

**Primer ejercicio de intercomparación
para la Argentina organizado por la ARN
para la determinación de uranio
en muestras de agua y orina**

Serdeiro, N.H. y Equillor, H.E.

AUTORIDAD REGULATORIA NUCLEAR
Av. del Libertador 8250
(C1429BNP) Ciudad de Buenos Aires, ARGENTINA
Tel.: (011) 6323-1356
Fax: (011) 6323-1771/1798
<http://www.arn.gov.ar>

PRIMER EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN PARA LA ARGENTINA ORGANIZADO POR LA ARN PARA LA DETERMINACIÓN DE URANIO EN MUESTRAS DE AGUA Y ORINA

Serdeiro, N.H. y Equillor, H.E.

Autoridad Regulatoria Nuclear
Argentina

Un ejercicio de intercomparación organizado por la Autoridad Regulatoria Nuclear fue llevado a cabo durante el año 2000 para la determinación de uranio en muestras de agua y orina. El objetivo de este ejercicio de intercomparación fue comparar los valores de uranio que los distintos laboratorios informan sobre una misma muestra, y promover la identificación de incertidumbres vinculadas con el proceso de obtención del resultado. Participaron 6 laboratorios que usualmente realizan este tipo de análisis. En este trabajo se presentan los valores informados por cada laboratorio, así como una evaluación del desempeño de cada uno de ellos.

1. INTRODUCCIÓN

En el ámbito de la protección radiológica, tanto en lo ocupacional como ambiental, la confiabilidad en los resultados del análisis de cualquier radionucleido es de importancia crucial. Esto se debe a que el cálculo de dosis y las decisiones a tomar, dependen de la certeza de los resultados de medición.

La confiabilidad de las mediciones llevadas a cabo por los laboratorios puede ser puesta de relieve por medio de ejercicios de intercomparación y la participación continua en estos ejercicios debería llevar a una mejora en las técnicas radioquímicas y/o de medición, y consecuentemente en la confiabilidad de los resultados. En una publicación reciente ^[1], donde se exponen los resultados de la participación de la ARN, en los ejercicios de intercomparación QAP (Quality Assessment Program) organizados por el EML (Environmental Measurements Laboratory), se muestra gráficamente el mejoramiento progresivo evidenciado por el conjunto de los laboratorios participantes (aproximadamente 150), durante el período 1995-2001. El ejercicio de intercomparación organizado por la ARN durante el año 2000 apunta a cubrir esta necesidad.

2. LAS MUESTRAS

Para cada uno de los laboratorios participantes, se prepararon dos muestras conteniendo uranio, una de agua y la otra de orina. El tiempo de análisis aproximado fue de 30 días. La participación fue anónima, y cada laboratorio tuvo asignado un número de código, que fue puesto en conocimiento de cada uno de los participantes en forma individual en el momento en que se dieron a conocer los resultados de la intercomparación.

Las muestras tuvieron las siguientes características:

AGUA: Volumen: 200 mL
Contenido de uranio natural: entre 10 y 100 $\mu\text{g} / \text{L}$
Medio: HNO_3 1 M

ORINA: Volumen: 200 mL
Contenido de uranio natural: entre 5 y 50 $\mu\text{g} / \text{L}$
Medio: HNO_3 0,2 M

ORINA BLANCO: Esta muestra no contenía agregado de uranio y fue entregada para ser utilizada como blanco.

La muestra de agua fue preparada a partir de agua destilada acidificada con ácido nítrico y contaminada, por pesada, con una solución patrón de U natural.

La muestra de orina fue preparada a partir de orina blanco, de personal no expuesto y acidificada con ácido nítrico. Una alícuota se reservó para ser usada como blanco y el resto de la orina fue contaminada con la misma solución patrón de U natural.

La solución de U natural fue preparada gravimétricamente por dilución de una solución patrón de la empresa Analytics Inc., la cual mantiene trazabilidad con el NIST (National Institute of Standards and Technology). La dilución fue chequeada por espectrometría alfa.

3. CRONOGRAMA

Ambas muestras fueron enviadas el 6 de noviembre de 2000 y la fecha límite para informar los resultados fue el 7 de diciembre de 2000.

4. LABORATORIOS PARTICIPANTES

Comisión Nacional de Energía Atómica

U.A. Química - Grupo Servicios Analíticos
Laboratorio de análisis especiales
Método: Espectrometría de absorción molecular con Br-PADAP

Comisión Nacional de Energía Atómica

U. Protección Radiológica y salvaguardias
Laboratorio Dosimetría personal y de Área
Método: Espectrometría alfa / Fluorimetría directa

Comisión Nacional de Energía Atómica

U.A. Geología
Laboratorio Geoquímica
Método: Fluorescencia láser

Dioxitek S.A.

Laboratorio Químico -ICP-MS
Método: ICP-MS

Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (U.N.C.)

Laboratorio Radiológico
Método: Fluorimetría con UA3 de Scintrex

Autoridad Regulatoria Nuclear

Gerencia de Apoyo Científico
Laboratorio de Análisis Radioquímicos
Método: Fluorimetría directa

5. RESULTADOS Y EVALUACIÓN

5.1 Muestra de agua

El criterio de evaluación adoptado ha sido el de la ISO guide 43 ^[2], que establece criterios estadísticos de performance para intercomparaciones entre laboratorios. Este criterio es utilizado también por otras instituciones ^[3-6]. Para la evaluación de los resultados se toma en cuenta el valor de Z que se define como:

$$Z = \frac{VI - VR}{\sigma}$$

siendo:

VR: valor de referencia, establecido por la ARN

VI: valor informado por el laboratorio correspondiente

σ : la desviación estándar de los valores informados, exceptuando valores extremos

El resultado se considera *aceptado* si $|Z| \leq 2$, y en ese caso lo llamaremos "A". Si $2 < |Z| \leq 3$, el resultado se considera *cuestionable*, lo que denotaremos con una "C". Para $|Z| > 3$, el resultado es *no aceptable* o fuera de control, y lo llamaremos "N".

La desviación estándar (σ) calculada fue: 0,743 (excluyendo al laboratorio 5, cuyo $|Z|$ fue mayor que 10, por lo que fue descartado). Los límites de aceptabilidad ($L = Z \cdot \sigma + VR$) resultaron:

$$33,41 \leq \mathbf{A} \leq 36,39$$

$$32,67 < \mathbf{C} \leq 33,41 \quad \text{y} \quad 36,39 < \mathbf{C} \leq 37,13$$

$$32,67 > \mathbf{N} > 37,13$$

La tabla 1 muestra los valores informados por cada uno de los laboratorios sobre la muestra de agua y los correspondientes valores de Z, mientras que las figuras 1 y 2 permiten apreciar esos valores con sus errores así como también el Z:

Muestra: AGUA

Valor de referencia (VR): 34,9 $\mu\text{g} / \text{L}$

Error (1 sigma): 1,7 $\mu\text{g} / \text{L}$

Código del laboratorio	Valor informado (VI)	Error informado	Z	Evaluación
1	35,1	2,5	0,27	A
2	34	3	-1,21	A
3	34	4	-1,21	A
4	33,0	0,3	-2,56	C
5	27	3	-10,63	N
6	34	4	-1,21	A

Tabla 1. Valores de uranio informados

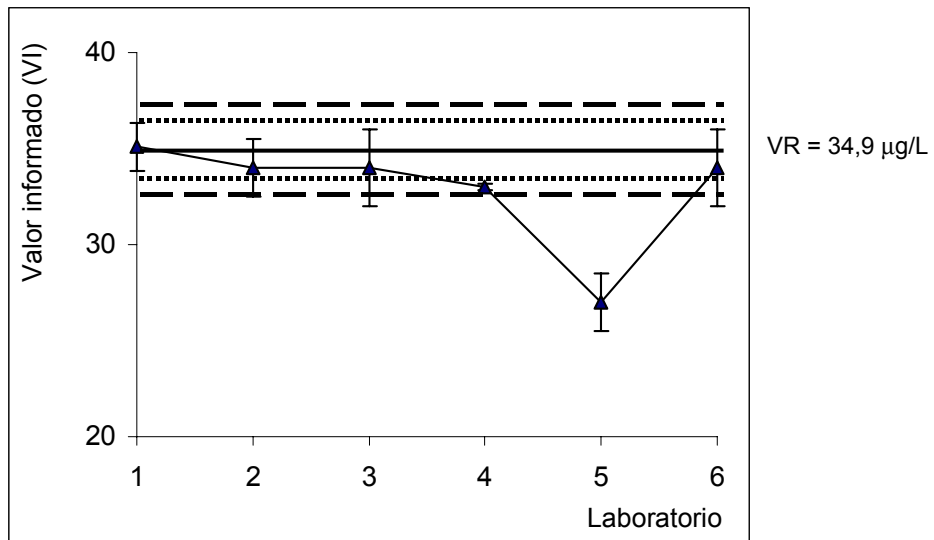


Figura 1. Valores informados para la muestra de agua

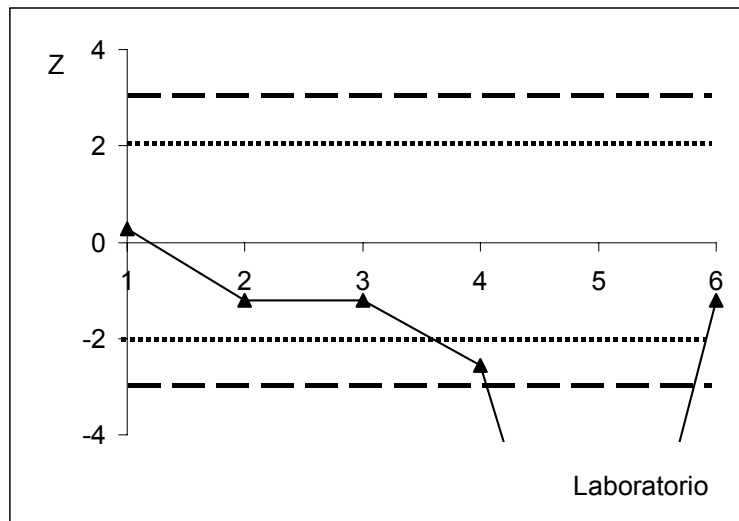


Figura 2. Valores de Z para la muestra de agua y límites de aceptabilidad

5.2 Muestra de orina

Para la evaluación de los resultados se ha tomado en cuenta el desvío relativo, como una medida de cuan cercano se encuentra el valor informado al valor esperado o de referencia y se define como:

$$D = \frac{VI - VR}{VR}$$

siendo:

VR: valor de referencia, establecido por la ARN

VI: valor informado por el laboratorio correspondiente

De acuerdo a la norma ISO 12790-1 [7], que establece criterios estadísticos de performance para radiobioensayo (mediciones in vivo e in vitro) orientados a la radioprotección, el valor de D deberá estar comprendido entre $-0,25$ y $0,50$. Otras publicaciones de relevancia [8-10] asumen

también este criterio. Las categorías de “A” (aceptado) y “N” (no aceptado) permitirán visualizar en forma inmediata si el valor informado se encuentra dentro de dichos límites o por el contrario, los supera. Los límites de aceptabilidad ($L = D \cdot VR + VR$) resultaron:

$$18,08 \leq \mathbf{A} \leq 36,15$$

$$18,08 > \mathbf{N} > 36,15$$

La tabla 2 muestra los valores informados por cada uno de los laboratorios sobre la muestra de orina, mientras que las figuras 3 y 4 permiten apreciar esos valores con sus errores así como también el D:

Muestra: ORINA

Valor de referencia (VR): 24,1 $\mu\text{g} / \text{L}$

Error (1 sigma): 1,2 $\mu\text{g} / \text{L}$

Código del laboratorio	Valor informado (VI)	Error informado	D	Evaluación
1	21,5	4,4	-0,108	A
2	23	3	-0,045	A
3	27	3	0,12	A
4	25,7	0,2	0,066	A

Tabla 2. Valores de uranio informados

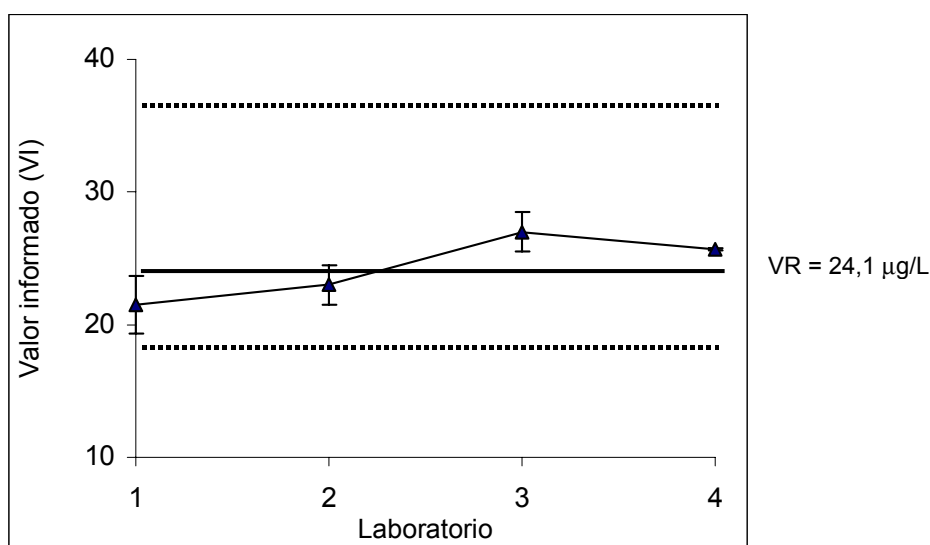


Figura 3. Valores informados para la muestra de orina

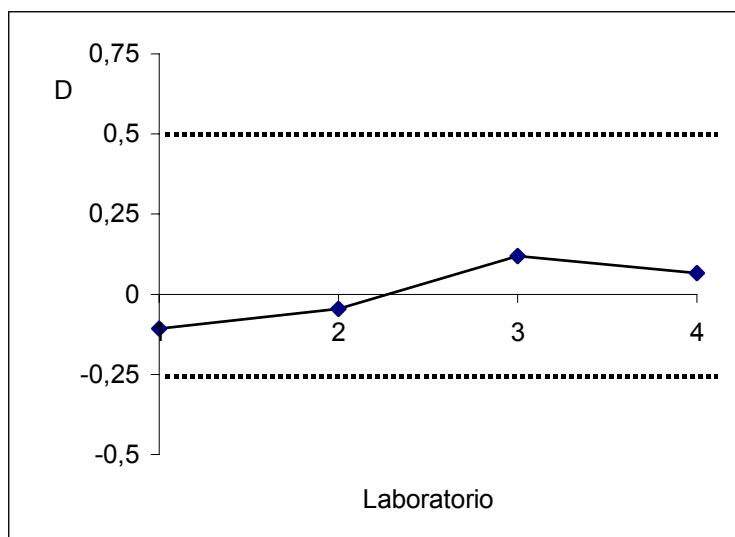


Figura 4. Valores de D para la muestra de orina y límites de aceptabilidad

6. CONCLUSIONES

En el caso de la muestra de agua, la mayoría de los resultados recibidos se ubicaron dentro de los límites de aceptación adoptados, que siguen criterios incluidos en la norma internacional ISO/IEC. Uno de los resultados cayó dentro de la segunda categoría, es decir la denominada *cuestionable*, y uno fue claramente *no aceptable*.

En el caso de la muestra de orina, todos los resultados recibidos se ubicaron dentro de los límites de aceptación adoptados, que siguen criterios incluidos en la norma internacional ISO/FDIS para muestras biológicas.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. ARN PI-3/03, Equillor H., Serdeiro N., etc., "Results of the ARN participation in the Quality Assessment Program of the EML-DOE during period 2000-2001", 2003.
2. ISO/IEC guide 43, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons", 1997.
3. IAEA-384, "Report on the intercomparison run", 2000.
4. IAEA-381, "Report on the intercomparison run", 1999.
5. Quasimeme Lab., "Assessment rules for the evaluation of the Q.L.", 1999.
6. CAN-P-43, "Proficiency testing by interlaboratory comparisons", 2001.
7. International Standard ISO/FDIS 12790-1, "Radiation Protection-Performance criteria for radiobioassay".
8. Regulatory Standards S-106 (E), "Technical and quality assurance standards for dosimeter services in Canada", 1998.
9. DOE-STD-1112-98, "The Department of Energy laboratory accreditation program for radiobioassay", 1998.
10. ORPGUIDE, Safety Guide RS-Guide-1.2, "Assessment of occupational exposure due to intake of radionuclides", IAEA, 1999.