

BR8921709

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM URINA POR
ESPECTROMETRIA ALFA

Celina Lopes DUARTE e Marlene Sotto-Mayor Flues SZELES

PUB

PUBLICAÇÃO IPEN 258

JULHO/1989

SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM URINA POR
ESPECTROMETRIA ALFA**

Celina Lopes DUARTE e Marlene Sotto-Mayor Flues SZELES

DEPARTAMENTO DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

ALPHA SPECTROSCOPY

URANIUM

URINE

↔

IPEN - Doc - 3348

Publicação aprovada pela CNEN em 05/05/89.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

DETERMINAÇÃO DE URÂNIO EM URINA POR ESPECTROMETRIA ALFA

Celina Lopes DUARTE e Marlene Sotto-Mayor Flues SZELES

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

RESUMO

Realizou-se um estudo comparativo de duas técnicas de preparação de fontes alfa: eletrodeposição e deposição em membrana polimérica contendo TOPO (trioctylphosphine oxide). Propõe-se um método de separação de urânio da urina por troca iônica, utilizando resina DOWEX 1 x 8 na forma cloreto. Os rendimentos médios obtidos para eletrodeposição e deposição em filme de TOPO foram de 74 e 85% respectivamente, sendo que a deposição em TOPO apresentou melhores resoluções para ^{238}U e ^{234}U . O método de separação de urânio apresentou um rendimento global de 50%.

DETERMINATION OF URANIUM IN URINE BY α - SPECTROMETRY

Celina Lopes DUARTE and Marlene Sotto-Mayor Flues SZELES

BRAZILIAN NUCLEAR ENERGY COMMISSION
NUCLEAR AND ENERGY RESEARCH INSTITUTE
P.O.Box 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRAZIL

ABSTRACT

A comparative study is presented for two technics of preparation sources for the determination of uranium isotopes by α - spectrometry: electrodeposition and chemical stripping with polymeric membrane containing trioctylphosphine oxide (TOPO). A method is described for separation of uranium from urine with a ion-exchange column Dowex 1 x 8 (chloride form). The mean yield obtained for electrodeposition and TOPO deposition was 74% and 85% respectively. The TOPO deposition presented better resolution for ^{238}U and ^{234}U than electrodeposition. The global yield of the method obtained was 50%.

1. INTRODUÇÃO

O urânio natural é composto de três isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , todos eles são emissores alfa e são tóxicos ao homem tanto quimicamente como radiologicamente.

A determinação da quantidade de urânio presente na urina é importante para o controle da contaminação interna de trabalhadores que manuseiam esse elemento. Com os dados de análise de urina e com modelos metabólicos estabelecidos, pode-se calcular a dose equivalente recebida pelo trabalhador.

Para o cálculo dessa dose equivalente necessita-se conhecer a composição isotópica do urânio presente na urina. Se esta composição é conhecida, o método fluorimétrico possui sensibilidade e rapidez requerida para análise do urânio total.

As técnicas mais comumente utilizadas na determinação da composição isotópica são: espectrometria de massa, análise por ativação e espectrometria alfa.

O presente trabalho tem por objetivo estabelecer um método para a determinação de urânio e sua composição isotópica em urina por espectrometria alfa. A escolha desta técnica baseou-se na sua simplicidade, disponibilidade, sensibilidade e relativa rapidez nas análises.

Inicialmente foi realizado um estudo comparativo de dois métodos de preparação de fontes para contagem alfa: a eletrodeposição e a deposição em filme de TOPO (triocetylphosphine oxide). Para eletrodeposição foram utilizadas as condições estabelecidas por MERTZIG⁽⁸⁾ e para deposição em filme de TOPO o método desenvolvido por SACHETT⁽¹¹⁾.

A espectrometria alfa requer um tratamento prévio da amostra, uma vez que muitas substâncias interferem na deposição e contagem do urânio. Portanto realizou-se um estudo dos métodos de separação de urânio da urina.

Na escolha do método foram considerados fatores como economia, rendimento químico e facilidade de processamento de várias amostras simultaneamente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação de fontes para espectrometria alfa

A preparação da fonte alfa é um aspecto muito importante porque em virtude do curto alcance das partículas alfa, elas podem interagir no próprio meio resultando picos alargados com baixa resolução, dificultando assim a interpretação do espectro. A fonte alfa deve ser fina, homogênea e aderente à superfície do suporte de modo a oferecer uma boa resolução.

2.1.1. Eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição baseia-se na deposição de um elemento pela reação eletroquímica formada durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos imersos em um eletrólito (12).

O procedimento utilizado consiste na deposição de urânio em disco de aço-inoxidável (tipo 304) polido a espelho, de 25 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Utilizou-se uma cela de lucite com base de latão como catodo, um fio de platina de 1 mm de diâmetro como anodo e uma distância de 5 mm entre eletrodos.

Para a eletrodeposição foram utilizadas as condições relacionadas na tabela 1.

Tabela 1 - Condições experimentais de eletrodeposição

Solução eletrolítica	NH ₄ Cl saturada
pH	1,0 (HCl - 1M)
Volume de solução eletrolítica..	5 ml
Corrente	1,2 A
Densidade de corrente	1,5 A/cm ²
Tempo de eletrólise	60 minutos

Um minuto antes do término da reação adicionou-se 1 cm³ de NH₄OH concentrado. A solução eletrolítica foi descartada e o disco lavado com água destilada e álcool etílico e seco em luz infra vermelho.

2.1.2. Deposição em filme de TOPO

O TOPO ((C₆H₁₇)₃ PO) é um agente complexante largamente utilizado em separações químicas de urânio. Este agente apresenta alta solubilidade em ciclohexanona e altos coeficientes de extração em soluções de HNO₃ 1M formando UO₂(NO₃)₂ · 2 (TOPO)^(3,15).

SACHETT⁽¹¹⁾ preparou fontes de urânio para espectrometria alfa, utilizando uma membrana polimérica contendo TOPO, obtendo bons resultados.

Para preparação do filme utilizou-se 1,025g de TOPO e 1,25g de Vinol H10/60 dissolvidos em 4 ml de ciclohexanona em banho-maria (70°C). A solução foi centrifugada a 2.000 rpm por 5 minutos, para eliminação das bolhas de ar.

Uma fina camada do filme foi distendida na superfície da água contida numa cuba com auxílio de uma espátula de madeira plana e os discos de aço inoxidáveis foram recobertos com essa película. Os discos foram levados à estufa a 40°C por 20 minutos^(10, 11).

Na deposição do urânio utilizou-se uma cela de lucite, em cuja base foi colocado o disco de aço inoxidável recoberto com filme de TOPO com área de deposição de 1 cm². A solução padrão de urânio, adicionada de 3 ml de HNO₃ 1M, foi agitada mecanicamente na cela com bastão de vidro durante 2 horas a 500 rpm. Após a deposição, os discos foram calcinados a 400°C por 1 hora, a fim de minimizar a autoabsorção provocada pela presença do filme.

Para comparar o comportamento das técnicas de eletrodeposição e deposição em filme de TOPO, foram preparadas duas séries de 7 fontes alfas com quantidades diferentes de urânio.

Para averiguar a reprodutibilidade e o rendimento das duas técnicas, foram preparadas 20 fontes de 16,5 µg de urânio para cada uma delas.

2.2. Separação química do urânio

A determinação de urânio por espectrometria alfa requer tratamento prévio das amostras, pois a presença de elementos interferentes como

ferro, alumínio, tório, amerício e chumbo pode afetar a preparação da fonte e causar auto-absorção, impossibilitando a medida final do urânio⁽²⁾.

As técnicas de separação do urânio são facilitadas por este apresentar dois estados de oxidação (U-IV e U-VI) estáveis e formar complexos com alta constante de estabilidade⁽⁷⁾.

2.2.1. Métodos de separação de urânio

A separação do urânio da urina é realizada, geralmente, por métodos de extração com solventes e troca iônica.

2.2.1.1. Extração com solventes

No processo de extração o meio comumente utilizado é o nítrico, no qual ocorre a complexação do U(VI), formando preferencialmente nitrato de uranila ($UO_2(NO_3)_2$). Numa concentração do ácido nítrico superior a 1M podem ser extraídos também os elementos como Ce, Th, Zr, Au, As, Bi. O complexo de urânio é seletivamente extraído com solventes orgânicos como éteres e cetonas que possuem um átomo de oxigênio doador de elétrons. Para evitar a dissociação do nitrato de uranila é utilizado normalmente, o nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3$)⁽⁷⁾.

2.2.1.2. Troca iônica

O urânio, quando em soluções apresenta-se na forma de cátion ou complexos aniônicos, de modo que pode ser facilmente separado por resi

na catiônica ou aniônica. Uma boa separação de urânio é obtida utilizando-se uma resina aniônica forte em meio sulfato, cloreto, tiocianato, nitrato, carbonato, citrato ou oxalato. Em todos os casos o urânio é eluído com HCl 1M^(5,6,7).

2.3. Escolha do método mais adequado

Foram verificados métodos de separação de urânio em urina por extração com solventes apresentados por autores como GRAT⁽³⁾, PASSARELLI⁽⁹⁾ e RAMALHO⁽¹⁰⁾. Todos eles se mostraram muito trabalhosos para serem implantados como métodos de rotina, por apresentarem dificuldades no processamento de várias amostras simultaneamente e por consumir uma quantidade maior de vidrarias do que a troca iônica, ainda todos estes métodos mostram rendimentos similares.

Foram verificados dois métodos de troca iônica utilizando resina Dowex 1 x 8 200 - 400 Mesh, na forma cloreto⁽²⁾ e citrato⁽⁶⁾. Optou-se pela utilização da resina na forma cloreto por exigir menos etapas, menor número de reagentes e apresentar maior rendimento químico do que na forma citrato.

A urina é uma amostra complexa que possui muitos elementos interferentes que conduzem à formação de fontes brancas e flocosas, que impedem totalmente a medida do urânio.

O ferro é o principal interferente por formar juntamente com o urânio, complexos aniônicos em meio fortemente ácido clorídrico e ser adsorvido na resina aniônica. Em meio HCl diluído os complexos $UO_2 Cl_4^-$ e $Fe Cl_4^-$ não são estáveis e são eluídos juntos; posteriormente na fase de preparação da fonte alta esses elementos são eletrode-

positados também conjuntamente⁽¹⁴⁾.

Para retirar o Fe da resina KORKISCH⁽⁶⁾ fez uma lavagem com uma solução de metilisobutilcetona, acetona e HCl 1M na proporção de 1:8:1 v/v. Com HCl 6M consegue-se eliminar elementos como cobalto e cobre^(2,6). Na eluição do urânio com HCl 1M elementos como zinco e cádmio, que são coadsorvidos com urânio, não são eluídos.

O método adotado foi uma composição de alguns métodos citados na literatura^(2,6,13).

2.4. Descrição do método adotado

Descreve-se a seguir, passo a passo, os procedimentos para o tratamento prévio da amostra e preparação da coluna de troca iônica.

2.4.1. Tratamento prévio da amostra

- para cada 100 cm³ de urina adicionam-se 50 cm³ de HNO₃ concentrado,
- leva-se à secar em chapa aquecedora,
- adicionam-se ao resíduo pequenas quantidades de HNO₃ concentrado e água oxigenada 120 vol, tantas vezes quantas necessário para obter cristais brancos,
- dissolve-se os cristais brancos em 50 cm³ de HCl 8M.

2.4.2. Preparação da coluna de troca iônica

- Numa coluna de vidro de 1 cm de diâmetro e 25 cm de altura, coloca-se 15 cm³ de resina trocadora de ions Dowex 1 x 8,
- Condiciona-se a resina com 50 cm³ de HCl 8M numa vazão de 1 cm³/min.,
- Passa-se na coluna a amostra obtida do tratamento prêvio,
- Lava-se a resina com 50 cm³ de solução de MIK, acetona e HCl 1M⁽⁶⁾ (esta solução deve ser preparada com 12 a 24 horas de antecedência para evitar a formação de bolhas na resina, não sendo recomendado a sua utilização após uma semana de preparo, uma vez que ocorre polimerização da acetona pela ação do HCl),
- Lava-se a resina com 50 cm³ de HCl 6M,
- Elui-se o urânio com 50 cm³ de HCl 1M,
- Leva-se o eluído ã secura em chapa aquecedora e adicionam-se algumas gotas de H₂O₂ 120 vol. e HNO₃ concentrado a fim de eliminar resíduos de matéria orgânica,
- Dissolve-se o resíduo em 1 cm³ de HCl 1M e procede-se a eletrodeposição como descrito no ítem 2.1.

Foram processadas 7 amostras de urina. Para cada amostra foi adicionado padrão de urânio natural, para verificar o rendimento químico e a reprodutibilidade do método.

2.5. Sistema de contagem

As fontes alfas foram contadas por 60.000 segundos com um detector semicondutor tipo barreira de superfície Dual alpha spectrometer da EG & ORTEC, modelo 576A de 300 mm² de área, acoplado ao Multiplexer-Router EG & ORTEC modelo 476 e ao sistema de tratamento de dados ADCAM acoplado ao microcomputador ITAUTEC modelo PCXT-II 1-7000. O sistema de vácuo utilizado foi da Edwards modelo 0560887, com uma pressão de 10⁻² mbar.

A eficiência de contagem do detector foi 29%. Esta eficiência foi calculada utilizando-se uma fonte eletrodepositada de ²⁴¹Am (E= 5480keV) calibrada pelo laboratório de Metrologia Nuclear (LMN) do IPEN. A resolução para esta fonte foi 43 keV.

As energias dos três isótopos de urânio utilizados na calibração do detector foram 4200 keV (²³⁸U), 4400 keV (²³⁵U) e 4770 keV (²³⁴U) e a atividade específica do urânio natural é 2,56 x 10⁴ Bq/g.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Preparação da fonte alfa

As atividades obtidas das fontes alfas para diferentes quantidades de urânio, por eletrodeposição e deposição em TOPO, encontram-se relacionadas na tabela 2. Com esses dados foi construída a curva de atividade x massa de urânio apresentada na figura 1.

Os rendimentos obtidos, relacionados na tabela 2 (R %), para as fontes de TOPO foram ligeiramente menores para todas as concentrações, do

que para as de eletrodeposição, verifica-se maior desvio da curva de TOPO para concentrações acima de 20 μg provocado pela saturação do filme. Esta saturação varia de 20 a 50 μg de urânio dependendo da espessura do filme⁽¹⁰⁾.

Na tabela 3 são relacionados os resultados da reprodutibilidade e rendimento obtidos para as duas técnicas. Aplicando-se o teste T num nível de confiança de 99% concluiu-se que as técnicas são diferentes em rendimento. As fontes de TOPO apresentaram melhores resoluções para o ^{238}U e ^{234}U . Isto pode ser explicado em virtude de que na deposição em TOPO há uma seletividade para o urânio enquanto que na eletrodeposição qualquer metal em solução pode ser depositado. Na figura 2 onde apresentam-se os espectros para a mesma quantidade de urânio, pode-se visualizar esta diferença de resoluções.

A técnica de deposição em TOPO apresenta vantagens e desvantagens em relação à eletrodeposição. Como desvantagem requer mais etapas como preparação do filme e calcinação e exige um tempo maior de deposição. Como vantagem utiliza menos material e a cela tem uma vida útil mais longa que a cela usada na eletrodeposição, a qual é atacada pelo NH_4Cl .

Conclui-se que as duas técnicas mostram-se adequadas para a implantação como método de rotina na análise de urânio em urina. O uso da técnica do TOPO implica na determinação prévia do urânio total por fluorimetria, para não incorrer a erros na interpretação dos resultados em virtude da saturação do filme.

Optou-se, neste trabalho, pela técnica de eletrodeposição pela simplicidade, praticidade e rapidez dessa técnica.

3.2. Método de separação química

Na tabela 4 são apresentados os resultados do rendimento e razão isotópica de análises de urina com 16,5 µg de padrão de urânio. A média dos rendimentos globais do método foi $50 \pm 5\%$, apresentando uma reprodutibilidade de 10%. Esses resultados mostram-se muito bons quando comparados com os obtidos por GAVINE⁽²⁾ usando um método semelhante.

As razões isotópicas para urânio natural na literatura são 0,045 para $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e 1,000 para $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Neste trabalho foram obtidos $0,042 \pm 0,001$ e $1,010 \pm 0,010$. Estas variações terão pouca influência no cálculo da dose equivalente recebida pelo trabalhador.

O limite de detecção do método, calculado pela expressão de ALTSCHULER & PASTERNAK⁽¹⁾ foi de 0,0061 Bq ou 02 µg de urânio natural.

A qualidade do espectro alfa de uma amostra de urina com 16,5 µg de urânio natural apresentado na figura 3, mostra o alto grau de purificação obtido para urânio por esse método.

Tabela 2 - Recuperação obtida para deposição em TOPO e eletrodeposição

Massa de urânio natural (µg)	Atividade correspondente. (Bq)	TOPO		Eletrodeposição	
		A(Bq)	R(%)	A(Bq)	R(%)
0,82	0,02099	0,01421	67	0,01701	81
2,47	0,06323	0,04603	73	0,03270	76
4,80	0,12288	0,08820	72	0,09830	80
8,25	0,21120	0,14777	70	0,17757	85
16,50	0,42240	0,30830	73	0,35673	85
33,00	0,84480	0,38861	46	0,67736	81
82,50	2,11200	0,42321	20	1,51996	72

Tabela 3 - Reprodutibilidade e resoluções obtidas para deposição em TOPO e eletrodeposição.

	TOPO	Eletrodeposição
Nº de fontes	20	20
Recuperação	74 ± 6%	85 ± 5%
Resolução ²³⁸ U	50 ± 10 keV	75 ± 12 keV
Resolução ²³⁵ U	45 ± 9 keV	80 ± 7 keV

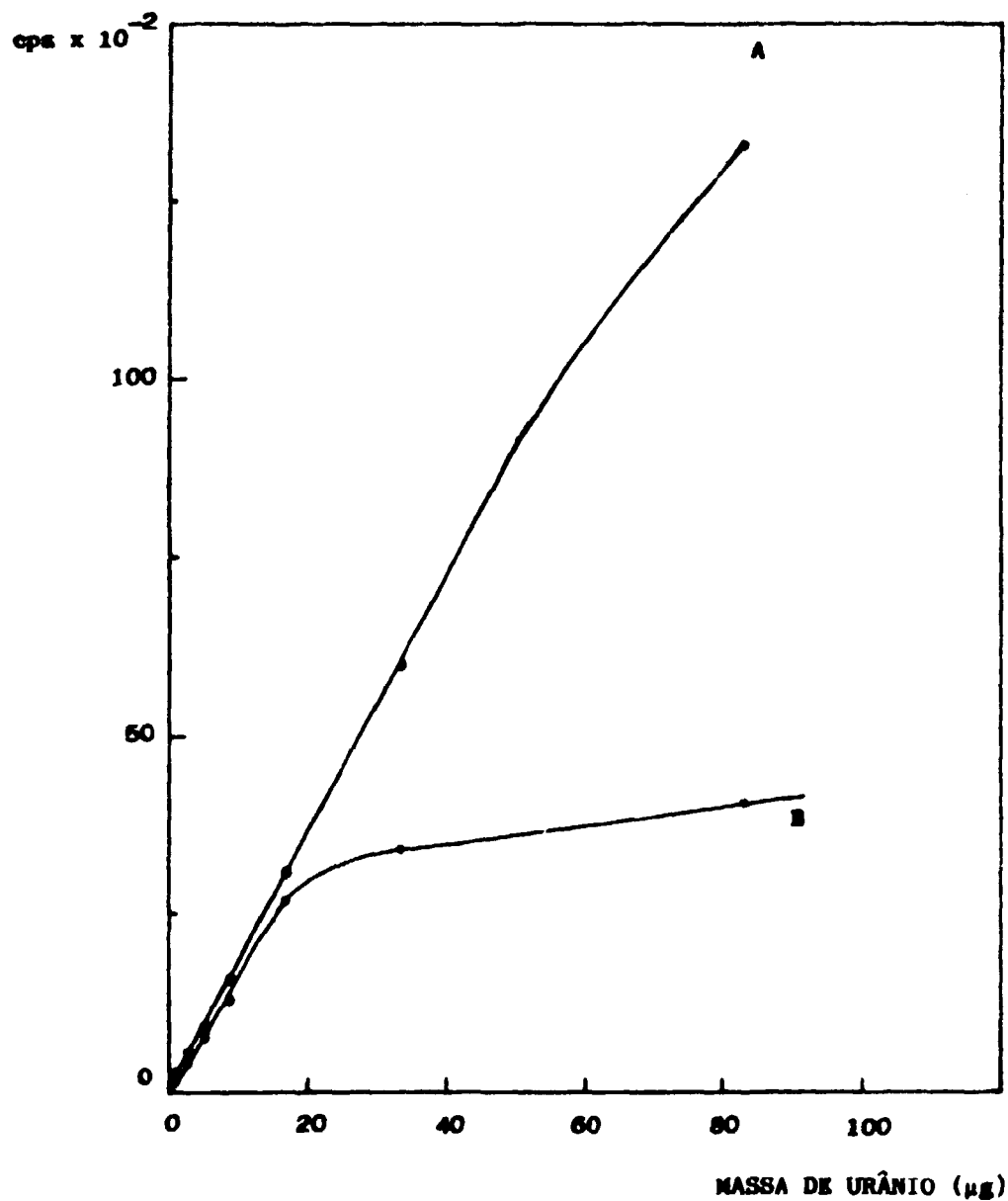


FIGURA 1: Curva de atividade x massa de urânio obtida para eletrodeposição (A) e TOPO (B).

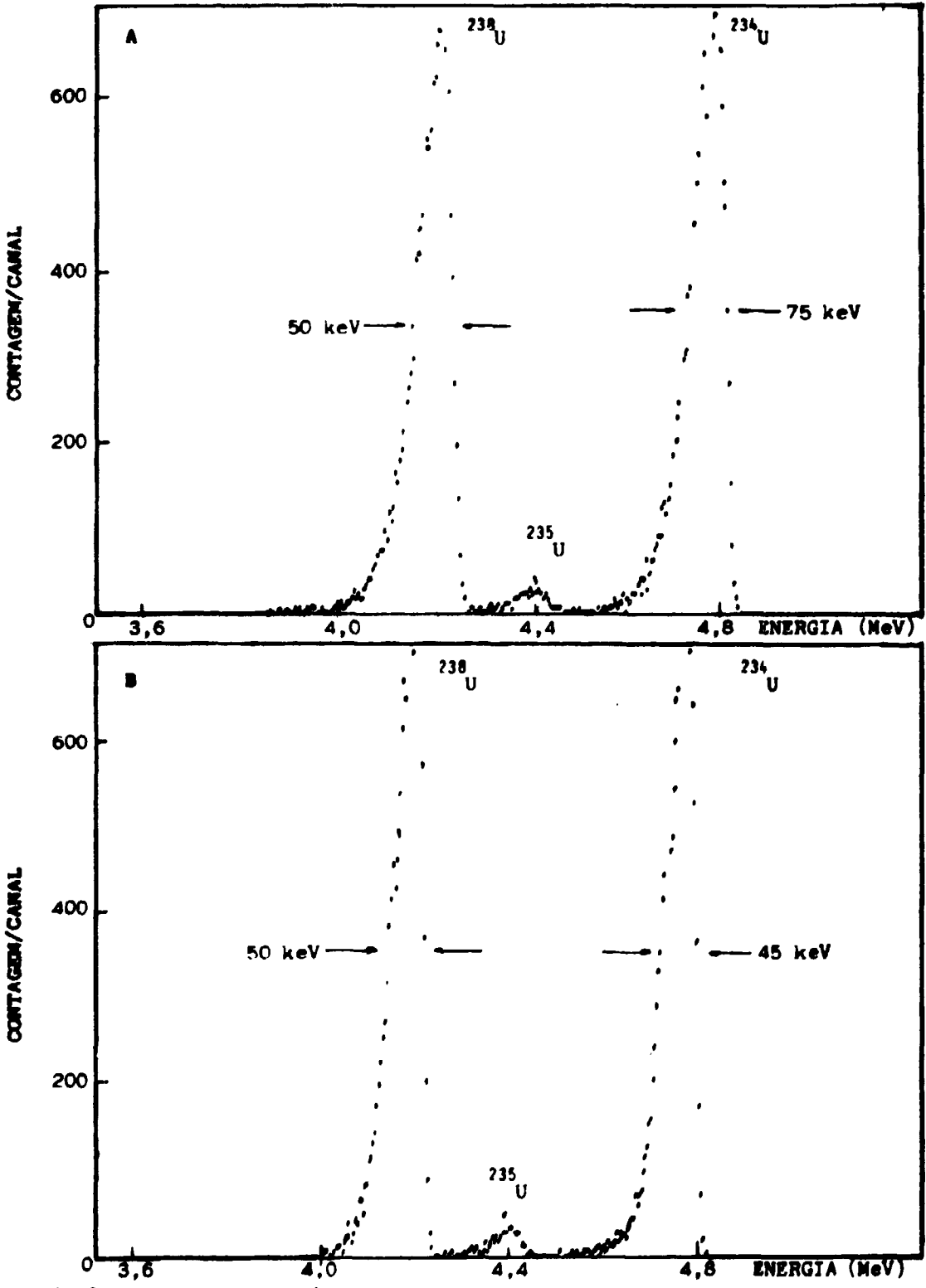


FIGURA 2: Espectros energia x contagem para as mesmas quantidades de urânio. Eletrodeposição (A) e deposição em TOPO (B).

Tabela 4 - Recuperação do método e razões isotópicas de amostras de urina com 16,5 µg de urânio natural.

Amostra	Urânio Total medido (µg)	Razões Isotópicas		Recuperação (%)
		$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	
1	7,1 ± 0,7	0,041 ± 0,001	1,024 ± 0,010	43
2	7,9 ± 0,8	0,042 ± 0,001	1,012 ± 0,010	48
3	8,6 ± 0,8	0,042 ± 0,001	1,006 ± 0,010	52
4	8,2 ± 0,8	0,044 ± 0,001	1,000 ± 0,010	50
5	9,1 ± 0,9	0,042 ± 0,001	1,010 ± 0,010	55
Média	8,2 ± 0,8	0,042 ± 0,001	1,010 ± 0,010	50 ± 5%

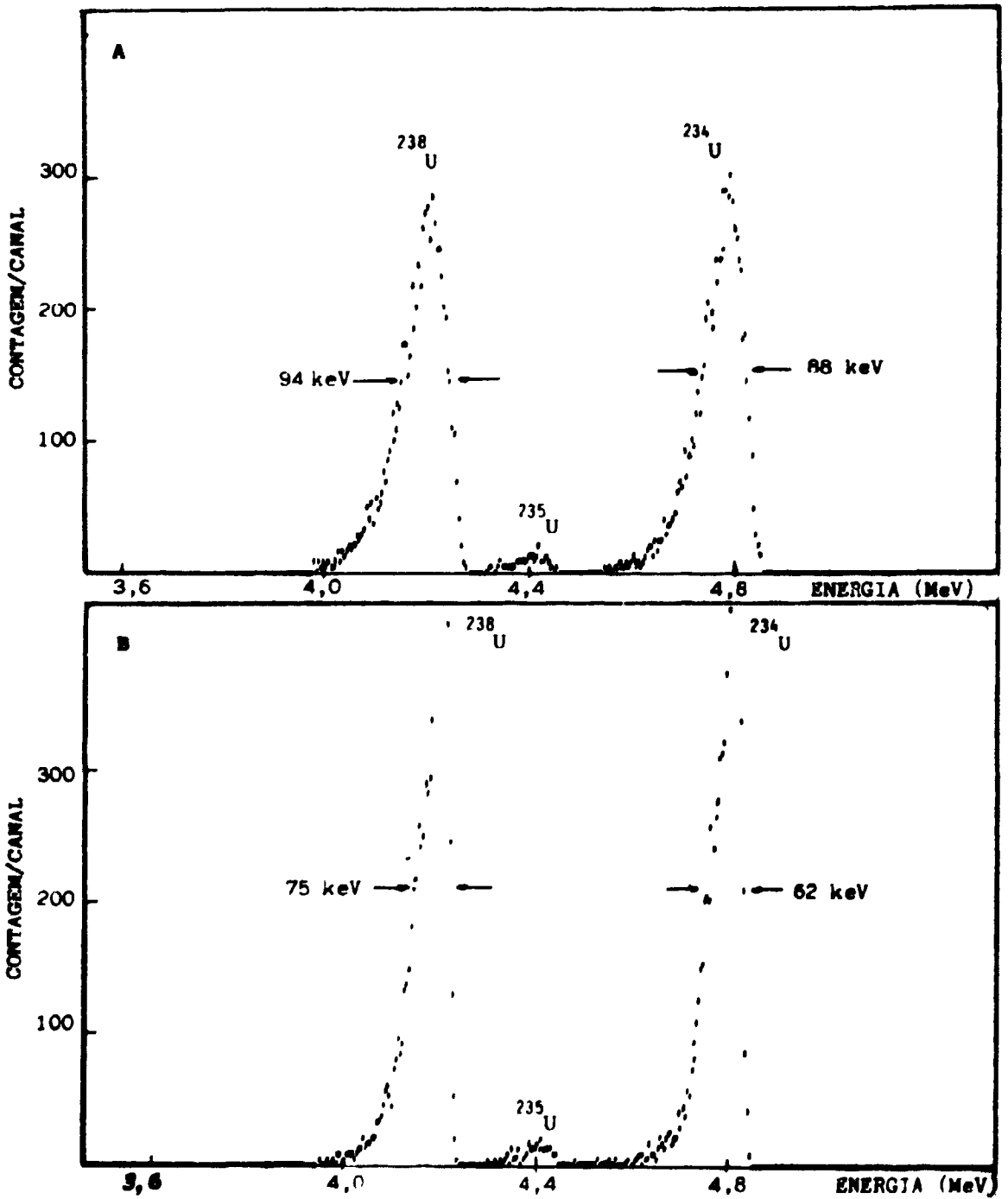


FIGURA 3: Espectros energia x contagem de amostras de urina com $16,5 \mu\text{g}$ de urânio, após separação química. Eletrodeposição (A) e deposição em TOPO (B).

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALTSHULER, B. & PASTERNAK, B. Statistical measures of the lower limit of detection of a radioactivity counter. *Health Phys.*, 9: 293-298, 1963.
2. GAVINE, M. B.; ROCCO, F. G. ; KIM, S. M. A new Radiochemical procedure for uranium in environmental samples. *J. Radioanal. Chem.*, 67(2): 437-444, 1981.
3. GRAT, C. E. *Enriched uranium in urine. Manual of analytical methods for the environmental health laboratory.* New Mexico, USA, 1975. (SAND-750014) p. 73-74.
4. KORKISCH, J. & STEFFAN , I. *Determining uranium in urine specimens after separation by anion exchange.* Berkeley, Calif., Univ. California, 1963. (UCRL-10709).
5. KORKISCH, J. & GÖDL, L. *Anwendung von ionenaustauschverfahren zur bestimmung von spurenelementen in natürlichen wässern-IV,* *Talanta*, 21: 1035-1046, 1974.
6. KORKISCH, J. & KRIVANEC, H. Application of ion-exchange separations to determination of trace elements in natural waters-IX. *Talanta*, 23: 295-300, 1976.

7. MARCZENKO, Z. *Separation and spectrophotometric determination of elements*. 2.ed. New York, John Wiley, 1986. (Ellis Horwood series in analytical chemistry). cap. 58, p. 609-617.
8. MERTZIG, W. *Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para determinação de ^{233}U por espectrometria alfa*. São Paulo, 1979. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
9. PASSARELI, M.M. *Determinação de urânio e trítio em urina de trabalhadores*. São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Univ. São Paulo).
10. RAMALHO, A. T. *Contaminação interna por urânio natural: monitoração pela análise de excreção urinária de pessoal exposto por inalação ocupacional*. Rio de Janeiro, 1982. (Dissertação de mestrado, Univ. do Estado do Rio de Janeiro).
11. SACHETT, I. A.; NOBREGA, A. W.; LAURIA, D.C. Determination of uranium isotopes by chemical stripping and alfa spectrometry. *Health Phys.*, 46(1): 133-139, 1984.
12. SHIHOMATSU, H. M. *Aplicação das técnicas de diluição isotópica por espectrometria de massa e alfa na determinação de urânio e avaliação da sua distribuição em materiais geológicos*. São Paulo, 1987. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

13. UMEMOTO, S. Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of uranium in natural material. *Radiochimica Acta*, 8: 107-111, 1967.
14. VESELSKY, B., J. An improved method for the determination of the ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in natural waters. *Radiochimica Acta*, 21: 151-154, 1974.
15. WHITE, J. C. *The use of trialkylphosphine oxides as extractants in the fluorometric determination of uranium*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1956. (ORNL-2161).