

Determinación de uranio mediante radiometría gamma. Primera parte: Evaluación metodológica

Pablo Mendoza*, Patricia Bedregal, Blanca Torres, Marco Ubillús, Eduardo Montoya

Departamento de Química, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se ha implementado un método instrumental para determinar U mediante la técnica de radiometría gamma empleando el pico gamma de 351,9 keV del ^{214}Pb . Se obtiene una curva de calibración lineal ponderada con un coeficiente de correlación $r = 0,9992$ para un rango de concentración de 0 mg/kg a 3180 mg/kg con un límite de detección de 0,8 mg/kg para una masa de muestra de 20 g y tiempo de conteo de 10000 s.

Abstract

An instrumental gamma radiometry method for the quantitative determination of U using gamma peak at 351,9 keV of the ^{214}Pb has been implemented. A linear calibration curve, with a correlation coefficient of $r = 0,9992$, has been obtained, for a working range from 0 mg/kg to 3180 mg/kg of U. The observed detection limit is 0.8 mg/kg for a sample of 20 g, using a counting time of 10000 seconds.

1. Introducción

La energía nuclear como propuesta energética se ha revitalizado en los últimos años y por ende la importancia del uranio como materia prima, generando el incremento tanto de su actividad minera como del impacto ambiental correspondiente. Si bien el uranio se puede evaluar mediante técnicas convencionales como el ICP-MS o técnicas nucleares como INAA y DNAA, la disponibilidad de detectores intrínsecos de Germanio de alta eficiencia, asociados a sistemas de conteo de bajo fondo permite la adecuada aplicación de la técnica de radiometría gamma, basada en la medición de líneas gamma características de los radioisótopos naturales, secuenciados por sus series radiactivas respectivas bajo equilibrio secular.

La presencia de esta radiación establece la principal diferencia entre la minería de Uranio y otras minerías metálicas siendo su presencia a la vez perjudicial y beneficiosa; perjudicial por el riesgo radiológico, y beneficiosa porque permite distinguir de forma clara entre el mineral y los estériles. Esto es importante dado que el uranio se encuentra en muchos yacimientos en concentraciones muy bajas (1000 mg/kg como máximo), lo cual hace necesario llevar las explotaciones de manera muy selectiva,

evitando las diluciones de material estéril con el mineral.

El componente radiactivo en los minerales de uranio procede de los radio-nucleidos de las series del ^{238}U , ^{235}U (actinio), ^{232}Th y ^{40}K cuyas concentraciones exhiben variaciones de acuerdo con la geología y particularidades locales del subsuelo.

Las series radioactivas más utilizadas son las del Torio y del Uranio, mientras que la serie del Actinio se emplea muy poco debido a que el ^{235}U se presenta en la naturaleza mucho más escaso que el ^{238}U .

El propósito del presente trabajo, en una primera etapa, es establecer la relación cuantitativa, mediante curva de calibración por regresión lineal en un rango de trabajo desde los 0 mg/kg hasta 3500 mg/kg de U para cuyo efecto se evalúan los picos gamma de energía plena óptimos para su determinación, así como los factores de corrección de fondo, autoabsorción gamma, coincidencia verdadera γ - γ e interferencias espectrales.

2. Experimental

Todas las mediciones fueron realizadas usando un detector p-GeHP Canberra con una eficiencia relativa de 70 %, y una resolución de 1,05 keV y 1,9 keV a 122 keV

* Correspondencia autor: pmendoza@ipen.gob.pe

y 1332,5 keV del ^{60}Co , respectivamente y una relación pico Compton de 70. El detector está conectado a un analizador digital Canberra DSA 2000 con una señal de conformación trapezoidal.

El detector se encuentra acoplado internamente a un sistema intercambiador automático de muestras, Tema Sinergie modelo SC 100/20, con un blindaje de Pb de 100 mm de espesor forrado con una lámina de Cu electrolítico y otra de Cd de 1 mm a una distancia de 90 mm del detector. El programa de adquisición y tratamiento espectral utilizado es el Genie 2K versión 2.0 (Canberra).

Los estándares de U empleados con una masa conocida de 20 g (Tabla 1) se colocan en envases de plástico de 26 mm de diámetro y 55 mm de altura, los cuales son fijados en un portamuestra de acrílico dentro de un envase tipo Marinelli a una distancia al detector de 5 mm.

Tabla 1. Estándares de U utilizados en la generación de curva de calibración.

Código	Referencia	[U] (mg/kg)	Matriz
1	F1(IAEA)	2,52	Feldespato
2	S-14(IAEA)	29	Mineral Th
3	S-15(IAEA)	85	Mineral Th
4	OKA2(canmet)	218,6	Briholita
5	S-13(IAEA)	330,7	Pechblenda
6	S-17(IAEA)	370	Fosfato
7	RGU-1(IAEA)	400	Mineral U
8	BL-4a(canmet)	1248	Mineral U
9	S-19(IAEA)	2280	Fosfato
10	S-2(IAEA)	2654	Torbenita
11	s-4(IAEA)	3180	Uraninita
12	S-3 (IAEA)	3545	Carnotita

2.1 Selección del radio-nucleidos y pico de energía gamma óptimo de cuantificación

En la Tabla 2 se observa las emisiones gamma principales de los componentes de la serie radiactiva del ^{238}U .

Considerando la secuencia establecida en la serie radiactiva, la información que nos puedan brindar los radio-nucleidos ^{230}Th y ^{234}Th sería la más directa, pero tanto la intensidad de los picos gamma así como del nivel de autoabsorción gamma involucrado minimizan esta posibilidad más aún tomando

en cuenta la dificultad de determinar la eficiencia en dicho rango de energías.

Tabla 2. Emisiones gamma principales de los radio-nucleidos en equilibrio radiactivo en la serie ^{238}U .

Radionúclido	Energía fotón (keV)	
^{214}Pb	295,2	351,92
^{214}Bi	609,29	1120,31
^{226}Ra	186,18	
^{230}Th	143,57	185,77
^{234}Th	92,37	92,79

En la Tabla 3 se observa la variación del fondo natural en el sistema de medición "Gamma" utilizado, considerando el blanco analítico (portamuestra de acrílico + envase Marinelli) en donde el pico de 186,18 keV muestra un fondo significativamente mayor en relación con los demás radionúclidos.

Tabla 3. Fondo natural en sistema gamma.

Energía (keV)	(Tasa de conteo $\pm U_R$) 10^{-3} (cps)
186,2	11,5 \pm ,4
351,9	4,6 \pm 0,2
609,29	4,4 \pm 0,3
1001,01	1,6 \pm 0,2
1120,3	1,8 \pm 0,1
1764,5	3,2 \pm 0,1

Asimismo, el pico de 186,2 keV sufre la interferencia directa tanto del 185,77 keV (^{234}Th) y principalmente del pico de 185,71 keV del ^{235}U con degradación en la resolución del pico correspondiente. Por ello, se emplea el ^{226}Ra sólo de modo referencial, en tanto que, los picos correspondientes al ^{214}Pb y ^{214}Bi muestran una intensidad relativamente adecuada en donde la mayor interferencia correspondería al pico suma del ^{228}Ac (281,9 keV + 328,0 keV) en el pico de 609,3 keV.

Además, la mejor estadística de conteo por un mayor valor de eficiencia y un factor autocoincidencia γ - γ [1] equivalente a la unidad hacen del pico de 351,9 keV del ^{214}Pb la opción más adecuada para la determinación radiométrica del U.

2.2 Cálculo de autoabsorción gamma

Se emplea una fuente patrón de ^{152}Eu de 355,7 kBq (IAEA) fechada al 01-01-81, la que se coloca directamente encima del blanco analítico como del envase contenedor de muestra. Se realiza un conteo de 2000 s luego del cual se evalúan los picos de 121,8 keV,

244,4 keV, 344,3 keV, 779 keV, 964 keV, 1112 keV y 1408 keV mediante el programa Genie 2K calculando el factor de atenuación para cada energía según la ecuación:

$$F_{atte} = \frac{1}{\mu h} (1 - e^{-\mu h}) \quad (1)$$

Donde:

h : altura de muestra (cm)

μ : coeficiente absorción lineal (cm^{-1}) que se determina mediante relación logarítmica entre la actividad del blanco analítico (A_b) y muestra (A_m) para cada energía i.

$$\mu_i = \ln \left(\frac{A_b}{A_m} \right) * (2r)^{-1} \quad (2)$$

Donde:

r : radio de envase de medición (cm)

Se grafica la función energía- F_{atte} extrapolando los valores correspondientes.

2.3 Curva de calibración

A partir de los datos de tabla 4 se grafica la curva de calibración: Concentración (mg/kg) vs actividad específica (cps/g), corregida por autoabsorción gamma y humedad, calculando los parámetros de regresión en forma ponderada [2].

Tabla 4. Datos de Calibración empleando el pico 351,9 keV del ^{214}Pb (tres réplicas por punto de calibración, como mínimo, a excepción del blanco N=12).

Código	[U] (mg/kg)	actividad específica (cps/g)* 10^{-4}	CV (%)
Blanco	0	$2,3 \pm 0,4$	17,4
1	2,5	16 ± 1	6,3
2	29	85 ± 2	2,2
3	85	236 ± 9	3,4
4	218,6	632 ± 22	3,5
5	330,7	852 ± 7	0,8
6	370	990 ± 7	0,7
7	400	1082 ± 14	1,2
8	1248	3477 ± 53	1,5
9	2280	5830 ± 21	0,4
10	2654	6835 ± 45	0,7
11	3180	7860 ± 42	0,5
12	3546	7682 ± 87	1,1

Se obtiene una función lineal en el intervalo de concentración 0 – 3180 mg/kg con coeficiente de correlación $r = 0,9992$ definida como:

$$Y [\text{cps/g}] = 25,7 * 10^{-5} \cdot [x] + 13,32 * 10^{-5} \quad (3)$$

2.4 Cálculo de eficiencia y actividad en muestras estándar

A fin de corroborar el equilibrio secular en las muestras evaluadas se calcula la actividad del ^{226}Ra y la correspondiente al ^{214}Pb . Para ello se determina la eficiencia de medición empleando la muestra de referencia CANMET[†] Uranium Ore BL-4A cuyo valor de referencia para $^{226}\text{Ra} = (15,5 \pm 0,5)$ Bq/g (código 8 en Tabla 1).

Se evalúan los picos de 186,18 keV (^{226}Ra) y 351,9 keV y 1764,5 keV del ^{214}Pb graficando la función $\ln(\text{energía})$ vs $\ln(\text{eficiencia})$, ajustada a un polinomio de segundo orden.

Tabla 5. Eficiencia del detector gamma empleando geometría para medición radiométrica (5 mm a detector-envase $\phi = 13$ mm).

Radionúclido	Energía (KeV)	Eficiencia (%)
^{226}Ra	186,18	19,16
^{214}Pb	351,9	6,05
^{214}Pb	1764,5	1,83

Considerando los datos de intensidad de pico gamma según referencia [3] se calcula la actividad tanto del ^{226}Ra y ^{214}Pb en los estándares empleados cuyos resultados se observan en la tabla 6.

Tabla 6. Relación de actividad (R_A) entre ^{226}Ra (186,18 keV) y ^{214}Pb (351,9 keV) en los estándares de calibración.

Código	^{226}Ra (Bq)	^{214}Pb (Bq)	R_A
1	$0,06 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	1,00
2	$0,39 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,01$	1,05
3	$1,20 \pm 0,10$	$1,03 \pm 0,04$	1,17
4	$3,80 \pm 0,30$	$2,8 \pm 0,1$	1,36
5	$4,08 \pm 0,07$	$3,77 \pm 0,03$	1,08
6	$4,28 \pm 0,05$	$4,39 \pm 0,03$	0,97
7	$4,65 \pm 0,09$	$4,82 \pm 0,03$	0,96
8	$15,7 \pm 0,4$	$15,5 \pm 0,2$	1,01
9	$26,1 \pm 0,3$	$25,9 \pm 0,1$	1,01
10	$30,9 \pm 0,3$	$30,4 \pm 0,2$	1,02
11	$37,5 \pm 0,4$	$34,5 \pm 0,2$	1,08
12	$41,9 \pm 0,6$	$34,1 \pm 0,4$	1,23

2.5 Límite de Detección (LD)

Para el cálculo del límite de detección se aplica la siguiente definición establecida en la referencia [2] página 125.

[†] Canada Centre for Mineral and Energy Technology

$$LD = Y_B + 3 S_B \quad (4)$$

Donde:

Y_B = señal de blanco analítico

S_B = desviación estándar de blanco

Empleando el pico de energía plena de 351,9 keV del ^{214}Pb (N=12), se obtiene un LD = 0,8 mg/kg, considerando en cada réplica la precisión expresada como coeficiente de variación (CV%) no mayor al 30%.

2.6 Determinación de U en muestras problema

Se aplica la metodología implementada en el análisis de U en cuatro muestras de granito previamente evaluadas por la técnica de INAA basada en el método de k_0 . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Cabe indicar que la masa empleada para el análisis por INAA es de 0,2 g en tanto que para la evaluación radiométrica se utilizó masas conocidas de 20 g.

Tabla 7. Resultados de U en muestras de granito obtenidos mediante método radiométrico (MRM) (n=3) e INAA (n=2).

Muestra	INAA (mg/kg)	MRM (mg/kg)	R
1	48 ± 4	44 ± 2	1,09
2	11,3 ± 0,9	11,0 ± 0,6	1,03
3	152 ± 4	146 ± 2	1,04
4	24 ± 1	16 ± 2	1,5

3. Resultados y Discusión

La aplicación de una regresión ponderada en el tratamiento de los datos de la curva de calibración lineal obedece a las características heterocedásticas que presenta la variación del error con respecto a la concentración.

La Figura 1 nos muestra un aceptable grado de correlación expresado como $R = 0,9992$ entre la concentración y la señal de cuantificación definida como tasa de conteo específica (cps/g).

La naturaleza diversa de los estándares de referencia empleados nos permite asegurar un mayor rango de aplicación. Sin embargo, se debe tomar en cuenta aquéllos con un alto contenido de Th, tales como los patrones con códigos: 3 y 4 de la Tabla 1 en donde la relación R_A es mayor a 1,1 indicando que

probablemente no se ha alcanzado el equilibrio secular entre el ^{226}Ra y el ^{214}Pb .

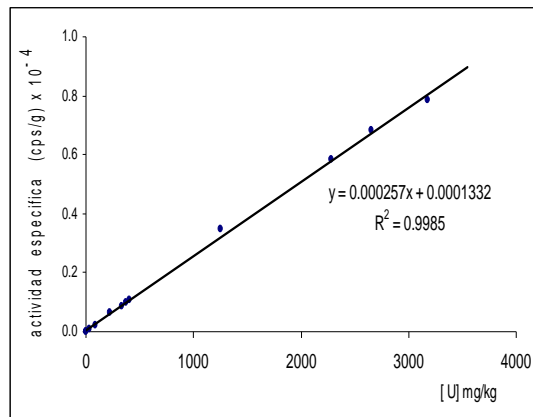


Figura 1. Curva de Calibración Radiométrica, mediante regresión ponderada, empleando el pico gamma de 351,9 keV del ^{214}Pb .

Al aplicar la conversión de actividad en términos de concentración de 12,4 Bq de ^{238}U por mg de U natural se tiene que la concentración calculada a partir de la actividad del ^{226}Ra en los patrones 3 y 4 resulta 96,8 mg/kg y 306,5 mg/kg respectivamente, en tanto que a partir de la actividad del ^{214}Pb se obtiene 83,1 mg/kg y 225,8 mg/kg respectivamente, valores cercanos a los de referencia, lo que indica probable contribución adicional en el pico de 186,18 keV del ^{226}Ra y no una falta de equilibrio secular, lo que hace más consistente el empleo del pico de 351,9 keV del ^{214}Pb como señal de cuantificación radiométrica.

Se observa que el patrón con código 12 cuya matriz es mineral de carnotita ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), presenta una desviación significativa del $R_A = 1,23$ y cuya conversión en términos de concentración resulta 3379 mg/kg y 2750 mg/kg a partir del ^{226}Ra y ^{214}Pb , respectivamente.

Esto indicaría efectivamente un problema en el equilibrio secular establecido, a investigar en una segunda próxima etapa del trabajo.

El límite de detección calculado de 0,8 mg/kg es el adecuado para trabajos sobre prospección y la masa empleada de 20 g en contraste al empleado por la técnica de INAA (0,2 g) asegura una representatividad de la muestra, especialmente en aquéllas cuya heterogeneidad es relativamente alta como en el caso del granito.

Los resultados en las muestras problema de la tabla 7 nos indican una alta similitud a los obtenidos mediante INAA a excepción de la muestra N° 4, discrepancia que no hemos podido identificar.

4. Conclusiones

Se ha implementado un método instrumental, basado en la técnica de radiometría gamma, para la determinación directa de U en varios tipos de mineral, empleando el pico de 351,9 keV del ^{214}Pb para su cuantificación.

Se ha alcanzado un límite de detección de 0,8 mg/kg de uranio, debido fundamentalmente a las características del sistema de espectrometría gamma utilizado.

Se ha mostrado la consistencia cuantitativa del pico de 351,9 keV. Sin embargo, es importante evaluar el factor R_A para descartar

falta de equilibrio secular y posible contribución de otros radionúclidos.

5. Bibliografía

- [1] García Talavera M, Laedermann JP, Quintana B. Coincidence summing corrections for the natural decay series in γ -ray spectrometry. *Journal of Radiation and Isotopes*. 2001; 54:769-776.
- [2] Miller J, Millar J. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Editorial Prentice Hall, 4ta. Edición 2000.
- [3] Menno Blaauw. The K_0 -Consistent IRI gamma-ray catalogue for INAA. Interfaculty Reactor Institute Delft 1996.