

Validación de métodos para medir isótopos de uranio usando Espectrometría de masas de sector magnético con fuente de plasma acoplado inductivamente

Héctor Hernández-Mendoza^{1/*}, María Judith Ríos-Lugo²
Elizabeth Teresita Romero-Guzmán³

¹Universidad del Centro de México, San Luis Potosí, SLP.
Capitán Caldera, 75, Colonia Tequixquiapan, 78250 San Luis, SLP.

²Unidad de Posgrado, Facultad de Enfermería y Nutrición
Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Avenida Niño Artillero 130
CP 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México.

³Departamento de Química-Lanafonu, Gerencia de Ciencias Básicas-Tecnología Nuclear.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca S/N km 36.5
C.P. 52750. A.P. 18-1027. La Marquesa Ocoyoacac México.

*Buzón-e: hector.hernandez520@gmail.com

Resumen

La técnica de Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) ha sido ampliamente usada para medir relaciones isotópicas de elementos tóxicos para la salud humana. Razón por la cual, en este trabajo se implementaron varios métodos de medida para el análisis de isótopos de uranio (U) en diferentes matrices usando Espectrometría de Masas de Sector Magnético con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-SFMS). Agua subterránea, sedimento, suelo y orina fueron las matrices analizadas, las cuales fueron suministrados por ensayos de intercomparación realizados por el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA) y Asociación para la Promoción del Control de Calidad de los Análisis de Biología Médica en Radiotoxicología (PROCORAD). Los procedimientos usados en el tratamiento de las muestras de suelo, sedimentos y agua fueron basados en métodos de USEPA (Agencia de Protección Medioambiental). En el caso de la muestra de orina la preparación fue rápida (dilución 1:20). El promedio de los resultados obtenidos en rendimiento de cada matriz fueron 94%, 71%, 72% y 78% para agua, orina, suelo y sedimento, respectivamente. Además, la precisión en términos de Desviación Relativa Estándar (RSD) fue inferior al 5% y la exactitud fue inferior al 4%. En conclusión, el ICP-SFMS es una técnica muy sensible para medir isótopos de U en diferentes matrices. Sin embargo, es necesario realizar una sintonización minuciosa, especialmente en las regiones de masa de interés 234, 235 y 238 si se considera una cuantificación externa usando soluciones de U natural.

Palabras claves: *Uranio; ICP-SFMS; Agua; Suelo; Sedimento; Orina*

1. INTRODUCCIÓN

El uranio (U) es un elemento radiactivo presente en el ambiente desde concentraciones muy bajas a altas (Samaropoulos *et al.*, 2012), no obstante se estima que su abundancia natural en la corteza terrestre se encuentra entre 1 y 4 $\mu\text{g g}^{-1}$. En la naturaleza el U tiene tres isótopos ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U con una abundancia de 99.2745, 0.7200 y 0.0054 %, respectivamente. El ^{234}U y ^{238}U pertenecen a la serie radiactiva natural del U, mientras que el ^{235}U a la serie del actinio. Por otro lado, el ^{235}U es el único isótopo fisiónable dentro de los reactores nucleares, donde los neutrones liberados de ^{235}U durante la reacción en cadena de fisión nuclear son utilizados en la transmutación de ^{238}U y ^{232}Th para producir isótopos fisiónables fabricados por el hombre, como los son ^{239}Pu y ^{233}U , respectivamente (Rathore, 2008).

El desarrollo de nuevos métodos analíticos sensibles y confiables para medir U ha sido una necesidad constante en estudios de radioactividad ambiental, dosimetría interna y forense nuclear. Diversos métodos se han desarrollado para medir U en diferentes matrices, los cuales son basados en técnicas tales como (Tosheva *et al.*, 2014); espectrofotometría de absorción atómica (ASS), espectrometría de fluorescencia (FS) y fluorescencia inducida por láser (LIF). Sin embargo, estas técnicas generalmente ofrecen serias limitaciones debido al alto volumen de muestra requerido, tiempo de preparación, tiempo de análisis y en ocasiones procesos de preconcentración de la muestra antes de su análisis. Además, estas técnicas solamente permiten la determinación de U total y carecen de sensibilidad para medir niveles de concentración inferiores a $\mu\text{g L}^{-1}$ en un análisis directo. Por otro lado, se han llevado a cabo muchos estudios para determinar actividades de los isótopos de uranio en diferentes matrices ambientales y biológicas usando técnicas radiométricas como espectrometría alfa (AS), espectrometría gamma (GS) y espectrometría de centello líquido (LSC) (Tosheva *et al.*, 2014, Forte *et al.*, 2001). Sin embargo esta última técnica está limitada a estudios ambientales debido a la baja actividad específica del U y las bajas concentraciones en las que se encuentra típicamente en la naturaleza (Baik *et al.*, 2015).

La espectrometría de masas con una fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) ofrece una alternativa interesante para la determinación de U en niveles de concentración ng L^{-1} , además que requiere pequeños volúmenes de muestra, tiempo de análisis cortos, no tiene efecto memoria en el análisis de U, permite determinar las relaciones isotópicas y su precisión y exactitud puede ser inferior al 5% en muestras no complejas. Además, la tecnología instrumental en segunda generación de ICP-MS ha permitido mejorar la precisión y exactitud en el análisis de relaciones isotópicas, especialmente en el área de forense nuclear (Marin *et al.*, 2013, Esaka *et al.*, 2009, Mayer *et al.*, 2015, Keegan *et al.*, 2016) y radioactividad ambiental (Cizdziela *et al.*, 2005). No obstante, también existen pocos trabajos realizados en el campo de dosimetría interna (Xiao *et al.*, 2014, Hernández-Mendoza *et al.*, 2013, Arnason *et al.*, 2015). La precisión y exactitud del espectrómetro de Sector Magnético-ICP-MS de rango extendido (ICP-SFMS XR) en el análisis isotópico puede ser similar a la espectrometría de ionización térmica (TIMS) y la espectrometría de masas con aceleradores (AMS). Razón por la cual, estas tres técnicas de análisis isotópico han sido ampliamente usadas en la caracterización de nuevos materiales de referencia certificados (CRM) (Venchiarutti *et al.*, 2015, Aggarwal, 2016).

El objetivo de este estudio es optimizar los métodos analíticos y su validación usando CRM en agua subterránea, sedimento, suelo y orina mediante ICP-SFMS.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Instrumentación

Las mediciones de los isótopos de U se realizaron con un ICP-SFMS (Elemento 2 / XR de Thermo Fisher Scientific Alemania). Las muestras se introdujeron con un auto-muestreador SC-2 DX de Element Scientific Inc. USA y un nebulizador microconcentrado acoplado a un Twister con una cámara de pulverización de vidrio de borosilicato ciclónico de 50 mL de Helix.

La antorcha del instrumento ICP-SFMS fue protegida con un electrodo de platino conectado a tierra (Guard ElectrodeTM, Thermo Scientific). El análisis de los isótopos de U y ²⁴²Pu se realizó utilizando el modo de baja resolución en ICP-SFMS. Además, se utilizó un multidigestor de microondas MARS6 (CEM, Matthews, Carolina del Norte) para la digestión de las muestras. En la Figura 1 se muestra el ICP-SFMS del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Forense Nuclear (LANAFONU).

La calibración de masas en el ICP-SFMS se realizó con una solución multi-elemental certificada XXIII de Merck (Ba, B, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Y, Tl y U). Esta misma solución se utilizó para optimizar las condiciones instrumentales de ICP-SFMS, especialmente los parámetros de ajuste instrumentales en la introducción de las muestras y en la prueba de estabilidad. Para el método de *mass offset* se usaron soluciones de 1, 500 y 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ a partir de una solución certificada de 10000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de U con una composición natural (Merck, ²³⁴U= 0.085%, ²³⁵U= 0.711% y ²³⁸U= 99.284%).

La solución de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ suministrada de Merck fue usada para la preparación de las curvas de calibración (²³⁴U= 0.085%, ²³⁵U= 0.711% y ²³⁸U= 99.284%). Además, se añadieron 50 pg L^{-1} de ²⁴²Pu como patrón interno, que se obtuvo de una solución madre de $12.52 \pm 0.06 \text{ Bq g}^{-1}$.

El ²⁴²Pu fue suministrado por el National Physical Laboratory (NPL, RU). Las soluciones se prepararon usando HNO₃ de alta pureza obtenido por destilación en un sistema de hervido bajo Milestone Duopur (Milestone srl, Italia) y agua de alta pureza (> 18 M Ω / cm), que se obtuvo a partir de una referencia Milli-Q® (Millipore Méjico). El gas certificado Ar (99.96%) fue suministrado por INFRA, S.A. de C.V. México.



Figura 1. Espectrómetro de masas (ICP-SFMS) del LANAFONU

Los Materiales de Referencia Certificados (CRM) utilizados para la validación de los métodos fueron los siguientes: i) suelos 5 y 6 fueron obtenidos por AIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica, Almera: prueba de aptitud IAEA-2015), ii) muestra de agua potable de AIEA (Comparaciones Interlaboratorios: prueba de competencia IAEA-TEL-2015-01), iii) sedimento obtenido del NIST 8704-Buffalo River Sediment y iv) orina obtenida de PROCORAD (Dosimetría interna de uranio natural: Proficiency test PROCORAD 2014).

2.1. Procedimientos

En todos los procedimientos se añadió ^{242}Pu como un patrón interno. El tratamiento del suelo fue de acuerdo con el método de USEPA 3052 (0.1 g de suelo fue digerido en 9 mL de HNO_3 de alta pureza y 3 mL de HF de alta pureza durante 25 min a 180°C y 1000 W utilizando un sistema de microondas). Para las muestras de agua se utilizó el método USEPA 3015A (45 mL de agua se digirió con 5 mL de HNO_3 de alta pureza durante 15 min a 180°C y 1000 W en el horno de microondas).

Las muestras de sedimento fueron digeridas utilizando el método USPE 3050B (1 g de sedimento fue digerido con 15 mL de HNO_3 de alta pureza y 2 mL de H_2O_2 durante 25 min a 200°C y 1000 W usando el horno de microondas).

El tratamiento de la muestra de orina consistió en una dilución de la muestra 1:20 con 2% v/v de HNO₃ de alta pureza. Las muestras digeridas se evaporaron a sequedad a 60 °C, y luego se recuperaron con HNO₃ al 2% v/v de alta pureza, y el volumen final de aforo para el análisis en el ICP fue 10 mL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Varios parámetros del ICP-SFMS han sido evaluados para poner a punto el método para medir los isótopos de U, éstos fueron los siguientes;

- i) parámetros de ajuste iniciales (muestra de introducción, ionización del haz e integración electrónica,
- ii) estabilidad del equipo,
- iii) optimización del *mass offset* del método,
- iv) linealidad de las curvas de calibración,
- v) límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) y
- vi) precisión y exactitud.

El ajuste de los parámetros en ICP-MS se muestra en la Tabla 1 y los resultados obtenidos en el ensayo de estabilidad para la masa del ⁷Li, ¹¹⁵In y ²³⁸U se muestran en la Figura 2.

Estos resultados mostrados corresponden a la media de los ensayos de estabilidad que se obtuvieron para cada mes durante el periodo 2014-2015. Los límites aceptados por la fábrica en modo de baja resolución son; ⁷Li > 1.0X10⁵ cps, ¹¹⁵In > 1.0X10⁶ cps y ²³⁸U > ¹¹⁵In > 1X10⁶ cps, y los valores de error deben ser <2% en términos de Desviación estadística relativa (RSD).

Tabla 1. Condiciones óptimas de operación del ICP-SFMS.

Parameter	Value
Solution uptake rate, mL min ⁻¹	0.1
RF power, W	1325
Cool gas flow rate, L min ⁻¹	16.0
Auxiliary gas flow rate, L min ⁻¹	0.75
Nebulizer gas flow rate, L min ⁻¹	1.036
Ion extraction lens potential, V	-2000
Mass Resolution (m/m)	LRM = 300
Isotopes	²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U and ²⁴² Pu
Run and pass	15 and 10
Samples per peak	100
Setting time, ms	10
Sample time, ms	10
Points per width	10
Peak shift	1.0
Mass window, %	60
Integration window, %	20
Scan type	E-scan
Detection mode	Triple (ion counting, analogue and Faraday)
Total analysis time per sample, min	5
Sample / skimmer cone	Nickel
Spray chamber	Twister helix, 50 mL cyclonic, borosilicate
Nebulizer	MicroMist U-series nebulizer 0.1 mL min ⁻¹

El método *mass offset* es un término en ICP-SFMS, el cual considera la integración de la masa (abundancia y sensibilidad de los isótopos seleccionados) y evita cuantificar la extensión del pico de colas a las masas vecinas.

Se prepararon tres disoluciones de U natural y se trazó con ²⁴²Pu para la optimización de la región de masa del método, así como evitar el desplazamiento de masa en modo de baja resolución. Para la optimización de la región de masas fueron utilizadas las siguientes

concentraciones de U; 1, 500 y 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , respectivamente. La abundancia para esta disolución fue alrededor de 2.1×10^6 cps para ^{238}U , 2.4×10^6 cps de ^{235}U y 0.3×10^6 cps de ^{234}U . Los datos obtenidos de las regiones de masa de los isótopos de U se introdujeron en un único método (Tabla 1) y se verificaron con una disolución de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de U.

Para la cuantificación de U se prepararon curvas de calibración en las concentraciones de 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 25 y $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Los resultados obtenidos en las curvas de calibración mostraron una buena linealidad para cada isótopo (Figura 3), en el caso del rendimiento de recuperación del ^{242}Pu , éste se calculó mediante 10 blancos de muestras previamente trazados (efecto matriz de reactivos). Los datos obtenidos en los CRM fueron superiores al 70% para todas las matrices y el promedio de la regresión lineal fue de 0.999. La precisión y exactitud se evaluaron con los valores teóricos de CRM, donde los resultados obtenidos en el isótopo de U están dentro de los valores teóricos. Los datos obtenidos para cada CRM se muestran en la Tabla 2.

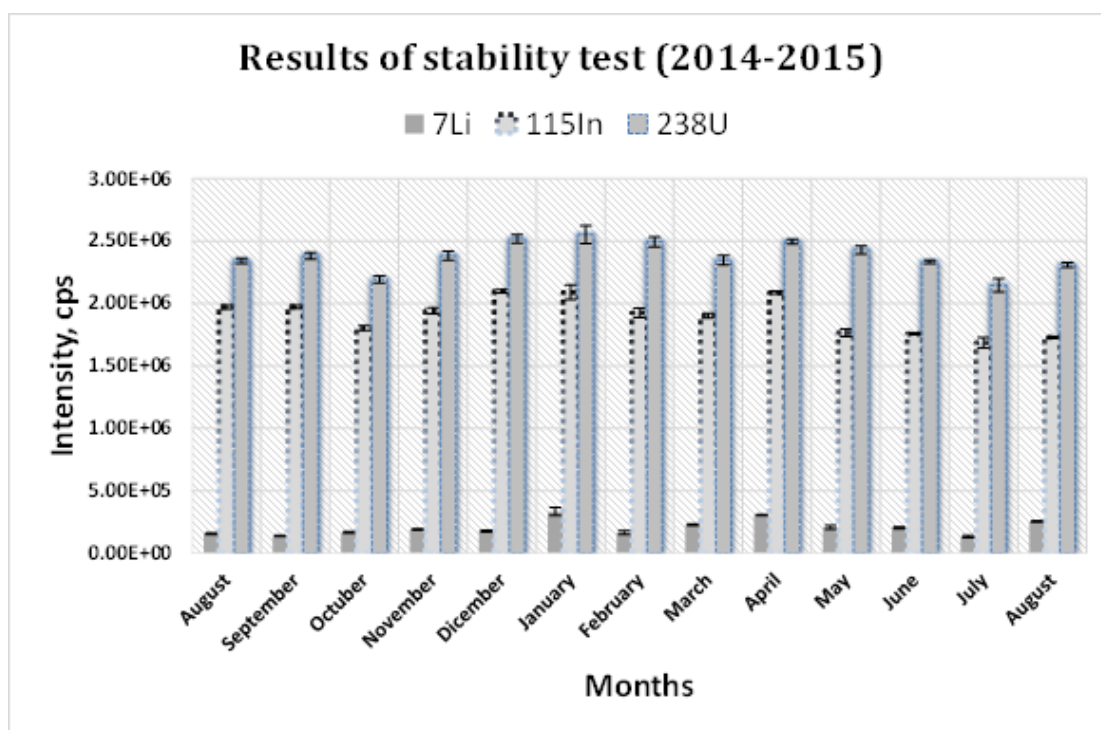


Figura 2. Promedio de los resultados obtenidos en el ensayo de estabilidad.

Los valores fueron similares a otros estudios de isótopos de U [8 - 10]. Por otro lado, los métodos utilizados en el tratamiento de la muestra se optimizaron en nuestro laboratorio, de acuerdo con los datos obtenidos, éstos reflejan buenos resultados.

El cálculo de LODs se realizó midiendo un conjunto de blancos ($n = 10$), estos contenían 2% v/v de HNO_3 de alta pureza. Se utilizó una solución de U que contenía aproximadamente $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para obtener la señal de intensidades estándar. A continuación, el LOD se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{LOD} = ((3 \times \sigma_B \times S) / (I - B)) \times V$$

Donde: LOD es (fg por muestra), σ_B corresponde a la desviación estándar de la señal en blanco (cps), S es la concentración del estándar (pg L^{-1}), I es la intensidad de señal del estándar (cps), B es la intensidad media de la señal en blanco (cps) y V es el volumen final de la muestra ($V = 10 \text{ mL}$). Los LOQs se calcularon considerando la región cuando la señal del analito era diez veces la desviación estándar de la señal de fondo y, en general, se puede considerar que es aproximadamente diez veces la LOD.

En conclusión, el método analítico optimizado en el ICP-SFMS fue muy sensible, con límites de detección $\leq 1 \text{ ng L}^{-1}$. Las concentraciones de U en muestras blancas que fueron empleadas como control están por debajo del LODs. Cabe mencionar que los LODs y LOQs fueron obtenidos en una matriz de agua con el 2% de HNO_3 v/v. En este trabajo no se consideraron los LODs y LOQs de las matrices de suelo, orina y sedimentos.

La técnica de ICP-SFMS pone de manifiesto sus capacidades para realizar análisis de U (Wood *et al.*, 2016, Hernández-Mendoza *et al.*, 2013, Pappas *et al.*, 2002). Sin embargo, para la validación de los métodos es necesario llevar a cabo siempre una optimización y puesta a punto de todas las condiciones instrumentales en el equipo (Romero-Guzmán *et al.*, 2016, Torres-Cortés *et al.*, 2016). Dentro del método se deben tener en cuenta los parámetros de introducción de muestras, estabilidad del equipo y el ajuste de la región de las masas, así

como la utilización de CRM con la matriz idónea, medidas de blancos y hacer análisis de doble ciego para asegurar la calidad de las medidas. Cabe mencionar que estos métodos optimizados son la sumatoria de todo el trabajo que se ha realizado en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Forense Nucleares (LANAFONU), el cual inició su operación a principios de año del 2014.

Finalmente, estos métodos se han aplicado en estudios diferentes, entre los que podemos mencionar; a) monitoreo de isótopos de U en muestras de agua potable, subterránea, superficial y de lluvia, b) estimación del riesgo para la salud humana por U ingerido a partir de fuentes naturales y c) determinación de radionúclidos en personal ocupacionalmente expuesto.

Tabla 2. Resultados obtenidos en el análisis de U por ICP-SFMS

Muestras	Datos teóricos				Datos medidos				²⁴² Pu (%) n= 10
	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	U (total)	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	U (total)	
Water-OIEA (µg L ⁻¹)	---	0.0222± 0.002	3.06±0.3	3.08± 2.8	---	0.0223±0. 005	2.95± 0.2	2.91± 0.2	94.3± 6.3
Urine- PROCORA D (µg L ⁻¹)		---	3.34±0.1	---	---	---	3.26± 0.1	---	70.9± 6.9
Soil 5-OIEA (Bq g ⁻¹)	46.2±2. 3	---	46.4±2.5	---	47.1± 1.3	---	45.7± 1.9	---	72.1± 4.7
Soil 6-OIEA (Bq g ⁻¹)	26.4±2. 0	---	27.0±1.4	---	25.9± 0.9	---	26.1± 1.0	---	73.2± 4.8
Sediment- NIST 8704 (mg kg ⁻¹)	---	---	---	3.09± 0.1	---	---	---	3.06± 0.3	77.8± 8.1

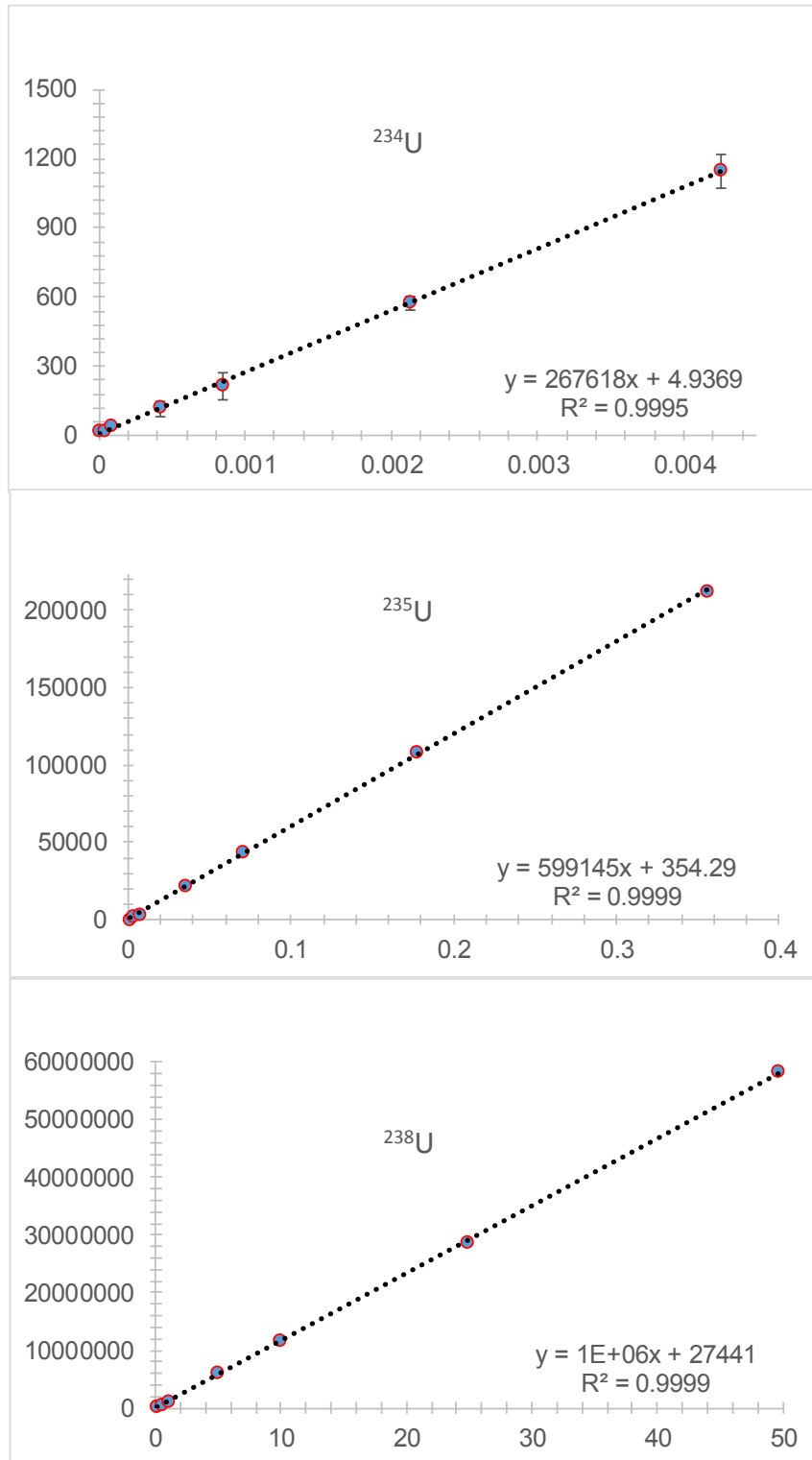


Figura 3. Curvas de calibración externa de U.

4. CONCLUSIONES

La validación de métodos para medir isótopos de U ha sido plasmado mediante los resultados obtenidos en ensayos de intercomparación realizados con AIEA y PROCORAD. Los ajustes instrumentales realizados en el ICP-SFMS permitieron tener un método para medir los isótopos de ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U y ^{242}Pu en suelo, agua, sedimentos y orina.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Forense Nuclear (LANAFONU-CONACYT) por el apoyo recibido para el análisis de U isotópico.

REFERENCIAS

- Aggarwal SK (2016). Nuclear forensics: what, why and how?. *Current Science* **110**: 782-791.
- Arnason JG; Pellegria CN; Parsons PJ (2015). *Determination of total uranium and uranium isotope ratios in human urine by ICP-MS: results of an interlaboratory study*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30**: 126-138.
- Baik MH; Kang MJ; Cho SY; Jeong J (2015). *A comparative study for the determination of uranium and uranium isotopes in granitic groundwater*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **304**: 9-14.
- Cizdziela J; Farmer D; Hodge V; Lindley K; Stetzenbach K (2005). *$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in groundwater from Southern Nevada: a comparison of alpha counting and magnetic sector ICP-MS*. *Science of the Total Environment* **350**: 248-260
- Esaka F; Magara M; Lee CG; Sakurai S; Usuda S; Shinohara N (2009). *Comparison of ICP-MS and SIMS techniques for determining uranium isotope ratios in individual particles*. *Talanta* **78**: 290-294.

- Forte M; Rusconi R; Margini C; Abbate G; Maltese S; Badalamenti P; Bellinzona S (2001). *Determination of uranium isotopes in food and environmental samples by different techniques: a comparison*. Radiation Protection Dosimetry **97**: 325-328.
- Hernández-Mendoza H; Conde E; Fernandez M; Yllera A (2013). *Quantification of the uranium concentration in human urine by inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry (ICP-SFMS)*. Química Nova **36**: 865-869.
- Keegan E; Kristo MJ; Toole K; Kips R; Young E (2016). *Nuclear Forensics: Scientific Analysis Supporting Law Enforcement and Nuclear Security Investigations*. Analytical Chemistry **88**: 1496–1505.
- Marin RC; Sarkis JES; Nascimento MRL (2013). *The use of LA-SF-ICP-MS for nuclear forensics purposes: uranium isotope ratio analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **295**: 99-104.
- Mayer K; Wallenius M; Varga Z (2015). *Interviewing a Silent (Radioactive) Witness through Nuclear Forensic Analysis*. Analytical Chemistry **87**: 11605-11610.
- Pappas RS; Ting BG; Jarrett JM; Paschal DC; Caudill SP; Miller DT (2002). *Determination of uranium-235, uranium-238 and thorium-232 in urine by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **17**: 131-134.
- Rathore DPS (2008). *Advances in technologies for the measurement of uranium in diverse matrices*. Talanta **77**: 9-20.
- Romero-Guzmán ET; Hernández-Mendoza H; Reyes- Gutiérrez LR; Ríos-Lugo MJ; Hernández-Santana J (2016). *Radionuclide determination in surface water samples by Inductively Coupled Plasma with Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS)*. Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications **4**: 159-166.
- Samaropoulos I; Efstathiou M; Pashalidis I; Ioannidou I A (2012). *Determination of uranium concentration in ground water samples of Northern Greece*. EPJ Web of Conferences **24**: 03005.
- Torres-Cortés C.O; Hernández-Mendoza H; Vega-Carrillo HR; Romero-Guzmán ET (2016). *Radiochemical separation and measurement by Mass Spectrometry with Magnetic Sector with Inductively Coupled Plasma source (ICP-SFMS) of plutonium isotopes in soil samples*. Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications **4**: 139-148.

- Tosheva Z; Stoyanova K; Nikolchev L (2004). *Comparison of different methods for uranium determination in water. Journal of Environmental Radioactivity* **72**: 47-55.
- Venchiarutti C; Varga Z; Richter S; Jakopič R; Mayer K; Aregbe Y (2015). *REIMEP-22 inter-laboratory comparison: “U Age Dating – determination of the production date of a uranium certified test sample. Radiochimica Acta* **103**: 825-834.
- Wood JR; Gill GA; Kuo Li-J; Strivens JE; Choe K-Y (2016). *Comparison of Analytical Methods for the Determination of Uranium in Seawater using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Industrial & Engineering Chemistry* **55**: 4344-4350.
- Xiao G; Jones RL; Saunders D; Caldwell KL (2014). *Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in urine using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Radiation Protection Dosimetry* **162(4)**: 618-624.