

Avances en la validación de la técnica de conteo de neutrones retardados en Colombia para la determinación de uranio y torio en muestras geológicas

Advances in the validation of the delayed neutron counting technique in Colombia for the determination of uranium and thorium in geological samples

Ana Milena Velásquez¹, Fabio Nelson Acero¹, Andrés Porras¹, Giovanni Vela¹, Fernando Mosos¹, Jimmy Muñoz¹, Martha Yaneth Guzmán¹, Ana María Carvajal¹, Oscar Sierra¹, Mary Luz Peña¹

Citación: A. M. Velásquez, F. N. Acero, A. Porras, G. Vela, F. Mosos, J. Muñoz, M. Y. Guzmán, A. M. Carvajal, O. Sierra y M. L. Peña, “Avances en la validación de la técnica de conteo de neutrones retardados en Colombia para la determinación de uranio y torio en muestras geológicas”, *Revista Investigaciones y Aplicaciones Nucleares*, n.º 6, pp. 5-20, 2022. <https://doi.org/10.32685/2590-7468/invapnuclear.6.2022.652>

Resumen

La técnica de conteo de neutrones retardados (CNR) es un método analítico rápido y sensible; emplea cantidades pequeñas de muestra; es no destructiva e independiente de los efectos de matriz usados para la determinación de elementos como el uranio y el torio. En este trabajo se describen los avances del proceso de validación de la técnica de CNR para el análisis de uranio y torio en muestras de origen geológico. Se encuentra que los criterios establecidos por el laboratorio para calificar la técnica cumplen con las metas analíticas planteadas, y validan de manera trazable y confiable la determinación de la fracción másica del uranio. Por su parte para el torio, es necesario el desarrollo de otros estudios y análisis para garantizar la confiabilidad en la determinación de la fracción másica con esta metodología. Los resultados permiten concluir que el proceso de validación de la técnica conduce a la determinación confiable de uranio y torio, lo que contribuye al incremento de las capacidades analíticas existentes en el país.

Palabras clave: validación, CNR, uranio, torio, fracción másica.

Revista Investigaciones y Aplicaciones
Nucleares, 6, 5-20, 2022
Recibido: 15 de febrero de 2022
Aceptado: 6 de abril de 2022
Publicado en línea: 18 de mayo de 2022
Doi: <https://doi.org/10.32685/2590-7468/invapnuclear.6.2022.652>



Esta obra está bajo licencia internacional
Creative Commons Reconocimiento 4.0.

¹ Dirección de Asuntos Nucleares, Servicio Geológico Colombiano, Bogotá, Colombia.
Autor de correspondencia: Ana Milena Velásquez, amvelasquez@sgc.gov.co

Abstract

The delayed neutron counting (DNC) technique is a fast, sensitive, analytical method that employs small sample amounts and is nondestructive and independent of matrix effects used for the determination of elements such as uranium and thorium. This paper describes advances in the validation process of the DNC technique used for the analysis of uranium and thorium in samples of geological origin. The criteria established by the laboratory to qualify the technique satisfy the set analytical goals, guaranteeing the determination of uranium mass fraction in a traceable and reliable way. On the other hand, for thorium, the development of other studies and analyses is necessary to guarantee the reliability of mass fraction determination with this methodology. The results obtained allow us to conclude that the validation process of the technique leads to the reliable determination of uranium and thorium, contributing to the increase in existing analytical capacities in the country.

Keywords: validation, DNC, uranium, thorium, mass fraction.

1. Introducción

El análisis de activación de neutrones retardados (AANR), o también denominado conteo de neutrones retardados (CNR), se ha empleado para la determinación rápida, sensible y precisa de una amplia variedad de materiales con contenido de isótopos fisionables. La técnica comprende tiempos de análisis de 5 minutos por muestra en promedio, con una sensibilidad menor a 1 µg/g; es no destructiva, capaz de analizar muestras en un amplio rango de concentraciones [1], con límites de detección menor de 1,0 µg/g para el uranio y 2 µg/g para el torio [2], así como un rango de detección entre 0,5 a 5000 µg/g para el ^{235}U [3-5]. El CNR se caracteriza por ser una herramienta de detección complementaria utilizada para enfocar los esfuerzos en aquellas muestras que tienen más probabilidades de contener especies fisionables medibles como el ^{235}U y ^{239}Pu , así como nucleidos fértiles como el ^{232}Th y ^{238}U en una variedad de muestras [6, 7].

El método de CNR fue propuesto por primera vez en 1957 por Echo y Turk, sucesivamente elaborado por Amiel y luego por Dyer *et al.* en 1962 [8]. Para la determinación de uranio y torio de manera simultánea se irradia en el núcleo de un reactor de investigación o en un generador de neutrones [9-11], de flujo térmico y epitérmico del orden de 10^{10} a 10^{13} n cm⁻²s⁻¹ [12], alrededor de 0,3 g a 5 g de una muestra por duplicado. Para discriminar los neutrones que provienen del torio, el duplicado de la misma muestra se mezcla con un elemento absorbedor de neutrones; por ejemplo, carburo de

boro (B_4C) en polvo (el isótopo ^{10}B tiene una sección eficaz de absorción de neutrones térmicos elevado, igual a 3838 b) [2]. Alternativamente, se puede usar un recubrimiento con lámina de cadmio de 1 mm de espesor o una mezcla con polvo a base de cadmio para filtrar los neutrones térmicos [13-16]. Los neutrones retardados provenientes del decaimiento β^- de algunos productos de fisión del ^{235}U (generados mediante neutrones térmicos) y los productos de fisión del ^{232}Th y ^{238}U (generados por neutrones epitérmicos) en la muestra están divididos en 5 grupos con un espectro de energías amplio del orden de 0,25 MeV a 0,46 MeV y vidas medias en el rango de 0,14 s a 54,5 s [17, 18]. Los contadores de neutrones son generalmente eficientes en una ventana de energía en la región térmica; por tanto, es conveniente emplear un bloque de parafina como material moderador [3, 10, 15, 18]. La muestra después de la irradiación se transfiere del núcleo a la zona de medición por un sistema neumático y se cuantifican mediante arreglos de contadores proporcionales de trifluoruro de boro (BF_3) o helio-3 (^3He). El cálculo del uranio y el torio resulta de comparar las cuentas provenientes de la muestra desconocida con las de un estándar de calibración irradiado en condiciones idénticas.

Según trabajos anteriores, la precisión del análisis de uranio mediante el uso de CNR es independiente de la presencia de torio en la muestra. Por su parte, para el torio, un resultado confiable depende de la relación uranio/torio de la muestra [6, 12], siendo moderadamente precisos cuando las concentraciones de torio son lo suficientemente altas [2]. Se ha obtenido que el error en la determinación del torio es

mayor que el del uranio, debido a su menor valor de sección eficaz de fisión [10]. Se ha encontrado que el método de discriminación para la cuantificación del torio es sensible mediante el uso de 1 g a 5 g de cadmio en polvo [11] o B_4C [2] mezclados con la muestra. Se ha descrito el proceso de validación de la técnica de CNR para el análisis de ^{235}U y ^{239}Pu , a través de la evaluación de parámetros como eficiencia, linealidad, reproducibilidad, robustez (orientación y geometría), exactitud y precisión [1, 19]. Se ha comparado la cantidad de uranio y torio en muestras ambientales como suelo, sedimentos y partículas de aire obtenidas por CNR y análisis por activación neutrónica instrumental (AANI) [6, 15]. Se ha demostrado que la técnica de CNR permite realizar determinaciones de ^{235}U rápidas y precisas en el apoyo de misiones de salvaguardia [7] y en la cuantificación de uranio y torio en depósitos de tierras raras [20] y materiales geológicos, así como la obtención de relaciones isotópicas $^{235}U/^{238}U$ [2]. Se han desarrollado métodos de corrección para el análisis preciso de muestras con alto contenido de uranio (p. ej., peróxido de uranio) [17, 21, 22], por la formulación de funciones básicas incorporadas en modelos de regresión multielemental para el cálculo de la cantidad de ^{235}U y ^{239}Pu [19], gracias al código Monte Carlo, MCNP 6.1, para la simulación del comportamiento de los sistemas de CNR [23].

El presente artículo detalla las actividades seguidas del proceso de validación de la técnica de conteo de neutrones retardados (CNR), para la determinación de uranio total y torio en muestras geológicas de suelos, sedimentos y rocas. Los parámetros estadísticos de evaluación y calificación son selectividad, límite inferior de detección, linealidad, veracidad, precisión y robustez. Estos dan cumplimiento a los lineamientos de aseguramiento de la calidad analítica descrito en la norma ISO/IEC 17025:2017 [24]. Esta instalación de CNR, única en el país, busca complementar las técnicas analíticas nucleares disponibles en Colombia, contribuir al incremento de las capacidades analíticas confiables de material geológico y ampliación en el conocimiento geocientífico de la nación.

2. Metodología

El conteo de neutrones retardados (CNR) es una técnica de activación en la que se cuantifican neutrones clasificados como retardados, en comparación con los neutrones instan-

táneos emitidos en las reacciones de fisión. Los neutrones retardados son emitidos en el decaimiento β^- de algunos productos de fisión excitados o precursores de isotopos como el ^{235}U , ^{238}U y ^{232}Th , tiempo después de la fisión. Un ejemplo típico de emisión de neutrones instantáneos y retardados se presenta en la figura 1. Los precursores son isótopos principalmente de Br, I, Rb, Y y As los cuales se pueden dividir en 5 grupos distintos de vida media, siendo el precursor con la vida media más corta el ^{97}Rb ($T_{1/2} = 0,14$ s) y el de la vida media más larga el ^{87}Br ($T_{1/2} = 54,5$ s) [3]. Alrededor del 40 % de los neutrones retardados son del grupo precursor con una vida media de 2 s y otro 40 % proviene de grupos con vidas medias de 6 s y 22 s.

Las irradiaciones de las muestras objetivo se realizan en el reactor colombiano de investigación tipo TRIGA, IAN-R1, en una posición donde el flujo de neutrones térmico es del orden de $7,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ y el flujo de neutrones epitérmico a $1,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, con una potencia de operación máxima igual a 30 kW [25]. Las muestras se cargan manualmente en un puerto conectado a un sistema neumático de transferencia, con el cual se transportan las muestras hasta el lugar de irradiación en el núcleo del reactor. Se cuenta con tiempos de irradiación, retardo y medición iguales a 160 s, 20 s y 100 s, respectivamente; aquí, tiempos de irradiación más cortos, tiempos de retardo más largos antes del conteo y tiempos de conteo más cortos reducen la sensibilidad del método [14].

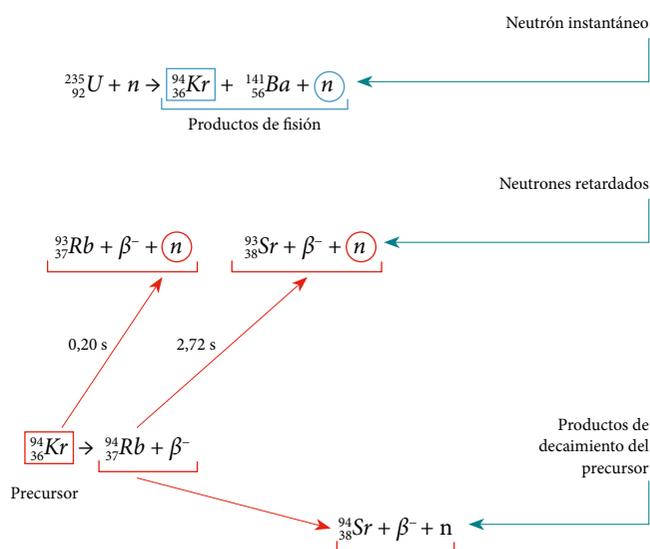


Figura 1. Esquema de producción de neutrones retardados e instantáneos [3]

Los tiempos usados son establecidos en un proceso de optimización teniendo en cuenta la baja potencia de operación, el tiempo promedio necesario para ubicar la muestra en el sitio de lectura y la vida media de los precursores respectivamente. La muestra llega a la posición de irradiación después de cerca de 4 s de viaje en el sistema neumático, se irradia durante el tiempo de irradiación preseleccionado y luego se retorna al puerto de carga, el cual se abre manualmente para que la muestra caiga por gravedad en el sitio de conteo.

Los neutrones retardados emitidos por los productos de fisión de uranio y torio en la muestra se cuantifican mediante un arreglo de 12 detectores de trifloruro de boro (BF_3), ubicados en el centro de un bloque de parafina moderador, después de haber transcurrido el tiempo de retardo preseleccionado. Los detectores se conectan en tres líneas paralelas, cada una de cuatro detectores, a un preamplificador (ORTEC 142PC), una fuente de alimentación (ORTEC 556), un amplificador con monocanal integrado (ORTEC 590A) y un contador y temporizador (ORTEC 871) [1]. Las cuentas obtenidas en los tres contadores son sumadas y divididas por el tiempo de irradiación establecido para el posterior cálculo de la concentración de uranio y el torio en la muestra analizada. Al finalizar el tiempo de conteo, la muestra es retirada del moderador mediante una herramienta de tubo de PVC en forma de ele (“L”) y transferida hasta un recipiente blindado por razones de radioprotección. Este proceso se repite

para cada muestra a analizar. El sistema completo de conteo de neutrones retardados del Servicio Geológico Colombiano (SGC) se presenta en la figura 2.

Para la calificación de los parámetros de validación, se utilizaron materiales de referencia certificados: IAEA RGU-1, IAEA RGTh-1, GSR-1, NCS 73302 y 2711a [26-29]. Los valores de concentración de uranio y torio en microgramos por gramo ($\mu\text{g/g}$) se presentan en la tabla 1. Algunos de estos materiales se mezclan en cantidades conocidas para obtener concentraciones de uranio y torio deseadas según el alcance de la validación. Adicionalmente, se usan muestras naturales de suelos y sedimentos con material radiactivo de origen natural (NORM) previamente secadas y tamizadas por malla 100. El material para analizar se envasa en viales de polietileno de 2 ml, los cuales se encapsulan en *rabbits* del mismo material para proteger la muestra durante el transporte neumático hasta el sitio de irradiación. Se analizan muestras de 0,3 g a 1,0 g de masa y un duplicado con una mezcla de 0,1 g de carbonato de cadmio (CdCO_3) en polvo, equivalente a 50 mg de cadmio. La muestra con cadmio se usa en la determinación de la cantidad de torio, ya que permite aumentar la relación de flujo de neutrones epitérmicos a térmicos y discriminar entre las cuentas procedentes del uranio y el torio. Se realizan series de irradiación y medición generalmente de 20 muestras y 2 estándares para control de los procesos de irradiación y de ensayo.

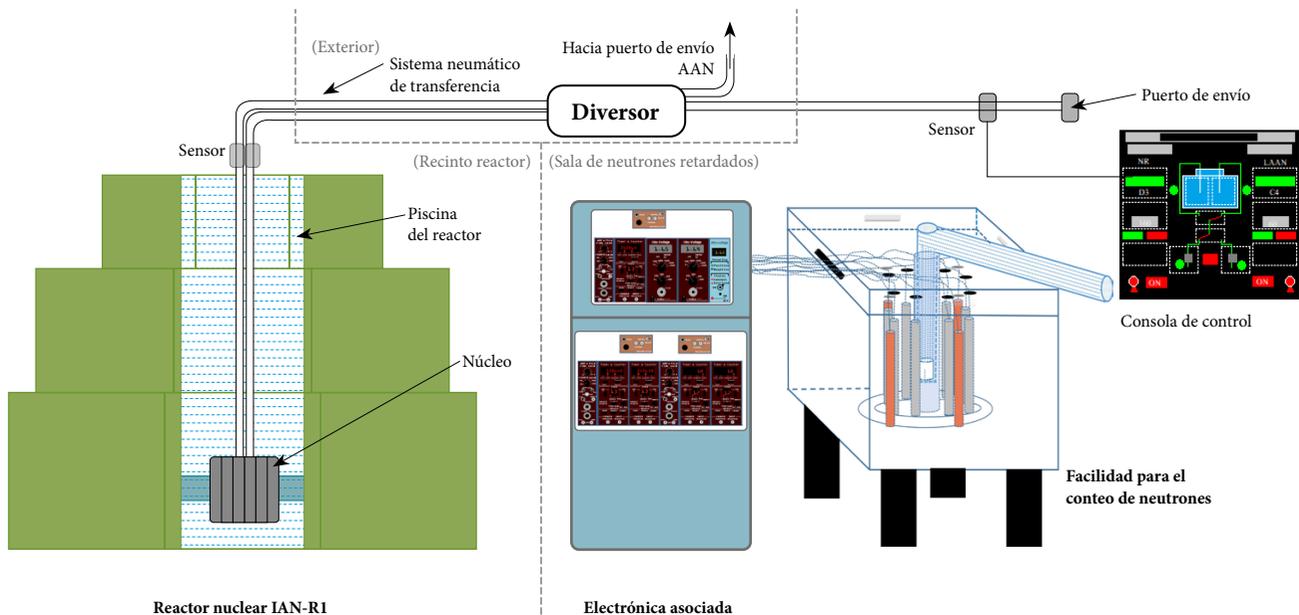


Figura 2. Sistema de conteo de neutrones retardados del SGC

Tabla 1. Concentración del material de referencia certificado (MRC)

Unidades/Radionúclido	IAEA RGU-1 Uranium Ore (artificial)	IAEA RGTh-1 Thorium Ore (artificial)	MRC-CHINO (roca)	NCS DC 73302-CHINO (roca)	Estándar primario (suelo)
µg/g	MR2	MR1	GSR-1	NCS 73302	2711 a
Th	6,26 ± 0,42	800,2 ± 15,8	54,0 ± 1,3	2,6 ± 0,3	15,0 ± 1,0
U	400,0 ± 2,1	< 1	18,8 ± 1,0	0,90 ± 0,19	3,01 ± 0,12

El número de cuentas obtenidas durante el intervalo de medición preseleccionado está relacionado con la eficiencia de detección de los neutrones retardados. Luego de restar el fondo natural adecuado (conteos del blanco), se puede llegar a una medida directa de la cantidad de uranio o torio presente en la muestra. La determinación del uranio y el torio se realiza mediante una calibración construida con mezclas de los estándares IAEA RGU-1 e IAEA RGTh-1, los cuales contienen cantidades conocidas de uranio y torio, asumiendo que la composición isotópica es constante con las muestras objetivo. Para el cálculo de la cantidad de uranio y torio en las muestras analizadas se usan las ecuaciones (1) y (2) [2].

$$U * u_t + Th * th_t = cps_{nt} \quad (1)$$

$$U * u_e + Th * th_e = cps_{ne} \quad (2)$$

Donde: U y Th es la cantidad de uranio y torio en la muestra analizada en microgramos (μg); u_t y th_t , el parámetro de sensibilidad o eficiencia del uranio y torio durante la irradiación térmica en cuentas netas por microgramo ($\text{cpsn}/\mu\text{g}$);

u_e y th_e corresponden al parámetro de eficiencia del uranio y torio durante la irradiación epitérmica en ($\text{cpsn}/\mu\text{g}$); y cps_{nt} y cps_{ne} son las cuentas por segundo netas totales (restando las cuentas del fondo) durante la irradiación térmica y epitérmica respectivamente.

Para la solución de las ecuaciones (1) y (2) se determina la inversa de la matriz de los cuatro parámetros de eficiencia y se soluciona la ecuación matricial (3). La expresión (1) usa las cuentas procedentes principalmente de la fisión del uranio mediante un flujo neutrónico térmico, y la expresión (2), las cuentas principalmente de los precursores del torio generados con neutrones epitérmicos y uso de la muestra con cadmio. La cantidad de uranio y torio obtenida se divide entre la masa de la muestra para obtener la fracción másica en ($\mu\text{g}/\text{g}$).

$$\begin{bmatrix} U \\ Th \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_t & th_t \\ u_e & th_e \end{bmatrix}^{inv} * \begin{bmatrix} cps_{nt} \\ cps_{ne} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Para la validación de la técnica de CNR se evalúa una serie de parámetros estadísticos, detallados en la tabla 2, con sus correspondientes ecuaciones de cálculo y criterios de aceptación.

Tabla 2. Parámetros estadísticos, ecuaciones de cálculo y criterios de aceptación de la validación [30-32]

Parámetro/atributo	Cálculos	Criterio de aceptación	
Selectividad	Repetibilidad: % Coeficiente de variación (% CV): % CV = $(S/\bar{x}) * 100$	Concentración del analito ($\mu\text{g}/\text{g}$)	% CV
	\bar{x} : promedio	100	8,0
	S: dispersión de resultados	10	11,3
		1	16
		Horwitz [32]	
Intervalo de trabajo	Pendiente: $m = \Delta Y / \Delta X$	Pendiente: Pendiente diferente de cero	
	Intercepto: $y = mx + b$	$t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$ (GL= n-2; k=2; $\alpha/2=0,025$)	
	Coefficiente de correlación (r): Coefficiente de determinación (R²):	Intercepto: Intercepto igual a cero	
		$t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$	
		Coefficiente de correlación (r): > 0,995	
		Existe correlación entre x y y	
		$t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$	
		Coefficiente de determinación (R²): > 0,99	
		Sensibilidad:	
		Pendientes mayores a 1	
		Análisis de varianza de un factor	
		Existe regresión lineal	
		$F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ (GL= n-2; k=2; $\alpha/2=0,025$)	

Límites de detección	<p>Límites</p> <p>Límite crítico: $L_C = 1,6 \bar{x}_B + S_B$ Límite de detección: $L_D = 3,3 \bar{x}_B + S_B$ Límite de cuantificación: $L_Q = 10 \bar{x}_B + S_B$</p> <p>Promedio (\bar{x}) y desviación estándar (S) de lecturas de fondo natural, blancos o MRC de baja concentración en cuentas por segundo cps o $\mu\text{g/g}$ [30]</p>	<p>Límites establecidos en publicaciones internacionales para la técnica empleada o normativa legal vigente. Si no se tienen criterios definidos, los resultados son válidos.</p>								
Exactitud	<p>Veracidad: % Error: $\% \text{ Error} = \frac{[\text{Obtenida}] - [\text{Esperada}]}{[\text{Esperada}]} \cdot 100$</p> <p>% Recuperación $\% R_M = \frac{C_{MA} - C_M}{C_A} \cdot 100$ Donde C_{MA}, C_M, C_A: concentración muestra más adición, promedio de la muestra y adición, respectivamente</p> <p>Precisión: Repetibilidad y precisión intermedia: % Coeficiente de Variación (% CV): $\% \text{ CV} = (S/\bar{x}) \cdot 100$</p>	<p>Veracidad: % Error: % Error = 5 % - 12 % [30, 31]</p> <p>% Recuperación: % R = 85 % - 115 % [30, 31]</p> <p>Precisión: Repetibilidad y precisión intermedia:</p> <table border="1" data-bbox="787 638 1461 776"> <thead> <tr> <th>Concentración del analito ($\mu\text{g/g}$)</th> <th>% CV</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>100</td> <td>8,0</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>11,3</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>16</td> </tr> </tbody> </table> <p>Horwitz [32]</p>	Concentración del analito ($\mu\text{g/g}$)	% CV	100	8,0	10	11,3	1	16
Concentración del analito ($\mu\text{g/g}$)	% CV									
100	8,0									
10	11,3									
1	16									
Robustez	<p>Comparación de resultados con la técnica de CNR y AANI con variación de la masa $\% \text{ CV} = (S/\bar{x}) \cdot 100$ $\% \text{ Error} = \frac{[\text{Obtenida}] - [\text{Esperada}]}{[\text{Esperada}]} \cdot 100$ \bar{x}: promedio S: dispersión de resultados Test de Youden y Steiner</p> $A = \frac{(s + t + u + v)}{4} = \frac{4A}{4}$ $a = \frac{(w + x + y + z)}{4} = \frac{4a}{4}$ <p>Variables: masa, potencia, t irradiación, t conteo y t retardo.</p>	<table border="1" data-bbox="787 808 1461 968"> <thead> <tr> <th>Concentración del analito ($\mu\text{g/g}$)</th> <th>% CV</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>100</td> <td>8,0</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>11,3</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>16</td> </tr> </tbody> </table> <p>Horwitz [32]</p> <p style="text-align: center;">% Error = 5 % - 12 %</p> <p>Si el valor $A-a \dots G-g > S \cdot \sqrt{2}$; existe diferencia significativa, y si $A-a \dots G-g < S \cdot \sqrt{2}$; no existe diferencia significativa. Cuanto mayor sea la diferencia, mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico [33]</p>	Concentración del analito ($\mu\text{g/g}$)	% CV	100	8,0	10	11,3	1	16
Concentración del analito ($\mu\text{g/g}$)	% CV									
100	8,0									
10	11,3									
1	16									

La estimación de la incertidumbre de medición y sus principales contribuciones se determinan según la guía ISO 5725 [34]. La incertidumbre expandida del término de efi-

ciencia y la cantidad o concentración de uranio y torio se establecen mediante las ecuaciones (4) y (5), respectivamente.

$$v_e = k \cdot \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{v_{cps} + v_{cpsB}}{(cps + cps_B)^2} + \left(\frac{v_{[MRC]}}{[MRC]}\right)^2 + \left(\frac{v_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{v_{VM}}{[MRC]}\right)^2} \quad (4)$$

$$v_{[U, Th]} = k \cdot [U, Th] \cdot \sqrt{\frac{v_{cps} + v_{cpsB}}{(cps + cps_B)^2} + \left(\frac{v_{\varepsilon t}}{\varepsilon_t}\right)^2 + \left(\frac{v_{\varepsilon e}}{\varepsilon_e}\right)^2 + \left(\frac{v_m}{m}\right)^2} \quad (5)$$

Donde: ε y v_e es la eficiencia e incertidumbre expandida del uranio y torio durante la irradiación térmica o epitérmica dado por ut , ue , tht o the ; εt es la eficiencia de uranio y torio durante la irradiación térmica dada por ut y tht ; εe es la eficiencia de uranio y torio durante la irradiación epitérmica dada por ue y the ; cps y $vcps$ son las cuentas por segundo totales de la muestra y su incertidumbre durante la irradiación térmica o epitérmica; m y vm son la masa de la muestra y su incertidumbre analizada en gramos (g); $cpsB$ y $vcpsB$ son las cuentas por segundo totales del fondo natural o blanco

y su incertidumbre; $[MRC]$ y $v[MRC]$ son la concentración de material de referencia certificado y su incertidumbre en microgramos por gramo ($\mu\text{g/g}$); v_{et} y v_{ee} son la incertidumbre de la eficiencia del uranio y torio durante la irradiación térmica y epitérmica; v_{VM} es la incertidumbre de la variabilidad del método o precisión de un grupo (n) muestras de un material de referencia en ($\mu\text{g/g}$) dado por $S/\sqrt{(n)}$; $[U, Th]$ y $v[U, Th]$ son la concentración de uranio y torio en la muestra analizada y su incertidumbre expandida en ($\mu\text{g/g}$), y k es el factor de cobertura ($k = 2$) para un nivel de confianza de 95 %.

3. Resultados y discusión

3.1. Calibración

Para la determinación tanto de los parámetros de eficiencia o calibración de las ecuaciones de cálculo (1) y (2), como de la cantidad de uranio y torio en μg o $\mu\text{g/g}$, se usó un grupo de 6 muestras y sus duplicados con cadmio de una mezcla del material de referencia MR2 y MR1 con cantidades que van desde los 0,9 μg a 200 μg de uranio y 18,0 μg a 400 μg de torio. Se encuentran las constantes de calibración ut , ue , tht y the para un tiempo de conteo de 100 s, iguales a $1,440 \pm 0,031$; $0,435 \pm 0,109$; $0,079 \pm 0,013$, y $0,229 \pm 0,045$, respectivamente, las cuales se presentan en las expresiones (6) y (7) para la irradiación térmica y epitérmica.

$$cps_{nt} = 1,440 * \mu\text{g}U + 0,079 * \mu\text{g}Th \quad (6)$$

$$cps_{ne} = 0,435 * \mu\text{g}U + 0,229 * \mu\text{g}Th \quad (7)$$

Para las ecuaciones anteriores se obtiene un coeficiente de correlación (r) igual a 0,999 en ambos casos, lo que indica un comportamiento lineal entre la tasa de conteo y la cantidad de uranio o torio en las muestras analizadas. La calibración obtenida es verificada mediante los estándares de control a partir de las series de irradiación, lo cual permite establecer si variaciones en el flujo neutrónico del reactor obligan a un proceso de recalibración.

3.2. Selectividad

Para el análisis de este parámetro se irradiaron 4 muestras de MRC (mezcla MR1 y MR2) de concentración intermedia (200 $\mu\text{g/g}$ de uranio, y 400 $\mu\text{g/g}$ de torio) y 4 duplicados con 25 mg, 50 mg y 75 mg de cadmio en polvo respectivamente. El torio se considera un interferente del uranio, por consiguiente, se analiza la discriminación entre estos dos elementos con el uso de carbonato de cadmio (CdCO_3) como sustancia absorbente de neutrones térmicos. Adicionalmente, se evalúan las interferencias debido a la presencia de berilio y oxígeno presentes en el ambiente y el carbonato de cadmio adicionado. El experimento fue realizado por el mismo grupo de analistas el mismo día. Se analizan los resultados de concentración e incertidumbre obtenidos y se evalúa la precisión mediante el coeficiente de variación expresado en

porcentaje (% CV), con un criterio de aceptación menor a 7,2 % para el uranio y 6,5 % para el torio.

Se obtienen valores de repetibilidad aceptables, iguales a 2,5%; 2,8%, y 3,1%, para el uranio, usando tanto 25 mg, como 50 mg y 75 mg de cadmio, respectivamente. Para el torio, los valores del coeficiente de variación, iguales a 8,3% y 14,1%, son mayores al criterio de aceptación al usar 50 mg y 75 mg de cadmio, respectivamente. Las interferencias provenientes de la activación del berilio y oxígeno son despreciables por ser poco abundantes, por tener una pequeña sección eficaz de activación y un tiempo de vida menor que el de retardo de 20 s. Se concluye que los resultados de concentración del uranio no se ven afectados con valores superiores a 50 mg de cadmio. Para el torio, los resultados de concentración varían con la cantidad de cadmio usado, lo que indica que la discriminación aumenta con la cantidad de absorbente en las muestras. Se establece un valor intermedio de 50 mg de cadmio para la discriminación y determinación del uranio y el torio en el análisis de los parámetros de validación restante. Se encuentra que valores por encima de 80 mg de cadmio generan reactividad negativa y apagado del reactor, debido a la absorción de una mayor cantidad de neutrones térmicos en el sitio de irradiación de la muestra.

3.3. Intervalo de trabajo

3.3.1. Linealidad

Para la evaluación de este parámetro se construyeron tres curvas de referencia, cada una de ellas con 6 muestras de MRC (GSR-1 y mezclas de MR1 y MR2), con cantidades que van desde los 2,0 μg a 200 μg de uranio y 6,0 μg a 400 μg de torio y sus respectivos duplicados con cadmio. El experimento se lleva a cabo por el mismo grupo de analistas en un tiempo de dos días. En la figura 3 se ilustran los resultados del comportamiento de las cuentas por segundo netas (cpsn) obtenidas al variar la cantidad de uranio (a) y torio (b) en microgramos. Se observa un comportamiento lineal creciente; es decir, cuanto más masa o cantidad de uranio y torio, más cuentas se obtienen.

Se realiza una regresión lineal multivariable con las cpsn obtenidas para las diferentes cantidades de uranio y torio en las muestras y su duplicado con cadmio. En la tabla 3 se presentan los valores obtenidos en la regresión, el análisis estadístico de *t-Student* y la varianza de un solo factor con el correspondiente criterio y significado.

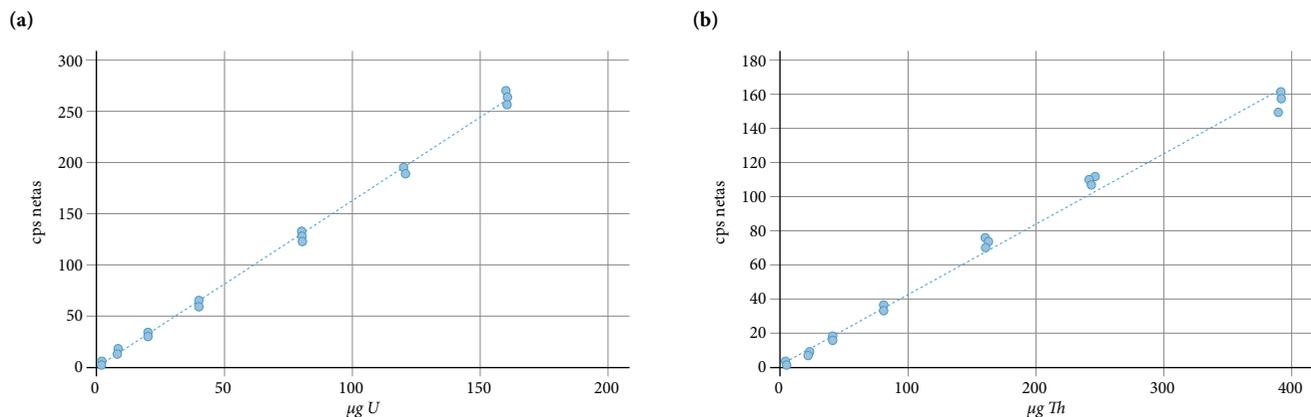


Figura 3. Linealidad para el uranio (a) y el torio (b) dado en cpsn vs. µg

Tabla 3. Regresión lineal multivariable para el uranio y el torio

Radionúclido	U	Th	Criterio/Significado
Pendiente x1	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	cpsn/µg
t-pendiente x1/t-coeficiente x1	13,6	8,5	tcal > tcrit m diferente de cero
Pendiente x2	0,1 ± 0,04	0,2 ± 0,03	cpsn/µg
t-pendiente x2/t-coeficiente x2	2,6	4,9	tcal > tcrit m diferente de cero
Intercepto	0,01 ± 1,1	-1,0 ± 0,8	Cpsn
t-intercepto	0,01	-1,3	tcal < tcrit
t-crítico	2,1	2,1	Intercepto igual a cero
Coefficiente correlación (r)	0,999	0,999	tcal > tcrit
Coefficiente determinación (R2)	0,999	0,998	Correlación entre x y y
Variación de los residuales	3,4	2,4	Fcal > Fcrit
F regresión	7593,5	5142,6	Regresión lineal
F crítico	3,6	2,0E-25	
F falta de ajuste	0,04	0,02	Fcal < Fcrit
F crítico	2,9	2,9	Modelo lineal, se ajustan los datos

De la tabla anterior se puede concluir que, tanto para el uranio como para el torio, la curva de calibración presenta una pendiente diferente de cero, una correlación entre x y y , así como un modelo lineal con ajuste a los datos. Se encuentra un intercepto igual a cero para el uranio, mientras que, para el torio, registra valores negativos. El intercepto negativo se puede deber a cambios en la pendiente de la curva producto de diferentes relaciones de uranio/torio en el material GSR-1 ($U/Th = 0,3$) y la mezclas de MR1 y MR2 ($U/Th = 0,5$), donde la determinación del torio se ve afectada por la cantidad de uranio en la muestra.

3.3.2. Límite de detección

Los límites de la técnica para el cálculo de la concentración de uranio y torio se determinan con las ecuaciones de límite

crítico (LC), límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LQ) presentadas en la tabla 2. Para esto se toma un historial de 11 lecturas del fondo natural (con un promedio de 0,161 cps) detectado por el equipo de neutrones retardados. Las cps obtenidas en cada lectura se usan en la ecuación de calibración (6) y (7) para determinar los µg/g de uranio y torio con muestras de 1,0 g de masa. Se obtiene un promedio de 0,3 µg/g y 1,8 µg/g y una desviación estándar de 0,01 µg/g y 0,02 µg/g para el uranio y el torio, respectivamente. Se evalúa la precisión mediante el coeficiente de variación expresado en porcentaje (% CV), encontrando un valor de 6,8% y 3,9% para uranio y torio, respectivamente; menor al criterio establecido del 14,6% [32]. Se obtiene un LC igual a 0,1 µg/g y 0,9 µg/g, un LD igual a 0,3 µg/g y 1,8 µg/g y un LQ igual a 0,8 µg/g y 5,5 µg/g para el uranio y torio, respectivamente.

Con estos resultados, se establece un LD de 0,3 µg/g para el uranio y 1,8 µg/g para el torio, con un tiempo de conteo de 100 s y muestras de 1,0 g. Los resultados de límite de detección son comparables a los reportados en la literatura, igual a 0,07 µg/g y 2,0 µg/g para uranio y torio, respectivamente [2], y entre 10 a 4 veces menores a la concentración promedio mundial de uranio y torio en muestras ambientales, igual a 2,8 µg/g y 7,4 µg/g, respectivamente [35].

Con el análisis de linealidad, los valores máximos de concentración de los materiales MR1 y MR2 como límite superior y los resultados de límite de detección, se determinan los siguientes rangos o intervalos de trabajo: uranio entre 0,3 µg/g a 400 µg/g, y torio entre 1,8 µg/g a 800 µg/g. La ampliación del límite superior para el uranio y torio se analizará en una posterior validación o estudio, con la adquisición de materiales de referencia de mayor concentración y controlando la exposición del operador a la tasa de dosis gamma.

3.4. Veracidad y precisión

3.4.1 Muestras de material de referencia (MRC)

Para la evaluación de estos parámetros se realiza la irradiación de 7 muestras de MR1 y MR2 mezclados con concentración intermedia igual a 200 µg/g de uranio, y 400 µg/g de torio, y duplicados con 50 mg de cadmio. También, se evaluaron 8 muestras del mismo material con una mayor concentración de uranio que de torio, igual a 365 µg/g y 74,5 µg/g,

respectivamente, y sus duplicados con 50 mg de cadmio. El experimento fue realizado por el mismo grupo de analistas el mismo día. En la tabla 4 se presentan los resultados en unidades de cpsn y fracción másica (µg/g) para evaluar el efecto de la regresión multivariable en los resultados.

La veracidad de los resultados de la tabla anterior se evalúa mediante el porcentaje de error con un criterio de aceptación entre 5 % a 12 %. La repetibilidad se analiza mediante el coeficiente de variación expresado en porcentaje (% CV) con un criterio de aceptación menor al 7,2 % para el uranio y 6,5 % para el torio. Se obtiene una desviación estándar de 1,7 cpsn y 6,9 ± 0,4 µg/g para el uranio y de 1,3 cpsn y 28,6 ± 3,1 µg/g para el torio, un coeficiente de variación de 2,8 % y 3,8 % para el uranio y de 3,5 % y 6,1 % para el torio; así como un porcentaje de error de 8,5 para el uranio y de 15,4 para el torio, respectivamente. Se realiza la prueba de *Dixon's* [36] para la exclusión de datos anómalos en el análisis estadístico, los cuales se señalan en color rojo en la tabla anterior (muestras S7 167 y S7 172). Para las 8 muestras de MRC con una mayor concentración de uranio que de torio y sus duplicados con cadmio, se obtiene una desviación estándar de 8,1 ± 0,4 y 23,0 ± 2,4 µg/g, un coeficiente de variación de 2,4 % y 3,5 %, así como un porcentaje de error de 8,3 y 780,1 para el uranio y torio, respectivamente.

Analizando los resultados anteriores se encuentran para el uranio valores de porcentaje de error y repetibilidad menores a los valores de aceptación establecidos, tanto en unidades de cpsn como µg/g, cuando se tiene una mayor o

Tabla 4. Resultados de veracidad y precisión con muestras de MRC

Código muestra	Veracidad-Precisión					
	Material de referencia 200 µg/g U y 400 µg/g Th					
	U			Th		
	Lectura (cpsn)	Lectura (µg/g)	Código muestra	Lectura (cpsn)	Lectura (µg/g)	
S7 159	62,1	190,4 ± 10,6	S7 160	37,3	447,8 ± 49,1	
S7 161	63,7	191,5 ± 10,6	S7 162	38,1	446,4 ± 48,9	
S7 163	59,4	181,6 ± 10,1	S7 164	36,5	451,0 ± 49,5	
S7 165	60,4	175,2 ± 9,8	S7 166	39,0	483,7 ± 52,9	
S7 167	66,4	203,6 ± 11,3	S7 168	39,8	476,6 ± 52,1	
S7 169	60,5	181,3 ± 10,1	S7 170	39,7	519,6 ± 56,8	
S7 171	59,4	176,0 ± 9,8	S7 172	39,9	530,8 ± 58,0	
Promedio	60,9	182,7 ± 10,2		38,4	470,9 ± 51,5	
Desvest	1,7	6,9 ± 0,4		1,3	28,6 ± 3,1	
CV (%)	2,8	3,8		3,5	6,1	
Repetibilidad	Sí	Sí		Sí	Sí	
Error (%)		8,5			15,4	
%Error		Sí			No	
	% Error - Criterio aceptación 5 a 12 %			Repetibilidad - Criterio aceptación % CV < 7,2 para uranio % CV < 6,5 para torio (Horwitz)		

menor cantidad de uranio en la muestra respecto a la del torio. Por su parte, para el torio, el valor del coeficiente de variación para las lecturas en unidades de fracción másica ($\mu\text{g/g}$) es mayor al obtenido con las lecturas en cpsn, lo cual puede deberse a que las cuentas usadas en las dos ecuaciones de cálculo no provienen solo del uranio y el torio respectivamente. Adicionalmente para el torio, se encuentran valores de porcentaje de error mayores a los términos de aceptación establecidos, causado por una discriminación insuficiente con la adición de 50 mg de cadmio y una fuerte interferencia del uranio, agravado cuando la concentración del uranio en la muestra es mayor a la del torio.

3.4.2. Muestra de matriz sedimento

La veracidad y precisión también se evalúa con la irradiación de 6 duplicados de una muestra NORM natural de matriz sedimento (SED4), 6 duplicados con la adición del 50 % de la concentración de la misma muestra y sus correspondientes duplicados con 50 mg de cadmio. El sedimento presenta una fracción másica esperada de 35,6 $\mu\text{g/g}$ de uranio y 9,3 $\mu\text{g/g}$ de torio, y los duplicados adicionados de 53,4 $\mu\text{g/g}$ de uranio y 13,9 $\mu\text{g/g}$ de torio. El experimento fue realizado por diferentes grupos de analistas y diferentes días. En la tabla 5 se presentan los resultados de concentración e incertidumbre del uranio y torio en la muestra natural y sus adiciones.

La veracidad de los datos obtenidos en la tabla anterior se evalúa mediante el porcentaje de recuperación y el porcentaje de error; mientras que la precisión intermedia, mediante el coeficiente de variación expresado en porcentaje (% CV).

Se realiza la prueba de *Dixon's* para la exclusión de datos anómalos en el análisis estadístico, los cuales se señalan en color rojo en la tabla anterior (muestra S7 150). Se encuentran valores de porcentaje de recuperación, porcentaje de error y precisión intermedia aceptables para el uranio. Por su parte, para el torio, los valores del % CV cumplen el criterio de aceptación, mientras que el porcentaje de recuperación y de error no. Este incumplimiento se puede deber nuevamente a una discriminación insuficiente con la adición de 50 mg de cadmio y el análisis de muestras con mayor concentración de uranio que de torio.

3.5. Estimación de la incertidumbre

Para la estimación de la incertidumbre de la muestra analizada es necesario previamente la determinación de la incertidumbre de la eficiencia, para lo cual se usa una muestra de MR1 y MR2, con una fracción másica igual a 200 $\mu\text{g/g}$ de uranio y 400 $\mu\text{g/g}$ de torio. La incertidumbre expandida (con $k = 2$) para la eficiencia y la cantidad o concentración de uranio y torio se determina con el uso de las ecuaciones (4) y (5). Se encuentra que las principales contribuciones de la incertidumbre de la eficiencia en orden decreciente y su equivalente en porcentaje son la variabilidad del método (igual al 65,5 %), la estadística de conteo (igual al 25,2 %), el material de referencia para la calibración (igual al 8,9 %) y la masa en el proceso de pesaje (porcentaje restante). Para la incertidumbre de la muestra, los principales contribuyentes son la eficiencia de detección (igual al 79,7 %), la estadística de conteo (igual al 20,1 %) y la masa (porcentaje restante). Se

Tabla 5. Resultados de veracidad y precisión con muestra natural

Veracidad-Precisión							
Matriz de sedimento SED4 (35,6 $\mu\text{g/g}$ U y 9,3 $\mu\text{g/g}$ Th) + adicionado al 50 % (53,4 $\mu\text{g/g}$ U y 13,9 $\mu\text{g/g}$ Th)							
Código muestra	Lectura U ($\mu\text{g/g}$)	Lectura Th ($\mu\text{g/g}$)	Código muestra	Lectura U ($\mu\text{g/g}$)	Lectura Th ($\mu\text{g/g}$)	% Recuperación U	% Recuperación Th
S7 149	40,0 ± 2,5	73,9 ± 8,6	S7 157	58,3 ± 3,4	122,5 ± 13,7	91,3	131,5
S7 150	41,3 ± 2,5	64,9 ± 7,6	S7 158	59,0 ± 3,4	118,5 ± 13,3	86,0	165,3
S7 187	40,2 ± 2,5	75,1 ± 8,7	S7 195	58,7 ± 3,4	124,8 ± 14,0	92,3	132,3
S7 188	40,1 ± 2,5	73,1 ± 8,5	S7 196	60,4 ± 3,5	117,7 ± 13,2	100,9	122,0
S7 253	38,8 ± 2,4	76,3 ± 8,9	S7 261	58,3 ± 3,4	107,3 ± 12,1	100,7	81,2
S7 254	39,8 ± 2,5	67,5 ± 7,9	S7 262	58,3 ± 3,4	106,6 ± 12,0	93,4	116,0
Promedio	39,8 ± 2,5	73,2 ± 8,5		58,8 ± 3,4	116,2 ± 13,1	94,4	125,2
Desvest	0,6 ± 0,03	3,4 ± 0,4		0,8 ± 0,04	7,7 ± 0,8		
CV (%)	1,5 Sí	4,7 Sí		1,4 Sí	6,6 Sí		
Error (%)	11,7 Sí	685,2 No		10,2 Sí	731,4 No	Sí	No
Precisión intermedia - Criterio aceptación							
% Error - Criterio aceptación 5 a 12 %		% CV < 8,8 para uranio		% CV < 10,8 para torio		% Recuperación - Criterio aceptación	
		(Horwitz)				% Recuperación: [85 - 115]	

obtiene que la incertidumbre de las muestras corresponde al 6,4 % del valor de la concentración para el uranio y al 12 % de la concentración para el torio.

3.6. Robustez

Para el análisis de la robustez del método se realiza una comparación entre los resultados de concentración de uranio y torio, obtenidos por la técnica de análisis por activación neutrónica instrumental (AANI) y la técnica de conteo de neutrones retardados (CNR). Para esto, se usan 6 muestras de la mezcla MR1 y MR2 con 0,3 g; 0,5 g, y 0,8 g de masa (dos réplicas cada una) y fracción másica intermedia (181,6 µg/g de uranio y 444,3 µg/g de torio), así como los duplicados con 50 mg de cadmio. Los resultados de la concentración e incertidumbre de uranio y torio se presentan en la tabla 6.

Los datos obtenidos en las tablas anteriores se evalúan mediante el porcentaje de error y el coeficiente de variación expresado en porcentaje (% CV). Se realiza la prueba de *Dixon's* para la exclusión de datos anómalos en el análisis estadístico, muestras S7 264 y S7 266. Se encuentra un valor de porcentaje de error y repetibilidad aceptable para el uranio obtenido con la técnica de conteo de neutrones, con un valor de error dos veces mayor al de la técnica de AANI. Por su parte, para el torio, el valor del porcentaje de error obtenido con CNR cumple el criterio de aceptación, mientras que el % CV no cumplen el criterio establecido. Se concluye que los

resultados de concentración obtenidos por medio de CNR son comparables con los valores por AANI; la determinación de la concentración del uranio con la técnica de CNR es robusta al cambio de masa de la muestra, mientras que la repetibilidad del torio se ve afectada por el cambio en la masa, debido posiblemente a la cantidad insuficiente de cadmio.

3.7. Sensibilidad

Se determina que la adición de 50 mg de cadmio (0,1 g de CdCO₃) no permite una apropiada discriminación entre las cuentas provenientes del uranio y el torio. Por consiguiente, se realiza un análisis adicional usando una muestra de MR1 con una cantidad muy baja de uranio, igual a 5,8 µg de uranio y 742,7 µg de torio, para analizar la sensibilidad del torio (relación entre las cuentas por segundo netas obtenidas y los microgramos de torio) en condiciones ideales. Se obtiene una sensibilidad de 6,4 cpsn/µg para el torio. Este valor se compara con la sensibilidad para el torio obtenida con 3 muestras de la mezcla MR1 y MR2, las cuales presentan una cantidad de 80 µg de uranio y 160 µg de torio, una masa de 0,400 g y 25 mg, 50 mg y 75 mg de cadmio, respectivamente. Se obtiene una sensibilidad igual a 53,2 cpsn/µg; 44,0 cpsn/µg y 38,0 cpsn/µg para la muestra con 25 mg, 50 mg y 75 mg de cadmio, respectivamente.

Se determina que la sensibilidad del torio disminuye con el aumento de la cantidad del absorbente de cadmio; sin embargo, para alcanzar una sensibilidad o discriminación entre

Tabla 6. Resultados de robustez obtenidos con la técnica de CNR y AANI

Robustez CNR-AANI Material de referencia 181,6 µg/g U				Robustez CNR-AANI Material de referencia 444,3 µg/g Th					
Código muestra	CNR U		AANI U		Código muestra	CNR Th		AANI Th	
	Lectura (µg/g)	Código muestra	Lectura (µg/g)	Código muestra		Lectura (µg/g)	Código muestra	Lectura (µg/g)	Código muestra
S7 263	190,8 ± 10,5	S7 275	173,0 ± 9,5	S7 265	480,3 ± 52,3	S7 275	459,0 ± 16,0		
S7 264	212,9 ± 11,6	S7 276	182,0 ± 10,0	S7 266	388,9 ± 42,4	S7 276	502,0 ± 18,0		
S7 267	199,8 ± 10,4	S7 277	168,0 ± 9,7	S7 269	431,7 ± 46,1	S7 277	474,0 ± 17,0		
S7 268	209,8 ± 10,9	S7 278	183,0 ± 9,4	S7 270	437,8 ± 46,7	S7 278	490,0 ± 16,0		
S7 271	191,1 ± 9,8	S7 279	165,0 ± 9,2	S7 273	503,6 ± 53,3	S7 279	459,0 ± 16,0		
S7 272	200,8 ± 10,3	S7 280	175,0 ± 9,5	S7 274	461,4 ± 48,9	S7 280	498,0 ± 18,0		
Promedio	198,5 ± 10,4		174,3 ± 9,6	Promedio	463,0 ± 47,3		480,3 ± 16,8		
Desvest	7,9 ± 0,4		7,3 ± 0,3	Desvest	29,9 ± 3,6		19,1 ± 1,0		
CV (%)	4,0		4,2	CV (%)	6,5		4,0		
Repetibilidad	SÍ		SÍ	Repetibilidad	NO		SÍ		
Error (%)	9,3		4,0	Error (%)	4,2		8,1		
% Error	SÍ		SÍ	% Error	SÍ		SÍ		
% Error - Criterio aceptación 5 a 12%		Repetibilidad - Criterio aceptación % CV < 7,3 (Horwitz)		% Error - Criterio aceptación 5 a 12%		Repetibilidad - Criterio aceptación % CV < 6,4 (Horwitz)			

el uranio y el torio, semejante al valor con muy baja presencia del uranio (caso ideal), sería necesario el uso de 446,9 mg de cadmio equivalente a 1,0 g de $CdCO_3$ en polvo. Esta cantidad de cadmio es inviable por el aumento de reactividad negativa en el reactor, que bajo una potencia de operación igual a 30kW lo apagaría, por lo que es necesario buscar una alternativa de solución. Se plantea blindar las muestras con láminas de cadmio e irradiarlas en la periferia del núcleo para evitar el apagado del reactor y los altos costos de los polvos absorbentes no reutilizables. También, se propone disminuir la potencia de operación del reactor a unos 20 kW para evitar cambios de reactividad bruscos, cubrir la muestra con unos 5 g de lámina de cadmio y realizar la irradiación en el núcleo del reactor. Dichas alternativas permitirían una discriminación suficiente entre las cuentas provenientes del torio y el uranio en la muestra, y garantizarían la confiabilidad de los resultados del torio.

3.8. Ajuste en la ecuación de cálculo para la determinación de uranio

Teniendo en cuenta el análisis y resultados obtenidos en la validación de la técnica, se encuentra que la discriminación del uranio y el torio no es suficiente, lo que genera una imposibilidad temporal en la determinación del torio con confiabilidad. Por consiguiente, es necesario establecer una ecuación de calibración para la determinación de solo uranio. Para esto, se analizan las mismas muestras de calibración para el uranio, usadas en la determinación de la ecuación (6), más un duplicado de materiales de referencia, con diferentes relaciones de uranio/torio, para cantidades entre 120 μg a 400 μg de uranio. En la figura 4 y la expresión (8) se presentan la curva y ecuación de calibración, con valores iguales a $0,694 \pm 0,006$ y $-0,897 \pm 2,107$, para la determinación de la cantidad de uranio en microgramos usando las cuentas por segundo netas (cpsn) de la muestra. Se observa un comportamiento lineal creciente, con un coeficiente de correlación igual a 0,999; es decir, cuanto más masa o cantidad de uranio, más cuentas se obtienen. Los duplicados con diferente relación de cantidad de uranio y torio se incluyen para obtener una pendiente de calibración promedio, ya que la regresión varía dependiendo de la relación uranio/torio, y dicho efecto es más importante al determinar cantidades bajas. La calibración es verificada en cada sesión de irradiación mediante los estándares de control.

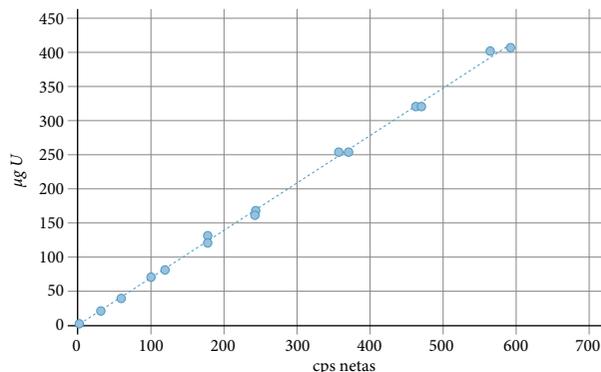


Figura 4. Curva de calibración para uranio dada en $\mu g U$ vs cpsn

$$\mu g U = 0,694 * cps_n - 0,897 \tag{8}$$

Se realiza una reevaluación de los parámetros estadísticos, límite de detección, linealidad, veracidad, precisión y robustez, con el uso de la ecuación (8) y la masa de las muestras en la determinación de la concentración de solo uranio.

En la reevaluación de los límites de la técnica se usan las ecuaciones de LC, LD y LD, y 8 muestras de 1,0 g del material de referencia NCS 73302, con una concentración de 0,9 $\mu g/g$ de uranio. Con la ecuación (8) de calibración y el valor del límite en cpsn se determina el límite del uranio en unidades de fracción másica ($\mu g/g$). En el análisis de los resultados se encuentra un % CV igual a 7,2, el cual es menor al criterio de aceptación de 16,3 %; un LC igual a 2,6 cpsn o 0,9 $\mu g/g$; un LD igual a 5,2 cpsn o 2,7 $\mu g/g$, y un LQ igual a 15,6 cpsn o 9,9 $\mu g/g$. Teniendo en cuenta lo anterior, se determina un LD de 2,7 $\mu g/g$ para el uranio, con un tiempo de conteo de 100 s y una masa de 1,0 g, cuyo valor presenta el mismo orden de magnitud que la concentración promedio mundial de uranio en muestras ambientales, igual a 2,8 $\mu g/g$. Es importante resaltar que la técnica de conteo de neutrones retardados está pensada principalmente para la determinación de uranio en muestras con concentraciones mayores al promedio mundial, donde se sospecha la presencia de uranio. La veracidad y precisión de los valores de concentración de uranio cerca del límite de detección se verifican con el uso de 7 duplicados de 1,0 g del material de referencia 2711a con una concentración de 3,1 $\mu g/g$ de uranio. Se obtiene un % CV igual a 6,6 y un porcentaje de error del 3,1, los cuales cumplen con el criterio de aceptación establecido menor al 13,5 % y 12 % respectivamente.

Mediante los resultados de linealidad presentados en la curva de calibración anterior, los valores de concentración de los materiales MR1 y MR2 como límite superior y los valores obtenidos de límite de detección, se determina un rango o intervalo de trabajo para el uranio entre 2,7 $\mu\text{g/g}$ a 400 $\mu\text{g/g}$. Adicionalmente, se evalúan 20 muestras naturales de 1,0 g con concentraciones conocidas de uranio que van desde los 20 μg a los 2700 μg . Se analizan los resultados de las cuentas por segundo netas (cpsn), obtenidas al variar la cantidad de uranio en microgramos, de lo que se obtiene un comportamiento lineal con valores de concentración de uranio por debajo de los 2700 $\mu\text{g/g}$. Estos resultados permitirían ampliar el rango de trabajo mediante una extrapolación lineal de la calibración, con tasas de dosis gamma menores al límite seguro de la instalación. Sin embargo, es importante la ampliación del límite superior para el uranio, con materiales de referencia certificados de mayor concentración, lo cual se analizará en una posterior validación o estudio.

La veracidad y precisión se evalúan con la irradiación de 7 muestras de la mezcla MR1 y MR2 con una fracción másica igual a 200 $\mu\text{g/g}$ de uranio, llevado a cabo por el mismo grupo de analistas el mismo día. También se analizan los 6 duplicados de la muestra natural de sedimento (SED4) con 35,6 $\mu\text{g/g}$ de uranio y las 6 muestras con la adición del 50 % de la concentración, realizado por diferentes grupos de analistas y diferentes días. Los datos obtenidos se analizan mediante el porcentaje de error con un criterio de aceptación entre 5 % a 12 % y el coeficiente de variación con valores menores al 7,2 % para el material de referencia o 8,8 % para la muestra natural. Se obtiene una desviación estándar de $5,6 \pm 0,2$ $\mu\text{g/g}$, un coeficiente de variación de 2,7 %, así como un porcentaje de error de 1,8 para el uranio en las muestras de material de referencia. Para las muestras naturales y sus adiciones, se encuentra una desviación estándar de $0,6 \pm 0,02$ $\mu\text{g/g}$ y $0,9 \pm 0,03$ respectivamente, un coeficiente de variación de 1,5 % en ambos casos, así como un porcentaje de error de 9,1 y 8,1. Se determinan valores de porcentaje de error, recuperación, repetibilidad y precisión intermedia aceptables para el uranio, lo cual garantiza la confiabilidad de los resultados con la regresión lineal presentada en la ecuación (8), hasta ser posible el ajuste en la determinación del torio.

Se calcula la incertidumbre expandida de la concentración de uranio de forma similar a lo mostrado en la sección 3.5. La incertidumbre de la variabilidad del método o precisión se determina con las muestras del material de referencia

del parámetro de veracidad y precisión de la sección 3.4.1. y la ecuación (8), de lo que se obtiene un valor de desviación de 5,628 $\mu\text{g/g}$. Teniendo en cuenta esta variación y solo la concentración de uranio durante la irradiación térmica, se determina la incertidumbre de la eficiencia y, posteriormente, la incertidumbre de la concentración de uranio. Como resultado, la incertidumbre de las muestras corresponde al 4,6 % del valor de la concentración para el uranio.

Para el análisis de la robustez del método, se realiza una comparación entre los resultados de concentración de uranio obtenidos por la técnica de análisis por activación neutrónica instrumental (AANI) y la técnica de conteo de neutrones retardados (CNR) de las mismas muestras de la sección 3.6. Se encuentran valores de porcentaje de error iguales a 2,9 y 4,0 y coeficiente de variación de 1,9 % y 4,2 % para el uranio, obtenidos con la técnica de CNR y de AANI, respectivamente. Se concluye que la determinación de la concentración del uranio es robusta al cambio de masa de la muestra, mediante la ecuación (8), con un valor de error menor al obtenido por AANI.

Adicionalmente, se analizan dos materiales con 8 duplicados cada uno realizando cambios en las siguientes variables:

A. Masa de la muestra, usando el material GSR-1 (18,8 $\mu\text{g/g}$ U) con pesos de 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g y 2,0 g y 2 duplicados para cada variación de la muestra.

Para las siguientes cuatro variables se usan duplicados de una muestra de suelo natural con fracción másica igual a 119 $\mu\text{g/g}$ de uranio:

B. Potencia del reactor, usando una potencia de 5 kW, 10 kW, 15 kW, 20 kW, 25 kW y 30 kW.

C. Tiempo de irradiación, durante un intervalo de tiempo de 40 s, 80 s, 120 s, 160 s, 200 s y 240 s.

D. Tiempo de conteo, por un tiempo de 40 s, 60 s, 80 s, 100 s, 200 s y 300 s.

E. Tiempo de retardo, usando intervalos de tiempo de 18 s, 19 s, 20 s, 21 s, 22 s y 23 s.

Se realiza el test de Youden y Steiner [33] donde las variaciones son agrupadas en los valores bajos (A, B, C, D, E) resaltados en negrilla y valores altos (a, b, c, d, e). Los resultados se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Test de Youden y Steiner

Variable	Variación	Concentración de U µg/g								Desviación (S)	Variable	Efecto	S * √(2)	
		s	t	u	v	w	x	y	z					
A	Cantidad de masa (g)	A (0,5, 1,0) a (1,5, 2,0)	20,1	19,3	20,0	19,5	19,2	19,5	19,9	19,2	0,4	VA A-a	0,3	0,5
B	Potencia (kW)	B (5, 10, 15) b (20, 25, 30) C (40, 80, 120)	18,8	42,4	78,7	94,9	61,5	18,8	120,2	121,9	41,4	VB B-b	68,6	58,5
C	t irradiación (s)	c (160, 200, 240)	67,7	124,7	100,9	124,0	115,9	120,2	67,7	121,9	24,4	VC C-c	34,6	34,5
D	t conteo (s)	D (40, 60, 80) d (100, 200, 300)	210,8	173,5	121,9	68,7	46,0	120,2	143,9	210,8	60,6	VD D-d	95,5	85,7
E	t retardo (s)	E (18, 19, 20) e (21, 22, 23)	126,4	118,0	122,2	115,2	113,2	121,9	113,2	120,2	4,7	VE E-e	7,8	6,7

Criterio aceptación VA, VB, VC, VD y VE <S*√(2)

En la tabla anterior se analizan los efectos de cada variable analizada, y se encuentra que los valores de la potencia del reactor, tiempo de irradiación, tiempo de conteo y tiempo de retardo superan el criterio de aceptación y tienen influencia en el método. Por su parte, el método es robusto a las variaciones en la cantidad de masa. Del análisis de resultados se determina que la potencia del reactor y el tiempo de conteo son los factores que más influyen en el método, ya que están directamente relacionados con el flujo neutrónico disponible en el sitio de irradiación, la cantidad de reacciones nucleares producidas y las cuentas obtenidas de la muestra. Así, los parámetros de operación deben establecerse en las condiciones de potencia y tiempo que generen la mayor estadística de conteo y la menor incertidumbre en los resultados.

4. Conclusiones

En este trabajo se calificó la validación del ensayo para determinar uranio y torio en matrices de suelo, roca y sedimento, por medio de la técnica de conteo de neutrones retardados (CNR), con el propósito de comprobar mediante evidencia objetiva que se cumplen los requisitos de calificación y confiabilidad analítica. Se evaluaron los parámetros estadísticos de selectividad, límite de detección, linealidad, veracidad, precisión y robustez con material de referencia certificados (MRC) y muestras naturales para establecer la bondad de la técnica.

Se obtuvo que la técnica de conteo de neutrones retardados presentó resultados trazables, confiables y representativos de la concentración de uranio en muestras geológicas de matriz suelo, sedimento y roca; mientras que para la determinación de la concentración del torio es necesario realizar ajustes posteriores en la cantidad de cadmio usado y la potencia de operación para garantizar la confiabilidad de sus

resultados. Para la conclusión anterior, se evaluó la exactitud del método, y se encontró que los resultados de la determinación del uranio cumplen con el criterio de veracidad y precisión. Por su parte, para el torio, el parámetro de veracidad no se cumplió, debido a una discriminación insuficiente entre el uranio y el torio con el uso de 50 mg de cadmio (0,1 g de CdCO₃ en polvo), principalmente cuando la cantidad de uranio en la muestra fue mayor a la del torio. Los valores del coeficiente de variación indicaron que no existe diferencia entre los resultados de concentración para el uranio y el torio obtenidos en diferentes días y con diferentes analistas. La técnica analítica reportada fue robusta a la variación de la masa de la muestra, pero no a la variación de la potencia de trabajo del reactor ni al tiempo de irradiación, conteo y retardo del proceso de operación.

Según los hallazgos, elementos como el oxígeno y el berilio no interfirieron en la determinación de la concentración del uranio y torio; el cálculo del uranio no se vio afectado por la presencia del torio, mientras que la determinación del torio se vio afectada por la presencia del uranio. Los resultados de la cantidad de uranio y torio frente a las cuentas por segundo netas presentaron un comportamiento lineal creciente, una pendiente diferente de cero y un coeficiente de correlación igual a 0,999. Se determinó un rango de trabajo para el uranio entre 0,3 µg/g a 400 µg/g, mientras que para el torio se estableció entre 1,8 µg/g a 800 µg/g, cuando se usó la regresión multivariable. Para el caso de la determinación de solo uranio, mediante una regresión lineal simple, se encontró un rango de trabajo entre 2,7 µg/g a 400 µg/g con posibilidad de extrapolación lineal hasta valores de 2700 µg/g U. Se obtuvo un límite de detección igual a 0,3 µg/g y 2,7 µg/g para el uranio y de 1,8 µg/g para el torio analizando muestras de 1,0 g, con un tiempo de conteo de 100 s. Las principales fuentes de error del método

fueron la eficiencia de detección (79,7%), la estadística de conteo (20,1%) y la masa de la muestra (valor restante), donde la incertidumbre encontrada para el uranio equivale al 6,4% y 4,6% del valor de la concentración, y para el torio, el 12%.

Referencias

- [1] M. T. Sellers, D. G. Kelly y E. C. Corcoran, "An automated delayed neutron counting system for mass determinations of special nuclear materials", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 291, pp. 281-285, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1223-7>
- [2] R. J. Rosenberg, "A simple method for the determination of uranium and thorium by delayed neutron counting", *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 62, pp. 145-149, 1981. <https://doi.org/10.1007/BF02517348>
- [3] H. Kunzendorf, L. Løvborg y E. Christiansen, "Automated uranium analysis by delayed-neutron counting", *Roskilde: Risø National Laboratory*, 1980.
- [4] A. F. Porras Ríos, "Importancia de la adecuación de un laboratorio de neutrones retardados en Colombia para la exploración de uranio y protección radiológica en su manipulación y análisis", Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2016. Disponible en <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/57568>
- [5] N. N. Papadopoulos, "Rapid uranium analysis by delayed neutron counting of neutron activated samples", *Nuclear Research Center "Demokritos"*, vol. 153, pp. 1-3, 1985. Disponible en https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/19/030/19030954.pdf?r=1&r=1
- [6] J. H. Moon, S. H. Kim, Y. S. Chung *et al.*, "U determination in environmental samples by delayed neutron activation analysis in Korea", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 282, art. 33, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10967-009-0280-7>
- [7] D. C. Glasgow, "Delayed neutron activation analysis for safeguards", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 276, pp. 207-211, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-0434-4>
- [8] M. W. Echo y E. H. Turk, "Determination of U-235 by delayed neutron counting", *Division of Nuclear Materials Management*, AEC, and Chicago Operations Office, AEC, TID-7531. parte 1, pp. 153-173, 1957.
- [9] G. Bentoumi, R. B. Rogge, M. T. Andrews *et al.*, "A novel in-beam delayed neutron counting technique for characterization of special nuclear materials", *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 63, n.º 6, pp. 2807-2814, 2016. <https://doi.org/10.1109/TNS.2016.2624146>
- [10] G. I. Khalil y C. M. Buczko, "Simultaneous determination of U and Th by delayed fission neutron technique based on neutron generator", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 95, pp. 101-110, 1985. <https://doi.org/10.1007/BF02165399>
- [11] N. K. Mumba, L. Vas y C. M. Buczko, "Uranium and thorium analyses by delayed fission neutron counting technique using a small neutron generator", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 95, pp. 311-322, 1985. <https://doi.org/10.1007/BF02168028>
- [12] M. J. A. Armelin y M. B. A. Vasconcellos, "An evaluation of the delayed neutron counting method for simultaneous analysis of uranium and thorium and for ²³⁵U/²³⁸U isotopic ratio determination", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 100, pp. 37-47, 1986. <https://doi.org/10.1007/BF02036497>
- [13] H. Kunzendorf y L. Løvborg, "Elemental interferences in the analysis of uranium by delayed-neutron counting", *Developments in Economic Geology*, vol. 15, pp. 583-595, 1981. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42012-1.50041-6>
- [14] F. F. Dyer, J. F. Emery y G. W. Leddicotte, "A comprehensive study of the neutron activation analysis of uranium by delayed neutron counting", *OAK Ridge Natl. Lab. ORNL-3342*, pp. 1-68, 1962.
- [15] S. Fakhi, J. M. Paulus, S. Bouhlassa *et al.*, "Analysis of uranium using delayed neutron emission", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 249, pp. 565-567, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1013238029752>
- [16] D. Mellow, D. J. Thomas, M. J. Joyce *et al.*, "The replacement of cadmium as a thermal neutron filter", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 577, n.º 3, pp. 690-695, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.001>
- [17] M. Anvia y S. A. Brown, "Correction methods for uranium analysis by DNAA", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 311, pp. 1453-1458, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5105-x>
- [18] S. M. Eriksson, E. A. Mackey, R. M. Lindstrom *et al.*, "Delayed-neutron activation analysis at NIST", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 298,

- pp. 1819-1822, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2568-x>
- [19] R. Kapsimalis, D. Glasgow, B. Anderson *et al.*, “The simultaneous determination of ^{235}U and ^{239}Pu using delayed neutron activation analysis”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 298, pp. 1721-1726, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2745-y>
- [20] N. Ozturk, T. Akyuz y A. Y. Erkol, “Determination of uranium and thorium in Eskisehir-Beylikahir ore samples by delayed neutron counting technique”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 201, pp. 439-446, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF02164220>
- [21] C. Xiao, G. Yuan, X. Jin *et al.*, “Delayed neutron counting at CIAE”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 307, pp. 1657-1659, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4541-3>
- [22] C. Xiao, Y. Yao, X. Jin *et al.*, “Application of delayed neutron counting at CIAE”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 312, pp. 711-715, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5215-0>
- [23] M. T. Andrews, E. C. Corcoran, J. T. Goorley *et al.*, “A system for the measurement of delayed neutrons and gammas from special nuclear materials”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 303, pp. 2431-2437, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3786-6>
- [24] International Organization for Standardization – ISO, “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”, ISO/IEC17025:2017, 2017. Disponible en <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-iec:17025:ed-3:v2:es>
- [25] O. A. Sierra, K. G. Núñez, F. Nelson Acero *et al.*, “Implementación del método del triple monitor para la caracterización del flujo neutrónico del reactor nuclear de investigación IAN-R1”, *Revista Investigaciones y Aplicaciones Nucleares*, n.º 2, pp. 35-42, 2018. <https://doi.org/10.32685/2590-7468/invapnuclear.2.2018.56>
- [26] International Atomic Energy Agency, “Preparation of g-ray Spectrometry Reference Materials RGU-1, RTh-1 and RGK-1”, Report-IAEA/RL/148, Viena, 1987. Disponible en https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/18/088/18088420.pdf
- [27] W. Haizhou, “Certificate of certified reference materials”, *China National Analysis Center for Iron and Steel*, Beijing, NCS DC 73301-NCS DC 73306, WSC ISO9001, 2014. Disponible en https://assets.lgcstandards.com/sys-master%2Fpdfs%2Fha1%2Fh13%2F10137397428254%2FCOA_NCS+DC73306_ST-WB-CERT-2216422-1-1-1.PDF
- [28] C. A. González y S. J. Choquette, “Certificate of analysis standard reference material - 2711a”, *National Institute of Standards and Technology*, 2018. Disponible en <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2711A.pdf>
- [29] Y. Cantillo, “Standard and reference materials for environmental science”, NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 94, Silver Spring, Maryland, 1995. Disponible en <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/2924>
- [30] Eurolab España, P. P. Morillas y colaboradores, “Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados”, 1ª ed., 2016. Disponible en https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf
- [31] U.S. EPA., “Method 200.8: Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma- Mass spectrometry”, Revision 5.4. Cincinnati, OH, 1994. Disponible en <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-200.8.pdf>
- [32] I. Taverniers, M. De Loose y E. van Bockstaele, “Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, n.º 8, pp. 535-552, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.04.001>
- [33] H. Steiner y W. J. Youden, “Statistical manual of the Association of Official Analytical Chemists”, *AOAC International (Association of Official Analytical Chemists)*, Maryland, 1997.
- [34] International Organization for Standardization – ISO, “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method”, ISO 5725-2, 2019. Disponible en <https://www.iso.org/standard/69419.html>
- [35] M. Charles, “UNSCEAR Report 2000: Sources and effects of ionizing radiation”, *Journal of Radiological Protection*, vol. 21, n.º 1, pp. 83-85, 2001. <https://doi.org/10.1088/0952-4746/21/1/609>
- [36] R. B. Dean y W. J. Dixon, “Simplified statistics for small numbers of observations”, *Analytical Chemistry*, vol. 23, n.º 4, pp. 636-638, 1951. <https://doi.org/10.1021/ac60052a025>