

## Análisis por activación neutrónica del uranio basado en el método del *ksubcero* (AANI- $k_0$ ) en varios materiales

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

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

### Resumen

El análisis por activación neutrónica basado en el método del *ksubcero* ha sido utilizado para determinar la concentración de uranio en diferentes tipos de matrices: roca, mineral, sedimento, fosfatos y agua. En todos los casos, la energía de 277,6 keV del  $^{239}\text{Np}$  ha sido utilizada para su evaluación por no presentar interferencia y brindar una mejor estadística de medición. Los resultados obtenidos en dos materiales de referencia utilizados, muestran una buena concordancia con los reportados en el certificado.

### Abstract

*kzero* neutron activation analysis technique has been used to analyze uranium in different kinds of matrixes: rock, mineral, sediment, phosphate and water. The peak energy of 277,6 keV of  $^{239}\text{Np}$  has been used to its evaluation because it was free of interference and it provided a good counting statistics. The results obtained in two reference materials showed a good agreement with the expressed in the certified report.

### 1. Introducción

La potencia energética del uranio, combustible idóneo de los procesos de fisión nuclear, sobrepasa las posibilidades del petróleo y otros materiales fósiles: un gramo de uranio produce aproximadamente la misma cantidad de energía que tres toneladas de carbón. El  $\text{CO}_2$  producido por los combustibles fósiles daña el ambiente y la salud humana [1].

El Perú es un país minero y el uranio es uno de los elementos de interés. Las reservas probadas de uranio son del orden de 1 800 t y están localizadas en la parte noroccidental del área de distribución de los volcánicos de la formación Quenamari, distrito de Corani, provincia de Carabaya, departamento de Puno [2].

En los últimos años, al igual que en las décadas de los años 70 y 80, se ha incrementado el interés por el análisis de uranio. La exploración y explotación del mismo, así como, la vigilancia ambiental, requieren de información analítica confiable para su identificación y cuantificación en la matriz de interés: mineral, roca, suelo, sedimento o agua.

Se ha identificado una variedad de métodos para el análisis de uranio en las matrices mencionadas: Fluorescencia de rayos X (FRX), análisis por detección de neutrones retardados (DNC), espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS), espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inducido (ICP-AES), espectrometría gamma, ablación por laser-espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICP-MS), fluorimetría (química húmeda), espectrometría ultravioleta/visible (UV/V S). Todos ellos han sido utilizados con grado variable de exactitud (5 a 25%) y el tiempo en producir los resultados varía de unos pocos minutos a varios días [3].

Las ventajas analíticas de la técnica de análisis por activación neutrónica instrumental (INAA), en muestras sólidas, sobre otras técnicas analíticas radica en que las muestras pueden ser analizadas directamente, sin necesidad de someterlas a procesos de desmineralización; la manipulación de la muestra es mínima y la sensibilidad alcanzada está en el orden de los  $\mu\text{g}/\text{kg}$  con buena confiabilidad. En nuestro laboratorio venimos utilizando el método del *k-subcero* desde 1993 [4,5] por las ventajas

\* Correspondencia autor: pbedregal@ipen.gob.pe

conocidas del método y tomando en consideración los datos nucleares recomendados por De Corte [6] para su aplicación.

Para el análisis de muestras líquidas, la aplicación de la técnica está limitada debido a los efectos de radiólisis (exceptuando los casos en los que se emplean ampollas de cuarzo bajo rigurosas medidas de seguridad); sin embargo, el método desarrollado y aplicado por el laboratorio [7], ha mostrado dar resultados confiables y límites de detección del orden de 2  $\mu\text{g/L}$  de uranio en muestras de agua.

En este reporte se presenta los resultados del análisis por activación del uranio realizado, satisfactoriamente, en muestras de mineral, sedimento, roca, fosfatos y agua.

## 2. Experimental

### 2.1. Análisis de uranio en muestras de agua

Se evaporan 100 mL de muestra de agua acidificada con  $\text{HNO}_3$ , utilizando material limpio, en un horno microondas a temperatura controlada (Factor de preconcentración igual a 5). Se toman alícuotas de 0,200 mL, para ser depositadas en discos de papel filtro, se secan bajo lámpara infrarroja y se prensan para formar pastillas de 13 mm de diámetro, las que se colocan en pequeñas bolsitas de polietileno (previamente lavado con  $\text{HNO}_3$  al 10%). Las muestras se empaquetan alternadas con comparadores de sodio y monitores de flujo para su irradiación.

### 2.2. Análisis de uranio en muestras sólidas

Aproximadamente 200 mg de muestra sólida se pesan en viales de polietileno rotulados y previamente lavados con  $\text{HNO}_3$  al 10%. Se colocan en cápsulas de polietileno alternadas con comparadores de sodio.

### 2.3. Comparador en el análisis

A diferencia del método comparativo, el método del *ksubcero* utiliza un solo comparador. En nuestro laboratorio se utiliza como comparador sodio, el cual se prepara depositando una alícuota conocida de solución estándar de Na (grado espectroscópico) en discos de papel filtro o

en viales de polietileno, según se determine agua o muestras sólidas, respectivamente y se colocan junto con las muestras en las cápsulas para su irradiación.

### 2.4. Irradiación y medición

Las muestras de agua, monitores de flujo y comparadores de Na se irradian en cápsulas de aluminio por 5 horas en la posición A9-2y de la grilla del núcleo del reactor RP-10, a un flujo térmico de  $10^{13} \text{ ncm}^2\text{s}^{-1}$ . Después de 5 días de decaimiento, las muestras y patrones son medidos utilizando un sistema de espectrometría gamma provisto con un detector de GeHP de 70% de eficiencia y 1,9 keV de resolución para el pico de 1332,5 keV de  $^{60}\text{Co}$ .

Las muestras sólidas y comparadores de Na se irradian en cápsulas de polietileno por un tiempo de 1800 s utilizando el sistema neumático instalado en la posición A-1 del reactor a una potencia de 0,320 MW y un flujo térmico de  $3 \cdot 10^{11} \text{ ncm}^2\text{s}^{-1}$ . Después de 4 días de decaimiento se miden en un detector de Ge HP de 15% de eficiencia y 1,9 keV de resolución para el pico de 1332,5 keV de  $^{60}\text{Co}$ .

### 2.5. Calidad de los resultados

Se han irradiado materiales de referencia junto con las muestras, como aseguramiento de la calidad analítica. Los materiales: IAEA - Mineral Estándar de Uranio S-13 y NIST 1633b COAL FLY ASH se prepararon e irradian en las mismas condiciones que las muestras.

## 3. Resultados y Discusión

Los resultados en las muestras analizadas han sido obtenidos por espectrometría gamma del  $^{239}\text{Np}$ , cuyo precursor es el  $^{239}\text{U}$  con un período de semidesintegración muy corto, de 23,47 minutos. El isótopo  $^{239}\text{Np}$ , con período de semidesintegración de 2,357 días, se ha utilizado para la cuantificación. Con esa finalidad, se ha evaluado el pico en la energía de 277,6 keV de 14,20% de abundancia. Si bien la energía de 106,12 keV presenta la mayor abundancia (22%) lo que daría una mayor intensidad del pico para su evaluación, en muestras geológicas es posible encontrar  $^{153}\text{Sm}$  en la energía de 103,2 keV, que puede interferir en su evaluación. De igual manera, la energía de 228,18 keV, de abundancia

10,79%, podría dar lugar a un doblete con las energías de 229,3 keV del isótopo  $^{182}\text{Ta}$ . Otra interferencia en esta energía la constituye la reacción  $^{235}\text{U} (n,f) ^{132}\text{Te}$ . Sin embargo, la energía de 277,6 keV brinda una mejor posibilidad de evaluación con mejor estadística de medición, la cual se incrementa al utilizar un detector de mayor tamaño.

La Tabla 1 muestra los valores de concentración mínimos y máximos obtenidos en las muestras analizadas con su incertidumbre asociada al 95% de nivel de confianza, aproximadamente. Se han obtenido valores de concentración para muestras sólidas en un rango de 1,5  $\mu\text{g/g}$  a 0,19 % de uranio y para las muestras de agua de 3 a 5  $\mu\text{g/L}$ , muy por debajo del límite máximo permisible de 15  $\mu\text{g/L}$ , de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS).

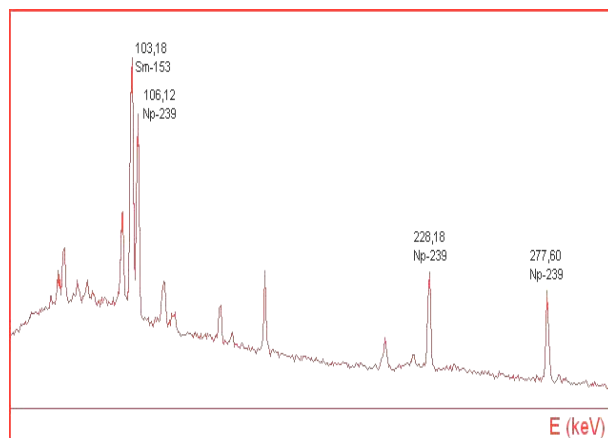
**Tabla 1.** Resultados de uranio en las muestras analizadas ( $\mu\text{g/g}$ )  $\pm$  incertidumbre expandida, U (95% aprox.).

Muestra	Conc. Mínima	Conc. Máxima	LD
Agua* (n = 86)	3,00 $\pm$ 0,30	25,0 $\pm$ 2,0	2,0
Mineral (n = 109)	11,0 $\pm$ 1,4	1948 $\pm$ 246	2,0
Sedimento (n = 4)	6,00 $\pm$ 0,60	7,5 $\pm$ 1,0	1,0
Roca (n = 50)	1,50 $\pm$ 0,30	3,40 $\pm$ 0,60	0,5
Fosfatos (n = 41)	5,00 $\pm$ 0,20	66,0 $\pm$ 2,4	2,0

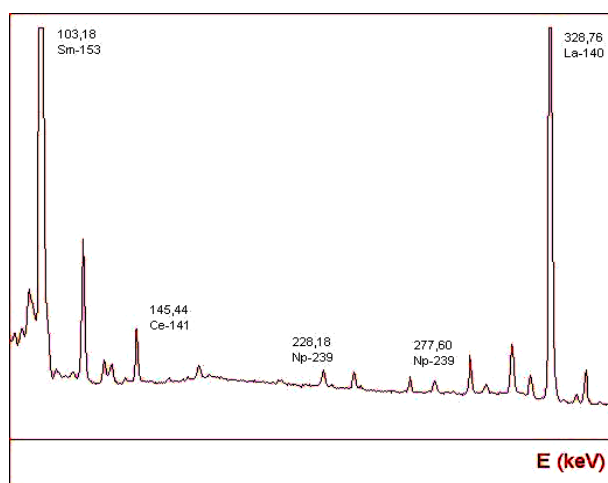
LD: Límite de detección

\* :  $\mu\text{g/L}$

Las figuras 1 y 2 muestran los espectros de una muestra de fosfato y de mineral, respectivamente. La concentración de uranio en la muestra de mineral es de 31,0  $\pm$  4,0  $\mu\text{g/g}$  y en la de fosfato es de 46,0  $\pm$  2,0  $\mu\text{g/g}$ , aunque la diferencia en los contenidos de uranio no es significativa, la presencia de elementos lantánidos como el samario y lantano incrementan la incertidumbre en la estadística de medición en un 50% para el pico de 277,6 keV. En la Figura 1 es posible apreciar la interferencia entre las señales del  $^{153}\text{Sm}$  y  $^{239}\text{Np}$ , a 103,2 keV y 106,12 keV, respectivamente.



**Figura 1.** Espectro de una muestra de fosfato.



**Figura 2.** Espectro de una muestra de mineral.

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en dos materiales de referencia analizados junto con las muestras, indicando muy buena concordancia con los resultados obtenidos por el laboratorio.

**Tabla 2.** Resultados de concentración de uranio obtenidos en los materiales de referencia (MR) en  $\mu\text{g/g}$ .

MR	Valor Certificado	Resultado Laboratorio
S-13 (n = 10)	331 (v.i)	332 $\pm$ 41
1633b (n = 10)	8,8 $\pm$ 1,1	7,3 $\pm$ 2,8

v.i. valor informativo

#### 4. Conclusiones

El análisis por activación basado en el método del *ksubcero* puede ser aplicado satisfactoriamente para determinar la concentración de uranio en diferentes tipos de matrices.

#### 5. Bibliografía

[1] Lartigue J, Martinez T. Trends in nuclear education. *Journal of Radionanalytical and Nuclear Chemistry*. 2008; 276(3): 849- 855.

[2] Ministerio de Energía y Minas. Prospecto uranífero Chapi. Inventario de reservas probadas de 1989, Lima: Perú.

[3] J.D. de V. Louw. Review of U and Th analysis. Heavy Minerals Mining and Metallurgy, 2003, Johannesburg. South Africa.

[4] Bedregal P. Neutron activation analysis at the Peruvian Institute of Nuclear Energy. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Científico Tecnológico 2002. Lima: Perú; 2003. p. 3-7.

[5] Montoya E. Evaluation and Standardization of NAA using  $k_0$  method at RP-10 nuclear reactor. [Tesis de Maestría]. Lima, Perú: Universidad Peruana Cayetano Heredia; 1995.

[6] De Corte F. Simonits A. Recommended nuclear data for use in the  $k_0$  standardization of neutron activation analysis. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 2003 Sep; 85(1): 47-67.

[7] Mendoza P, Ubillús M, Torres B, Montoya E, Bedregal P. Determination of trace elements in water samples by  $k_0$  based instrumental neutron activation analysis using sodium as comparator. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe científico Tecnológico 2002. Lima: Perú; 2003. p. 8-12.