

EXTRAÇÃO POR FASE SÓLIDA E DETERMINAÇÃO DE ^{90}Sr VIA CINTILAÇÃO LÍQUIDA EM AMOSTRAS AMBIENTAIS DE ÁGUA DE SUPERFÍCIE

Marcelo Sartoratto ⁽¹⁾, Marco Antonio P. V. Moraes ^(1,2)

⁽¹⁾ Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP)

Departamento de Segurança Nuclear – Laboratório Radioecológico (LARE)

Estrada Sorocaba – Iperó, Km 12,5

Iperó / SP – CEP: 18560-000

^(1,2) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN / CNEN / SP

Caixa Postal 11049 - CEP: 05499-970

RESUMO

Este trabalho está implementando a operacionalização e otimização da metodologia de determinação de ^{90}Sr em amostras ambientais de água de superfície, utilizando extração por fase sólida com resina específica (Sr-Spec^(R)) e a técnica de Cintilação Líquida para a determinação quantitativa do radionuclídeo. Os resultados iniciais alcançados demonstram a eficiência de retenção do radionuclídeo pela resina e a repetibilidade e reprodutibilidade do método. As amostras analisadas são da região de influência do Centro Experimental Aramar, local onde estão sendo iniciadas obras de um reator de pesquisa.

I. INTRODUÇÃO

A determinação de concentrações do radioisótopo ^{90}Sr em amostras ambientais é de importância fundamental dentro de um plano de monitoração ambiental, visto que este isótopo é um dos mais importantes produtos de fissão gerados em operações envolvendo energia nuclear e a sua presença pode causar danos significativos ao homem e ao ambiente em que vive. Além disso, o ^{90}Sr tendo uma meia-vida de 28,5 anos e apresentando características químico-metabólicas muito semelhantes às do cálcio, tende a se acumular nos ossos, podendo ainda causar danos significativos ao sistema hematopoético [1]. O Centro Experimental Aramar, na região de Iperó-SP, está iniciando as obras de construção de um reator de pesquisa, ficando

evidente a necessidade de monitorar-se as águas que estão sob influência deste centro de pesquisas da Marinha do Brasil [2].

I.1 Considerações Gerais sobre a Técnica de Cintilação Líquida. Cintilação Líquida é uma técnica que permite a quantificação da atividade de uma amostra radioativa, onde esta é incorporada a uma solução de cintilador, que possui a propriedade de emitir fótons de luz como consequência da interação com a radiação. Esses fótons de luz são captados por fotomultiplicadoras e convertidos em pulsos elétricos. A amplitude do pulso de saída é proporcional à intensidade da cintilação que, por sua vez, é função da energia da partícula (alfa ou beta) que a produziu. Com esta técnica, pode ser obtida uma geometria

de detecção de praticamente 4π , eliminado-se os problemas de absorção das radiações que aparecem em outros tipos de detectores. ^{90}Sr e ^{90}Y , emissores beta puros podem, dessa forma, serem quantificados por esta técnica [3,4,5,6].

Como o fenômeno da cintilação baseia-se na transferência de energia das partículas ionizantes emitidas pela amostra para o solvente e o soluto (cintilador), os processos que interferem nessa transferência de energia, em qualquer de suas fases, produzirá um decréscimo na eficiência de detecção. Este fenômeno denomina-se “*quenching*” (supressão de fótons), sendo o maior responsável pelas diferenças de eficiência na medição de diversas amostras. Dessa forma, uma curva de “*quenching*” deve ser construída para a correção das leituras de padrões e amostras.

II. PROCEDIMENTO ANALÍTICO [7]

Para as análises de ^{90}Sr com extração por fase sólida e determinação por Cintilação Líquida são necessários:

- balança analítica com precisão de 0,0001 grama;
- cintilador líquido de baixo background com janela ajustável para 1000 canais (ver Figura 1);
- colunas de troca iônica com capacidade para 10 mL de resina e diâmetro interno de 15 mm;
- colunas de troca iônica prontas com a resina específica Sr-Spec®;
- vidraria típica de laboratório;
- resina catiônica DOWEX 50W-X8 de 100 a 200 mesh, forma hidrogênio;
- carreador de Sr (10 g.L^{-1}) a partir de nitrato de estrôncio;
- solução de referência de ^{90}Sr . Utilizou-se um material certificado Amersham S7 / 36 / 9 com $432 \pm 5 \text{ KBq.g}^{-1}$ de solução – data de referência: 15 de setembro de 1987;
- solução cintilante Packard Ultima Gold XR ou similar;
- ácido nítrico concentrado; e
- água destilada / deionizada.

II.1 Calibração. Pipeta-se 0,5 mL do carreador de estrôncio num béquer de 10 mL. Adiciona-se sobre o carreador 1,0 mL da solução de referência de ^{90}Sr e evapora-se próximo à secura em chapa de aquecimento (a evaporação deve-se ser feita lentamente para evitar a projeção de material; alternativamente pode-se utilizar uma lâmpada de secagem infravermelha). Redissolve-se o resíduo com 5 mL de ácido nítrico 1:1.

A seguir, com a coluna com resina Sr-Spec® pronta para uso, faz-se um condicionamento com 5 mL de ácido nítrico 1:1. Transfere-se cuidadosamente a solução de referência processada quimicamente para o reservatório da coluna (adiciona-se metade do volume inicialmente). Percola-se por gravidade. Na sequência, adiciona-se a segunda metade da solução com o material de referência (a vazão aproximada é de $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$). Lava-se o béquer

com 3 mL de ácido nítrico 1:1 e percola-se esta solução de lavagem pela coluna, após a passagem do material de referência. Repete-se esta etapa mais uma vez. Lava-se a coluna com 10 mL de ácido nítrico 1:1 e anota-se a hora da última passagem da solução de lavagem como sendo o ponto inicial do crescimento do ^{90}Y . Elui-se o ^{90}Sr retido na resina com duas alíquotas de 5,0 mL de ácido nítrico 1:319 e coleta-se em proveta de 10 mL. Aguardados 14 dias para o crescimento do ^{90}Y , conta-se uma alíquota da solução eluída por 60 minutos no Cintilador Líquido. No vial de cintilação são adicionados 10 mL de solução cintilante e 1 mL do ^{90}Sr eluído.



Figura 1: Cintilador Líquido Beckman LS-5801

II.2 Amostras de Água de Superfície. Adiciona-se 0,5 mL do carreador de estrôncio a 1 L de amostra. Sobre a amostra, transfere-se 5 mL de ácido nítrico concentrado. Leva-se a solução à ebulição e resfria-se à temperatura ambiente. Prepara-se uma coluna de troca iônica contendo 10 mL de resina catiônica para a retenção dos cátions presentes na amostra. Precondiciona-se a coluna com 50 mL de ácido nítrico 1:159. Percola-se a amostra com uma vazão de 5 mL.min^{-1} . Lava-se a coluna com 30 mL de ácido nítrico 1:159. Elui-se o estrôncio (e outros cátions) com 50 mL de ácido nítrico 1:1 para um béquer de 200 mL. Evapora-se à secura, em chapa de aquecimento. Dissolve-se os sais com 5 mL de ácido nítrico 1:1.

A partir dessa etapa, segue-se o mesmo procedimento estabelecido para os padrões descrito no ítem **Calibração (II.1)**.

II.3 Curva de “Quenching”. Para se corrigir a leitura das amostras e padrões lidos no Cintilador Líquido, uma Curva de Quenching deve ser construída, pipetando-se em 10 vials de cintilação 100 μL da solução de referência de ^{90}Sr (atividade de $333 \pm 4 \text{ Bq.mL}^{-1}$ – data de referência: 07/04/99) com adições distintas do “quencher” tetracloreto de carbono, variando-se a adição de volume em 50 μL por vial de cintilação. O volume final de 11 mL é preenchido com a solução cintilante da Packard.

Observação: Nos métodos de determinação para ^{90}Sr , disponíveis na literatura, o procedimento mais

utilizado, após o crescimento do ^{90}Y , é o da separação química do ^{90}Y , seguida pela sua contagem em contador proporcional [8]. A vantagem referenciada a esta metodologia baseia-se no fato de contar uma partícula beta de energia máxima maior (2,28 MeV do ^{90}Y comparados aos 0,546 MeV do ^{90}Sr), minimizando assim fatores de auto-absorção. Entretanto, nessas condições, há a necessidade de uma etapa de separação adicional, contribuindo para a diminuição do rendimento químico. Nesse trabalho, opta-se pela determinação da atividade total de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ presentes na amostra, permitindo uma determinação com menores perdas.

IV. RESULTADOS

IV.1 Operacionalização do Cintilador Líquido Beckman para Análise de ^{90}Sr . Com o objetivo de verificar se o equipamento identificaria os picos do $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, permitindo posteriormente a análise de amostras e padrões, montou-se um vial de cintilação contendo 1 mL da solução de referência de ^{90}Sr em equilíbrio com ^{90}Y (atividade de $333 \pm 4 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ – data de referência: 07/04/99) com 10 mL da solução cintilante. O vial foi contado e analisado pelo programa Spectrum Analysis do Cintilador Líquido Beckman LS-5801. Um “branco” (1 mL de água deionizada e 10 mL da solução cintilante) foi contado e analisado em paralelo. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 2.

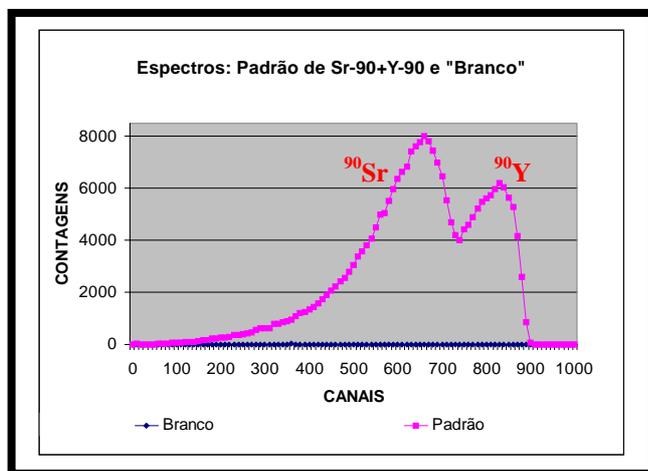


Figura 2 – Espectro obtido pelo Programa Spectrum Analysis do Cintilador Beckman LS-5801.

IV.2 Verificação da Eficiência de Retenção da Coluna com Resina Específica para ^{90}Sr (Sr-Spec®). Foram contados no Cintilador Líquido padrões de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ que foram percolados pela coluna de resina e a seguir comparados com as contagens de padrões adicionados diretamente aos vials de cintilação. Os resultados obtidos estão na Tabela 1:

Tabela 1 – Eficiência de Retenção da Resina Específica Sr-Spec®

Padrão Percolado (contagens)	Padrão Adicionado no Vial (contagens)	Eficiência de Retenção (%)
151032 +/- 2265	150593 +/- 1732	100 +/- 2
13651 +/- 273	14499 +/- 167	94 +/- 2
1495 +/- 45	1593 +/- 18	94 +/- 3

IV.3 Construção de Curva de Calibração. Construiu-se uma Curva de Calibração, percolando-se três padrões de diferentes atividades de ^{90}Sr em equilíbrio com ^{90}Y para permitir a interpolação das leituras das amostras posteriormente analisadas. O coeficiente de correlação atingido foi $R = 1,0000$ e a curva é mostrada na Figura 3:

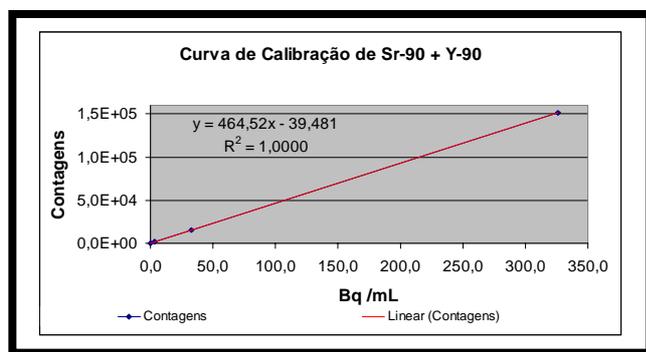


Figura 3 – Curva de Calibração de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$

IV.4 Curva de “Quenching” . Montada a Curva de “Quenching” e inserida dentro do programa de análises do Cintilador Líquido Beckman, uma série de 10 padrões de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ foi analisada pelo equipamento para verificar a repetibilidade da análise. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos:

Tabela 2 – Análise de Padrões de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ (atividade do material de referência: $1998 \pm 23 \text{ cpm}$)

Padrão	Atividade Obtida (cpm)
01	2054
02	2057
03	2045
04	1968
05	1923
06	1916
07	1970
08	1912
09	1964
10	1939

- Valor Médio = $1975 \pm 54 \text{ cpm}$
- Erro Relativo = -1%
- Desvio Padrão Relativo = 3%

IV.5 Análise das Amostras de Água de Superfície da Região de Influência do Centro Experimental Aramar . Todas as amostras analisadas, tanto por interpolação na Curva de Calibração como pela análise direta no Cintilador Líquido, utilizando a correção de eficiência pela Curva de “Quenching”, apresentaram contagens na região do background.

O limite de detecção deste método é $0,1 \text{ Bq.L}^{-1}$ [7].

V. CONCLUSÃO

A resina Sr-Spec® é funcional e pode ser utilizada na extração do ^{90}Sr em amostras ambientais de água de superfície. Sua eficiência de retenção atingiu um valor médio de $96 \pm 4\%$. O Cintilador Beckman identifica os picos característicos ao $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ em equilíbrio, permitindo a quantificação das amostras analisadas. O coeficiente de correlação $R=1,0000$ obtido na Curva de Calibração construída a partir de padrões de diferentes concentrações de ^{90}Sr e percolados através da coluna de resina, demonstra a aplicabilidade do método a uma ampla faixa de concentração do elemento de interesse. Embora necessitando ainda de refinamentos, a correção pela Curva de “Quenching” demonstra repetibilidade e exatidão dos resultados obtidos (Tabela 2).

Novos testes deverão ainda ser realizados para melhorar os níveis de detecção das amostras analisadas, porém é notório que o método é aplicável às análises ambientais e que caracteriza-se pela menor complexidade dos métodos convencionais de análise de ^{90}Sr , baseados em precipitações sucessivas.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] - Eisenbud, M. **Environmental Radioactivity**, Academic Press, Orlando, 1987.

[2] - Hiromoto, G. et al. **Programa de Monitoração Ambiental da Usina de Enriquecimento de Urânio Almirante Álvaro Alberto**, Publicação IPEN - PUB – 233, 1988.

[3] - Libby, W. F. **Measurement of Radioactive Tracers: particularly C-14, S-35, T, and other Longer-Lived Low-Energy Activities**, Analytical Chemistry, (19)1, p 2-6, January 1947.

[4] - Glendenin, L. E. **Determination of the Energy of Beta Particle and Photons by Absorption**. Nucleonics 2 (1), p 12-32, January 1948.

[5] - Sartoratto, M. **Prática Operacional SN11-AR001 “Análise de Trítio em Águas”**, CTMSP-ARAMAR, São Paulo, 1995.

[6] - Pane, L. **Estudo de um Sistema para Análise de Trítio em Água por Enriquecimento Eletrolítico e Cintilação Líquida** – Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 1978.

[7] - Annual Book of ASTM Standards - Water and Environmental Technology, **Standard Test Method for Strontium-90 in Water** - Sequential D5811-95, 1995.

[8] - Figueira, R, Cunha, I. **Determinação de Sr-90 em Amostras Ambientais - Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear**, IPEN, São Paulo, 1994.

ABSTRACT

The experimental results are described obtained with liquid scintillation technique for the measurement of ^{90}Sr radiation background in surface water samples collected in Centro Experimental Aramar (CTMSP – São Paulo – Brasil). This centre is a military research organization whose objectives are to develop nuclear and energy systems for Brazilian naval ship propulsion. The specific Sr-Spec® resin is being employed for the solid phase ^{90}Sr extraction methodology from the samples. The efficiency and reproducibility of the method are discussed.