

ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE DESEMPEÑO DE UN MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DE URANIO EN MUESTRAS DE ORINA

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

1. INTRODUCCIÓN

Durante el desarrollo de prácticas en las que se manipula el material radioactivo, el personal involucrado está expuesto a posibles incorporaciones (contaminación interna) debidas a los siguientes tipos de exposiciones:

Exposiciones normales, generalmente son originadas por el hombre, son predecibles y controlables.

Exposiciones potenciales pueden ocurrir dependiendo de las condiciones del lugar de trabajo, pero son o pueden ser controladas.

Exposiciones de emergencia no son planeadas y, debidas a la situación, requieren intervención, para prevenir o minimizar la sobreexposición. Estas son exposiciones accidentales.

Exposiciones crónicas se refieren a radiación ambiental elevada para las que puede necesitarse acción reparadora.

El programa de monitoreo comprende la evaluación de las condiciones del lugar de trabajo y las exposiciones individuales. En el caso de instalaciones relevantes relacionadas con el ciclo de combustible nuclear el radionucleido en cuestión es el uranio (U) que se deposita en órganos y tejidos, que se comportan como fuentes de irradiación. Tratándose de radiación alfa la energía se entrega en el mismo órgano de depósito. La evaluación, en este caso, se realiza por medición indirecta de muestras biológicas, que luego se utiliza para inferir la incorporación de material radioactivo. El monitoreo indirecto puede realizarse por métodos radiométricos que dependen de la detección de la radiación emitida por el contaminante interno. Se prefiere el monitoreo de la orina en los casos de ingestión e inhalación de radionucleidos, aun para valores bajos de absorción, porque esto proveerá una estimación de la dosis a los tejidos por actividad absorbida.

El objetivo de la medición indirecta es llegar a una estimación exacta de la dosis efectiva comprometida recibida por un individuo como resultado de la exposición a radionucleidos depositados internamente.

Las mediciones de excretas determinan la tasa de eliminación de material radioactivo del cuerpo por una ruta particular, y deben ser relacionadas con el contenido en el cuerpo y con la incorporación por un modelo biocinético. La selección de la muestra para el bioensayo dependerá no sólo de la ruta principal de excreción, sino también de factores tales como facilidad de recolección, análisis e interpretación. Las muestras de orina se obtienen fácilmente y suministran información sobre las formas químicas de los radionucleidos incorporados.

El objetivo de este trabajo es optimizar una técnica para el monitoreo de la contaminación interna de los trabajadores expuestos a los isótopos del uranio como parte del programa de protección radiológica. Debido a que el monitoreo de los trabajadores es necesario, no sólo para asegurar que una posible incorporación sea detectada inmediatamente evaluando la dosis interna, sino también para confirmar la integridad de los sistemas de construcciones ingenieriles y asegurar la eficiencia del programa global de protección. El método para determinar la dosis interna es de tipo

indirecto donde se evalúa la presencia del analito en muestras biológicas (orina). Por cuanto, en función del tipo de material manipulado es necesaria su medición en masa de uranio y la detección de alfa total, presente en bajas concentraciones.

Teniendo en cuenta que el uranio puede ser incorporado en la dieta, es fundamental el estudio estricto de blancos de orina (personal no expuesto) para garantizar con el método analítico una eficiente determinación de una posible contaminación.

En este trabajo se evaluaron los parámetros de desempeño del método, se determinaron los límites de detección (Ld), de cuantificación (Lq), y la mínima actividad detectable (MAD), a partir de un estudio realizado de blancos de orina provenientes de trabajadores no expuestos a fuentes de irradiación.

Para evaluar el alcance del método, se realizó un estudio estadístico de los porcentajes de recuperación para la determinación de masa de uranio y actividad alfa, y la cuantificación de la incertidumbre total propagada en muestras de control de proceso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El método se basa en el esquema general de un método radioquímico: 1) Concentración del analito, 2) Separación y purificación, 3) Medición de masa de U y actividad alfa total y 4) Evaluación de los resultados.

La etapa inicial es una co-precipitación con CaHPO_4 a una temperatura de 80 °C, con agitación constante. El precipitado se deja en digestión durante toda la noche y luego se centrifuga a 1250 rpm, durante 15 minutos. Se retoma en medio ácido, y se completa la eliminación de materia orgánica con HNO_3 y H_2O_2 sobre plancha calefactora. El criterio para obtener una mineralización exitosa es obtener un residuo de cenizas blancas.

El proceso de separación radioquímica del uranio se realiza con resinas de intercambio aniónico (AG 1x8 100-200 mesh, Cl⁻) en columnas de vidrio de 10 mm de diámetro y 10 cm de longitud, preacondicionadas. Cuando las soluciones de U a pH controlado se pasan por la columna el radionucleido de interés queda retenido.

El eludido se evapora y se retoma en 3 ml de HNO_3 . Una fracción se utiliza para la determinación de la masa de uranio mediante una técnica fluorimétrica.

Para encontrar los parámetros de desempeño de este método se procesan 11 muestras de orina de personal no expuesto de volumen inicial de 800 ± 10 ml.

2.1 Determinación de masa de uranio

El volumen se coloca en tres cazoletas de platino (soportes que se utilizan para realizar la medición, son inertes y soportan altas temperaturas) y se evapora. Luego se les coloca una pastilla de NaF, la cual forma al fundirse un complejo con el uranio. La medición de la fluorescencia se realiza en un fluorímetro (Jarrell Ash Model 26010, USA). El equipo consta de una lámpara de luz ultravioleta que excita al complejo. Posee un sistema óptico acoplado a un tubo foto multiplicador y un sistema electrónico que permite la lectura directa de la intensidad de la luz emitida en unidades relativas. En el mismo momento se confecciona una curva de calibración (cuatro puntos por triplicado) para poder traducir en masa la señal que se obtiene del cálculo del límite de cuantificación. La curva se prepara a partir de una solución estándar de uranio ($0,23 \pm 0,01$ $\mu\text{g/g}$ de U). Los cálculos de la regresión lineal y la obtención de la ecuación de la recta se realizan con el programa Statistix 7.0 (Analytical Software, Tallahassee, FL, USA, 2000).

2.2 Determinación de actividad alfa total

La otra fracción se utiliza para la determinación de alfa total mediante centelleo líquido (LSC). El equipo es un Contador de centelleo líquido Wallac and EG&G Company 1414 WinSpectral™ α / β ® Software version 1.1. Para este tipo de detección es necesario establecer un parámetro de discriminación alfa-beta llamado PSA (pulse shape analysis), que permite diferenciar los pulsos cortos de los largos (eventos alfa y beta).. El nivel óptimo de PSA es un parámetro numérico que se puede representar esquemáticamente por una línea que separa los eventos alfa de los eventos beta. Los eventos que caen debajo de la línea son clasificados como alfa, y los que caen por encima como beta. Para determinar su valor se utiliza Am-241 (como patrón alfa) y Sr-90 (como patrón beta) en cantidades conocidas (> 10000 dpm) y en la misma composición que serán medidas las muestras.

Se confecciona un protocolo para la medición de alfa total que incluye este parámetro de PSA y sus respectivas regiones optimizadas y se miden durante 100 minutos las muestras blanco procesadas. Para estas mediciones se usan viales de vidrio y cóctel Ultima Gold A/B. La recolección de los datos se realiza con el software: 1224-533 Esay Scan™, PSA scanning utility software for 1400 counters, v1.0 Wallac.

Asimismo, se estudia el efecto del “quenching” (apagado de la señal) por agregado de pequeñas cantidades (5 a 100 μ l) de CCl_4 (como agente quencheante) al vial, y se monitorea con el parámetro SQPE (external standard quench parameter), de tal manera de establecer una curva en los posibles rangos de interferencias que pueden presentar las muestras incógnitas, y luego ajustar los resultados analíticos.

Los resultados son evaluados estadísticamente y se utilizan para el cálculo de L_d , L_q y MAD.

2.3 Determinación de la Incertidumbre (u)

Las fuentes cuantificables de incertidumbre para la masa de uranio son: volumen de la muestra, calibración (que incluye las soluciones estándares y variaciones en el proceso de fusión), recuperación (que involucra la variabilidad del proceso radioquímico) y el factor de volumen.

En la determinación de alfa total por LSC las fuentes de incertidumbre son: volumen de la muestra, conteo de la muestra, conteo del fondo (background, Bg), recuperación, eficiencia y factor de volumen. Así mismo a partir de una muestra contaminada con solución de uranio al 20% de enriquecimiento se evalúa el porcentaje de contribución de cada una de las fuentes.

3. RESULTADOS

3.1 Parámetros calculados para la determinación de masa de uranio

A partir de la evaluación estadística de 11 blancos, se determinaron los límites L_d y L_q para masa de uranio. Fueron calculados con las siguientes ecuaciones:

$$L_d = 3S_0 \qquad L_q = 10S_0$$

donde S_0 es el desvío estándar de las muestras.

La distribución presenta una media de 6,5736 señal ($S_0 = 2,9980$) por cuanto los límites al 95% de nivel de confianza (NC) son:

$$L_d = 9 \text{ señal} \qquad L_q = 30 \text{ señal}$$

El límite de cuantificación es de 0,339 $\mu\text{g U / L}$ (con un intervalo de confianza del 95%).

3.2 Parámetros calculados para la determinación de alfa total por LSC

Se aplicaron las siguientes fórmulas:

$$Ld = t^2 + 2tS_0 \quad MAD = \frac{LD}{R.Ef.V.T}$$

Los valores calculados son:

$$Ld = 21,6 \text{ cuentas}$$

$$MAD = 0,01 \text{ Bq/L (con un intervalo de confianza del 95\%, } N = 47).$$

Siendo S_0 (5 cuentas) el desvío estándar de 11 observaciones, t (1,812) el factor de student para el número apropiado de grados de libertad de las muestras blancas ($\nu = 10$), R la media de los Recuperos (0,55); Ef la eficiencia en la medición ($1,01 \pm 0,01$), T el tiempo de medición (6000 segundos) y V el volumen inicial de muestra (0,8 L).

Para verificar el valor de la MAD se prepararon 10 blancos de orina colocándoles una cantidad (próxima a la MAD) de solución de U al 20% de enriquecimiento y se midieron bajo las mismas condiciones.

3.3 Cálculo de la incertidumbre total propagada

Para el cálculo de la incertidumbre se utiliza una muestra control proveniente de un lote de muestras de orina. Los resultados de la contribución de cada una de las fuentes de incertidumbre en masa y en actividad se observan en las tablas I y II, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta la importancia de los datos analíticos emitidos a partir de los cuales se evalúa la dosis de un trabajador, es fundamental el análisis estadístico para respaldar datos experimentales, confiables y seguros, como así también el alcance y control del método. Los parámetros que fueron determinados en forma experimental permiten caracterizar al método y aplicarlo en el monitoreo del personal expuesto a una posible incorporación de uranio.

La cuantificación de las distintas fuentes de incertidumbre permitió reconocer claramente los puntos que aportan mayor variabilidad a los resultados.

5. BIBLIOGRAFÍA

- 1- IRAM 301:2000, *Guía ISO/IEC 17025: 1999 Requisitos generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración.*
- 2- Rucker T.L. Calculation of Decision Levels and Minimum Detectable Concentrations from Method Blank and Sample Uncertainty Data-Utopian Statistics. *J. Radioanal.Nucl.Chem.* 248 (2001) 191-196
- 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- Assessment of occupational exposure due to intakes of radionuclides. Safety guide. *Safety Standards Series No RS-G-1.2. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1999.*
- 6- Kaihola L. radionuclide identification in liquid scintillation alpha-spectroscopy. *J. Radioanal.Nucl.Chem.* 243 (2000) 313-317
- 7- J. Moreno, N. Vajda, K. Burns, et al Quantifying uncertainties in the radiochemical determination of Sr-90 in environmental samples by liquid scintillation counting. Document Revision, *International Atomic Energy Agency, Vienna, 2000.*

TABLAS

Tabla I. Fuentes de incertidumbre en la determinación de la concentración de uranio.

Fuentes	Valor	u (Valor)	% Contribución
Volumen muestra inicial (L)	0,80	0,01	4
Factor de Volumen	15	0,8	16
Masa U (μg)	0,0863	0,0135	48
Recupero	0,87	0,8	32

Tabla II. Fuentes de incertidumbre en la determinación de alfa total por LSC

Fuentes	Valor	u (Valor)	% Contribución
Conteo del Fondo (cpm)	36	6	59
Factor de Volumen	1,25	0,01	3
Conteo de la muestra (cpm)	1240	35	11
Eficiencia	1,01	0,01	4
Recupero	0,56	0,03	20
Volumen de la muestra (L)	0,8	0,01	5

STUDY OF PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF A RADIOCHEMICAL METHOD TO DETERMINE URANIUM IN BIOLOGICAL SAMPLES

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

ABSTRACT

In this paper is described a methodology to calculate detection limit (Ld), quantification level (Lq) and minimum detectable activity (MDA) in a radiochemical method for determination of uranium in urine samples. The concentration is measured by fluorimetry and alpha gross activity using liquid scintillation counting (LSC).

The calculation of total propagated uncertainty on a spike sample is presented. Furthermore, are assessed the major sources of uncertainty and percentage contribution in both measurements.

Key words: Uranium, internal contamination, performance criteria