).

En este artículo de revisión, se va a explicar de manera general la metodología empleada en los análisis de NRA y PIGE. También se van a ejemplificar resultados de diversas aplicaciones y, además, se discutirán sus ventajas y desventajas en base a todo lo expuesto previamente. Todo con el objetivo de sintetizar el conocimiento básico de ambas técnicas nucleares.

MÉTODOLOGÍA

Preparación de las muestras

Tras recolectar las muestras se procede a la preparación de las mismas. El tipo de preparación depende de varios factores como: el estado de agregación, el tamaño, la composición, y el tipo de analito que se desea estudiar. En muestras sólidas, como dientes o diamantes, se corta por secciones a lo largo del plano vertical y se pule para obtener una superficie lisa de aproximadamente 1 milímetro de espesor. En algunos casos, dependiendo del analito en cuestión, se puede enjuagar con agua destilada y secar a temperatura ambiente en una

habitación limpia. Cada muestra debe ser almacenada en un compartimento individual (Carvalho, et al., 2001).

Para papeles y textiles se procede a recortar pedazos de 2 cm² utilizando tijeras lavadas en metanol. Empleando cinta adhesiva, se pueden adherir los pedazos sobre soportes de acero inoxidable que lleven un agujero de 1 cm² en la mitad. Si se emplea un haz de protones, el grosor de la muestra puede entrar en el rango de 0,05 y 0,2 mm (Ritter, et al., 2017).

Las partículas del aire pueden recogerse en filtros, pero es difícil la obtención de superficies homogéneas (Mateus, et al., 2006). En el caso de muestras pulverizadas, pigmentos, pinturas y aerosoles, se pueden suspender y esparcir sobre superficies a imitar. Lo importante es que el pigmento, o incluso la pintura, tenga un espesor de mínimo 100 micrómetros (Grassi, et al., 2004).

Preparación de estándares

Típicamente, los estándares son construidos por deposición electroquímica en sustratos de sílice o por oxidación de tantalio/aluminio. Se emplea agua enriquecida isotópicamente o gas oxígeno al 90 %. Para evitar que el film preparado quede expuesto al medio ambiente, se puede recubrir con una capa de un óxido similar que contenga oxígeno en su abundancia isotópica natural, es decir, 99,758 % de ^{16}O , 0,204 % de ^{18}O , y 0,037 % de ^{17}O (Pitthan, et al., 2014). Cabe mencionar que no en todos los casos se utilizan estándares.

Análisis de reacción nuclear

La técnica experimental básica gira

en torno al uso de un acelerador, un sistema de transporte, el haz radiante, una cámara de dispersión, detectores y circuitos electrónicos (Verma, 2007).

Los aceleradores de partículas más comunes son los electrostáticos, que son aquellos basados en la producción y amplificación de voltaje. El generador de voltaje consiste de una cinta continua que transporta las cargas electrostáticas provenientes de la fuente de alimentación hasta un terminal hueco. Un elevado potencial se mantiene mediante una carga que fluye de manera continua de vuelta hacia la fuente a través de un divisor de voltaje de muy alta resistencia. Un haz de iones positivos es extraído de la cámara con un oscilador RF de gas ionizado dentro del terminal. Los iones positivos son acelerados a través de un tubo y direccionados al objetivo. Este tipo de aceleradores se encuentran montados dentro de tanques que deben contener un gas aislante a presión. Se puede emplear hexafluoruro de azufre (SF_6) o mezclas de N_2 con CO_2 (IAEA, 2000). Los requerimientos que deben cumplir los aceleradores para NRA son: buena energía de resolución, facili-

dad de cambiar la energía en el haz de radiación y aseguramiento del rango MeV (Benka, 2011).

El haz de iones o partículas (1-10 MeV) que es generado por el acelerador, se conduce a través de una línea de alto vacío y es constantemente re-enfocado por medio de dos pares de cuadrupolos magnéticos antes y después de una desviación a 90° que se logra mediante un imán deflector. Dicha desviación ocurre con el objetivo de direccionar el haz hacia la cámara de dispersión (Tesmer, 1995). Es importante que el número de partículas incidentes sea conocido a cualquier energía (Benka, 2011). Se espera que los haces de iones se ensanchen durante el camino por efecto del aire gracias al fenómeno de dispersión múltiple. El tamaño del haz depende de la distancia hacia la muestra, de la energía y del gas aislante. La instrumentación debe estar diseñada para disminuir este ensanchamiento tanto como sea posible (Yasuda, 2007).

La cámara de dispersión es donde se encuentra la muestra y en algunos casos también el detector. Debe hallarse en condiciones de alto vacío

para evitar interferencias por reacciones nucleares secundarias con el aire, el polvo y la humedad. Para direccionar el puerto de salida de las partículas se debe modificar la posición de un electroimán móvil (Tesmer, 1995).

Generalmente, se emplean detectores de estado sólido que deben ser capaces de medir el número y la energía de los productos de reacción. Se suelen utilizar láminas de tapón para evitar que las partículas dispersas lleguen al detector (Benka, 2011). El detector funciona al generar una señal eléctrica que es proporcional a la energía de las partículas detectadas. Dicha señal se amplifica y se envía a un analizador multicanal que se encuentra conectado al puerto serial de una computadora en donde los datos son almacenados. En el arreglo instrumental que se emplea para poder obtener los espectros, el haz incidente es horizontal y la superficie de la muestra es vertical. El haz incidente se encuentra en el mismo plano horizontal con la línea de detección. El ángulo formado por la normal a la muestra y el haz de incidencia es Θ_1 y el ángulo formado entre la normal a la muestra y la línea

al detector es Θ_2 (Tesmer, 1995). La expresión que relaciona ambos ángulos se indica a continuación:

$$\Theta = \pi - |\Theta_1 + \Theta_2|$$

Para la detección de partículas cargadas por NRA, se mide la sumatoria de energías de acuerdo a la cinética de la reacción. El detector debe colocarse en una posición y un ángulo óptimo donde reciba la energía dispersada por la muestra. Como se ha mencionado previamente, dicho ángulo es distinto para cada tipo de reacción nuclear (Tesmer, 1995).

También se pueden combinar dos o más detectores de silicio para determinar carga (Z) y masa (A). Ésta técnica es conocida como “tiempo de vuelo” y brinda una excelente resolución de profundidad, sin embargo, requiere de un gran flujo de partículas (Verma, 2007).

Emisión de rayos gamma inducidos por partículas

Para obtener el espectro de rayos γ inducidos, la fuente de iones debe tener dos contribuciones principales: la de Bremsstrahlung y la de interac-

ción de Compton. Dichas contribuciones emplean la radioactividad natural para producir radiación con una intensidad relativa constante, lo cual se puede lograr mediante el recorrido por imanes y rendijas. Para la determinación de litio, boro, flúor y sodio se emplean las siguientes reacciones nucleares: ${}^7\text{Li}(p,p'\gamma){}^7\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}(p,\alpha\gamma){}^7\text{Be}$, ${}^{19}\text{F}(p,p'\gamma){}^{19}\text{F}$ y ${}^{23}\text{Na}(p,p'\gamma){}^{23}\text{Na}$ cuyas energías de emisión de rayos γ son de 478, 429, 197 y 440 keV respectivamente. Sus altos valores de sección transversal permiten atingir el objetivo de optimizar la sensibilidad de la técnica analítica. Siempre que los rayos gamma se encuentren entre los productos de reacción, la detección puede realizarse empleando un detector convencional tipo NaI(Tl), BGO o Ge(Li) implementado al final del sistema de vacío donde ocurre la reacción nuclear (Mateus, et al., 2007).

Interpretación y aseguramiento de resultados

Si se emplean estándares, es necesario realizar análisis exhaustivos de manera que se establezcan los parámetros de calibración apropiados, ya que la composición de las muestras

puede ser muy distinta (Mateus, et al., 2006).

Para determinar rendimiento y contribución de la matriz, se pueden emplear muestras de composición conocida. Los límites de detección pueden ser extrapolados a partir de dichas mediciones y por medio del cálculo de valores inferidos del background/fondo (Mateus, et al., 2007). Estos límites dependen en gran medida de la composición de la muestra. Se procede graficando el rendimiento vs la concentración. Si se toma en cuenta la contribución del fondo, se grafica una línea ajustada que traduce el valor del rendimiento mínimo detectable en la concentración del límite. Esta conversión se puede realizar mediante el uso de EYRA (Emitted Ray Yield Analysis), un código para análisis cuantitativos que es apropiado para muestras gruesas e intermedias. Funciona al dividir la muestra en subcapas paralelas a su

superficie integrando las emisiones gamma a lo largo de la profundidad (Mateus, et al., 2007).

La precisión en los resultados de profundidad depende de la dirección y la energía del haz, así como también, del tipo de integración realizado por el software (Schulz, et al., 2017). La sensibilidad de las técnicas tampoco es continua, cada elemento es un caso especial. Los límites de detección varían de isótopo a isótopo por basarse en reacciones nucleares específicas; además, no siempre se obtiene la misma eficiencia de detección. Los picos de energía pueden optimizarse por el tiempo de medida y la exposición al haz. Pero, no hay que olvidar que una exposición muy larga puede resultar en daños por radiación de la muestra, algo especialmente no deseado en un análisis no destructivo (obras de arte, muestras forenses, etc.) (Rangel, et al., 2016).

RESULTADOS

A continuación, se indican varios resultados por autores e investigadores en una gran diversidad de aplicaciones.

Tabla 1. Ejemplos de análisis realizados por medio de NRA. La mayoría de las reacciones nucleares se provocan con un haz de partículas alfa o deuterones

Analito	Matriz	Condiciones Experimentales			Resultados			Autor	Año
		Partícula del haz	Reacción nuclear	Energía del haz	Precisión	Incertidumbre	Límite de detección		
N	Microcristales y nanopartículas de diamante	d	$^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$	1,4 MeV	-	-	15 ppm	Botsoa, et al.	2018
N B	BN films	α	$^{14}\text{N}(\alpha,p_0)^{17}\text{O}$ $^{10}\text{B}(\alpha,p_0)^{13}\text{C}$ $^{11}\text{B}(\alpha,p_0)^{14}\text{C}$ $^{10}\text{B}(\alpha,p_1)^{13}\text{C}$	4,0 - 5,0 MeV	> 10%	5,5–7,0 %	-	Giorginis, et al.	1994
N	Ti y $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ nitrurado	d	$^{14}\text{N}(d, \alpha_1)$	3,0 MeV	-	-	-	Vickridge, et al.	1995
O	Obsidiana	d	$^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$	1,7 MeV	-	1,9 %	-	Murillo, et al.	1998
O	Aleaciones de cobre	d	$^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$	2,0 MeV	-	-	-	Ioannidou, et al.	2000

Tabla 2. Ejemplos de análisis realizados por medio de PIGE. La gran mayoría de estos estudios son cualitativos o semicuantitativos

Analito	Matriz	Condiciones Experimentales			Resultados			Autor	Año
		Partícula del haz	Reacción nuclear	Energía del haz	Precisión	Incertidumbre	Límite de detección		
F	Dientes	p	$^{19}\text{F}(p,\alpha)^{16}\text{O}$	6,1–7,1 MeV	–	–	–	Yasuda, et al.	2007
Na	Aerosoles recolectados en filtros de policarbonato	p	$^{23}\text{Na}(p,p'\gamma)^{23}\text{Na}$	0,44 MeV	–	5 %	–	Mateus, et al.	2006
Na	Esmaltes dorados antiguos	p	$^{23}\text{Na}(p,p'\gamma)^{23}\text{Na}$	0,44 MeV	–	5%	–	Fonseca, et al.	2011

El NRA se emplea principalmente para determinar hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno en diversas matrices. El nitrógeno cargado negativamente puede ser encontrado en la superficie de diamantes y nanodiamantes HPHT; y este elemento puede influir en las propiedades físicas y ópticas, como el color. La técnica de NRA ha sido exitosamente implementada en este estudio obteniéndose una sensibilidad de 15 ppm. Para esto se debe emplear un haz de deuterones de 1,4 MeV que induzca la reacción de $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$ (Botsoa, et al., 2018).

Dentro de la ciencia de materiales, también ha sido posible aplicar el NRA para determinar la oxidación

térmica, la cinética de crecimiento y la difusión de siliconas en la región de interfaz Si/SiO₂ (Verma, 2007). Además, en películas delgadas de nitruro de boro, se ha podido analizar de manera simultánea la presencia de nitrógeno y boro depositado. Para esto, se toman en cuenta reacciones de tipo (α , p) (Giorginis, et al., 1994). Las películas delgadas de óxido nitruro de fósforo-litio (LiPON) han podido ser caracterizadas mediante la determinación simultánea de litio y nitrógeno con las reacciones: $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ y $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ (Lamaze, et al., 2003).

Otra aplicación bastante importante del NRA es en la determinación de profundidades, por ejemplo, para el

perfilado de polímeros. Dado que las reacciones nucleares son específicas para cada isótopo, se puede aplicar el NRA para mezclas binarias de polímeros donde uno de ellos se encuentre etiquetado con deuterio en vez de hidrógeno. De esta forma, se pueden predecir las posibles propiedades y el comportamiento general del material (Verma, 2007). La determinación del perfil de profundidad del nitrógeno en capas de Ti y Ti_6Al_4V nitrurado también ha sido exitosa al emplear la reacción $^{14}N(d, \alpha_1)$ (Vickridge, et al., 1995).

En el campo de la arqueología, se han podido caracterizar muestras de obsidiana y de aleaciones de cobre mediante la determinación de su concentración de oxígeno. Dicha determinación permite tener una leve idea de dónde y de qué época provienen tales antigüedades. En estos casos, se recurre a las reacciones: $^{16}O(d, p_0)^{17}O$ y $^{16}O(d, p_1)^{17}O$ (Muriillo, et al. 1998; Ioannidou, et al., 2000).

Por último, cabe mencionar un estudio por NRA que ha permitido estimar la tasa de producción de CO_2 por parte de un grupo animal. Para

esto, se les suministró agua enriquecida con ^{17}O a los animales y se les devolvió a su ambiente. Muestras de sangre fueron obtenidas al inicio y, al cabo de varios días, la comparación determinó la pérdida del trazador isotópico ^{17}O mediante la reacción de $^{16}O(d, n)^{17}F$. Dicha pérdida pudo ser relacionada con la tasa de producción de CO_2 , lo cual puede emplearse para predecir la composición atmosférica a futuro (Verma, 2007).

PIGE por su lado, se emplea generalmente para detectar berilio, magnesio, flúor, aluminio, entre otros. En las ciencias forenses, ésta técnica se está fomentando para la caracterización de diversas matrices, como residuos de disparos, narcóticos, drogas, alimentos, cabello, uñas, telas, pinturas, metales, aleaciones, suelos, vidrios y cerámicas. El PIGE ha resultado ser bastante adecuado en este ámbito debido a que las muestras forenses requieren ser analizadas por métodos analíticos sensibles, exactos y preferiblemente no destructivos (Acharya, et al., 2018).

Una de las aplicaciones más importantes de la emisión de rayos γ inducidos por partículas es en el campo

de la odontología para la determinación de flúor en dientes. Se conoce que una pequeña porción de flúor aplicada en una superficie de diente puede efectivamente prevenir las caries. Por este motivo, se incluye dicho elemento en varios productos como pastas dentales, e incluso en el agua tratada. Sin embargo, no se había encontrado una técnica adecuada para elucidar el fenómeno que ocurre con el flúor en los dientes a micro-escala ya que la mayoría de ellas son destructivas y la información se borraba antes de concluir los experimentos. Mediante la reacción $^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$, PIGE ha sido la única técnica que ha permitido determinar la concentración del flúor en dientes, así como su distribución y penetración en las cavidades. El área que se ha podido analizar es de 3 mm x 3 mm con una profundidad de hasta 4 μm (Yasuda, et al., 2008). Elementos ligeros como el sodio, también han podido ser analizados cuantitativamente mediante PIGE en muestras de aerosol recolectadas de superficies finas como filtros de policarbonatos. La ventaja de haber escogido dicha técnica es que ha permitido trabajar sin la necesidad de estándares comparativos. El rendimiento de rayos gamma emitido

puede ser transformado a concentración mediante comparación con códigos específicos de alta confiabilidad (EYRA). En este caso, los investigadores han encontrado cantidades de sodio en el orden de los 100 ng/cm² (Mateus, et al. 2006). La técnica no analiza únicamente elementos aislados, también se pueden determinar pigmentos compuestos por varios elementos, como la lazurita del lapizlazuli ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$) que está presente en capas delgadas de pinturas de obras renacentistas. Dichas obras de arte son reconocidas como patrimonio cultural por lo que su análisis no puede realizarse mediante técnicas destructivas. En la obra *Madonna dei fusi* de Leonardo da Vinci se ha podido determinar que en las áreas de color azul, a una profundidad de hasta 7,5 μm , un 5% de la pintura corresponde a la lazurita (Grassi, et al., 2004).

Finalmente, es de interés mencionar la aplicación de PIGE para la caracterización de esmaltes dorados antiguos. Investigadores han determinado la presencia de sodio en 2 tipos de esmaltes utilizando el código ERYA y la reacción $^{23}\text{Na}(p,p'\gamma)^{23}\text{Na}$. La presencia de sodio se atribuyó a la

adición de óxido de sodio Na_2O , un componente utilizado con poca frecuencia para la producción de vidrios y cerámicas (Fonseca, et al., 2011).

En ambas técnicas, la limitación a reacciones isotópicas específicas ha

podido ser aprovechada como un aumento en la selectividad. Es importante analizar a continuación, las ventajas y desventajas de estos métodos, para que el lector pueda evaluar la efectividad de aplicar las técnicas de NRA y PIGE en determinadas muestras y condiciones.

DISCUSIÓN

Ventajas de NRA y PIGE

Para la determinación de elementos ligeros presentes en muestras sólidas, el análisis de reacción nuclear NRA ha demostrado ser la técnica nuclear más adecuada. Dado que las partículas emitidas de los productos de reacción deben salir del material, el NRA es el método más sensible a la región cercana a la superficie. Una vez obtenido el espectro energético de las partículas cargadas emitidas, se puede realizar un perfil de concentración vs. profundidad para los elementos seleccionados que se espera encontrar en la cercanía de la superficie de un material. La técnica de NRA tiene una resolución de 50 \AA y una sensibilidad de 50 ppm capaz de detectar profundidades de hasta $6 \text{ }\mu\text{m}$ (Verma, 2007). Por su lado, el

atractivo que tiene el PIGE es ser una técnica no destructiva que tiene la capacidad de aplicarse para análisis multielementales con una alta exactitud y sensibilidad (Ene, 2004). Para la detección de litio, boro, sodio y flúor se han obtenido límites de detección en el rango de 1 a 10 ppm (Mateus, et al., 2007). Con una elevada precisión, es posible realizar una determinación simultánea de carbono, oxígeno y nitrógeno; los principales elementos estructurales de muestras orgánicas y biomédicas. Sin embargo, en este caso, es necesario incrementar un haz de radiación externo (Verma, 2007). Tanto el NRA como el PIGE han sido implementados en una diversa gama de aplicaciones en los campos de odontología, medicina, mineralogía, polímeros, materiales y arqueología.

Desventajas de NRA y PIGE

A pesar de ser bastante útil, la técnica del análisis de reacción nuclear no permite la determinación de elementos pesados. Por este motivo, se suele acudir a técnicas como PIXE y RBS. Además, las reacciones son específicas para isótopos. Esto quiere decir que para cada isótopo de determinado elemento, se debe encontrar una reacción por separado que sea selectiva y que sea capaz de superar a la barrera de Coulomb (Verma, 2007). En cuanto al PIGE, por el hecho de restringirse a detectar reacciones donde la radiación emitida es del tipo γ , las posibilidades de reacciones nucleares son aún menores. Para realizar un análisis mediante PIGE, a veces se debe recurrir a la ayuda de estándares de comparación, pero este procedimiento solo da buenos resultados cuando la ma-

triz del estándar se asemeja lo suficiente a la muestra que se quiere analizar. Dicha dificultad puede limitar al número de aplicaciones de la técnica (Mateus, et al., 2006). Otros limitantes dentro de NRA y PIGE son la dependencia en el tipo de partículas incidentes, de la energía del haz y de la sección transversal de cada reacción nuclear. Al bombardear un objetivo complejo, el número de reacciones posibles aumenta, lo cual puede dificultar la interpretación de los espectros (Ene, 2004). Las radiaciones no deseadas, por ejemplo, la emisión de neutrones, puede ser ocasionada por reacciones con deuterones o partículas α (Verma, 2007).

La precisión en las profundidades determinadas depende de una gran cantidad de factores que incluyen al funcionamiento del software en sí (Schulz, 2017).

CONCLUSIONES

En base a el conocimiento sobre la distribución angular de los rayos γ se puede optimizar la posición del detector de manera que se obtenga el máximo de emisión, minimizando tiempos de medida y previniendo

daños por radiación en la muestra (Rangel, et al., 2016).

Para poder evitar el uso de estándares, es necesario emplear reacciones con secciones transversales conocidas (Fon-

seca, et al., 2017). Solo mediante la continua investigación es posible enriquecer el EYRA (del inglés Emitted Radiation Yield Code) con secciones transversales de reacciones nucleares relevantes a lo largo de la profundidad de las muestras (Fonseca, et al., 2010).

Los principales factores que influyen en una identificación elemental son: la intensidad de la energía del haz, la sección transversal de la reacción nuclear, la energía de Coloumb, el número y la distribución de átomos en la muestra, además del tiempo de exposición de la misma (Mateus, 2017).

¿Qué es lo que se espera de la NRA y PIGE a futuro? Varios investigadores han desarrollado formas de mejorar las técnicas nucleares discutidas, principalmente en el aspecto de sensibilidad. La posición del detector de rayos gamma es sumamente importante dado que las reacciones nucleares tienen una distribución angular de emisión orientada a una dirección específica. Por este motivo, se ha descubierto que al modificar la configuración del detector basándose

en la distribución angular de la reacción conocida, se puede captar el máximo de emisión gamma minimizando el tiempo de medición y la dosis de radiación requerida (Rangel, et al., 2016). Para la determinación de elementos presentes en aceros y aleaciones metálicas, se ha propuesto seleccionar canales de reacciones nucleares midiendo las coincidencias neutrón-gamma específicas lo cual ha demostrado superioridad de sensibilidad en relación a otros métodos. Como se ha podido verificar en esta revisión bibliográfica, el análisis de reacción nuclear con la emisión de rayos γ inducidos por partículas es la técnica nuclear más adecuada para la detección de elementos ligeros en superficies sólidas. Este análisis permite identificar y determinar concentraciones cualitativa y cuantitativamente, así como profundizar de manera selectiva y no destructiva. Con el mejoramiento de ambas técnicas en conjunto, se han ido diversificando las posibles aplicaciones y se espera que superen a otras técnicas analíticas en cuestiones de sensibilidad, selectividad, precisión y exactitud (Ene, 2004).

LISTA DE REFERENCIAS

- Acharya, R. & Pujari, P. (2018). Potential of conventional and internal monostandard NAA and PGNAA and PIGE in forensic sciences: An overview. *Forensic Chemistry*, 12(1), Pp. 107-116
- Asking, L., Swietlicki, E. & Garg, M. (1987). PIGE analysis of sodium in thin aerosol samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 22(1-3). Pp. 368-371
- Benka, O. (2011). *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Second edition, Weinheim-Germany, Pp. 229-236
- Botsoa, J., Sauvage, T., Courtois, D., De Sousa, D. & Barthe, M. (2018). Study of Nitrogen content in HPHT by nuclear reaction analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 450(1). Pp. 315-318
- Carvalho, M., Karydas, A., Casaca, C., Zarkadas, Ch., Paradellis, Th., Kokkoris, M., Nsouli, B. & Cunha, A. (2001). Fluorine determination in healthy and carious teeth using the PIGE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 179(1). Pp. 561-567
- Ene, A. (2004). Improvement of sensitivity in PIGE analysis of steels by neutron-gamma coincidences measurement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 222(1). Pp. 228-234
- Fonseca, M., Jesus, A., Luis, H., Mateus, R., Cruz, J., Gasques, L., Galaviz, D. & Ribeiro, J. (2010). PIGE analysis of magnesium and beryllium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 268(1). Pp. 1806-808
- Fonseca, M., Luis, H., Franco, N., Reis, M., Chaves, P., Taborda, A., Cruz, J., Galaviz, D., Fernandes, N., Viera, P., Ribeiro, J. & Jesus, A. (2011) Golden glazes analysis by PIGE and PIXE techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 269(1). Pp. 3060-3062

- Fonseca, M., Mateus, R., Santos, C., Cruz, J., Silva, H., Luis, H. Martins, L. & Jesus, A. (2017). Quantitative analysis of Li by PIGE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 406(Parte A). Pp. 144-147.
- Giorginis, G., Misaelides, P. & Conti, M. (1994). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 89(1). Pp. 100-103.
- Grassi, n., Migliori, P., Mando, P. & Calvo del Castillo, (2004). Identification of lapiz-lazuli pigments in pait layers by PIGE measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 220(1). Pp. 48-52.
- Ioannidou, E., Bourgarit, D., Calligaro, T., Dran, J., Dubus, M., Salomon, J. & Walter, P. (2000). RBS and NRA with external beams for archaeometric applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 161(1). Pp. 730-736.
- International Atomic Energy Agency IAEA, (2000), *Instrumentation for PIXE and RBS*, Austria-Vienna, Pp. 2-3.
- Krivchitch, A. & Lebedev, V. (2007). Application of nuclear reaction analysis for the fluorine content measurements under the aging investigations of gas-filled particle detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 581(1). Pp. 167-170.
- Lamaze, G., Chen-Mayer, H., Becker, D., Vereda, F., Goldner, R., Haas, T. & Zerigian, P. (2003). *Journal of Power Sources*, 119(1). Pp. 680-685.
- Mateus, R., Jesus, A., Reis, M. & Ribeiro, J. (2006). Quantitative analysis of light elements in aerosol samples by PIGE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 249(1). Pp. 784-788.
- Mateus, R., Jesus, A., Fonseca, M., Luis, H. & Ribeiro, J. (2007). The sensitivity of the PIGE analytical technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 264(1). Pp. 340-344.
- Murillo, G., Policroniades, R., Tenorio, D., Mendez B., Andrade, E., Pineda, J., Zavala, E. & Torres, J. (1998). Analysis of Mexican obsidians by IBA techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 136(1). Pp. 888-892.

- Pitthan, E., Correa, S., Soares, G., Radkte, C. & Stedile, F. (2014). Synthesis and applications of ^{18}O standards for nuclear reaction analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 332(1). Pp. 56-59
- Rangel, P., de Almeida, M. & Medina, N. (2016). Improvements in the PIGE technique via gamma-ray angular distribution. *Microchemical Journal*, 126(1). Pp. 287-295
- Ritter, E., Dickinson, M., Harron, J., Lunderberg, D., DeYoung, P., Robel, A., Field, J. & Peaslee, G. (2017). PIGE as a screening tool for Per- and polyfluorinated substances in papers and textiles, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 407(1). Pp. 47-54
- Schulz, A., Bakhru, H., DeRosa, D., Higashiya, S., Rane-Fondacaro, M. & Haldar, P. (2017). Quantifying lithium in the solid electrolyte interphase layer and beyond using Lithium- Nuclear Reaction Analysis technique, *Journal of power sources*, 360(1). Pp. 129-135
- Tesmer, J. & Nastasi, M. (1995). *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Materials Research Society, Pittsburgh-USA
- Verma, H. (2007). *Atomic and Nuclear Analytical Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*. Springer, Berlin, Pp. 269-293
- Yamamoto, H., Nomachi, M., Yasuda, K., Iwami, y., Ebisu, S., Yamamoto, N., Sakai, T. & Kamiya, T. (2003). Fluorine mapping of teeth treated with fluorine-releasing compound using PIGE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 210(1). Pp. 388-394
- Yasuda, K., Hai, V., Nomachi, M., Sugaya, Y. & Yamamoto, H. (2007). In-air micro-PIGE measurement system for fluorine analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 260(1), Pp. 207-212