

DETERMINAÇÃO DE Sr-90 EM AMOSTRA DE URINA

Rubens C.L.Figueira*, Janete C.Gaburo** e Ieda I.L.Cunha*

* Supervisão de Radioquímica - IPEN-CNEN/SP

** Serviço de Calibração e Dosimetria- IPEN-CNEN/SP

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049 - Pinheiroa

RESUMO

Este trabalho apresenta um procedimento analítico para a determinação de Sr-90 em amostras de urina. O método consiste da pré-concentração do Sr-90, eliminação dos interferentes, espera do equilíbrio radioativo entre Sr-90 e Y-90 e detecção do Y-90 em um detector Geiger-Müller de baixa radiação de fundo. O rendimento de recuperação do estrôncio e ítrio foram em média superiores a 75%. A pureza do Y-90 foi verificada por curvas de decaimento. O método foi aplicado em amostras de urina, de uma pessoa contaminada acidentalmente com Sr-90, cujo nível encontrado foi da ordem de 10 Bq.L^{-1} . O método mostrou-se adequado a determinação deste radionuclídeo em casos rotineiros de monitoração, apresentando uma concentração mínima detectável da ordem de $0,13 \text{ Bq.L}^{-1}$, ou mesmo em casos acidentais, uma vez que a resposta do nível mínimo de contaminação pode ser obtida em 48 horas.

Palavras-chave: Sr-90, amostras biológicas, separação radioquímica, monitoração pessoal.

I. INTRODUÇÃO

A preocupação no desenvolvimento de metodologias para radionuclídeos em amostras ambientais e biológicas aumentou em muito após o acidente de Chernobyl, em 1986. A fim de tomar medidas emergenciais há necessidade de se levantar os níveis de contaminação no meio ambiente e principalmente no homem, que pode se contaminar principalmente por meio da ingestão e inalação de nuclídeos radioativos.

Dentre os diversos radionuclídeos liberados está o Sr-90 importante do ponto de vista de impacto ambiental, sendo produzido pela fissão do U-235.

O Sr-90 ($E_{\beta} = 0,54 \text{ MeV}$) possui uma meia-vida de 28,5 anos, e decai por emissão beta negativa para o Y-90 ($E_{\beta} = 2,2 \text{ MeV}$), sendo que este possui uma meia-vida de 64,1 horas, posteriormente decaindo também por emissão beta negativa para o Zr-90, que é estável.

As vias de incorporação do Sr-90 são predominantemente a ingestão e a inalação. Por meio da ingestão, 20 a 35 % do estrôncio é absorvido, enquanto que pela inalação a absorção é total. Após alcançar a corrente sanguínea, o Sr-90, semelhante quimicamente ao cálcio, deposita-se rapidamente na superfície do osso por troca iônica, sendo incorporado ao novo osso que vai sendo formado. Em virtude da alta energia beta, irradia o

osso e a medula óssea adjacente, podendo causar leucemia e câncer ósseo. [1-3]

Após um acidente radiológico ocorrido no IPEN, em outubro de 1997, quando uma pessoa foi contaminada com material radioativo contendo Sr-90, foi necessário estabelecer uma metodologia de análise para a avaliação da incorporação. Assim, este trabalho apresenta um método para a análise deste nuclídeo em urina, que é uma das principais vias de excreção, além de ser uma matriz de fácil coleta e análise.

O método de determinação do Sr-90 em urina, seguiu o estabelecido por Figueira em amostras ambientais [4], consistindo da pré-concentração deste nuclídeo em 1 L de amostra, eliminação dos interferentes, espera do equilíbrio radioativo entre Sr-90 e Y-90, separação e purificação do Y-90 e detecção beta negativa em um detector de baixa radiação de fundo e alta eficiência de detecção.

Além deste método de análise, propõe-se uma adaptação, para que em casos acidentais se obtenha uma resposta do nível de contaminação do indivíduo em menos de 48 horas, considerando-se a coleta da urina (24 horas) e o tempo de análise.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos. A medida da emissão beta foi realizada em um detector Geiger-Müller, marca Risø, modelo GM-25-5, tipo “gas-flow” com baixa radiação de fundo (< 1 cpm) e alta eficiência de detecção para o Y-90 (28%).

A medida da radiação gama foi feita em um espectrômetro de raios gama, constituído de um detector de Ge hiperpuro, tipo POP-TOP, marca EG & ORTEC, modelo GEM 60210, acoplado a um microcomputador e eletrônica associada.

Determinação de Sr-90 em urina. Para a determinação do nível de Sr-90 analisaram-se 3 amostras contendo aproximadamente 1 L de urina, que foram coletadas durante 3 dias após o acidente. As amostras foram armazenadas em potes plásticos e congeladas. Uma quarta amostra de um indivíduo do público foi coletada, sendo esta considerada um “branco” de urina.

Em 1 L de urina foram adicionados 500 mg de carregador de estrôncio, 1 mL de traçador radioativo de Sr-85 e 80 mL de ácido nítrico concentrado, sob agitação, por uma hora. Após a homogeneização da amostra, foi feita a adição de hidróxido de amônio até pH 8 e de 30 g de carbonato de sódio, precipitando assim o carbonato de estrôncio e outros carbonatos. A mistura foi submetida a agitação por duas horas, deixando-se decantar por 24 horas.

O sobrenadante foi retirado por sucção e descartado, o precipitado de carbonato de estrôncio foi purificado de outros interferentes como terras raras, ítrio e magnésio por meio da sua dissolução com ácido nítrico concentrado e a adição de 10 mg de carregador de Fe, sob aquecimento. O ferro foi precipitado na forma de hidróxido de ferro III, em pH 8, com a adição de hidróxido de amônio concentrado.

O hidróxido de ferro III foi filtrado em papel Whatman 40, ao sobrenadante foram adicionados 20 g de carbonato de sódio, precipitando o carbonato de estrôncio. A mistura foi submetida a agitação por duas horas e, posteriormente a uma decantação por 24 horas. O sobrenadante foi retirado por sucção e descartado, o carbonato de estrôncio foi estocado em um pote plástico, no qual foi feita a determinação do rendimento de recuperação do estrôncio por meio da detecção de raios gama emitidos pelo traçador radioativo Sr-85. O rendimento foi em média superior a 75%.

Após um período de 14 dias para o equilíbrio radioativo, o carbonato de estrôncio foi dissolvido com ácido nítrico concentrado e adicionou-se 10 mg de carregador de ítrio, previamente padronizado. O Y-90 foi separado do Sr-90 por meio da adição de hidróxido de amônio concentrado até pH 8, precipitando o hidróxido de ítrio, este foi filtrado em papel de filtro Whatman 40, procedendo-se a sua purificação.

O precipitado de hidróxido de ítrio foi dissolvido com ácido clorídrico concentrado, sendo retomado na forma de hidróxido e novamente filtrado, este

procedimento foi repetido por quatro vezes, para completa eliminação do Sr-90 presente.

À solução contendo o Y-90 foram adicionados, sob aquecimento, 3 mL de ácido oxálico 1 M e o pH da solução foi ajustado para a faixa de 1,5 a 2,5, precipitando o oxalato de ítrio. O oxalato foi filtrado em papel de filtro Whatman 42, previamente seco e pesado. Em seguida, o precipitado foi seco e pesado, possibilitando a determinação do rendimento de recuperação para o ítrio, por meio da equação:

$$R_Y (\%) = \frac{(m_{\text{ppt}} \times 0,2944) \times 100}{m_Y} \quad (1)$$

em que:

R_Y = rendimento de recuperação do ítrio;

m_{ppt} = massa do $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ em gramas;

m_Y = massa de carregador de ítrio adicionada.

A recuperação do ítrio foi em média superior a 80%, o oxalato de ítrio foi colocado em um suporte próprio para detecção beta negativa, procedendo-se a medição da radioatividade por 60 minutos. A Figura 1 apresenta o esquema de determinação do Sr-90 em amostra de urina e a atividade do Sr-90 foi determinado pela expressão 2:

$$A_{\text{Sr-90}} (\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{C}{R_{\text{Sr}} \times R_Y \times \epsilon_Y \times (1 - e^{-\lambda t_1}) \times e^{-\lambda t_2} \times V} \quad (2)$$

em que:

C = taxa de contagem do Sr-90 (em cps) medido no precipitado de oxalato de ítrio;

R_{Sr} = recuperação do estrôncio, determinado pela detecção do Sr-85 (emissor gama);

R_Y = determinado gravimetricamente, conforme equação 1;

ϵ_Y = eficiência de detecção para o Y-90 (28%);

λ = constante de desintegração para o Y-90;

t_1 = tempo de espera para que Sr-90 e Y-90 entrem em equilíbrio radioativo;

t_2 = tempo de decaimento do Y-90 após a separação do Sr-90.

III. RESULTADOS

Foram analisadas três amostras de 1 L de urina e procedeu-se à análise da amostra do branco, seguindo o mesmo método químico acima descrito. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as quatro amostras analisadas.

Acidentes radiológicos com Sr-90. Para casos acidentais, em que há necessidade de uma resposta rápida, pode-se minimizar o tempo de análise, por meio da pré-concentração do Sr-90 e eliminação das etapas de purificação com hidróxido férrico e espera do equilíbrio

radioativo, considerando-se que Sr-90 e Y-90 estejam em equilíbrio.

TABELA 1. Níveis de Sr-90 nas amostras de urina analisadas

Amostra	R _{Sr} (%)	R _Y (%)	Sr-90 (Bq.L ⁻¹)
1	100,0 ± 7,7	83,8 ± 3,2	10,4 ± 2,1
2	46,6 ± 2,3	100,0 ± 3,9	10,0 ± 1,9
3	81,7 ± 5,4	72,4 ± 2,7	10,4 ± 2,0
4 ⁽¹⁾	80,7 ± 8,9	69,6 ± 2,6	< CMD ⁽²⁾

(1) - amostra "branco".

(2) - concentração mínima detectável (0,126 Bq.L⁻¹).

As etapas subsequentes de purificação do Y-90 e conversão deste a oxalato são necessárias, mas a determinação do rendimento de recuperação do ítrio fica impossibilitada, devido a precipitação do oxalato de magnésio. Neste trabalho, esta técnica foi empregada para a amostra 1. Em um período de 6 horas de análise foi possível obter um resultado da ordem de (13,2 ± 2,7) Bq.L⁻¹, bastante próximo ao valor apresentado na Tabela 1, indicando que esta metodologia simplificada pode ser empregada nos casos em que desejasse saber com rapidez o nível de contaminação de um indivíduo.

Determinação da pureza do Y-90. A comprovação da pureza de um radionuclídeo é determinada através da sua meia-vida. Para isso, deve-se proceder a detecção do radionuclídeo por um determinado intervalo de decaimento, no qual é possível determinar posteriormente a meia-vida por correlação linear. A meia-vida experimental é comparada com o valor teórico, comprovando se o radionuclídeo em questão está isento de impurezas radioativas presentes.

A Figura 2 apresenta o gráfico do decaimento do Y-90 para a amostra 2. A meia-vida do Y-90 para as amostras analisadas neste trabalho variou de (63,5 ± 4,7) a (67,0 ± 2,0) horas, indicando assim um alto grau de pureza deste radionuclídeo.

Determinação do Limite Inferior de Detecção e da Concentração Mínima Detectável. O limite inferior de detecção (LID) indica somente a capacidade de operação do sistema de detecção, correspondente a atividade que possui um grau de confiança da sua presença de 95%. O LID pode ser calculado pela equação 3:

$$\text{LID (Bq)} = \frac{4,66 \times \sigma_{BG}}{t \times \epsilon_Y} \quad (3)$$

em que:

σ_{BG} = desvio padrão da taxa de contagem para o BG;

t = tempo em segundos;

ϵ_Y = eficiência de contagem para o Y-90.

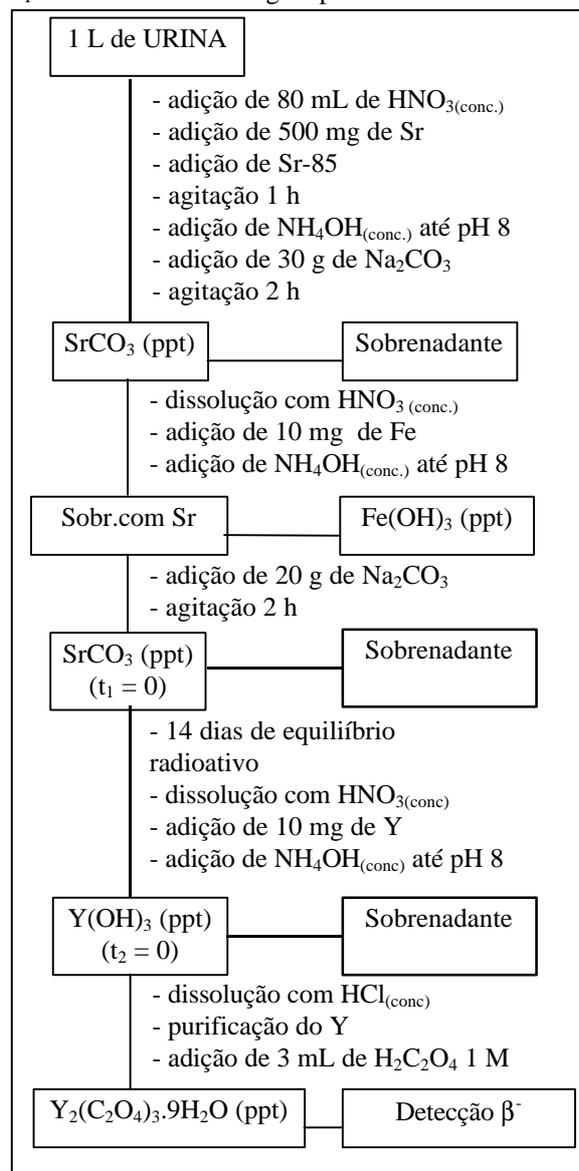


Figura 1. Esquema para determinação de Sr-90 em amostra de urina.

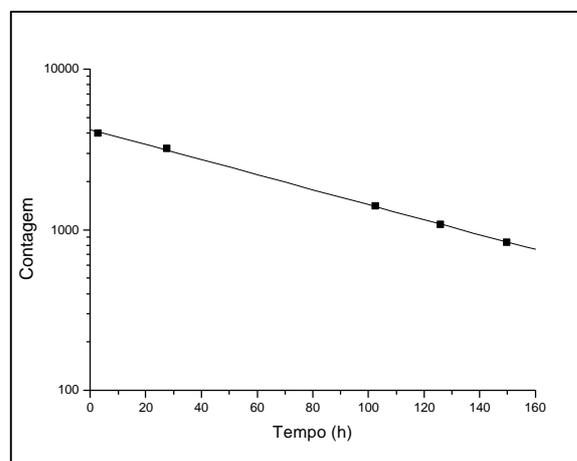


Figura 2. Decaimento do Y-90 na amostra 2.

A concentração mínima detectável (CMD) leva em consideração a metodologia de análise e pode ser calculada de acordo com a equação 4:

$$\text{CMD (Bq.L}^{-1}\text{)} = \frac{4,66 \times \sigma_{\text{Branco}}}{t \times R_{\text{Sr}} \times R_{\text{Y}} \times \epsilon_{\text{Y}} \times (1 - e^{-\lambda t_1}) \times e^{-\lambda t_2} \times V} \quad (4)$$

em que:

σ_{Branco} = desvio padrão da taxa de contagem para a amostra branco;

t, R_{Sr} , R_{Y} , ϵ_{Y} , λ , t_1 , t_2 e V conforme descritos nas equações 2 e 3.

Para as amostras analisadas, os valores de LID e CMD foram da ordem de 0,036 Bq e 0,13 Bq.L⁻¹ respectivamente, indicando que a metodologia estabelecida é adequada a determinação de baixos níveis de Sr-90 em amostra de urina, assim como, os teores de recuperação e os níveis obtidos mostraram-se adequados quando comparados a outros autores [5-8], que utilizaram diferentes técnicas de análise para o Sr-90, neste mesmo tipo de matriz.

IV. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos apresentaram uma recuperação de estrôncio e ítrio, da ordem de 75% e 85% respectivamente, mostrando que a metodologia estabelecida é adequada a determinação de Sr-90 em urina, podendo ser aplicada a trabalhos rotineiros de monitoração, e em casos acidentais pode-se reduzir o tempo de análise para aproximadamente 6 horas, obtendo-se uma resposta do nível mínimo de contaminação em menos 48 horas.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

[1] NCRP-Report n° 65. **Management of persons accidentally contaminated with radionuclides.** Recommendations of National Council on Radiation Protection and Measurements. Washington, D.C. 1980.

[2] DUARTE, C.L. **Estudo das medidas terapêuticas para redução interna por radionuclídeos.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, IPEN, 1992.

[3] RAABE, O.G. **Internal Radiation Dosimetry.** Health Physics Society, Summer School, 1994.

[4] FIGUEIRA, R.C.L. **Determinação de Sr-90 em amostras ambientais.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, IPEN, 1994.

[5] PENNA-FRANCA, E.; COELHO, A.P.; CHAGAS, C. **Determinação de Sr-90 em amostras biológicas.** Anais da Academia Brasileira de Ciências, vol.29, 4, 1958.

[6] WOOD, D.J.; ELSHANI, S.; DU, H.S.; NATALE, N.R.; WAI, C.M. **Separation of ⁹⁰Y from ⁹⁰Sr by solvent extraction with ionizable crown ethers.** Anal.Chem., 65, p.1350-54, 1993.

[7] COBB, J.; WARWICK, P.; CARPENTER, R.C.; MORRISON, R.T. **Determination of Sr-90 in water and urine samples using ion chromatography.** Analyst, vol. 119, p.1759-64, 1994.

[8] ALVAREZ, A.; NAVARRO, N. **Method for actinides and Sr-90 determination in urine samples.** Appl.Radiat.Isot., vol.47, n.9/10, p.869-73, 1996.

ABSTRACT

A radiochemical procedure for low level Sr-90 analysis in urine is presented. The method consisted of Sr-90 preconcentration, elimination of interferences, ingrowth of the daughter, separation of Sr-90 from Y-90 and beta counting in a low background Geiger-Müller detector. The strontium yield was determined with Sr-85 tracer and yttrium yield was determined gravimetrically. The Y-90 purity was verified by decay curves. The method was applied in urine samples on individual of the public accidentally exposed to Sr-90. The levels of this radionuclide was 10 Bq.L⁻¹. The method was appropriated for this monitoring, presenting a minimum concentration detectable of 0.13 Bq.L⁻¹.

Key words: Sr-90, biological sample, radiochemistry separation, personal monitoring.