

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 087**

51 Int. Cl.:

G01T 1/167 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2019** **E 19202751 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024** **EP 3805808**

54 Título: **Método y dispositivo para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2025

73 Titular/es:

**UMWELT- UND INGENIEURTECHNIK GMBH
DRESDEN (100.00%)
Zum Windkanal 21
01109 Dresden, DE**

72 Inventor/es:

**MÄRTEN, DR. GOTTFRIED HORST y
SCHUBERT, DR. JENS**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 998 087 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y dispositivo para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos

5 La presente invención se refiere a un método para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos, que comprende medir un espectro de rayos gamma, un dispositivo para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos y al uso para la cuantificación de las concentraciones de radionúclidos en medios de procesamiento hidrometalúrgico, especialmente la cuantificación de las concentraciones de uranio y/o de productos de desintegración radiactiva del uranio en soluciones de minería de uranio o a la cuantificación de torio y/o productos de desintegración radiactiva del ^{232}Th en soluciones de procesamiento de elementos de tierras raras.

Estado de la técnica

15 Por lo general, los métodos para la cuantificación del ^{235}U en un sistema con concentraciones de ^{226}Ra muy bajas o casi nulas, aplican la espectroscopia de rayos gamma para medir la intensidad de los rayos gamma dentro del rango del pico específico de ^{235}U 185,7 keV (Kaspar y col., 2017). Como el ^{238}U no emite rayos gamma, su cantidad en una muestra se cuantifica midiendo la intensidad del pico de rayos gamma de 1001,0 keV emitidos por el producto de la cadena de desintegración, $^{234\text{m}}\text{Pa}$, bajo la condición de que los tres primeros miembros de la cadena de desintegración de ^{238}U ; ^{238}U , ^{234}Th y $^{234\text{m}}\text{Pa}$, hayan alcanzado un equilibrio secular. Bajo la condición de que las muestras contengan únicamente uranio natural, es decir, con una abundancia de $(0,720 \pm 0,002) \%$ para ^{235}U , la intensidad del pico gamma de 185,7 keV se utiliza para determinar la cantidad total de uranio en una muestra. Inconvenientemente, el ^{226}Ra , como isótopo radiactivo de la cadena de desintegración del ^{238}U , emite rayos gamma con la línea gamma principal a 186,1 keV. Esta línea gamma se superpone significativamente a la línea gamma de 185,7 keV del ^{235}U en los sistemas naturales, por ejemplo, en el mineral de uranio. Por lo tanto, la cuantificación de la concentración del ^{235}U ya no es fiable.

25 Sin embargo, los sistemas con una concentración muy baja o casi nula de ^{226}Ra , se obtienen mediante la lixiviación altamente selectiva del mineral de uranio natural. Por lo tanto, la cuantificación de la intensidad de pico de 185,7 keV se puede utilizar para determinar la concentración de ^{235}U y el U total (Khorfan y col., 2003, Singh y col., 2005, Sundar y col., 2007).

30 Singh y col. describen un método para la medición en línea del uranio en solución, mediante espectroscopía de rayos gamma en un recipiente con entrada y salida utilizando soluciones estándar de concentraciones conocidas (Singh y col., 2005).

35 El documento CN 106569250 A describe un dispositivo para la medición en línea de la concentración de uranio en una suspensión de lixiviación de mineral de uranio basado en la medición NaI(Tl) del área del pico gamma de 185,7 keV del ^{235}U . Las desventajas del método descrito son la interferencia del ^{226}Ra y los efectos de volumen o de la matriz, respectivamente, basados en la calibración del sistema mediante la aplicación de una fuente de calibración de ^{235}U , una fuente puntual que no es exactamente representativa de la muestra de suspensión voluminosa.

40 Los documentos CN 105115993 A y CN 204989064 U describen un dispositivo para la medición en línea de la concentración de uranio en solución basado en un centelleador NaI(Tl) que detecta los rayos gamma de un compartimento de solución bastante pequeño. Ventajosamente, se disminuyen los efectos de la matriz. Las desventajas del método descrito son la eficiencia limitada.

45 El documento CN 105181719 A describe un método para la medición en línea de la concentración de uranio en solución basado en la medición NaI(Tl) del área de pico gamma de 185,7 keV del ^{235}U . El documento CN 105181719 A describe la calibración del sistema mediante el uso de 5 muestras de referencia, a determinadas concentraciones de uranio en una solución de ácido nítrico 5 M.

50 Alternativamente, los principios de medición para cuantificar las concentraciones de uranio en los medios de procesamiento metalúrgico, se basan en la espectroscopía de la radiación electromagnética característica, que abarca desde las aplicaciones espectroscópicas fotométricas, hiperespectrales o de Raman, o en la fluorescencia de rayos X. El documento JP S59 141086 A describe un método y un aparato para medir bajas concentraciones de radionúclidos, en particular uranio (^{235}U), en medios líquidos "en línea" dentro de una instalación de fabricación o reprocesamiento de combustible nuclear, mediante la medición de la radiación gamma con un detector de rayos gamma, y comparándola con una fuente externa de radiación gamma.

Inconvenientemente, estos métodos no son aplicables, o al menos no son fiables, en aplicaciones industriales, debido principalmente a una atenuación significativa de la radiación en la muestra, así como en la ventana de medición.

60 Objeto de la presente invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un método para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos, que supere las desventajas del estado de la técnica.

65 Carácter de la presente invención

El objetivo se ha resuelto proporcionando un método para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos según la reivindicación 1.

5 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “plantilla de espectros de rayos gamma” se refiere a una distribución de respuesta de las señales del detector de rayos gamma para una fuente de rayos gamma, como función de la altura de pulso de señal del detector de rayos gamma dada en el equivalente de energía de rayos gamma, en donde la plantilla se obtiene mediante una simulación por ordenador.

10 Tal como se usa en la presente memoria, el término “factor de calibración” se refiere a un factor individual para cada radionúclido, que correlaciona la concentración del radionúclido en el medio líquido con el parámetro de intensidad del ajuste espectral.

15 Tal como se usa en la presente memoria, el término “simulación” se refiere a una modelización del transporte de radiación desde una fuente de rayos gamma, preferiblemente el medio líquido voluminoso que comprende al menos un radionúclido en la celda de medición, hacia el detector de rayos gamma, que considera los procesos de transporte en el propio medio, en los materiales de construcción de la celda de medición, en el detector y su carcasa.

20 Ventajosamente, el método según la invención cuantifica los radionúclidos en medios líquidos en tiempo real. Tal como se usa en la presente memoria, el término “tiempo real” se refiere a una cuantificación de las concentraciones de radionúclidos en un corto periodo de tiempo, preferiblemente en el intervalo de 10 s a 10 h, más preferiblemente de 1 min a 30 min, lo más preferiblemente de 1 min a 5 min. El tiempo para la cuantificación de la concentración de radionúclidos con el método según la invención, depende del tiempo de medición del espectro de rayos gamma del medio líquido con el detector de rayos gamma según la etapa b), en particular la concentración del radionúclido, su intensidad específica de emisión de rayos gamma, y la respuesta del detector de rayos gamma.

25 Más ventajosamente, el método según la invención es autocompensado, en particular compensando los efectos de la matriz, los efectos de temperatura y los efectos de fondo. El término “autocompensado” se refiere a la compensación o corrección, respectivamente, de los efectos de la matriz, los efectos de temperatura y los efectos de fondo dentro del propio método, en particular al proporcionar plantillas simuladas de espectros de rayos gamma para los radionúclidos y los factores de calibración, en donde las plantillas de espectros de rayos gamma se corrigen para los efectos de la matriz. Los efectos de temperatura que conducen a una escala del espectro de altura de pulso de rayos gamma medido se consideran mediante un factor de escala de altura de pulso en el procedimiento de ajuste espectral. El método incluye, además, la identificación y cuantificación implementadas por ordenador del radionúclido utilizando las plantillas simuladas de espectros de rayos gamma para radionúclidos y factores de calibración, en donde el espectro de rayos gamma medido se corrige para los efectos de fondo.

30 Más ventajosamente, utilizando el método según la invención para la cuantificación en tiempo real, se puede aplicar un control de proceso automatizado.

40 En realizaciones, el al menos un radionúclido se selecciona del grupo de radionúclidos más comunes emisores de rayos gamma naturales, preferiblemente del grupo que comprende ^{235}U , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl , ^{40}K y radionúclidos artificiales. Ventajosamente, todos los radionúclidos emisores de rayos gamma enumerados anteriormente, normalmente se consideran en el procesamiento de datos según la etapa c) y la etapa d). La interpretación de los datos incorpora las medias vidas de todos los radionúclidos dentro de las cadenas de desintegración radiactiva.

50 Preferiblemente, al menos un radionúclido es ^{235}U , al menos un radionúclido de la cadena de desintegración del ^{238}U , en particular $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi ; al menos un radionúclido de la cadena de desintegración del ^{232}Th , en particular ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl ; ^{40}K , o cualquier radionúclido artificial.

Tal como se usa en la presente memoria, el término “producto de desintegración radiactiva” se refiere a un radionúclido que surge de una cadena de desintegración radiactiva, preferiblemente del ^{235}U , ^{238}U o ^{232}Th .

55 Ventajosamente, el método según la invención permite la cuantificación de radionúclidos artificiales. En algunos casos, los radionúclidos artificiales son productos de fisión que forman parte de los residuos de reactores nucleares o de las pruebas de armas nucleares, preferiblemente ^{137}Cs y $^{137\text{m}}\text{Ba}$; o isótopos utilizados para aplicaciones médicas o técnicas, preferiblemente ^{60}Co .

60 Ventajosamente, el método según la invención es aplicable a medios líquidos que comprenden más de un radionúclido, en particular mezclas complejas de radionúclidos, en particular para condiciones de desequilibrio de los radionúclidos y sus productos de desintegración.

65 En otras realizaciones, el medio líquido que comprende al menos un radionúclido según la etapa a) se selecciona de entre medios de proceso hidrometalúrgicos, preferiblemente suspensiones de lixiviación, soluciones de lixiviación, soluciones de procesamiento concentradas y soluciones de desecho. Preferiblemente, el medio líquido que comprende

al menos un radionúclido se selecciona de entre soluciones de minado de uranio o soluciones de procesamiento de elementos de tierras raras.

5 Ventajosamente, la lixiviación de minerales de uranio, p. ej., en suspensiones de lixiviación o soluciones de lixiviación, da como resultado la disolución selectiva del uranio, mientras que los productos de descomposición del uranio, en particular el ^{226}Ra , no se disuelven ni se inmovilizan por precipitación secundaria. Por lo tanto, el espectro de ^{235}U con la línea gamma específica de 185,7 keV no se superpone con el espectro de ^{226}Ra con la línea gamma específica de 186,1 keV y la de ^{235}U y, en consecuencia, la concentración de uranio se puede cuantificar con precisión. En algunas realizaciones, el ajuste espectral corrige la interferencia restante de los rayos gamma del ^{226}Ra residual.
10 Ventajosamente, con el método según la invención se puede corregir una interferencia significativa de ^{226}Ra .

En realizaciones, el medio líquido que comprende al menos un radionúclido según la etapa a), está provisto de un flujo continuo. Ventajosamente, un flujo continuo permite la medición en tiempo real, en particular la medición de cualquier cambio en la composición y concentración de radionúclidos.

15 En realizaciones, el medio líquido está provisto de un flujo tipo tapón. Tal como se usa en la presente memoria, el término “flujo tipo tapón” se refiere a un perfil de velocidad de un medio líquido, en donde la velocidad del fluido es casi constante en cualquier sección transversal de la celda de medición perpendicular al eje de la celda de medición. Ventajosamente, el flujo tipo tapón minimiza el tiempo del intercambio del medio líquido en la celda de medición. Se requiere un tiempo de intercambio muy bajo para minimizar el tiempo de inactividad del dispositivo de medición durante la transición entre medios de procesamiento y agua pura, para la medición de fondo o durante la transición entre diferentes líneas de entrada de flujo (multiplexor).
20

En realizaciones, el medio líquido está provisto de un caudal en el intervalo de 3 l/min a 6 l/min. Ventajosamente, este caudal permite un intercambio del medio líquido en la celda de medición en un corto periodo de tiempo, preferiblemente en el intervalo de 1 minuto a 2 minutos.
25

En otras realizaciones, la celda de medición es una celda de medición de flujo continuo. Alternativamente, la celda de medición es una unidad de procesamiento, preferiblemente una tubería, o preferiblemente un tanque agitado.
30

Preferiblemente, el detector de rayos gamma se coloca en el centro de la celda de medición. Tal como se usa en la presente memoria, el término “centro” es el punto igualmente distante de los límites exteriores.
35

En realizaciones, el detector de rayos gamma está rodeado por una contención hermética, preferiblemente un recipiente cilíndrico de doble pared.

40 En otras realizaciones, la distancia desde los límites exteriores de la celda de medición hasta la pared del detector de rayos gamma, está en el intervalo de 2 cm a 20 cm, preferentemente en el intervalo de 5 cm a 10 cm. Ventajosamente, el detector de rayos gamma en el centro de una celda de medición con una distancia desde los límites exteriores de la celda de medición hasta la pared del detector de rayos gamma en el intervalo dado, permite la medición de rayos gamma a partir de un gran volumen de muestra, preferiblemente un volumen de muestra efectivamente infinito, lo que significa que un aumento del volumen de muestra no daría como resultado un aumento de la respuesta del detector de rayos gamma. Ventajosamente, un gran volumen de muestra da como resultado un aumento de la tasa de recuento y una disminución de la incertidumbre estadística de la medición. Por lo tanto, se reduce el tiempo de medición, y es posible una medición en tiempo real. Ventajosamente, la geometría de la celda de medición puede optimizarse con respecto a los radionúclidos objetivo principales que emiten rayos gamma específicos, con los intervalos correspondientes en el propio medio líquido.
45

En realizaciones, un medio líquido que comprende al menos un radionúclido según la etapa a), se proporciona mediante la lixiviación y/o el procesamiento de un material o una solución que comprende al menos un radionúclido.
50

En otra realización, la lixiviación y/o el procesamiento de un material o una solución que comprende al menos un radionúclido según la etapa a) y la medición del espectro de rayos gamma del medio líquido según la etapa b), se realizan en línea o *in situ*.
55

Tal como se usa en la presente memoria, el término “en línea” se refiere a la medición de medios que contienen radionúclidos en una línea de procesamiento, mientras que la celda de medición forma parte de, o está conectada a, la línea de procesamiento o a la propia unidad de procesamiento.

60 Tal como se usa en la presente memoria, el término “*in situ*” se refiere a la medición de las concentraciones de radionúclidos directamente en los medios de procesamiento, es decir, sin tomar muestras para medirlas fuera del sitio en un laboratorio analítico.

Preferiblemente, el método según la invención se lleva a cabo en el orden de las etapas a), b), c) y d), o c), a), b) y d) o c).
65

En realizaciones, el tiempo de medición del espectro gamma según la etapa b), está en el intervalo de 10 s a 10 h, preferentemente en el intervalo de 1 min a 30 min.

5 Según la invención, se proporcionan plantillas simuladas de espectros de rayos gamma para radionúclidos y factores de calibración, en donde las plantillas de espectros de rayos gamma se corrigen para determinar los efectos de la matriz mediante la simulación establecida para la geometría de medición, es decir, la posición del detector de rayos gamma en la celda de medición y la geometría de la propia celda de medición.

10 Tal como se usa en la presente memoria, el término “efectos de la matriz” se refiere a los cambios en el espectro de rayos gamma debidos a la adsorción y dispersión de los rayos gamma en el medio líquido, p. ej., el rayo gamma de 185,7 keV del ²³⁵U se absorbe hasta el 50 % en el espesor de 4,0 cm de agua. Ventajosamente, el método según la invención corrige los efectos de la matriz, en particular los fuertes efectos de la matriz en un gran volumen de muestra.

15 Tal como se usa en la presente memoria, el término “efectos de temperatura” se refiere a los cambios en la escala de energía y los desplazamientos de resolución y, por lo tanto, a la altura del pulso de un electrón en el espectro de la altura del pulso, como resultado de la interacción de un rayo gamma dentro del centelleador debido a los cambios de la temperatura. Ventajosamente, el uso del ajuste espectral en la etapa d) también corrige los efectos de temperatura, en particular los desplazamientos de escala de energía y de resolución.

20 Preferiblemente, los efectos de temperatura se corrigen mediante un factor de escalado de altura de pulso aplicado al procedimiento de ajuste espectral según la etapa d).

25 En otras realizaciones, las plantillas simuladas de espectros de rayos gamma para radionúclidos y factores de calibración en la etapa c), se obtienen mediante simulación con un software estadístico de transporte de radiación para sistemas complejos, preferiblemente con un código Monte Carlo N-Particle (MCNP) proporcionado por el Laboratorio Nacional de Los Álamos (LANL) o GEANT4. Preferiblemente, se utiliza el software MCNP6.2 (<https://mcnp.lanl.gov/>). Ventajosamente, el software estadístico de transporte de radiación para sistemas complejos tiene en cuenta la geometría de medición y el material.

30 En realizaciones, las plantillas simuladas de espectros de rayos gamma para radionúclidos y factores de calibración en la etapa c), se proporcionan para los radionúclidos naturales más comunes emisores de rayos gamma, preferiblemente para los radionúclidos ²³⁵U, ^{234m}Pa, ²³⁴Th, ²²⁶Ra, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi, ²²⁸Ac, ²¹²Pb, ²⁰⁸Tl y/o ⁴⁰K. Ventajosamente, todos los radionúclidos naturales emisores de rayos gamma enumerados anteriormente, normalmente se consideran en el procesamiento de datos según la etapa c) y la etapa d).

35 Preferiblemente, las plantillas simuladas de espectros de rayos gamma por ordenador para radionúclidos y factores de calibración, se validan frente al análisis químico de muestras de radionúclidos, preferiblemente con espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) o con métodos de titulación de precisión.

40 Según la invención, se identifica el al menos un radionúclido en el medio líquido, y su concentración en el medio líquido se cuantifica utilizando un algoritmo de ajuste espectral del espectro medido de altura de pulso de rayos gamma mediante una combinación ponderada de las plantillas simuladas de espectros de altura de pulso de rayos gamma para radionúclidos y los factores de calibración, en donde el ajuste espectral corrige los efectos de temperatura.

45 Tal como se usa en la presente memoria, el término “ajuste espectral” se refiere a un procedimiento que utiliza una función modelo que es una suma ponderada de plantillas de altura de pulso específicas de radionúclidos. Cada plantilla de altura de pulso específica de radionúclidos se obtiene mediante la transformación de espectros de energía de rayos gamma (es decir, plantillas de espectros de rayos gamma) en espectros de altura de pulso. El procedimiento de ajuste varía los pesos de los sumandos de la función modelo (también denominados *factores de peso*) y también varía los parámetros para la escala de energía y la resolución energética. El procedimiento de ajuste espectral comprende, además, la transformación de los factores de peso en concentraciones con los factores de calibración. El procedimiento de ajuste espectral corrige el fondo de rayos gamma.

55 En realizaciones, el ajuste espectral es un ajuste de mínimos cuadrados chi, un ajuste de verosimilitud o similar, preferiblemente un ajuste de mínimos cuadrados chi.

60 En realizaciones, la corrección de los efectos de fondo se realiza midiendo un espectro de fondo con agua limpia, preferiblemente en el intervalo de cada hora a cada semana, más preferiblemente una vez al día. Ventajosamente, la medición del espectro de fondo permite la identificación de un aumento de los efectos de incrustación o ensuciamiento, es decir, la acumulación de sustancias portadoras de radionúclidos en la superficie del detector de rayos gamma o en la superficie interna de la celda de medición. Si los efectos de incrustación o ensuciamiento superan un límite tolerable, es necesario limpiar la celda de medición. El límite tolerable lo define el usuario en función de la aplicación específica.

65 En realizaciones, un sistema de control monitoriza los efectos de fondo y/o las señales que superen el límite tolerable.

- 5 En otras realizaciones, el método según la invención, en donde el al menos un radionúclido es uranio, comprende una etapa adicional, en donde se corrige la interferencia de ^{226}Ra en la medición de las concentraciones de ^{235}U y/o U. La corrección de la interferencia de ^{226}Ra se logra cuantificando los radionúclidos emisores de rayos gamma dominantes de la cadena de desintegración del ^{238}U , en particular ^{214}Bi , ^{214}Pb y ^{226}Ra , y restringiendo sus factores de peso en el ajuste de rayos gamma a una relación fija, es decir, la relación correspondiente al equilibrio secular entre ^{214}Bi , ^{214}Pb y ^{226}Ra .
- 10 En otras realizaciones, el método según la invención, en donde el al menos un radionúclido es uranio, comprende una etapa adicional, en donde la concentración total de U se calcula a partir de la concentración de ^{235}U con una abundancia fija de isótopos de ^{235}U del $(0,720 \pm 0,002) \%$.
- 15 En realizaciones, los espectros de rayos gamma se almacenan, preferiblemente cada 10 s a cada 1 minuto. Ventajosamente, los espectros de rayos gamma a analizar mediante el ajuste espectral se deducen de los espectros de rayos gamma almacenados como promedio móvil, a fin de obtener incertidumbres estadísticas apropiadas.
- 20 Otro aspecto de la invención, es un dispositivo para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos según el método según la invención.
- Preferiblemente, el dispositivo según la invención comprende una unidad de procesamiento de datos adaptada para ejecutar la etapa d) del método según la invención.
- 25 Otro objeto de la invención es un dispositivo para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos según la reivindicación 10.
- En realizaciones, la al menos una celda de medición es una celda de medición de flujo continuo. Alternativamente, la celda de medición es una unidad de procesamiento, preferiblemente una tubería o un tanque, más preferiblemente un tanque agitado, con al menos una entrada y una salida.
- 30 En otras realizaciones, la celda de medición tiene un volumen en el intervalo de 1 l a 30 l, preferentemente en el intervalo de 3 l a 10 l.
- En realizaciones, la al menos una celda de medición está blindada contra fuentes externas de rayos gamma de fondo. Preferiblemente, al menos una celda de medición está protegida con plomo (Pb).
- 35 En otras realizaciones, el blindaje de Pb tiene un grosor de al menos 10 mm, preferiblemente en el intervalo de 10 mm a 50 mm. En otras realizaciones, el blindaje de Pb se selecciona de entre esteras de plomo, anillos de plomo y placas de plomo. Ventajosamente, el blindaje de Pb blindas las mediciones, en particular el detector de rayos gamma, contra fuentes externas de rayos gamma de fondo. Por lo tanto, se reduce el límite de detección de la cuantificación.
- 40 En realizaciones, el detector de rayos gamma es un centelleador gamma, preferiblemente un centelleador de haluro de cerio o lantano, o de NaI(Tl). Ventajosamente, los detectores de rayos gamma son detectores de rayos gamma de alto rendimiento y/o gran volumen con una alta eficiencia de detección y una buena resolución. Más ventajosamente, la alta eficiencia de detección combinada con un gran volumen de muestra minimiza la incertidumbre estadística y el tiempo de medición.
- 45 Preferiblemente, el centelleador gamma se selecciona del grupo que comprende el centelleador CeBr_3 , $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$, $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ y NaI(Tl), más preferiblemente el centelleador gamma es un centelleador CeBr_3 .
- 50 En otras realizaciones, el detector de rayos gamma es un detector de gran tamaño. Ventajosamente, un detector de gran tamaño aumenta la tasa de recuento espectral efectiva y, por lo tanto, disminuye el tiempo de medición.
- En realizaciones, el detector de rayos gamma está rodeado por una contención hermética, preferiblemente un recipiente cilíndrico de doble pared.
- 55 En realizaciones, la contención hermética y/o el revestimiento interior de la celda de medición están hechos de plástico. Ventajosamente, los plásticos adsorben un mínimo de rayos gamma. Además, los plásticos resisten los medios líquidos con altas concentraciones de sal y/o bajos valores de pH, preferiblemente de hasta pH 0,5. Preferiblemente, la contención hermética y/o el revestimiento interior de la celda de medición no están hechos de cloruro de polivinilo (PVC). Inconvenientemente, el PVC adsorbe el torio y, por lo tanto, contribuiría al fondo e influiría en el límite de detección.
- 60 En realizaciones, el dispositivo según la invención comprende, además, al menos una unidad de procesamiento, preferiblemente un tanque o una tubería. En una realización adicional, la unidad de procesamiento está conectada directamente a la celda de medición mediante una entrada o mediante una celda de medición de flujo continuo de derivación o ramificación.

En realizaciones, el dispositivo según la invención comprende, además, al menos un elemento adicional seleccionado del grupo que comprende un frecuencímetro, un estabilizador de picos, un enfriador, en particular un enfriamiento eléctrico o enfriamiento por nitrógeno (N₂), y un multiplexor, preferiblemente un multiplexor hidráulico.

5 Ventajosamente, un multiplexor permite la medición de las concentraciones de radionúclidos en al menos dos unidades de procesamiento, preferiblemente de 2 a 20 unidades de procesamiento, más preferiblemente de 6 a 12 unidades de procesamiento, de manera secuencial. En una realización, el multiplexor se configura mediante una unidad de control.

10 En las realizaciones preferidas, el dispositivo según la invención, que comprende un multiplexor, incluye una entrada desde un depósito de agua pura. Ventajosamente, el depósito de agua pura se utiliza para medir el fondo del espectro de rayos gamma. Más ventajosamente, el dispositivo con un multiplexor que comprende una entrada desde un depósito de agua pura, permite el lavado del dispositivo y medir en un tiempo óptimo el espectro de fondo.

15 Ventajosamente, la medición del espectro de fondo permite la identificación del aumento de los efectos de incrustación o ensuciamiento, es decir, la acumulación de sustancias portadoras de radionúclidos en la superficie del detector de rayos gamma o en la superficie interna de la celda de medición.

20 Otro aspecto de la invención, es el uso del método según la invención y/o el dispositivo según la invención para la cuantificación de las concentraciones de radionúclidos en medios de procesamiento hidrometalúrgico, preferiblemente la cuantificación de las concentraciones de uranio y/o productos de desintegración de uranio radiactivo en soluciones de minado de uranio, o la cuantificación de torio y/o productos radiactivos de desintegración del ²³²Th en soluciones de procesamiento de elementos de tierras raras.

25 En algunas realizaciones, el método según la invención y/o el dispositivo según la invención se utilizan para analizar la eficiencia de la eliminación de los elementos de tierras raras del torio y/o los productos radiactivos de desintegración del ²³²Th, mediante:

30 (a) Debido a la baja media vida del ²²⁸Ac (6,13 h), la intensidad de los rayos gamma del ²²⁸Ac se utiliza para cuantificar la eliminación del elemento Ra, en particular ²²⁸Ra, como nucleido madre del ²²⁸Ac,

(b) Debido a la baja media vida de todos los productos de descomposición resultantes de la desintegración del ²²⁸Th, la intensidad de la emisión gamma del ²¹²Pb y ²⁰⁸Tl, se utiliza para cuantificar la concentración del elemento Th y la eficiencia de su eliminación de los elementos de las tierras raras.

35 En otras realizaciones, las realizaciones recientemente descritas pueden combinarse, en particular las realizaciones del método según la invención pueden aplicarse al dispositivo y el uso según la invención, y las realizaciones del dispositivo según la invención pueden aplicarse al método y al uso según la invención.

40 Figuras y ejemplos

La presente invención se explicará ahora con más detalle mediante las siguientes figuras y ejemplos no limitativos.

45 La **Figura 1** muestra un esquema del dispositivo según la invención, con dos realizaciones. **A)** el detector de rayos gamma se instala en la pared de una unidad de procesamiento o celda de medición, respectivamente, **B)** el detector de rayos gamma se instala en un tubo acodado como celda de medición.

La **Figura 2** muestra un esquema de una celda de medición de flujo continuo (derivación o ramificación) que incluye el detector de rayos gamma y un compartimento de gran volumen para el medio líquido.

50 La **Figura 3** muestra el efecto de las concentraciones de uranio en el medio líquido y el tiempo de medición sobre la incertidumbre estadística relativa de la medición de las concentraciones de uranio, en caso de concentraciones de Ra casi nulas a bajas. **A** Incertidumbre estadística relativa en función de la concentración de uranio para condiciones de fondo cero (caso idealizado). **B** Incertidumbre estadística relativa en función de la concentración de uranio en condiciones de fondo típicas en un compartimento de blindaje de 1 cm de grosor.

55 La **Figura 4** muestra un espectro medido (escala logarítmica) de un medio líquido portador de uranio, que contiene 515 mg/l de uranio con concentraciones fuertemente suprimidas de productos de desintegración del uranio (logradas mediante lixiviación selectiva), en comparación con un espectro ajustado deducido mediante un procedimiento de ajuste matemático para la descomposición basada en espectros plantilla para los radionúclidos ⁴⁰K, ²¹⁴Bi, ²⁴¹Pb, ^{234m}Pa, ²³⁴Th, ²²⁶Ra y ²³⁵U (simulados por ordenador) y fondo (medido).

60 La **Figura 5** muestra un espectro medido (escala lineal) de un medio líquido portador de uranio, que contiene 515 mg/l de uranio con concentraciones fuertemente suprimidas de productos de desintegración del uranio (logradas mediante lixiviación selectiva) reducidas al intervalo energético de interés para la aplicación actual, en comparación con un espectro ajustado deducido mediante un procedimiento de ajuste matemático para la descomposición basada en espectros plantilla para los radionúclidos significativos ²³⁴Th, ²²⁶Ra y ²³⁵U (simulados por ordenador) y el fondo (medido).

Los ejemplos del dispositivo según la invención se muestran en la **Figura 1 A, B** y la **Figura 2**. En el primer ejemplo, la celda de medición comprende un detector de rayos gamma, en donde el detector de rayos gamma está instalado en la pared de la celda de medición (Figura 1A). En el segundo ejemplo, la celda de medición de flujo continuo es un tubo acodado, en donde está instalado el detector de rayos gamma (Figura 1B). En ambos ejemplos, el detector de rayos gamma comprende un centelleador, un tubo fotomultiplicador y una base integrada del espectrómetro gamma, que comprende una fuente de alimentación de alta tensión, un preamplificador y un analizador multicanal. Además, el dispositivo según la invención comprende un ordenador y un controlador lógico programable, para el análisis de datos espectroscópicos a gran escala y el acceso en línea a los datos medidos por el dispositivo según la invención.

Un ejemplo adicional incluye un multiplexor de entrada (Figura 2). La celda de medición de flujo continuo es un compartimento de gran volumen (200 mm de diámetro interior, 260 mm de altura interior) para el medio líquido, con una entrada y una salida y con un blindaje de Pb de 10 mm de grosor, e incluye un detector de rayos gamma, en donde el detector de rayos gamma está instalado en la pared de la celda de medición. El detector de rayos gamma comprende un centelleador, un tubo fotomultiplicador y una base integrada del espectrómetro gamma, que comprende una fuente de alimentación de alta tensión, un preamplificador y un analizador multicanal. Además, el dispositivo según la invención comprende un ordenador y un controlador lógico programable, para el análisis de datos espectroscópicos a gran escala y el acceso en línea a los datos medidos por el dispositivo según la invención. El ordenador está conectado a un control hidráulico para la configuración múltiple del multiplexor de entrada, con el fin de asignar de manera inequívoca los datos medidos al origen (p. ej., tubería) del medio líquido.

Cuantificación del uranio

Un medio líquido portador de uranio (solución de lixiviación con ácido sulfúrico) que contenía 515 mg/l de uranio, con concentraciones muy suprimidas de productos de desintegración del uranio (logradas mediante la lixiviación selectiva del uranio), se midió con el dispositivo según la Figura 2, y se comparó con un espectro ajustado deducido mediante un procedimiento matemático de ajuste de chi cuadrado para la descomposición en base a los espectros plantilla para los radionúclidos ^{40}K , ^{214}Bi , ^{241}Pb , ^{234}mPa , ^{234}Th , ^{226}Ra y ^{235}U (simulado por ordenador con código Monte Carlo N-Particle proporcionado por el Laboratorio Nacional de Los Álamos) y el fondo (medido con agua). La Figura 4 y la Figura 5 representan el espectro medido (en escala logarítmica y lineal, respectivamente) en comparación con el espectro ajustado, así como con todos los espectros de plantilla considerados.

El efecto del espectro de fondo y el tiempo de medición sobre la incertidumbre estadística relativa de las concentraciones de radionúclidos y el nivel inferior de detección, se muestra en la Figura 3 en función de la concentración de uranio en una solución de lixiviado, como ejemplo, en donde la concentración de ^{226}Ra es casi nula. Al aumentar el grosor del blindaje de plomo desde 10 mm hasta valores más altos, se puede abordar el caso idealizado de incertidumbre estadística mínima y un nivel de detección más bajo, que se muestra en la Figura 3a, en donde las condiciones reales dependen del nivel de fondo local y del grosor del blindaje de plomo. La Figura 3b muestra las condiciones de incertidumbre para un blindaje moderado de plomo de 10 mm.

Documentos no de patente citados

Kaspar TC, Lavender CA, Dibert MW (2017) Evaluation of Uranium-235 Measurement Techniques. Preparado para el Departamento de Energía de los Estados Unidos bajo el contrato DE-AC05-76RL01830. Khorfan A, Wahoud A, Rafool W (2003) A quick method to determine uranium concentration by gamma spectroscopy: Its application for extraction of uranium from wet phosphoric acid Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 257 (2) 313-316.

Singh S, Ramaswami A, Singh Gill J (2005) Development of a technique for the on line determination of uranium in solution by gamma ray spectrometry. Informe BARC. BARC/2005/E/005.

Sundar U, Ramamurthy V, Buche V, Rao DN, Sivadasan PC, Yadav RB (2007) Rapid measurements of concentrations of natural uranium in process stream samples via gamma spectrometry at an extraction facility. Talanta. 73 (3) 476-482.

Signos de referencia

	1	Centelleador
5	2	Tubo fotomultiplicador
	3	Base del espectrómetro gamma
	4	Fuente de alimentación de alta tensión
10	5	Preamplificador
	6	Analizador multicanal
15	7	Ordenador
	8	Controlador lógico programable
	9	Multiplexor

REIVINDICACIONES

1. Método para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos, que comprende las siguientes etapas:
 - a) Proporcionar un medio líquido que comprenda al menos un radionúclido en una celda de medición, en donde un detector de rayos gamma esté colocado en la celda de medición,
 - b) Medir con el detector de rayos gamma un espectro de altura de pulso de rayos gamma del medio líquido,
caracterizado por que el método comprende, además,
 - c) Proporcionar plantillas simuladas de espectros de altura de pulso de rayos gamma para radionúclidos y factores de calibración, en donde las plantillas de espectros de altura de pulso de rayos gamma se corrigen para detectar los efectos matriciales,
 - d) Identificación y cuantificación implementadas por ordenador del al menos un radionúclido en el medio líquido mediante un ajuste espectral del espectro de altura de pulso de rayos gamma medido mediante una combinación ponderada de las plantillas simuladas de espectros de altura de pulso de rayos gamma para los radionúclidos y los factores de calibración,

en donde el ajuste espectral corrige los efectos de temperatura y los efectos de fondo,
en donde el ajuste espectral comprende la transformación de los factores de peso de la combinación ponderada de las plantillas simuladas de espectros de altura de pulso de rayos gamma para radionúclidos a concentraciones de los radionúclidos en el medio líquido con los factores de calibración.
2. Método según la reivindicación 1, en donde al menos un radionúclido se selecciona del grupo que comprende ^{235}U , ^{234}mPa , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl , ^{40}K y radionúclidos artificiales.
3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la celda de medición es una celda de medición de flujo continuo o un tanque.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la distancia desde los límites exteriores de la celda de medición hasta el detector de rayos gamma está en el intervalo de 2 cm a 20 cm.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el suministro de un medio líquido que comprenda al menos un radionúclido según la etapa a) y la medición del espectro de rayos gamma del medio líquido según la etapa b), se realizan en línea o *in situ*.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las plantillas simuladas de espectros de rayos gamma para radionúclidos y factores de calibración en la etapa c), se obtienen mediante simulación con un software estadístico de transporte de radiación para sistemas complejos, preferiblemente con un código Monte Carlo N-Particle proporcionado por el Laboratorio Nacional de Los Álamos o GEANT4.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las plantillas simuladas de espectros de rayos gamma para radionúclidos y factores de calibración en la etapa c), se proporcionan para los radionúclidos ^{235}U , ^{234}mPa , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl y/o ^{40}K .
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la corrección de los efectos de fondo se realiza midiendo un espectro de fondo con agua limpia, preferiblemente en el intervalo de cada hora a cada semana.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el ajuste espectral es al menos un ajuste de mínimos cuadrados chi o un ajuste de verosimilitud o similar.
10. Dispositivo para la cuantificación de radionúclidos en medios líquidos, que comprende
 - i. al menos una celda de medición,
 - ii. un detector de rayos gamma que comprende al menos un amplificador (5) y al menos un analizador multicanal (6), en donde el detector de rayos gamma está colocado en la celda de medición,
caracterizado por que el dispositivo comprende, además
 - iii. una unidad (7) de procesamiento de datos que comprende un procesador configurado para proporcionar plantillas simuladas de espectros de altura de pulso de rayos gamma para radionúclidos y factores de calibración,

en donde las plantillas de espectros de altura de pulso de rayos gamma se corrigen para detectar los efectos de la matriz;

- y realizar una identificación y cuantificación de al menos un radionúclido mediante un ajuste espectral de un espectro de altura de pulso de rayos gamma medido mediante una combinación ponderada de las plantillas simuladas de espectros de altura de pulso de rayos gamma para los radionúclidos y los factores de calibración, en donde el ajuste espectral corrige los efectos de temperatura y los efectos de fondo,
- 5 en donde el ajuste espectral comprende la transformación de los factores de peso de la combinación ponderada de las plantillas simuladas de espectros de altura de pulso de rayos gamma para radionúclidos a concentraciones de los radionúclidos en el medio líquido con los factores de calibración.
11. Dispositivo según la reivindicación 10, en donde la al menos una celda de medición es un tanque o una celda de medición de flujo continuo, preferiblemente un tanque con al menos una entrada y una salida o una tubería.
- 10 12. Dispositivo según las reivindicaciones 10 u 11, en donde al menos una celda de medición está blindada con Pb, preferentemente con un grosor en el intervalo de 10 mm a 50 mm.
- 15 13. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el detector de rayos gamma está rodeado por una contención hermética.
14. Dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 13, en donde el detector de rayos gamma es un centelleador (1) de haluro de cerio o lantano, o de NaI(Tl).
- 20 15. Uso del método según una de las reivindicaciones 1 a 9 y/o del dispositivo según una de las reivindicaciones 10 a 14, para la cuantificación de las concentraciones de radionúclidos en medios de procesamiento hidrometalúrgico, preferiblemente la cuantificación de las concentraciones de productos de desintegración del uranio y/o uranio radiactivo en soluciones de minado de uranio, o la cuantificación de torio y/o productos de desintegración de ²³²Th radiactivo en soluciones de procesamiento de elementos de tierras raras.
- 25

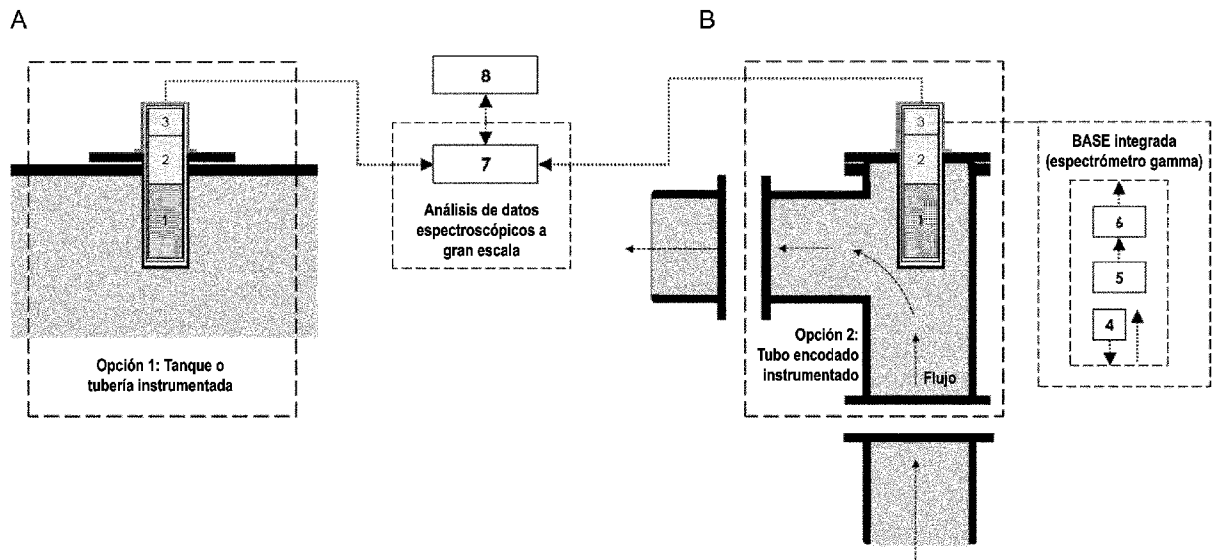


Figura 1

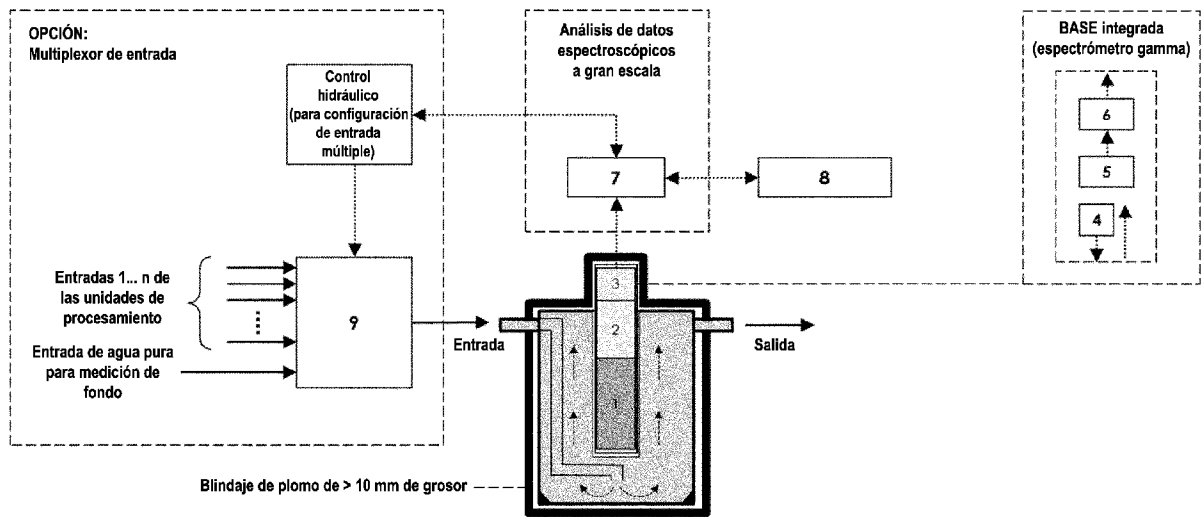
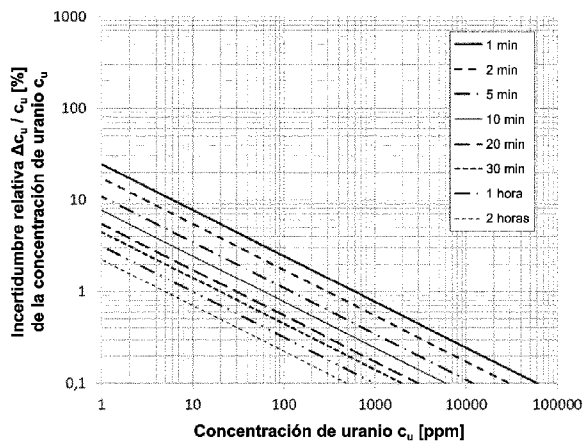


Figura 2

A



B

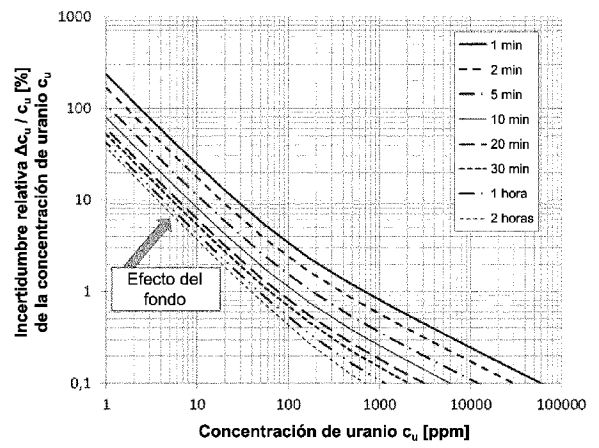


Figura 3

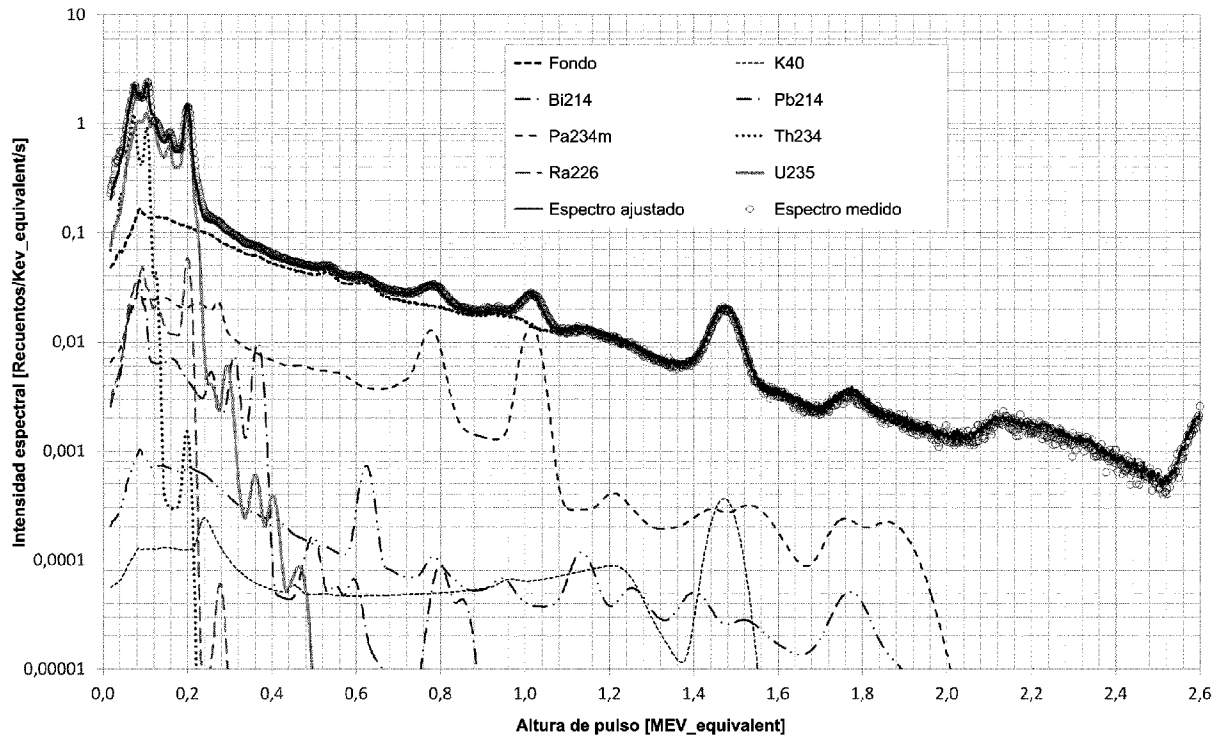


Figura 4

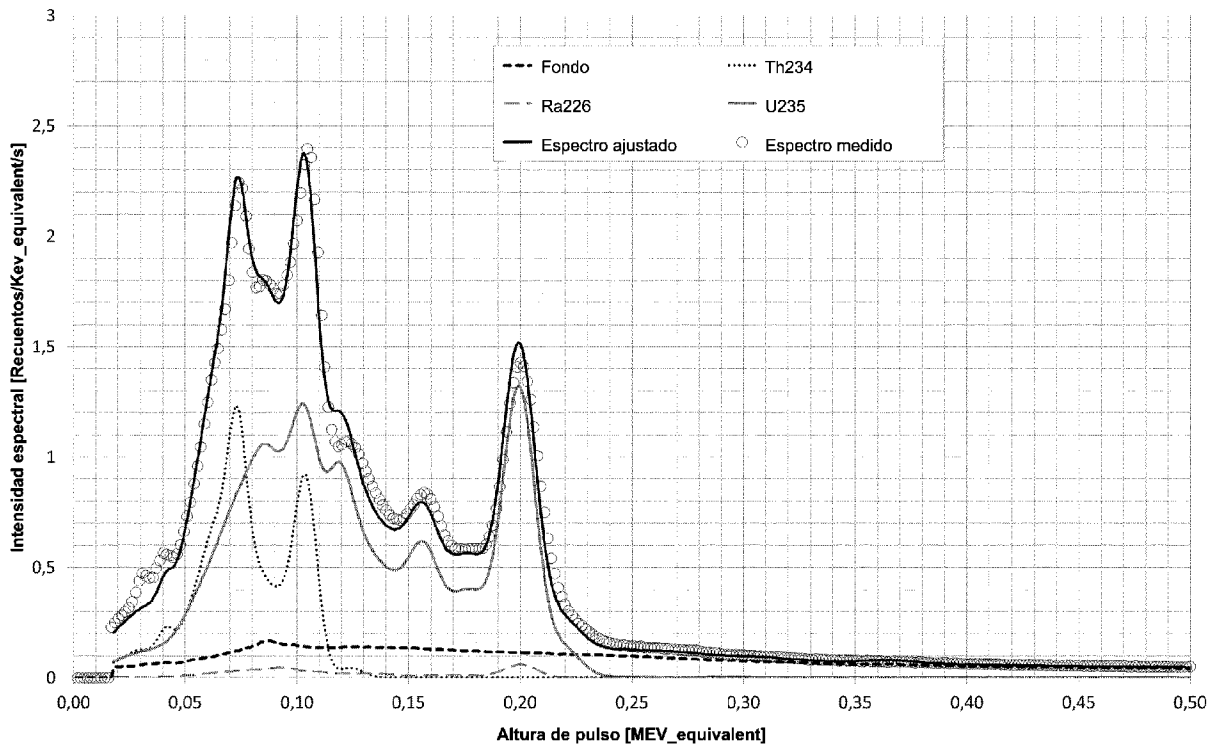


Figura 5