

ANÁLISIS DE URANIO Y OTROS ACTÍNIDOS EN BIOENSAYOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA ALFA E ICP-MS



JULIÁN GARRIDO HERNÁNDEZ

Técnico Supervisor Laboratorio Dosimetría Interna
ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS, S.A, S.M.E.



DAVID BLÁZQUEZ PÉREZ

Responsable Laboratorios Servicio de Protección
Radiológica ENUSA-Juzbado
ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS, S.A, S.M.E.

REFERENCIAS

El laboratorio de bioensayos empleará para los trabajadores de ENUSA, las siguientes técnicas analíticas: espectrometría de ICP-MS de alta resolución y espectrometría alfa. Las técnicas analíticas empleadas en el Laboratorio de Bioensayos de Enusa para el cálculo de la dosis interna deben ser suficientemente sensibles para conseguir concentraciones o actividades en los rangos adecuados en función de la matriz.

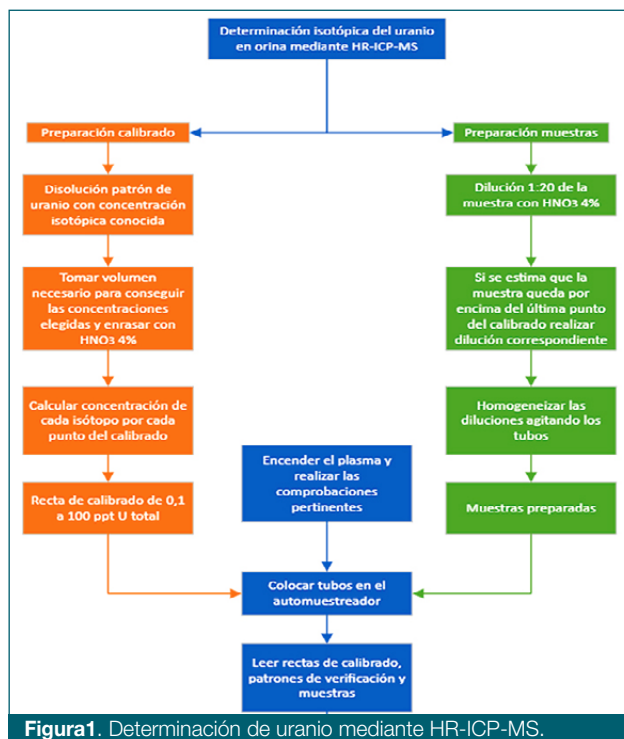
La espectrometría por ICP-MS permite cuantificar valores en concentraciones de ppt-ppq de los distintos isótopos en masa. La espectrometría alfa, previa radioquímica de la muestra, permite analizar la actividad de los distintos isótopos, con la particularidad de poder detectar el ^{234}U con una gran sensibilidad debido a su alta actividad específica. Por otro lado, se pretende mejorar los tiempos de respuesta: la espectrometría ICP-MS reporta resultados en un perio-

do corto de tiempo y la cualificación de la espectrometría alfa, se ha llevado a cabo utilizando resinas de alta eficiencia con eluciones a vacío, por lo que se pueden realizar análisis de distintos actínidos en una misma muestra y reducir los tiempos de contaje debido al alto rendimiento químico que aportan estas columnas. De esta forma, el Laboratorio de Bioensayos de Enusa estará capacitado tanto para realizar análisis de rutina a trabajadores del sector y, además, tener métodos con tiempos de respuesta cortos para poder reportar resultados en caso de emergencia.

Otra particularidad del empleo de estas técnicas es que la información aportada por ICP-MS será de gran ayuda para conocer las relaciones isotópicas del ^{235}U características de cada enriquecimiento (ya que en ICP-MS la sensibilidad del mismo es mayor) y permitirán por ello realizar una asignación de dosis con información más precisa.

TÉCNICAS ANALÍTICAS

En el presente artículo, se realizará una descripción de ambas técnicas analíticas y posteriormente se presentarán los resultados de las cualificaciones llevadas a cabo. Además de estas técnicas, el laboratorio de bioensayos de ENUSA, tiene métodos de análisis para la medida de emisores beta y gamma mediante el empleo de contadores proporcionales, equipos de centelleo líquido y detectores de germanio.

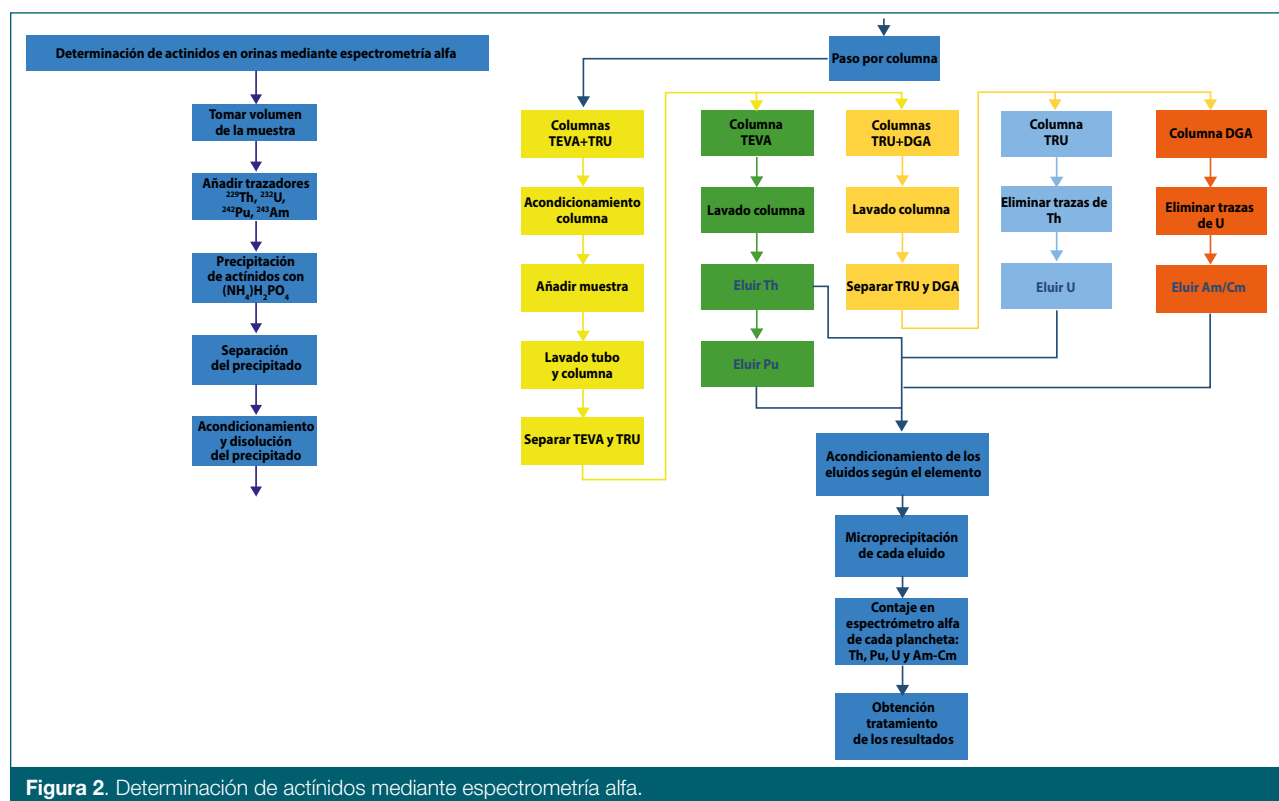


Determinación isotópica de uranio mediante HR-ICP-MS

El principio de esta técnica consiste en hacer pasar la muestra a través de unos capilares para llegar a una cámara donde se nebuliza, pasa a través del plasma, en el cual la muestra se vaporiza, atomiza y, por último, se ioniza. La muestra en forma de haz de iones se optimiza para aumentar su señal mediante lentes iónicas para pasar al electroimán, en el cual se separan las masas y se selecciona la masa a analizar. Estas masas llegan al detector de manera secuencial para ser cuantificadas. La señal obtenida es proporcional a la concentración de la muestra. Se muestra un esquema con el procedimiento general (Figura 1).

Determinación de actínidos mediante espectrometría alfa

La técnica analítica se basa en la propiedad de la radiación alfa con sus distintos emisores, que al incidir en el volumen del detector e interaccionar con los átomos del mismo, se produce la ionización y la colección de los electrones mediante el uso de una diferencia de potencial aplicada al detector. Esta interacción genera un pulso eléctrico proporcional a la energía de la partícula alfa. Existen muchos isótopos naturales con emisiones alfa susceptibles de encontrarse. Para aislar y cuantificar correctamente dichos isótopos en muestras de orina es necesario realizar una radioquímica. Por tanto, se realiza la separación de los elementos de interés utilizando resinas selectivas de alta eficiencia y, posteriormente, se realiza una microprecipitación para conseguir muestras de fino espesor que eviten problemas de autoabsorción. Este método se ha comprobado para muestras biológicas de origen humano (orinas y heces), aguas y biota. En líneas generales, el procedimiento es el que se muestra en la Figura 2.



Equipamiento del laboratorio

El equipamiento que se utiliza para las técnicas descritas es el siguiente:

- Espectrometría HR-ICP-MS: espectrómetro de alta resolución Thermo Element 2 con sistema de vacío auxiliar Jet Interface (Thermo Fisher Scientific).
- Desolvatador Apex Omega (ESI).
- Espectrometría alfa: espectrómetro alfa Amber-12 (Baltic Scientific Instruments), espectrómetro Alpha Analyst 2 modelo 7200-12 (Mirion) y resinas de alta eficiencia TEVA, TRU y DGA (Eichrom Technologies).

RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN

La validación de las técnicas se lleva a cabo calculando una serie de parámetros a partir de los análisis realizados y comprobando que estos cumplen los criterios de aceptación establecidos. Se calculan o estiman los siguientes parámetros: linealidad, ajuste del calibrado (coeficiente de correlación y residuos), límites de detección y cuantificación, exactitud y precisión del método e incertidumbre.

ICP-MS-HR

Límites de detección y cuantificación

Para el cálculo de ambos límites se analizan 10 blancos en días diferentes. Se obtienen los siguientes resultados:

	²³⁵ U (ppt)		²³⁸ U (ppb)	
	Límite de detección	Límite de cuantificación	Límite de detección	Límite de cuantificación
MEDIA	0,004	0,014	0,0001	0,0003

Tabla 1. Límites de detección y cuantificación calculados.

Se trata de límites calculados a partir de la concentración del blanco y de la pendiente de la recta de calibrado, por tanto, son límites teóricos. Los límites finales se han de comprobar en matriz mediante una muestra real de concentración conocida o material de referencia certificado.

En la preparación de muestras de orina se realiza una dilución 1:20 como parte del tratamiento de la muestra, lo que obliga a tener en cuenta dicha dilución para el límite que se quiera validar. Aunque el límite de medida sea 0,0005 ppb para ²³⁸U y esté validado, al realizar la dilución 1:20 el límite sería 20 veces superior 0,01 ppb.

Exactitud y precisión

Para el cálculo de la exactitud y precisión del método se realizan análisis en condiciones de reproducibilidad, es decir, análisis realizados en distintas jornadas y por distintos analistas (Figuras 3 y 4).

La exactitud se evalúa mediante la recuperación de la media de los resultados, dicha recuperación se encuentra entre el 90 y el 110 % del valor certificado. La precisión se evalúa mediante el %RSD, la cual se encuentra en todos los rangos por debajo del 10% y del 15% en el caso del ²³⁴U.

Incetidumbre

La incertidumbre se calcula mediante el método de la caja negra, dicho método se emplea cuando se realiza la validación a partir de material de referencia certificado. Se obtienen los siguientes resultados que se muestran en las Tablas 2 y 3.

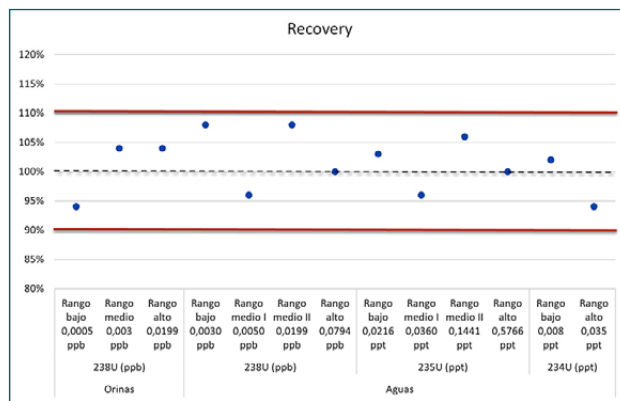


Figura 3. Resultados recovery ICP-MS-HR.

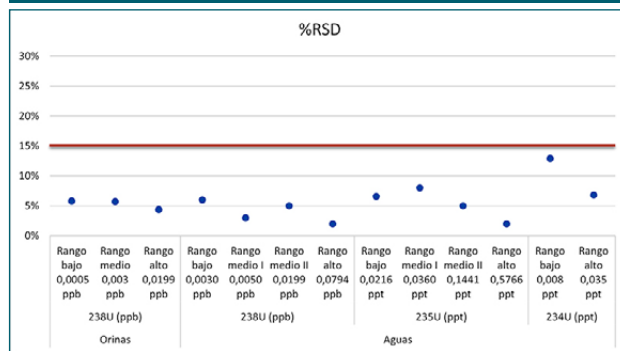


Figura 4. Resultados %RSD ICP-MS-HR.

Orinas					Incertidumbre	
Isótopo	Rango	N	Media	Conc	U (exp K=2)	U (%rel)
²³⁸ U (ppb)	Límite de cuantificación	12	0,0005	0,0005	0,0001	15%
	Rango medio	12	0,0031	0,0030	0,0004	12%
	Rango alto	12	0,0208	0,0199	0,002	11%

Tabla 2. Resultados incertidumbre orinas.

Aguas					Incertidumbre	
Isótopo	Rango	N	Media	Conc	U (exp K=2)	U (%rel)
²³⁵ U (ppt)	Límite de cuantificación	10	0,022	0,022	0,003	14%
	Rango medio	10	0,153	0,144	0,019	13%
	Rango alto	10	0,578	0,577	0,029	5%
²³⁴ U (ppt)	Rango bajo	10	0,008	0,008	0,003	31%
	Rango alto	10	0,033	0,035	0,005	16%

Tabla 3. Resultados incertidumbre agua.

Como se puede observar, en todos los casos la incertidumbre es aceptable en todos los rangos teniendo en cuenta el porcentaje en masa de cada isótopo.

Radioquímica-Espectrometría alfa

La validación se ha realizado sobre las matrices orina, cenizas de biota y aguas (continentales y consumo) en isótopos de uranio, torio, plutonio, curio y americio.

Límites de detección y actividades validadas

Los AMD (actividad mínima detectable) serán al menos 0,5 mBq/muestra de 24h e isótopo, tal y cómo se establece en la Guía de Seguridad 7.1 del CSN sobre los "Requisitos técnico-administrativos para los servicios de dosimetría personal". La validación se ha realizado en dos órdenes de

actividad: 5 mBq/l y 1 mBq/l en condiciones de reproducibilidad.

Exactitud y precisión

La exactitud de la técnica se evalúa con el recovery individual y medio de las muestras empleadas y la precisión con el %RSD (Figuras 5 y 6).

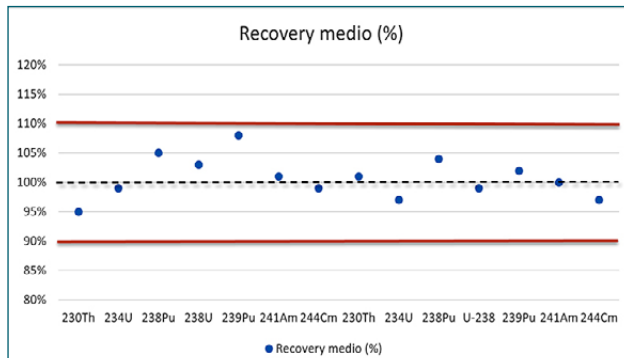


Figura 5. Resultados recovery radioquímica.

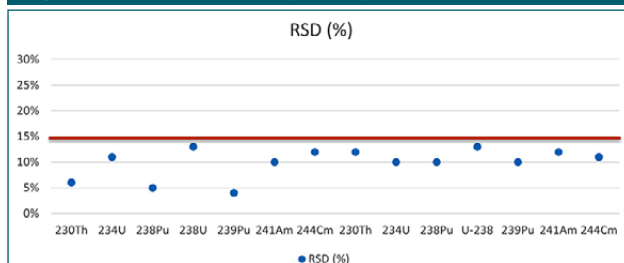


Figura 6. Resultados %RSD radioquímica.

El recovery medio está en todos los casos en el intervalo 90-110% y el RSD es inferior al 15% lo que se considera aceptable.

Incertidumbre

La incertidumbre de la medida es inferior al 35 % del valor de actividad en el orden de 1 mBq/l y del 20 % para el orden de 5 mBq/l.

Intercomparaciones

La validación del método se ha comprobado con actividades externas de aseguramiento de validez de resultados mediante intercomparaciones. La Figura 7 muestran los resultados de la participación. Se evalúa la bondad del mé-

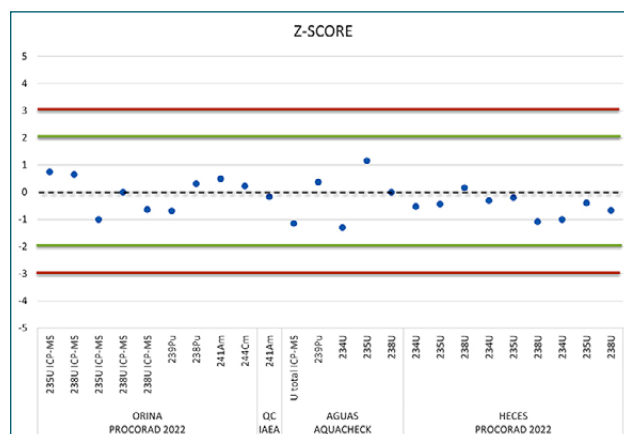


Figura 7. Evaluación z-score intercomparaciones.

todo con el valor z-score. Los valores de z-score se evalúan como se indica a continuación: $-2 \leq z\text{-score} \leq 2$ Satisfactoria; $-3 \leq z\text{-score} \leq -2$ / $2 \leq z\text{-score} \leq 3$ Aceptable; $-3 > z\text{-score} > 3$ No satisfactoria.

Como se puede observar, todos los resultados reportan z-score satisfactorios. Además, cabe destacar que el laboratorio ha conseguido la calificación TOP-LAB para el ejercicio de PROCORAD del año 2022 y 2023 sobre muestras de orina mediante ICP-MS.

Interferencia en la señal de ^{235}U en orinas por ICP-MS

El espectrómetro ICP-MS es capaz de medir en tres resoluciones (baja, media y alta), cuánto más alta es dicha resolución mejor se separan los picos del espectro según su masa, pero también se penaliza la señal. El uranio posee isótopos con masas altas (234, 235 y 238), por lo que no cabe esperar interferencias espectrales y se debería de poder medir en baja resolución.

Al realizar las pruebas de validación de orinas, se observó que, en una misma muestra analizada en distintos periodos de tiempo, el resultado en ^{235}U no cumplía los criterios de repetibilidad, mientras que el ^{238}U , sí. Además, este hecho sólo se producía con la matriz orina (Figura 8).

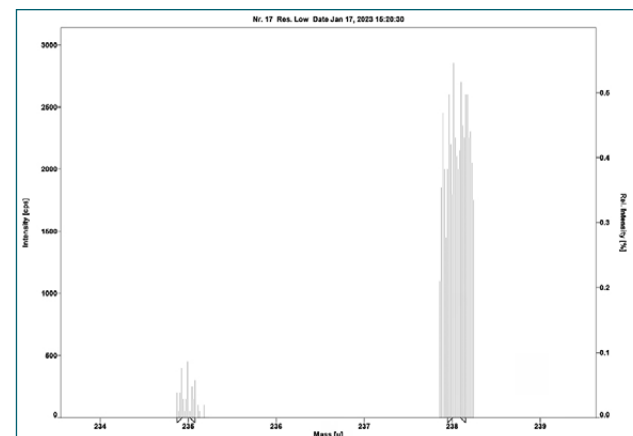


Figura 8. ^{235}U y ^{238}U en baja resolución.

Se realizaron una serie de pruebas para ver a qué se podía deber dicha interferencia entre las que se encuentran:

- Cambios en el sistema de introducción de muestra (tubos, antorchas, conos, etc.).
- Análisis con distintas diluciones con la matriz orina. Diferentes configuraciones del Tune (distintos parámetros de voltaje, lentes, posición de la antorcha, etc.).
- Barrido de los elementos susceptibles de provocar la interferencia tanto en matriz orina como en agua.
- Análisis con desolvatador (Apex) para comprobar si al eliminar la matriz se elimina la interferencia.

Se analizan posibles elementos que pueden causar esta interferencia. Se trata de elementos que no se esperan en la muestra tal como platino o mercurio. En el trabajo de Arason et al. (2015) se sugieren una serie de posibles interferencias: $^{186}\text{WO}_3\text{H}$, $^{187}\text{ReO}_3$, $^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$, $^{194}\text{Pt}^{40}\text{ArH}$, $^{200}\text{Hg}^{35}\text{Cl}$, $^{198}\text{Hg}^{37}\text{Cl}$, $^{202}\text{HgO}_2\text{H}$, $^{199}\text{Hg}^{36}\text{Ar}$, $^{203}\text{TlO}_2$, $^{205}\text{TlNO}$, $^{204}\text{PbNOH}$, $^{207}\text{Pb}^{12}\text{CO}$, $^{206}\text{Pb}^{12}\text{COH}$. Por otro lado, en el estudio de Ejnik et al. (2005) se cita esta misma interferencia y se menciona

que es posible separarla analizando las muestras en media resolución y, por otra parte, concluye que es posible evitar dicha interferencia utilizando un ICP-MS con celda dinámica de reacción con oxígeno (Figura 9).

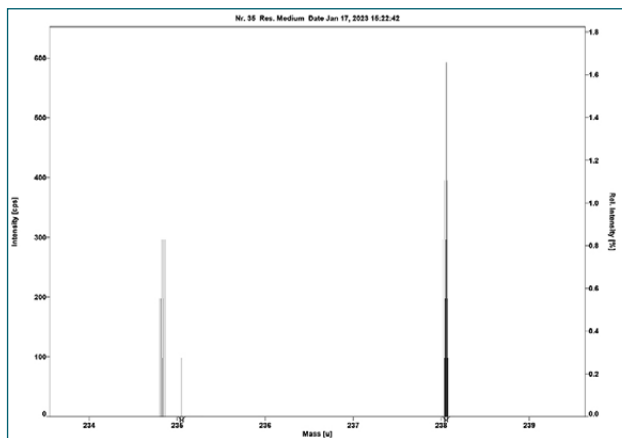


Figura 9. ^{235}U y ^{238}U en media resolución.

Ninguna de las pruebas anteriormente citada es capaz de eliminar la interferencia en la matriz orinas y conseguir que el valor analizado de ^{235}U repitiera en las pruebas de validación para concentraciones bajas.

En una de las pruebas realizadas se analizaron muestras de orina en media resolución y se observó que aparecía un pico a la izquierda del ^{235}U que en baja resolución es incapaz de separarse y se suma a la concentración real de ^{235}U . En las imágenes de las Figuras 8 y 9 se observa dicha interferencia.

Una vez localizada dicha interferencia, se realizaron pruebas con las mismas muestras en distintos laboratorios con equipos similares HR-ICP-MS Element 2 y XR (Ciemat, Universidad de Málaga y Cenieh-Burgos). En el caso del Ciemat, se han realizado pruebas en dos equipos iguales. La conclusión general, es que en todos los equipos se observa la misma interferencia, si bien en alguno la interferencia aparece en menor medida. Con lo anterior, se descarta de que se trate de algún problema puntual del equipo.

Se ha llevado a cabo una validación para analizar el porcentaje de ^{235}U en muestras de orina analizando en media resolución. Como se indica anteriormente, en media resolución la interferencia se separa correctamente del analito, pero la señal disminuye alrededor de un 88-92% respecto a la baja resolución. Para intentar aumentar esta señal, se realiza una dilución menor de la muestra. Es necesario que la muestra tenga una concentración superior a 0,1 ppb de U total con el objetivo de tener una señal mínima de ^{235}U . Se concluye que los resultados son válidos para el análisis del porcentaje de ^{235}U en muestras de orina con concentraciones superiores a 0,1 ppb de U total.

Con esta validación adicional, se cualifica un método para poder obtener el porcentaje de ^{235}U evitando la interferencia citada anteriormente.

En las pruebas realizadas con el desolvatador, se observó que, si bien no es capaz de eliminar la interferencia, la señal del equipo aumenta alrededor de 4-5 veces. Por tanto, también hay más señal al medir la muestra en media resolución. Estas pruebas de aumento de señal se realizaron

en matriz de HNO_3 4%. Posteriormente, se realizó la prueba con matriz orina y se observó que al cabo de un tiempo el equipo desolvatador presentaba problemas al introducir la muestra, si bien con la matriz de HNO_3 si funcionaba correctamente. Esto puede ser debido al nebulizador utilizado. Las siguientes pruebas a realizar, están orientadas a solucionar dicho problema e intentar tener una señal más alta utilizando un desolvatador que permita realizar el análisis de orina en media resolución.

Interferencia en el análisis de ^{244}Cm por espectrometría alfa

La validación se realiza analizando muestras blanco y muestras con adición. Para ello se utilizan los siguientes isótopos:

- Analitos: ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{239}Pu , ^{238}Pu , ^{241}Am y ^{244}Cm .
- Trazadores: ^{232}U , ^{229}Th , ^{242}Pu y ^{243}Am .

Como se indica en la descripción de la técnica, ésta se basa en determinar todos los isótopos en una misma muestra que luego serán separados mediante las resinas, por lo que a la muestra inicial se le añaden todos los trazadores.

Al analizar los distintos espectros de las muestras blanco, se observa que en la región del ^{244}Cm aparecen algunas cuentas. En este caso no se debe a la muestra porque ésta no tiene ^{244}Cm y tampoco se ha añadido junto con el trazador de ^{243}Am , por lo que podría ser una interferencia.

Las resinas separan los distintos analitos según de qué elemento se trate, por lo que hay que tener en cuenta qué se va a eluir en cada columna. Esto también es importante a la hora de añadir el trazador, ya que no sólo importa el isótopo del propio trazador, sino también su cadena de desintegración. El ^{244}Cm posee su emisión alfa más intensa a 5805 keV y 5762,8 keV, por lo que hay que estudiar qué isótopos de los añadidos, y susceptibles de eluirse en la misma resina que el ^{244}Cm , pueden interferir a dichas energías.

Tras comprobar las cadenas de desintegración de los isótopos añadidos (tanto trazadores como analitos) se observa que el trazador ^{229}Th posee un isótopo en su cadena de desintegración con energías coincidentes con el ^{244}Cm , se trata del ^{225}Ac , cuyas emisiones alfa más intensas son 5829 y 5792 keV. Se confirma que la interferencia proviene del ^{229}Th con dos pruebas:

- Se observa que en el mismo espectro aparece un pico a 6339,8 keV, el cual coincide con la energía del ^{221}Fr que también está en la cadena de desintegración del ^{229}Th .
- Se realizan radioquímicas sin utilizar ^{229}Th , bien sin analizar el Th o bien utilizando otro isótopo como trazador (^{232}Th). En dicha prueba se observa que no aparece la interferencia.

Para evitar la interferencia, también se puede recurrir a la utilización de otros trazadores tales como el ^{232}Th o no utilizar trazador y determinar los distintos isótopos en alícuotas diferentes siempre que esto sea posible.

CONCLUSIONES

El estudio de las interferencias en ambas técnicas ha permitido establecer métodos para evitarlas y poder llevar a cabo las distintas validaciones con resultados satisfactorios.

Los resultados obtenidos en las validaciones realizadas, junto con los resultados satisfactorios obtenidos en inter-comparaciones, han permitido poner a punto las técnicas necesarias y obtener al laboratorio la acreditación ENAC conforme a la UNE-EN ISO 17025. Esto permitirá realizar análisis sobre las distintas matrices y, por consiguiente, realizar las evaluaciones dosimétricas de trabajadores de ENUSA y de otras instalaciones del sector una vez que el CSN autorice el SDPI.

Disponer de un SDPI permitirá la realización de controles al personal involucrado en operaciones de desmantelamiento o cierre de centrales nucleares, reforzando la capacidad en España de este tipo de servicios.

AGRADECIMIENTOS

Al Ciemat por su asesoramiento y ayuda en las pruebas de validación de ICP-MS, a Thermo Fisher Scientific, por el apoyo técnico, a la Universidad de Málaga, al Cenieh de Burgos, a ENUSA y la revista Nuclear España, por darnos la oportunidad de presentar nuestro trabajo.

REFERENCIAS

- [1]. Arnason J., Pellegria C. and Parsons P. Determination of total uranium and uranium isotope ratios in human urine by ICP-MS: results of an interlaboratory study. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 126. <https://doi.org/10.1039/C4JA00235K>
- [2]. Ejnik, J.W., Todorov, T.I., Mullick, F.G. et al. Uranium analysis in urine by inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 382, 73–79 (2005). <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3173-9>
- [3]. UNE-EN ISO 17025. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- [4]. ASTM C1844 - 16 / Standard test method for determination of uranium in urine by inductively coupled plasma mass spectrometer following nitric acid dilution.
- [5]. Guía de Seguridad 7.1 del CSN sobre los "Requisitos técnico-administrativos para los servicios de dosimetría personal".■