

DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS DE URÂNIO EM URINA POR ICP-MS E ESPECTROMETRIA ALFA

Rosa, M.M.L.^{1;2}, Souza, F. F. ^{1,3},
Bonifácio, R.L.¹, Maihara, V. A.² e Taddei, M.H.T. ¹

¹ Comissão Nacional de Energia Nuclear / Laboratório de Poços de Caldas (CNEN / LAPOC),

² Comissão Nacional de Energia Nuclear / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN / IPEN)

³ Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)

RESUMO

A determinação da concentração de isótopos de urânio em amostras biológicas, bioanálise "in vitro", é um método indireto para avaliação de incorporação e quantificação desses radionuclídeos depositados internamente. Quando incorporados, esses radionuclídeos tendem a ser eliminados na excreta, sendo a urina as principais fontes de dados, por serem coletadas e analisadas facilmente. Os métodos mais utilizados para a determinação dos isótopos de urânio (²³⁴U, ²³⁵U e ²³⁸U) são espectrometria alfa e ICP-MS. Esse trabalho apresenta um estudo comparativo da determinação de isótopos de urânio utilizando essas duas metodologias em amostras reais de trabalhadores ocupacionalmente expostos. Para validação da metodologia utilizou-se uma amostra do exercício de intercomparação promovido pela PROCORAD (Association pour la promotion du controle de qualite des analyses de biologie medicale em radiotoxicologie) e os resultados comparados estatisticamente aplicando o teste *t-student*.

Palavras-chaves: Isótopos de Urânio, Espectrometria Alfa, ICP-MS.

1. INTRODUÇÃO

O principal objetivo da proteção radiológica ocupacional é alcançar e manter condições de trabalho aceitável e satisfatório nas instalações do ciclo do combustível nuclear.

Trabalhadores que exercem atividades em áreas controladas, onde existe probabilidade de incorporação de materiais radioativos em condições normais de operação, necessitam ser acompanhados por meio de um programa que dentre outros, envolve a monitoração individual interna dos trabalhadores. Essa monitoração pode ser realizada por meio de [1]:

- Medida de amostras biológicas – *in vitro* – (urina, fezes e outras complementares);
- Medidas de amostras físicas (filtro de ar - amostrador individual de lapela);
- Medidas diretas – *in vivo* – (corpo inteiro, órgãos e tecidos) [1].

A bioanálise "*in vitro*" é um método indireto que identifica e quantifica radionuclídeos depositados internamente, por meio de análise de material biológico (urina e fezes) [1]. A escolha do material biológico a ser analisada depende da principal via de excreção do radionuclídeo em questão, em geral, amostras de urina são fáceis de serem coletadas e analisadas, sendo base para a determinação da incorporação de materiais prontamente absorvidos, permitindo ainda estimar os níveis da atividade sistêmica nos tecidos do corpo [2].

O presente trabalho apresenta uma comparação entre duas metodologias utilizadas para a determinação de isótopos de Urânio em amostras de urina de trabalhadores ocupacionalmente

expostos, Espectrometria Alfa e ICP-MS (Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado). As análises foram realizadas no laboratório de Poços de Caldas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN/LAPOC), e para a validação da metodologia foram utilizadas amostras dos testes de proficiência promovidos pela PROCORAD (Association pour la promotion du controle de qualite des analyses de biologie medicale em radiotoxicologie).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Onze amostras de urina de indivíduos ocupacionalmente expostos, coletadas no período de 24 horas foram selecionadas para análise. As amostras foram homogeneizadas e separou-se uma alíquota de 10 mL para a determinação por ICP-MS sendo o restante utilizado para a determinação por Espectrometria Alfa.

2.1. Determinação de Urânio por ICP-MS

O urânio pode ser discriminado isotopicamente utilizando a técnica de ICP-MS e devido a baixa sensibilidade do isótopo ^{234}U este não foi incluído na interpretação dos dados estatísticos.

Nesta metodologia a amostra é submetida à análise na forma líquida diluída, com baixa quantidade de sais dissolvidos, onde os íons formados são registrados e a resposta do equipamento fornece o espectro de massa que relaciona a abundância isotópica e a distribuição dos isótopos de urânio [3].

Para a análise foi utilizada uma alíquota de 1 mL da amostra e diluída utilizando HNO_3 5% na proporção de 10:1. Para garantir a qualidade da medida no ICP-MS (NexION 300X da PerkinElmer), antes de realizar a contagem da amostra foi realizada a contagem de 1 mL do padrão interno de Índio $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$. A leitura desse padrão indica perdas por excesso de resíduos causando entupimento das mangueiras do equipamento ao realizar as medidas necessárias.

2.2. Determinação de Urânio por Espectrometria Alfa

Os isótopos de urânio foram quantificados em um Espectrômetro Alfa Modelo Alpha Analyst da Canberra Industries, com detector semi condutor de barreira de superfície.

A determinação de urânio por Espectrometria Alfa necessita de uma separação e purificação prévia desse elemento e obtenção de uma fonte adequada para a medida. O método utilizado neste trabalho é descrito nas seguintes etapas:

2.2.1 Pré concentração da amostra por coprecipitação

O volume restante de cada amostra foi medido e utilizado integralmente para a coprecipitação no qual se adicionou 0,04 Bq do traçador de ^{232}U para determinação da recuperação química do urânio.

Adicionou-se 30 mL de H_2O_2 na amostra, a qual foi levada a aquecimento em chapa elétrica até obter-se uma coloração amarelo claro, posteriormente adicionou-se 200 μL de hidrogênio

fosfato de amônio e 4 gotas do indicador fenolftaleína. Esperou-se o resfriamento até aproximadamente 70-80 °C e, sob agitação, precipitou-se a amostra com NH₄OH até a viragem de cor do indicador, caso não ocorresse a precipitação, 1 mL de Ca(NO₃)₂ 1,25 mol.L⁻¹ foi adicionado.

Deixou-se a amostra decantar até o dia seguinte. Em seguida sifonou o sobrenadante e o precipitado foi diluído em meio HNO₃ 3 mol.L⁻¹.

2.2.2 Separação radioquímica do Urânio

A solução de amostra foi percolada em colunas cromatográficas UTEVA Eichrom® [4] pré condicionadas com HNO₃ 3 mol.L⁻¹. O efluente foi descartado, em seguida 10 mL de HCl 9 mol.L⁻¹ foi percolado através da resina para modificação do meio ácido, este efluente também foi descartado, e o urânio foi eluído com HCl 0,01 mol.L⁻¹.

O efluente foi seco em chapa aquecedora e os sais obtidos foram dissolvidos com H₂SO₄ 3 mol.L⁻¹ e sulfato de amônio 0,8 mol.L⁻¹.

2.2.3 Eletrodeposição e quantificação do Urânio

As amostras foram eletrodepositadas em plaquetas de prata polidas, sob corrente elétrica de 1,2 A durante 60 minutos.

Para quantificação dos isótopos de urânio no Espectrômetro Alfa foram utilizadas as energias de 4,31 MeV para o traçador ²³²U, 4,74 MeV para o ²³⁴U, 4,47 MeV para o ²³⁵U e 4,19 MeV para o ²³⁸U. As amostras foram contadas durante 200000 segundos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das amostras de urina obtidos por Espectrometria Alfa e ICP-MS para as determinações de ²³⁴U, ²³⁵U e ²³⁸U de trabalhadores ocupacionalmente expostos, estão apresentados na Tabela 1.

Aplicou-se o teste estatístico, *teste-t de Student*, sendo este utilizado para comparar duas amostras pareadas. Os testes apresentaram *p-valores* superiores a 0,05 para ambas as determinações dos radionuclídeos, provando que não há diferença significativa entre as metodologias aplicadas para a determinação dos isótopos de urânio em amostras de urina.

A média, desvio padrão, *test-t* e *p-valor* dos testes estatísticos para a comparação das metodologias na determinação dos isótopos de ²³⁵U e ²³⁸U estão apresentados na tabela II.

Para melhor visualização dos dados de comparação das metodologias utilizadas, gráficos de dispersão são apresentados em relação à concentração de atividade de ²³⁵U e ²³⁸U, nas figuras I e II.

Tabela I. Resultados das determinações dos isótopos de urânio em amostras de urina.

	²³⁴ U (mBq.L ⁻¹)		²³⁵ U (mBq.L ⁻¹)		²³⁸ U (mBq.L ⁻¹)	
	ICP-MS	Espec. Alfa	ICP-MS	Espec. Alfa	ICP-MS	Espec. Alfa
1	-	8,99 ± 1,03	0,65 ± 0,16	0,94 ± 0,28	1,29 ± 0,32	1,51 ± 0,36
2	-	31,70 ± 3,23	1,20 ± 0,30	2,07 ± 0,52	1,31 ± 0,33	1,03 ± 0,36
3	-	12,50 ± 0,93	0,76 ± 0,19	0,69 ± 0,17	0,92 ± 0,23	0,98 ± 0,20
4	-	89,10 ± 4,05	3,36 ± 0,84	4,36 ± 0,34	2,34 ± 0,59	2,38 ± 0,23
5	-	1,32 ± 0,25	<0,40	< 0,30	0,53 ± 0,13	0,82 ± 0,19
6	-	0,71 ± 0,17	<0,40	< 0,27	0,24 ± 0,06	0,56 ± 0,15
7	-	0,43 ± 0,12	<0,40	< 0,22	0,32 ± 0,08	0,52 ± 0,12
8	-	0,40 ± 0,15	<0,40	< 0,30	0,56 ± 0,14	<0,31
9	-	0,97 ± 0,21	<0,40	0,45 ± 0,14	0,62 ± 0,16	0,88 ± 0,19
10	-	0,35 ± 0,10	<0,40	< 0,20	0,49 ± 0,12	0,23 ± 0,08
11	-	1,16 ± 0,21	<0,40	< 0,31	0,64 ± 0,16	0,91 ± 0,18

Tabela II. Valores obtidos de média, desvio padrão, *test-t* e *p*-valor para as 11 amostras analisadas com 10 graus de liberdade.

Isótopo	Espectrometria Alfa		ICP-MS		<i>test-t</i>	<i>p</i>
	Média	Desvio	Média	Desvio		
²³⁵ U	0,92	1,26	0,80	0,89	0,96	0,36
²³⁸ U	0,92	0,60	0,84	0,61	1,11	0,29

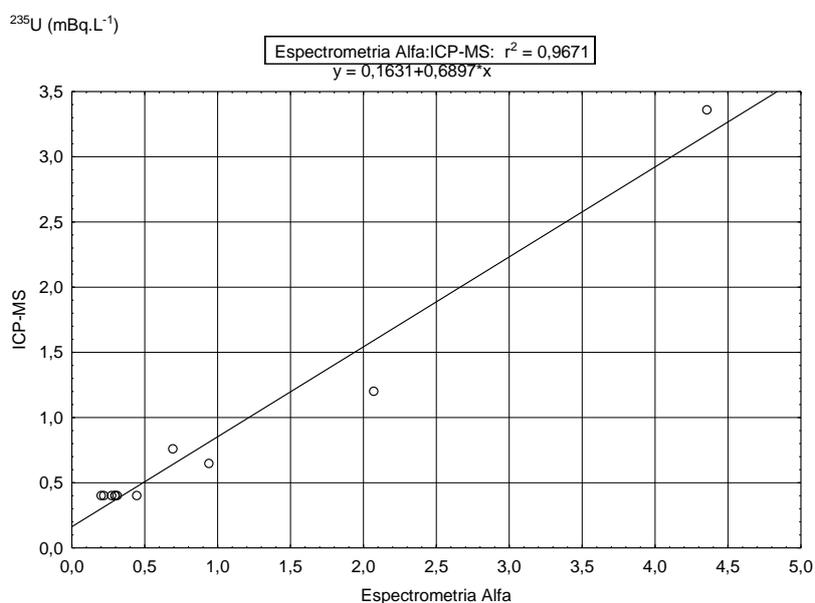


Figura I. Gráfico de Dispersão: comparação de metodologias ICP-MS e Espectrometria Alfa para ²³⁵U.

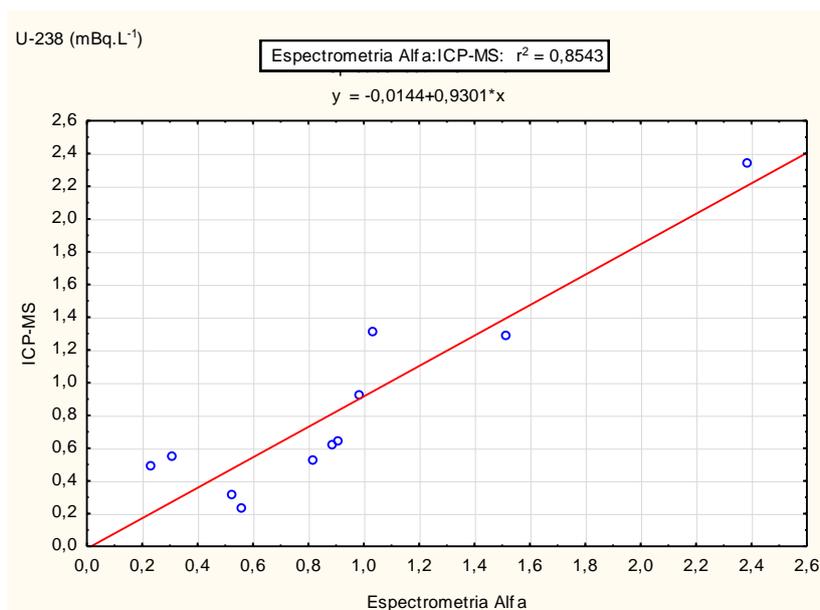


Figura II. Gráfico de Dispersão: comparação de metodologias ICP-MS e Espectrometria Alfa para ²³⁸U.

A tabela III apresenta os resultados da validação da metodologia a qual foi realizada com duas amostras do exercício de intercomparação promovido pela PROCORAD em 2014.

Tabela III. Resultados do exercício de intercomparação promovido pela PROCORAD.

	RN*	ICP-MS ($\mu\text{g. amostra}^{-1}$)		Espectrometria Alfa (Bq. amostra^{-1})	
		Resultado Laboratório	Resultado Real	Resultado Laboratório	Resultado Real
A	²³⁴ U	-	1,05E-03 \pm 6,0E-05	2,03E-01 \pm 9,41E-03	2,42E-01 \pm 1,40E-02
	²³⁵ U	1,37E-01 \pm 2,75E-02	1,38E-01 \pm 8,0E-03	1,01E-02 \pm 1,05E-03	1,10E-02 \pm 6,00E-04
	²³⁸ U	1,93E+01 \pm 1,90E+00	1,95E+01 \pm 1,10E+00	2,16E-01 \pm 9,97E-03	2,40E-01 \pm 1,40E-02
B	²³⁴ U	-	1,80E-04 \pm 1,00E-05	3,48E-02 \pm 1,68E-03	4,15E-02 \pm 2,40E-03
	²³⁵ U	3,70E-02 \pm 1,60E-02	2,55E-02 \pm 1,50E-03	1,62E-03 \pm 2,37E-04	2,04E-03 \pm 1,00E-04
	²³⁸ U	2,95E+00 \pm 5,00E-01	3,33E+00 \pm 1,90E-01	3,79E-02 \pm 1,80E-03	4,14E-02 \pm 2,40E-03

*RN= Radionuclídeo

A partir dos resultados obtidos no exercício de intercomparação apresentados na tabela acima foi possível verificar o bom desempenho do laboratório e a boa exatidão do método quanto à determinação dos radionuclídeos em ambas as metodologias.

4. CONCLUSÃO

A concentração de isótopos de urânio em amostras biológicas, bioanálise “in vitro”, pôde ser avaliada quanto à incorporação em urinas de trabalhadores ocupacionalmente exposto, aplicando-se duas metodologias distintas, Espectrometria Alfa e ICP-MS.

Embora a técnica de Espectrometria Alfa necessite de um refinado processo químico em relação à técnica por ICP-MS, que exige pouco tratamento da amostra, ambas as metodologias apresentaram alta precisão e boa exatidão nos resultados.

Após testes estatísticos e validação usando uma amostra do exercício de intercomparação promovido pela PROCORAD, foi possível concluir que ambos os métodos são adequados para a determinação dos isótopos de urânio em urina.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Comissão Nacional de Energia Nuclear – Laboratório de Poços de Caldas (CNEN/LAPOC) e Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), CNPq e FAPEMIG, pelo suporte financeiro.

6. REFÊRENCIAS

1. Castro, M. X., “Interpretação de resultados de monitoração individual interna de trabalhadores da fábrica de combustível nuclear – FCN”, Dissertação (mestrado) - *Instituto de Radioproteção e Dosimetria* - Rio de Janeiro, 2005.
2. International Atomic Energy Agency (IAEA), “Occupational radiation protection. Safety guide. No. RS-G-1.1 *Vienna*,.1999.
3. BANNER, J.L.; WASSERBURG, G.J.; CHEN, J.H.; MOORE, C.H., “ ^{234}U , ^{238}U , ^{230}Th e ^{232}Th . Th systematics in saline groundwaters from central Missouri”. *Earth Planet. Sei. Lett.*, 101:296-312, 1990.
4. “UTEVA resin technical information,” http://www.eichrom.com/products/parts/uteva_resin.aspx (2015).