

## EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL LÍMITE DE DETECCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE MASA DE U EN MUESTRAS DE ORINA

Ferreyra M.D., Suárez Méndez S., Tossi M.H.

Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Atómico Ezeiza - Dosimetría Personal y de Área

En el Laboratorio de Dosimetría Personal y de Área dependiente de la Comisión Nacional de Energía Atómica, se realiza la dosimetría interna del personal, que desarrolla su actividad en distintas áreas dentro de la Institución, incluyendo a aquellos que están ligados al ciclo del combustible nuclear. Uno de los procedimientos técnicos rutinarios, es la determinación del U (uranio) excretado por orina. Esta identificación implica un tratamiento químico previo, su medición por fluorimetría U.V. y el contraste con muestras de orina blanco, obtenidas de individuos que por su actividad profesional, no están expuestos a una contaminación interna. Los blancos de estas orinas corresponden al U aportado por la dieta y a las señales inespecíficas de los reactivos involucrados en el proceso.

El objetivo de este trabajo es analizar las fluctuaciones observadas en las lecturas de los blancos, y estudiar los factores que afectan a la precisión en los resultados, cuando se detectan trazas de U en una muestra.

Debido a que el *límite de detección* es una herramienta que permite analizar y comparar procedimientos analíticos, métodos e instrumentos de medición, todas éstas posibles causas de las variaciones, en este trabajo se analizan las mismas utilizando tres modelos de cálculo diferentes.

Para realizar este trabajo, se decidió procesar un número de muestras estadísticamente significativo, por lo tanto se analizó un "pool" compuesto por: 24 litros de orina blanco, separadas en fracciones de 0.8 litros, resultando un total de 30 muestras. El procedimiento seguido fue:

1. Coprecipitación del U con fosfato ácido de calcio e hidróxido de amonio en medio ácido. 2. Mineralización del precipitado con ácido nítrico concentrado y peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes. 3. Hidrólisis de pirofosfatos y extracción del U en columnas capilares de polipropileno con óxido de n-trioctil fosfina. 4. Determinación de la concentración de U en un fluorímetro Jarrell Ash mediante la interpolación de las lecturas en curvas de calibración. Esta técnica se basa en la medida de la fluorescencia que emite el U ( $\lambda=555$  nm), al tratarse con un fundente apropiado (FNa), y excitarse con luz ultravioleta ( $\lambda=365$  nm). Dado que la fluorescencia es lineal con respecto a la concentración de U, las curvas de calibración se construyen con una solución patrón de U en Ácido Nítrico 5 M sobre cinco puntos, trabajados por triplicado, y permiten estudiar una variación de masa de U en un rango de 0 a 0,05  $\mu\text{g}$ . Finalizado este proceso, se agregan 200  $\mu\text{l}$  de una solución orgánica, con el objetivo de igualar esta matriz a las de las muestras.

Los resultados obtenidos fueron evaluados con los siguientes modelos de cálculo

✓ Modelo Definido por IUPAC

Considera los errores que provocan la desviación, tanto en el procedimiento técnico como en la medición de los blancos y toma la sensibilidad analítica o pendiente de la curva de calibración, como un valor bien definido.

$$L.D. = \frac{K \cdot \sigma B}{m}$$

✓ Método Gráfico

Este introduce además de la desviación de los blancos, la desviación estándar o fluctuación de la pendiente de la recta de calibración como parámetro significativo.

$$L.D. = \frac{K \cdot \sigma B}{m \pm t_a \cdot \sigma m}$$

✓ Método de Propagación de Errores

Este método considera todos los errores cometidos en la determinación de masa de U por fluorimetría, introduciendo en el análisis las desviaciones de la medición de los blancos, de la pendiente de la recta y de la ordenada al origen.

$$L.D. = \frac{K \cdot \left[ \sigma B^2 + \sigma i^2 + \left( \frac{i}{m} \right)^2 \cdot \sigma m^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{m}$$

Siendo

- $K$ : factor numérico elegido, de acuerdo al nivel de confianza estadístico buscado (para garantizar un nivel de confianza del 98%, se consideró  $K=3$ ).
- $\sigma B$ : desviación estándar de la lectura de los blancos.
- $m$ : pendiente promedio de la recta.
- $\sigma m$ : desviación estándar de la pendiente.
- $t_a$ : factor que define un valor de distribución  $t$  de Student designado para un nivel de confianza  $a$ , considerando  $n$  grados de libertad.
- $i$ : ordenada al origen promedio.
- $\sigma i$ : desviación estándar de la ordenada al origen.

Se enumeran a continuación los valores obtenidos del análisis de las 30 (treinta) muestras blanco, antes mencionadas, y de las 6 (seis) curvas de calibración confeccionadas.

Mtra	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Mtra	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3
1	4	4	4	16	4	5	5
2	6	6	5	17	4	6	5
3	6	7	7	18	20	20	22
4	6	7	7	19	6	7	7
5	10	9	10	20	6	7	8
6	5	4	4	21	12	12	10
7	9	9	10	22	8	9	10
8	25	25	25	23	4	6	6
9	10	9	14	24	8	10	8
10	10	10	11	25	8	8	8
11	6	5	5	26	6	7	6
12	5	4	4	27	5	6	7
13	2	3	3	28	3	4	4
14	2	4	4	29	3	4	4
15	3	4	4	30	16	15	13

**Tabla 1-** Lecturas de las muestras blanco, expresadas en divisiones.

U ( $\mu\text{g}$ )	Recta 1	Recta 2	Recta 3	Recta 4	Recta 5	Recta 6	Promedio
0	0	0	0	0	0	0	0
0.008	12	12	14	11	14	16	13.2
0.016	28	26	30	35	35	30	27.3
0.024	46	48	52	46	46	36	45.7
0.032	67	64	72	42	49	56	58.3
Ordenada	-3.0	-2.8	-2.8	1.0	0.8	1.2	-0.9
Pendiente	2063.9	2014.7	2235.9	1461.9	1597.1	1621.6	1832.5

**Tabla 2-** Curvas de calibración, utilizadas para la interpolación de las lecturas de las muestras blanco y determinación de masa de U.

Los datos de la Tabla 2, fueron utilizados para calcular los parámetros estadísticos: pendiente, desviación estándar de la pendiente, ordenada al origen y desviación estándar de la misma.

- $m$ : 1832.5 div./ $\mu\text{g}$
- $\sigma_m$ : 311.9 div./ $\mu\text{g}$
- $i$ : -0.9 div.
- $si$ : 2.1 div.

Con los valores obtenidos del análisis experimental y utilizando los modelos estadísticos propuestos, se calculó el Límite de Detección para esta técnica analítica. En el cálculo de L.D. por el método gráfico, el  $\alpha$  considerado es de 0,01 y el  $t$  de Student es de 3,365. Los resultados se expresan en  $\mu\text{g}$  de U por litro de orina.

- IUPAC: 0,26
- Método Gráfico: 0,20-0,60
- Método de Propagación de Errores: 0,28

Conclusiones:

*Para analizar la técnica utilizada, el Método de IUPAC no aporta datos para un cálculo preciso del Límite de Detección, dado que los resultados obtenidos por regresión lineal no coinciden con la consideración de tomar a la pendiente como un valor bien definido y a la ordenada al origen como valor cero. En consecuencia, no contribuye a la información necesaria para realizar el análisis estadístico.*

*El Método Gráfico, si bien analiza la desviación de la pendiente, el rango de Límite de Detección. obtenido, no considera el estudio de la ordenada al origen, por lo que resulta inaplicable en nuestro análisis.*

Siendo la variación de la pendiente, de la ordenada al origen, y la desviación de las lecturas, parámetros relevantes en el análisis de la técnica empleada, en los Laboratorios de Dosimetría Personal y de Área se adoptó, para el cálculo del Límite de Detección el *Método de Propagación de Errores*. Esto se debe a que en el caso de detectar en las lecturas una marcada fluctuación, el análisis de estos parámetros permitiría incluso descartar la determinación.