

DETERMINACIÓN DE URANIO NATURAL EN AGUA

Prudenzó E.J., Puga M.J, Cerchietti M.L.R., Argüelles M.G. Laboratorio de Laboratorio de Dosimetría Personal y de Área, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica.
javierprudenzo@hotmail.com

1. INTRODUCCIÓN

Sólo el 3% del agua mundial es dulce (potencialmente potable), y no se encuentra en estado de pureza ya que es un excelente disolvente de muchos compuestos (cloruros, sodio, magnesio, sulfatos, potasio, calcio, bicarbonatos, bromuros, boratos, estroncio, fluoruro, oxígeno, dióxido de carbono, aluminio, cobre, níquel, cromo, plomo, cadmio, mercurio, nitritos, nitratos, uranio, etc.), algunas concentraciones cambian según la zona geográfica del país y otras son constantes.

La organización mundial de la salud (OMS) ha establecido límites máximos para la presencia de sustancias nocivas en el agua de consumo humano que han sido utilizados por algunos países de Latinoamérica como valores guías para la regulación nacional; en el caso de nuestro país las normas regulatorias son el código alimentario argentino y el decreto 999/92.

Aceptamos la definición de contaminación como aquella incorporación a lo natural que excede los límites establecidos por órganos gubernamentales y entes reguladores o entidades internacionales.

Debido a lo ocurrido meses atrás, cuando se sospechó la contaminación con uranio de pozos de agua de consumo humano en la zona aledaña al Centro Atómico Ezeiza, se decidió implementar una técnica analítica apropiada, que fuera capaz de analizar una gran cantidad de muestras, y de procedimiento robusto.

Los métodos instrumentales de análisis son capaces de detectar y determinar cantidades de analito mucho más pequeñas que los métodos clásicos, lo cual permite aplicarlos a muestras ambientales. La optimización de un método incluye el establecimiento de su alcance y los límites (de detección y cuantificación) que permiten obviar el problema de informar presencia de analito cuando está ausente y presentar un resultado negativo cuando en realidad la muestra está contaminada. Para demostrar la robustez y confiabilidad del método se aplican pruebas estadísticas a los resultados de las muestras analizadas.

2. MATERIALES Y METODOS

El método desarrollado consta de las siguientes etapas: evaporación con agitación y temperatura constante de la muestra inicial hasta sequedad total; disolución del residuo en medio ácido; dispensado de una alícuota en un soporte adecuado (cazoleta de platino) para determinar la masa de uranio por fluorimetría. La cazoleta se seca sobre plancha calefactora, se coloca una pastilla de NaF de aproximadamente 200 mg y se funde en un horno de fusión a 1200° C. En estas condiciones se forma un complejo entre el fluoruro y el uranio que al ser irradiado con luz ultravioleta emite fluorescencia. (365 nm). La señal es amplificada 1000000 de veces utilizando un tubo fotomultiplicador (TFM) apropiado para potencias radiantes pequeñas. Dado que la fluorescencia es proporcional a la concentración de uranio, la señal leída permite cuantificar la masa de uranio. La cuantificación se realiza con una curva de calibración

preparada a partir de soluciones patrón de U natural, por triplicado, utilizando cuatro puntos.

Con el objeto de calcular el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LQ) se toman en consideración las guías y normas internacionales (ISO-AOAC-IUPAC-EURACHEM). En ellas, una de las definiciones más recientes del límite de detección (ISO 11843-1-1997) es la siguiente: “mínima cantidad o concentración de una sustancia que puede ser realmente detectada por un método analítico” y además, introduce un término general muy utilizado: “mínima concentración neta detectable”, que se refiere al hecho que la verdadera concentración neta no puede encontrarse, por lo que con una probabilidad predeterminada se establece que la concentración del analito en la muestra es mayor que en el material blanco. La IUPAC (1995) en uno de sus documentos da una definición similar y adopta el término “mínimo valor detectable”.

Para determinar el LD y el LQ del método se analizaron 42 muestras individuales de blancos (matriz sin analito, agua bidestilada) procesadas según el método descrito, usando las siguientes fórmulas:

$$LD = 3s_o + X_m \quad \text{y} \quad LQ = 10s_o + X_m$$

siendo, s_o la desviación estándar y X_m la media de la distribución de blancos.

Por otro lado, se identificaron las fuentes de incertidumbre (método de espina de pescado), y se calculó, por el método de propagación, la incertidumbre combinada.

Aprovechando el hecho que nuestro laboratorio posee dos fluorímetros (Jarrell Ash) se procedió a evaluar la reproducibilidad del método.

3. RESULTADOS

Las muestras blancos procesadas tienen una distribución normal (nivel de significación del 95%) ($n = 42$) (ensayo estadístico, Shapiro-Wilk con un $W = 0,8784$ y una $P = 0,0003$), cuyos parámetros estadísticos más relevantes son: $X_m = 2,53$; $s_o = 0,91$; mediana = 2,00 ; out liers = 2 (max = 5, min = 0). La distribución se observa en la figura 1.

3.1. Cálculo de los límites

Utilizando los datos anteriores se calcularon los límites:

$$LD = 6 \text{ de señal bruta} \quad LQ = 13 \text{ de señal bruta.}$$

Estos valores expresados en unidades de concentración dan:

$$LD = 0,32 \mu\text{g/l} \quad LQ = 1,1 \mu\text{g/l.}$$

En la figura 2 se presenta una curva de calibración típica.

3.2. Cálculo de incertidumbre

Las muestras de agua analizadas (provenientes de distintas zonas geográficas cercanas) presentaron valores de masa de uranio mayores y menores que los límites del método. En los casos cuantificables ($>LQ$) al resultado se le calculó la incertidumbre combinada aplicando el método de propagación, determinando el porcentaje de contribución de cada una de las fuentes de incertidumbre. Las fuentes de incertidumbre consideradas fueron:

1. Medición de volúmenes: alícuota de muestra, retomado, dispensado en la cazoleta.
2. Curva de calibración: el ajuste se realiza por cuadrados mínimos.

Se tomó como ejemplo una muestra real con valores de uranio mayores al LQ, para la cuantificación de la incertidumbre y el porcentaje de contribución de las fuentes. En la tabla I, se observan los datos obtenidos con la muestra y las incertidumbres asociadas (u) y en la tabla II las fuentes de incertidumbre consideradas.

3.3 Evaluación de la reproducibilidad del método

En el estudio de reproducibilidad, sobre un total de 83 muestras acuosas procesadas se obtuvieron los resultados que se presentan la tabla III.

Las distribuciones de las muestras en cada uno de los equipos fue normal al 95% de nivel de significación (figuras 3 y 4), arrojando un p-valor (Shapiro-Wilk) de 0,57 (fluorímetro 1) y 0,33 (fluorímetro 2).

Con estos resultados podemos concluir que hay reproducibilidad en el método (figura 5). En este caso no hizo falta aplicar ANOVA, ya que se puede observar fácilmente que las medias son iguales. Las distribuciones de las muestras con el mismo origen y tratamiento en cada uno de los equipos fue normal al 95% de nivel de significación.

4. CONCLUSIONES

Con este nuevo tipo de ensayo (aplicándose a más de 300 muestras), se han reducido los tiempos de trabajo con respecto a los métodos convencionales. Algo para destacar es la nueva forma de obtener el LD y LQ (realizada por un pool de blancos y obteniendo una distribución normal). Estos límites son más bajos que para los procedimientos directos, con lo cual se aumentó la sensibilidad del método. Esta técnica está disponible para el monitoreo ambiental, con la meta de obtener información calificada disponible para distintos entes y organismos.

Otro punto a destacar es el estudio estadístico de los datos experimentales que permite respaldar la confiabilidad del método y de los resultados emitidos (sabiendo las incertidumbres asociadas a cada etapa y el porcentaje de contribución sobre la incertidumbre combinada), más aún en aquellas situaciones donde las decisiones a tomar involucra la salud y calidad de vida de la población.

5. REFERENCIAS

1. **J.C. Miller, J.N. Miller.** Estadística para química analítica, segunda edición, Addison-Wesley Iberoamericana Wilmington, Delaware, E.U.A. (1993)
2. **IRAM 301:2000, Guía ISO/IEC 17025: 1999** Requisitos generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración.
3. Currie L.A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Application to Radiochemistry. *Anal. Chem.* **40 (1968) 586-593**
4. Currie L.A. The Limit of Precision in Nuclear and Analytical Chemistry. *Nuclear Instruments and Methods* **100 (1972) 387-395**
5. International Standard Organization. Determination of the Lower Limits of Detection and Decision for Ionizing Radiation Measurements. Part 1, 2, 3. *ISO/11929 (1994)*

FIGURAS

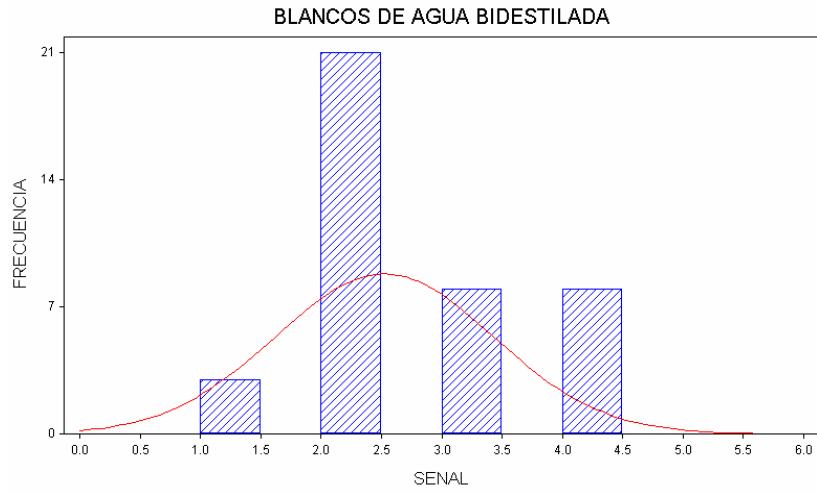


Figura 1. Distribución de muestras blancos N=42.

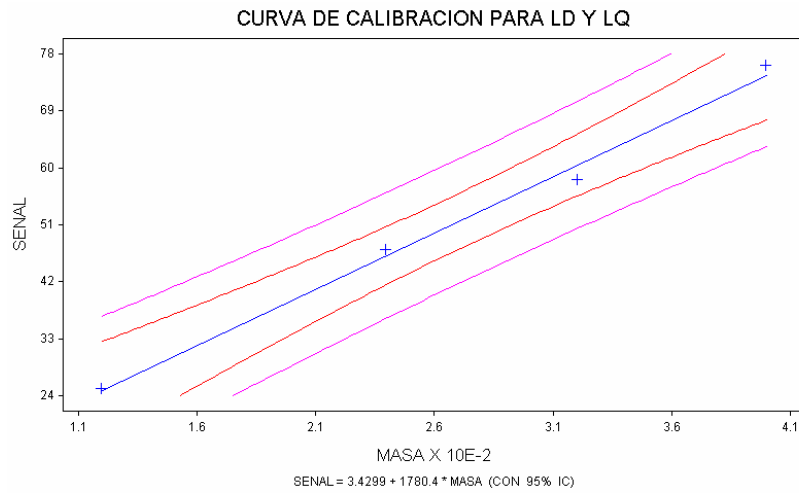


Figura 2. Curva de calibración para la determinación de masa de uranio por fluorimetria, con los intervalos de confianza (al 95%) y los intervalos de predicción.

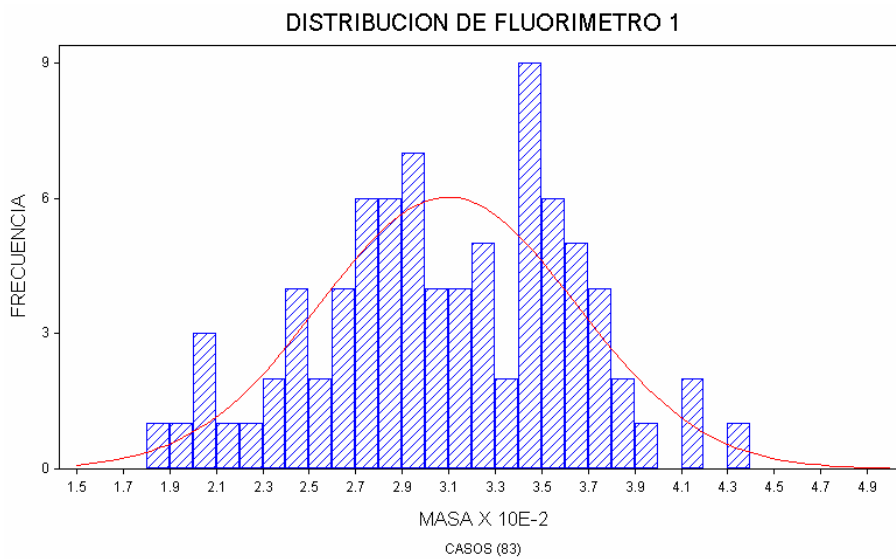


Figura 3. Distribución de las medición para el fluorímetro 1

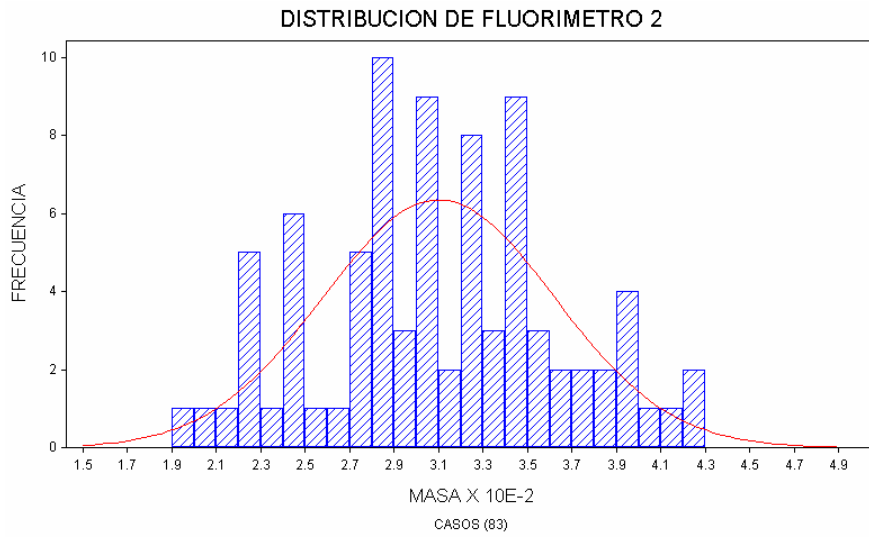


Figura 4. Distribución de las medición para el fluorímetro 2

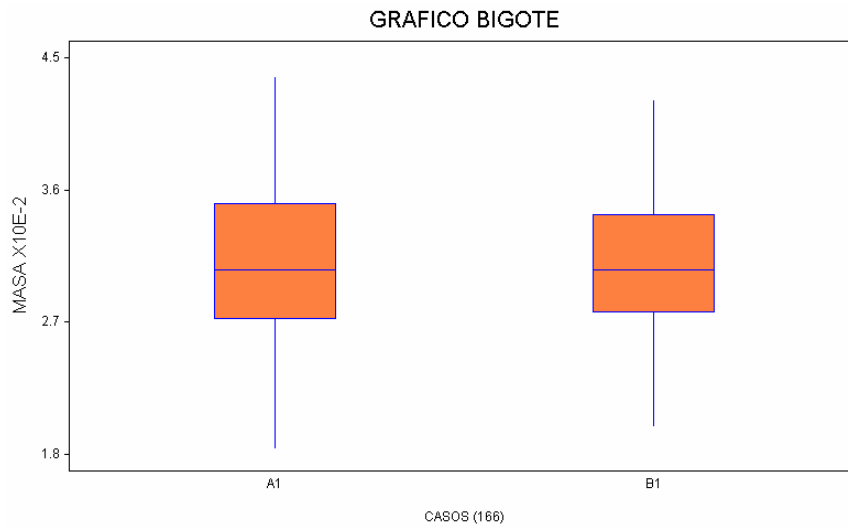


Figura 5. Comparación de la distribución de mediciones para el fluorímetro 1 (A1) y el fluorímetro 2 (A2), con su correspondiente desvío estándar.

TABLAS

TABLA I. Datos para una muestra individual

Señal	Masa (μg)	u (masa, μg)	Concentración ($\mu\text{g/L}$)	u (concentración), ($\mu\text{g/L}$)	u relativa
74	0,035	0,005	7,0	1,0	0,14

TABLA II. Fuentes de incertidumbre

Fuentes de incertidumbre	Valor	Incertidumbre	Contribución (%)
Factor de concentración (Fc)	25	0,3	0,7
Volumen (ml)	0,2	0,001	0,1
Masa)	0,0349	0,005	99,2

TABLA III. Parámetros estadísticos obtenidos para el estudio de reproducibilidad

	FLUORIMETRO 1	FLUORIMETRO 2
NUMERO DE MUESTRA	83	83
MEDIA	0,031	0,030
DESVIO ESTANDAR	0,005492	0,005212
VARIANZA	0,00003017	0,00002716
MINIMO	0,0184	0,0199
MÁXIMO	0,0436	0,0421
MEDIANA	0,0305	0,0305

ABSTRACT

URANIUM DETERMINATION IN WATER

Prudenzó E.J., Puga M.J, Cerchietti M.L.R., Argüelles M.G. Laboratorio de Dosimetría Personal y de Área, Centro Atómico Ezeiza, Comisión Nacional de Energía Atómica.
javierprudenzo@hotmail.com

In our laboratory, a procedure has been assessed to measure uranium content of water in normal situations. The method proposed without sample pre-treatment, is simple and rapid. Uranium mass is measured by fluorimetry. For calculation of detection limit (Ld) and quantification level (Lq) we used blank samples and the results were analyzed for different statistical test. The calculation of total propagated uncertainty and sources contribution on real samples are presented.

Key words: *Uranium, water samples, performance criteria.*