

APLICACIONES ANALITICAS DE LAS RADIACIONES

Los métodos radioquímicos de análisis poseen ventajas peculiares, tales como su rapidez y elevada sensibilidad, y en ocasiones permiten obtener resultados que no se podrían lograr por otros medios. Encuentran aplicaciones cada vez más numerosas y variadas no sólo en la investigación pura, sino también en medicina e higiene, en muchas industrias, tales como la minera, la textil, la metalúrgica y la petrolera, y en otras esferas como la arqueología y la criminología.

Como señala el Profesor G. de Hevesy, cuyo histórico artículo sobre la materia se publica en otras páginas de este número, «la primera aplicación de la radiactividad en química analítica es tan antigua como el descubrimiento de la propia radiactividad». Pero esa técnica no cesa de perfeccionarse a medida que nuevas necesidades estimulan la elaboración de otros métodos, y que el instrumental moderno - el reactor nuclear, el acelerador de partículas y la calculadora electrónica - abre posibilidades más amplias.

Estos fueron los temas que examinó un simposio reunido por el OIEA en Salzburgo, del 19 al 23 de octubre de 1964, al que asistieron 278 participantes procedentes de 28 países y de 5 organizaciones internacionales.

La reunión prestó particular atención al análisis por radiactivación, materia a la que se dedicaron seis de las nueve sesiones del simposio. Con arreglo a este método, la sustancia que se quiere investigar se irradia con neutrones o partículas cargadas, o con radiaciones electromagnéticas, como los rayos X. Esta irradiación origina en la sustancia transformaciones nucleares seguidas de desintegración radiactiva. Cada elemento produce núclidos que emiten radiaciones de energía y período de semidesintegración característicos, por medio de los cuales aquél puede ser identificado y medido. Algunas sesiones se consagraron a diversas aplicaciones en que se utilizan como generadores de radiaciones reactores nucleares, aceleradores y fuentes radioisotópicas; también se estudiaron las técnicas experimentales y la utilización de calculadoras electrónicas para el análisis por activación. En dos sesiones se examinaron las aplicaciones analíticas de los indicadores radiactivos y en una el empleo de las fuentes radiactivas en el análisis elemental, que se lleva a cabo estudiando la absorción y dispersión de las radiaciones o la naturaleza de la radiactividad secundaria emitida por una muestra irradiada.

En su discurso inaugural, el Dr. H. Seligman, Director General Adjunto del OIEA (Investigaciones e Isótopos), señaló que las deliberaciones se dedicarían en su mayor parte al análisis por activación - la más difundida de las técnicas radioanalíticas. Manifestó que los progresos registrados en esta esfera durante los últimos años guardan una estrecha relación con los adelantos tecnológicos realizados en otros campos, sobre todo en lo que se refiere a la construcción de analizadores multicanales, aceleradores de pequeñas dimensiones y calculadoras electrónicas. Dijo que, «si bien el análisis por radiactivación ocupa un lugar predominante entre los métodos de

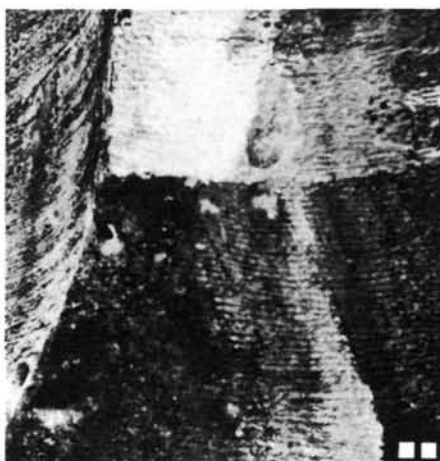
análisis isotópico, no es en modo alguno la única técnica de interés.» «En el simposio se expondrá una considerable variedad de ideas sobre cuestiones muy diversas. Algunas de las memorias que se presentarán describen técnicas susceptibles de aplicarse como métodos continuos de análisis - posibilidad que interesa cada vez más a la industria moderna».

En un estudio preliminar, W.W. Meinke (Estados Unidos) destacó que el análisis radioquímico no constituye en modo alguno una novedad - incluso el análisis por radiactivación se comenzó a practicar hace casi 30 años en los laboratorios del Profesor Hevesy. En un terreno tan trabajado, ya no basta con idear o perfeccionar técnicas solamente por amor a las mismas. El analista de hoy día se encuentra con un número creciente de métodos y técnicas basadas en principios físicos, químicos y biológicos; para poder ser adoptado, un método determinado debe aventajar a todos los demás procedimientos a disposición del analista. El análisis por radiactivación está ahora en boga y constituye sin duda una técnica interesante y de primordial importancia, pero, según el Sr. Meinke, exige en general equipo bastante complicado y costoso. En cambio, se descuidan los métodos a base de indicadores, aunque a menudo el perfeccionamiento de un nuevo método de esta índole suele entrañar gastos mucho menores que los que exige el análisis por radiactivación.

EQUIPO PORTATIL PARA TRABAJOS SOBRE EL TERRENO

Algunos de los participantes estimaron que incluso el análisis por radiactivación se utiliza menos ampliamente de lo que debiera, por haberse adquirido la costumbre de practicarlo con ayuda de un reactor o acelerador costoso y de equipo auxiliar también bastante caro. Desde hace poco se tiende a utilizar pequeños aceleradores que no dan resultados tan buenos como los grandes aparatos, pero que de todas formas permiten realizar trabajos satisfactorios. En los Estados Unidos es posible montar un acelerador con su equipo por unos 50 000 dólares, y varias empresas industriales han juzgado que esta inversión merece la pena. La principal ventaja del método reside en su rapidez, como, por ejemplo, en las determinaciones del oxígeno. Estas han cobrado creciente importancia en los últimos años a medida que ha ido aumentando la demanda de materiales de gran pureza para aplicaciones nucleares, espaciales y otros fines particulares. Los metales suelen hallarse ligeramente oxidados en la masa, y se han aplicado métodos bastante tediosos para determinar su grado de oxidación. En cambio, el análisis por radiactivación permite realizar estas determinaciones a razón de una por minuto, aproximadamente, en lugar de una por hora, al tiempo que se trata de un método preciso y sensible.

En el simposio se manifestó considerable interés por la construcción de equipo portátil - fuentes radioisotópicas que se utilizan para generar neutrones o rayos X. Estos aparatos no permiten alcanzar la precisión característica de las grandes instalaciones, pero pueden ser muy útiles para trabajos sobre el terreno como, por ejemplo, la determinación de la riqueza de un mineral *in situ*.



■ El análisis por activación neutrónica permite distinguir materiales procedentes de distintas canteras antiguas. Este monumento funerario helenístico de Bellefi (Turquía) se halla en una colina de mármol que fue convertida en mausoleo (fotos L. Rybach y H.U. Nissen)

■ La regularidad de las aristas de estos bloques (Ischissar, Turquía) revela la pericia con que se trabajaba en las canteras, de la antigua Grecia.

Pero el interés que ofrecen las técnicas radioquímicas dista de ser meramente económico. J.W. Houtman y J. Turkstra (Países Bajos) se refirieron en una memoria a la popularidad que están adquiriendo los métodos científicos aplicados a objetos de arte. El análisis no destructivo es particularmente interesante, pero también son útiles los procedimientos que sólo exigen muestras diminutas del objeto. Desde la Edad Media, el albayalde se viene empleando en pintura como base y como pigmento blanco. Los métodos de purificación del albayalde han evolucionado considerablemente en el transcurso de los siglos, por lo que las impurezas en él contenidas pueden servir para indicar la edad de los cuadros en que se ha utilizado ese carbonato básico de plomo.

Los análisis por activación neutrónica realizados con muestras tomadas de cuadros pintados entre 1800 y 1875, y en nuestros días, indican que las concentraciones de los distintos elementos en el albayalde moderno no coinciden con las halladas en el producto antiguo. Se han analizado 25 muestras de cuadros antiguos auténticos pintados entre 1510 y 1909, y 18 muestras, de edad conocida, procedentes de fábricas de pigmentos y pinturas. Se ha comprobado que hasta 1850, aproximadamente, el contenido de cobre, plata, mercurio y manganeso permanecía relativamente elevado y constante, pero después de esa fecha la concentración disminuyó a un décimo, poco más o menos, del valor original; en cambio, el contenido de cinc y de antimonio insoluble, que era escaso antes de 1940, ha aumentado netamente desde entonces.

La activación neutrónica se ha utilizado asimismo para determinar el origen del mármol empleado para esculturas o como material de construcción

en la Grecia antigua. L. Rybach y H.U. Nissen (Suiza) manifestaron que si bien el mármol blanco es una roca químicamente muy pura, sus propiedades visibles pueden acusar diferencias notables. Después de analizar un gran número de cortes delgados de mármol puro de Grecia y Anatolia, se comprobó que era difícil diferenciar con seguridad las muestras procedentes de la mayor parte de las localidades. Se siguió el procedimiento de medir las variaciones del contenido de oligoelementos en los cristales de carbonato que compone el mármol. Se sometieron a activación neutrónica pequeñas muestras de esta roca para determinar su contenido de sodio, y se observó que al mismo tiempo podía determinarse la concentración de manganeso. Por este procedimiento, se pudieron establecer las características de mármoles procedentes de varias canteras antiguas. En algunos casos, los resultados coinciden parcialmente, por ejemplo, en las muestras procedentes de Samos y de Priene, geológicamente relacionadas - mientras que en otros se han podido diferenciar netamente muchos lugares de origen.

IDENTIFICACION DE CABELLOS

La identificación del cabello humano puede ser importante en criminología. F.W. Lima, H. Shibata y L.T. Atalla (Brasil) señalaron que en la investigación criminal suelen darse casos en que el indicio más importante es la presencia de cabellos en las manos de la víctima, en el instrumento homicida, o en las inmediaciones del lugar del crimen. Algunas veces este indicio consiste en un solo cabello. La identificación del cabello de una persona por medios clásicos no es siempre segura; además, los cabellos de un mismo individuo son parecidos entre sí, pero no idénticos en lo que respecta a características tales como tamaño, forma, grado de pigmentación o longitud. El mero parecido no es suficiente, pues es posible que otra persona tenga cabellos semejantes al examinado. Ahora bien, la identificación puede hacerse mucho más precisa recurriendo al análisis por radiactivación con miras a determinar los elementos inorgánicos contenidos en el pelo. Conociendo el contenido de cobre, bromo, cinc y sodio de un solo pelo, se puede identificar la persona de la que éste proviene. La probabilidad de encontrar dos personas con proporciones idénticas de esos elementos en el cabello es de 1 en 15 000, aproximadamente, pero si se comparan 10 de los 30 elementos que el cabello, puede contener, entonces es posible identificar el pelo de una persona entre 15 000 millones.

H. Spence, T. Cless-Bernert y B. Karlik (Austria) describieron un método analítico para determinar el contenido de boro en los aceros. El acero al boro se utiliza cada vez más en la construcción de reactores nucleares y, en general, siempre que se necesita un material de satisfactorias propiedades de temple. Como la determinación química de este elemento en bajas concentraciones es tediosa y lenta, se ha ideado un método de análisis por activación, que es mucho más rápido, económico y exacto que el análisis químico corriente. Con arreglo a dicho método, las muestras de acero se irradian en un reactor; el boro presente absorbe neutrones, por lo que la radiactividad del acero que lo contiene es menos intensa, pudiendo medirse la diferencia. Las muestras de acero que contienen 0,1 % de boro presentan en esas condi-



Muchos esclavos romanos a quienes se les conmutaba la pena de muerte trabajaron en estas canteras de Ischissar (la antigua Synnada), en las proximidades de Afyoukarahissar (Turquía), cuyo mármol blanco se exportaba a puntos tan distantes como Roma. Las canteras siguen aún en explotación.

ciones alrededor del 90 % de la radiactividad que alcanzan las muestras testigo de acero exento de boro. En muestras con 0,008 % de boro, la diferencia de actividad, en comparación con la muestra exenta de boro, es apenas detectable.

D.E. Fisher y R.L. Currie (Estados Unidos) señalaron como motivo principal del vivo interés que despierta la aplicación de estos métodos analíticos a los meteoritos, la posibilidad de obtener en un futuro previsible muestras del material de la superficie de la luna para proceder a su análisis. Manifestaron la esperanza de que el método de activación que describieron en su memoria permita determinar 7 u 8 elementos en muestras de unos cuantos decigramos de materia lunar.

Por ese procedimiento no sólo se podrá obtener más información por miligramo de materia que la que proporcionaría el análisis químico por vía húmeda, sino que también se evita la destrucción de la muestra, que se conservaría para repetición y comparación de las mediciones y para investigaciones futuras. Se ha publicado gran cantidad de datos relativos a la abundancia de los elementos en los meteoritos, desde los componentes principales a los que se encuentran sólo en cantidades minúsculas. Esta información tiene importancia en relación con las teorías sobre el origen y la historia del sistema solar, pero suele ser poco fidedigna debido a que algunos elementos no se prestan al análisis químico y, en el caso de los oligoelemen-

tos, debido a la contaminación por impurezas de los reactivos químicos en el laboratorio. El análisis por activación permite evitar ambas dificultades y tiene además la ventaja de ser rápido y no destructivo.

ANÁLISIS DEL VENENO DE SERPIENTE

E. Moav, S. Gitter, Y. Welwart y S. Amiel (Israel) describieron experimentos realizados con el propósito de estudiar los desplazamientos y mecanismo de acción del veneno de serpiente. Estos venenos consisten en mezclas complejas de agentes tóxicos que contienen cantidades considerables de oligoelementos metálicos. Se examinaron venenos de diferentes especies y se comprobó que contienen grandes cantidades de cobre (del orden de 0,1 %) y de cinc (0,05 %). Se realizó un estudio sistemático, mediante análisis por activación, cuyo fin era utilizar esos oligoelementos metálicos como indicadores internos, e investigar las relaciones existentes entre la naturaleza química, la actividad biológica y la concentración de oligoelementos.

Se examinaron métodos para valorar el oxígeno con ayuda del isótopo estable ^{18}O . Como los períodos de los radioisótopos del oxígeno son demasiado cortos y no es posible emplearlos en calidad de indicadores, se utiliza oxígeno-18 para «marcar» las sustancias de interés. La determinación del ^{18}O va adquiriendo por tanto importancia para el estudio de los procesos en que interviene el oxígeno y para el análisis de este elemento en los sistemas químicos y biológicos. D.C. Aumann y H.J. Born (República Federal de Alemania) señalaron que, si bien el ^{18}O puede medirse con gran exactitud por espectrometría de masas, esto supone un procedimiento largo y costoso. En cambio, irradiando la sustancia con neutrones rápidos, se produce flúor-18, que sirve como medida del contenido de oxígeno-18. Los autores manifestaron que el método es sencillo y no destructivo, pero menos exacto y sensible que el basado en la espectrometría de masas. En el debate habido a continuación, S. Amiel (Israel) puso en duda la conveniencia de utilizar el flúor-18; dijo que empleando nitrógeno-17 podía efectuarse un análisis preciso, sencillo y muy rápido. El Dr. Aumann contestó que la finalidad del método no es valorar vestigios de impurezas de oxígeno, sino determinar la composición isotópica de éste, por lo que no es menester que su sensibilidad sea extraordinaria. S. Amiel y A. Nir (Israel) presentaron asimismo una memoria en la que describen el empleo de fuentes de radiaciones alfa. Cuando las muestras adecuadas se bombardean con heliones, emiten neutrones en proporción a su contenido de oxígeno-18.

D. Gibbons, W.J. Mc Cabe y G. Olive (Reino Unido) estudiaron la posibilidad de emplear un generador de neutrones en lugar de un reactor nuclear para el análisis de lubricantes por activación. El generador de neutrones de 14 MeV constituye una fuente útil de partículas activantes; el flujo neutrónico que emite es relativamente bajo, pero suficiente para una serie de análisis en los que no es de primordial importancia una sensibilidad extremadamente alta y el método tiene la ventaja de ser relativamente poco costoso y sencillo. Los dos elementos, bario y fósforo, que corrientemente se añaden a los lubricantes, reaccionan con los neutrones de 14 MeV y pueden determinarse rápidamente sin necesidad de efectuar manipulaciones químicas. El método

también permite determinar el hierro y el cloro, pero resulta menos sensible en este caso. En conclusión, los autores afirmaron que el análisis por activación neutrónica de aditivos de lubricantes podía convertirse en un procedimiento relativamente sencillo de valoración rápida y no destructiva de varios elementos a la vez.

EMPLEO DE CALCULADORAS ELECTRONICAS

R. Coulomb y J.C. Schitz (Francia) manifestaron que, con ayuda de calculadoras electrónicas, se pueden ejecutar fácilmente y con gastos relativamente bajos análisis por activación neutrónica de gran variedad de elementos en rocas y minerales. Los métodos y programas de calculadora que describieron contribuyen a resolver una serie de problemas geoquímicos y geológicos, que exigen un número siempre creciente de análisis elementales de carácter cuantitativo de rocas, suelo, aguas y plantas. R.E. Wainerdi, L.E. Fite, D. Gibbons, W.W. Wilkins, P. Jiménez y D. Drew (Estados Unidos) describieron un sistema automático perfeccionado y un programa de calculadora para el análisis por activación neutrónica. Se trata de un sistema ultrarrápido para analizar muestras cuyas ligeras variaciones de composición es interesante conocer - por ejemplo, en la valoración del cobalto y del hierro en el suero sanguíneo. El sistema permite activar las muestras aislada o simultáneamente. Su costo asciende a unos 70 000 dólares y, con calculadora IBM, a unos 100 000 dólares. Con un tiempo de recuento de 60s por muestra, pueden reunirse datos correspondientes a 4 040 muestras diarias.

En las sesiones dedicadas a indicadores radiactivos se describió toda una serie de ingeniosos métodos aplicables a muchos fines diferentes. S.C. Ellis y J.H. Barrett (Reino Unido) expusieron un método radiométrico para determinar la cantidad de apresto gelatinoso en un hilado. En muchos procesos textiles se aplica al hilado una delgada capa de apresto para disminuir su tendencia al encogido y aumentar su resistencia al agua. Es muy conveniente medir el espesor del apresto a lo largo del hilo, pero esta operación no es fácil, dada la extrema delgadez de la capa aplicada. Además, no se quería utilizar sustancias radiactivas hasta después de haber sacado las muestras de hilado de la fábrica. Se siguió el método de medir la capa utilizando azufre radiactivo como reactivo. Se añadieron a la gelatina pequeñas cantidades de cobre y seguidamente el hilado se trató con gas que contenía azufre radiactivo. El azufre se combinó con el cobre de la gelatina y la intensidad de la radiación emitida resultó proporcional a la cantidad de gelatina presente sobre el hilado. El método permite medir fácilmente el contenido medio de gelatina, así como comprobar el espesor de la capa a lo largo del hilo con una precisión que sería sumamente difícil alcanzar por otros procedimientos.

H.H. Ross y W.S. Lyon (Estados Unidos) describieron un método para determinar el anhídrido sulfuroso en la atmósfera. La contaminación de la atmósfera es causa de creciente preocupación en muchos países, por lo que tales mediciones han cobrado considerable importancia. La técnica de liberación de radiactividad empleada en este caso es sensible, selectiva y

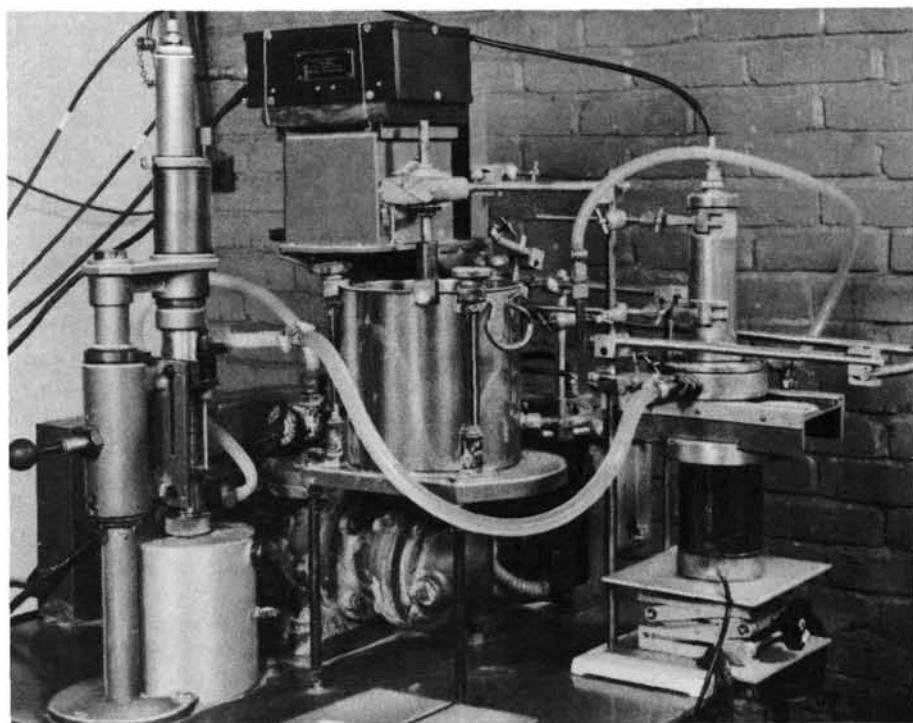
rápida y se presta a su aplicación en sistemas independientes de funcionamiento automático. El método consiste en hacer pasar una corriente de aire a través de una solución que contiene yodo radiactivo. El azufre del aire reacciona con la solución y se libera yodo elemental. Midiendo la reactividad del yodo liberado, es posible calcular la cantidad de azufre absorbido por la solución. Gracias a este método sencillo, se pueden detectar cómodamente tanto los vestigios de azufre que el aire contiene normalmente, como las cantidades relativamente grandes que suelen encontrarse en las proximidades de los puntos de descarga de residuos industriales.

P. Schiller (Checoslovaquia) describió otro método - que consiste en medir la radiación retrodispersa - especialmente interesante para el control de la elaboración de productos farmacéuticos. Con arreglo a este método, la radiación beta dirigida hacia la sustancia que se analiza es reflejada hacia la fuente y puede medirse con exactitud. Los elementos de elevado número atómico* tales como el yodo o el mercurio, producen más radiación retrodispersa que los ligeros, de forma que las variaciones de la intensidad de la radiación retrodispersa medida revelan las variaciones de la composición de un producto. Ello proporciona un medio rápido y eficaz de controlar los distintos componentes. El tiempo necesario para determinar el contenido de yodo de diversos preparados se redujo de 19 h. a unos 10 min. Con ello aumentan las posibilidades de un rápido control analítico - sobre todo en las fases intermedias de un proceso industrial -, pues los resultados no se hacen esperar demasiado. El método es sencillo y la muestra analizada permanece intacta y aprovechable, lo que es interesante desde el punto de vista comercial cuando se trata materiales relativamente costosos.

ANALISIS DE MINERALES SOBRE EL TERRENO

La rapidez con que puede determinarse la composición de un mineral *in situ* es de gran importancia en minería. T. Florkowski, B. Dziunikowski, A. Kosiara y M. Wasilewska (Polonia), describieron la manera en que las fuentes radioisotópicas emisoras de rayos X pueden utilizarse para analizar minerales de hierro, cinc y cobre sobre el terreno, empleando sencillos aparatos portátiles. Los rayos X excitan radiaciones características en la muestra, que se analizan con equipo de recuento. Para cada determinación sólo se necesitan de 2 a 3 min. En la exactitud de los resultados influyen diversas características del mineral extraído del yacimiento, tales como la variación del grado de humedad y la distribución irregular del elemento en la muestra. De todas formas, los aparatos prototipo, sencillos y poco costosos, han resultado sumamente útiles en la explotación de yacimientos de minerales. J.R. Rhodes, T.G. Ahier e I.S. Boyce (Reino Unido) describieron otras dos aplicaciones de la fluorescencia excitada por rayos X en la minería del estaño, utilizando fuentes radioisotópicas. Una consiste en el análisis

* El número atómico es igual al número de protones que contiene el núcleo de un átomo. Cada elemento químico tiene su número atómico propio y los números de todos los elementos forman una serie completa por orden de peso atómico creciente.



Prototipo de analizador de fluorescencia X. (foto: Mineral and Technical Development Ltd.)

continuo de los materiales tratados, que se caracteriza ante todo por su sensibilidad, y la otra, en un análisis rápido de los estratos de mineral *in situ* con un analizador portátil. Los resultados proporcionados por el primer procedimiento indican que es posible alcanzar un aumento considerable de la sensibilidad en comparación con los métodos corrientes.

Los métodos clásicos de fluorescencia inducida por rayos X son particularmente difíciles de aplicar al análisis de elementos de número atómico elevado; P. Martinelli y P. Blanquet (Francia) examinaron la posibilidad de determinar dichos elementos utilizando rayos gamma emitidos por fuentes radioisotópicas, en lugar de rayos X. El principal obstáculo en la aplicación de este proceso era la insuficiencia del equipo electrónico de detección y medición, pero hace mucho tiempo que este equipo se ha perfeccionado y simplificado. Aplicado a ciertos problemas de control industrial, el método presenta notables ventajas sobre los procedimientos tradicionales, ya que permite obtener radiaciones de muy elevada intensidad. Con este método se pueden clasificar automáticamente los minerales pobres de metales pesados, tales como el wolframio, oro, mercurio, plomo y bismuto.

L. Gorski y A. Lubecki (Polonia) expusieron dos métodos de determinación rápida del contenido de wolframio en el acero. Uno se basa en la



Prospección de mineral de estaño con ayuda del analizador isotópico portátil (foto: Hilger and Watts Ltd.)

fluorescencia X excitada por una fuente radioisotópica, especialmente apto para determinar concentraciones de hasta el 11 por ciento, y el segundo, fundado en la retrodispersión de radiaciones beta, se adapta mejor a concentraciones más elevadas. Gracias a estos métodos resulta posible controlar la composición del acero fundido en hornos eléctricos, lo que reviste particular importancia desde el punto de vista económico, ya que la determinación rápida del wolframio en el acero para herramientas permite lograr considerables ahorros al reducir la proporción de wolframio a la estrictamente prescrita por las especificaciones.