

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DE UMA METODOLOGIA DOSIMÉTRICA PARA PLUTÔNIO
POR MEIO DE ANÁLISE RADIOTOXICOLÓGICA EM URINA**

SANDRA APARECIDA BELLINTANI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de "Mestre na Área de Concentração
em Reactores Nucleares de Potência
e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Gian-Marie Agostinho Angelo Sordi

19.4

**SÃO PAULO
1988**

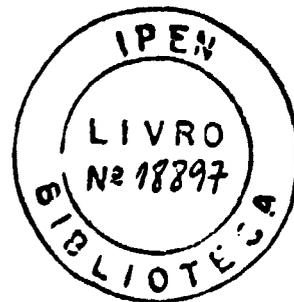
**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DE UMA METODOLOGIA DOSIMÉTRICA PARA PLUTÔNIO
POR MEIO DE ANÁLISE RADIOTOXICOLÓGICA EM URINA**

SANDRA APARECIDA BELLINTANI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de "Mestre na Área de Concentração
em Reactores Nucleares de Potência
e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Gian-Marie Agostinho Angelo Sordi



**SÃO PAULO
1988**

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Gian-Maria A.A. Sordi, orientador deste trabalho, pelas discussões e sugestões.

Ao Dr. Laércio A.A. Vinhas, diretor de Segurança Nuclear, pela compreensão e incentivo.

Ao M.Sc. Goro Hiromoto, chefe da Divisão de Monitoração Individual, pelas sugestões.

Ao Dr. José Carlos Barbério pela iniciação na área Nuclear.

A Sra. Dolores Benites Pisani pela revisão do texto e organização das referências bibliográficas.

A Srta. Eliane Pocobi pela confecção dos desenhos.

A Srta. Walkiria Gomes dos Santos pelo trabalho de datilografia.

Aos amigos pelo apoio e

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do IPEN pela oportunidade de realização deste trabalho.

ESTUDO DE UMA METODOLOGIA DOSIMÉTRICA PARA PLUTÔNIO POR
MEIO DE ANÁLISE RADIOTOXICOLÓGICA EM URINA

Sandra Aparecida Bellintani

RESUMO

Neste trabalho estuda-se um programa de monitoração individual interna, para trabalhadores que manuseiam ^{239}Pu , por meio da sua análise em urina.

Descreve-se os aspectos importantes que devem ser levados em conta neste estudo como a radiotoxicidade do plutônio assim como suas propriedades químicas, físicas e metabólicas.

Foi adaptado um método de análise para ^{239}Pu em urina que consiste em uma mineralização da amostra de urina, seguida de uma separação do plutônio pelo método de precipitação com nitrato de lantânio e extração com tenoiltrifluoracetona (TTA). Após esta separação, a amostra foi eletrodepositada e sua atividade determinada por espectrometria alfa. Os resultados foram então analisados com relação a eficiência de contagem do detector, que foi de 23,72%, o rendimento do método químico foi de 85,3%, e o limite inferior de detecção foi de $1,1 \times 10^{-3}$ Bq (0,03 pCi).

Numa terceira etapa, discute-se as bases para o estabelecimento dos níveis de referência para excreção urinária baseados nos valores de carga corporal máxima permissível (CCMP) e nos limites de incorporação anual (LIA).

**STUDY OF A DOSIMETRIC METHODOLOGY FOR PLUTONIUM BY MEANS
OF RADIOTOXICOLOGICAL ANALYSES IN URINE**

Sandra Aparecida DellIntini

ABSTRACT

The present study is mainly concerned with an internal individual monitoring program for workers dealing with ^{239}Pu , by measuring the ^{239}Pu content in their urine.

General aspects related with the plutonium radiotoxicity and its chemical, physical and metabolic properties are discussed.

The methodology chosen for the ^{239}Pu analyses in urine is based on the wet ashing of the urine sample, followed by the plutonium separation by precipitation with lanthanum nitrate and extraction with thenoyl trifluoroacetone. After the separation, the samples is electrodeposited and the activity measured by alpha spectrometry. The results were then analyzed by taking into account the counting efficiency obtained of 23.72%, the chemical recovery of 85.3% and the lower limit of detection of 1.1×10^{-3} Bq.

Finally, the bases for the establishment of reference levels for urinary excretion are discussed by considering the maximum permissible body burden (MPBB) and the annual limit of intake (ALI).

SUMÁRIO

	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Efeitos nocivos da radiação ionizante e sua monitoração ..	1
1.2. Análises radiotoxicológicas	5
1.2.1. Importância da análise radiotoxicológica em radio- proteção	5
1.2.2. Amostras biológicas e métodos analíticos empregados em análises radiotoxicológicas	6
1.2.2.1. Escolha da amostra biológica	6
1.2.2.2. Métodos analíticos em análises radiotoxicó- lógicas	7
1.2.3. Análises radiotoxicológicas no Instituto de Pesqui- sas Energéticas e Nucleares (IPEN)	9
1.3. Objetivos do presente trabalho	10
2. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO PLUTÔNIO E SUA IMPORTÂNCIA DO PUNTO DE VISTA DA PROTEÇÃO RADIOLÓGICA	11
2.1. Plutônio e sua importância	11
2.2. Propriedades físicas	11
2.3. Propriedades químicas	16
2.3.1. Estados de oxidação do Pu em soluções aquosas	17
2.3.2. Reações de hidrólise, polimerização e complexação..	17

2.3.3. Complexos de Pu com proteínas e outras substâncias do interesse biológico	20
2.4. Papel da Proteção Radiológica no controle da irradiação interna ao plutônio	20
2.5. Monitoração da contaminação interna de plutônio por método direto e indireto	22
3. COMPORTAMENTO CINÉTICO DO PLUTÔNIO NO ORGANISMO HUMANO E SUA TOXICIDADE	25
3.1. Generalidades	25
3.2. Vias de incorporação	25
3.2.1. Incorporação de plutônio por inalação	26
3.2.2. Incorporação de plutônio através da pele	30
3.2.3. Incorporação de plutônio através do trato gastroin- testinal	31
3.3. Transporte pelo sangue e distribuição nos tecidos	33
3.4. Deposição de plutônio no esqueleto	36
3.5. Deposição de plutônio no fígado	37
3.6. Excreção	37
3.7. Toxicidade	38
4. AVALIAÇÃO ROTINEIRA POR MEIO DA ANÁLISE RADIOTOXICOLÓGICA DE UM TRABALHADOR EXPOSTO A ^{239}Pu	41
4.1. Considerações quanto a coleta da amostra e frequência ...	41
4.2. Níveis de referência para a concentração de plutônio na urina recomendados pelas normas vigentes nacionais	41

4.3. Níveis de referência segundo as normas internacionais mais recentes	47
5. PROCEDIMENTOS RADIOQUÍMICOS	52
5.1. Revisão dos métodos adotados e método desenvolvido	52
5.1.1. Oxidação da matéria orgânica	53
5.1.2. Concentração do plutônio	53
5.1.3. Purificação do radionuclídeo	55
5.1.3.1. Purificação por extração com solventes ..	55
5.1.3.2. Purificação por métodos de troca iônica .	57
5.1.4. Preparação de fontes para contagem	58
5.1.5. Espectrometria alfa	61
5.1.6. Opção pelo método químico mais conveniente para a finalidade deste trabalho	62
5.2. Equipamentos, materiais e reagentes	63
5.2.1. Equipamentos e materiais	63
5.2.2. Reagentes	64
5.3. Método químico de análise	65
5.3.1. Considerações quanto a coleta da amostra	65
5.3.2. Método analítico	65
5.3.2.1. Oxidação da matéria orgânica	65
5.3.2.2. Concentração do plutônio presente na amo <u>s</u> tra	67
5.3.2.3. Purificação do plutônio presente na amo <u>s</u> tra	67

5.3.2.4. Eletrodeposição da amostra	68
5.3.2.5. Espectrometria alfa	69
6. RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA, RENDIMENTO E SENSIBILIDADE DO MÉTODO	70
6.1. Determinação da eficiência de contagem do detector utilizado	70
6.2. Determinação do rendimento da eletrodeposição	70
6.3. Determinação do rendimento global do método químico	76
6.4. Determinação da radiação de fundo	76
6.5. Cálculo do limite inferior de detecção (LID) do método descrito para análise de ^{239}Pu em urina	79
7. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	80
7.1. Método Químico	80
7.2. Níveis de referência para excreção urinária	80
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1. INTRODUÇÃO

1.1. EFEITOS NOCTIVOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE E SUA MONITORAÇÃO

As radiações ionizantes podem trazer grandes benefícios à humanidade, mas são também um risco potencial a saúde do homem se indevidamente utilizadas.

Para que o homem possa usufruir desses benefícios, sem sofrer um efeito biológico danoso, a Comissão Internacional de Proteção Radiológica (CIPR) baseando-se em pesquisas realizadas em todo o mundo, sugere normas de trabalho e valores limites de dose de radiação que podem ser recebidas por um indivíduo sem que isto lhe cause um dano diagnosticável.

As sugestões da CIPR são analisadas e posteriormente aprovadas pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), órgão oficial da Organização das Nações Unidas (ONU).

A partir das normas ditadas pela AIEA, cada país membro da ONU estabelece as suas próprias normas. No Brasil cabe a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CEN) a elaboração dessas normas.

A filosofia básica que rege as atuais normas brasileiras de Radioproteção⁽²⁵⁾ é a mesma que foi adotada pela CIPR em 1966⁽⁶⁶⁾ e pela AIEA em 1967⁽⁵⁸⁾.

Os conceitos advindos dessa filosofia já foram totalmente modificadas internacionalmente, e uma nova norma foi publicada em 1977 pela CIPR⁽⁶⁷⁾ e atualizada pela AIEA em 1982⁽⁵⁹⁾. Em nosso país esta nova norma está em fase final de redação para ser posteriormente adotada.

Basicamente, a nova norma estabelece limites de dose para o traba-

lhador de maneira a impedir a ocorrência de efeitos biológicos não estocásticos* e reduzir a probabilidade de ocorrência de efeitos estocásticos**.

Para os efeitos estocásticos esses limites são estabelecidos de maneira que a probabilidade de morte por radiação não seja maior do que a probabilidade de morte, por ano, por acidente de trabalho, em indústrias dos países mais adiantados que tenham o melhor sistema de segurança⁽⁶⁷⁾.

Para os efeitos não estocásticos é estabelecido um valor limite abaixo do limiar de dose para o aparecimento desses efeitos⁽⁶⁷⁾.

Tanto as normas nacionais como as internacionais exigem que todas as instalações radioativas possuam um Serviço de Proteção Radiológica encarregado de obter e manter condições de trabalho aceitavelmente seguras e satisfatórias^(25,59).

O Serviço de Proteção Radiológica atingirá o objetivo acima pelo estabelecimento de um plano de proteção radiológica onde conste os equipamentos de proteção a serem usados, procedimentos de trabalho adequados, assim como uma supervisão cuidadosa e regular do trabalhador e de seu ambiente de trabalho^(25,64).

Tendo-se em mente o objetivo acima e sabendo-se que a cada dia há uma crescente utilização de materiais radioativos para fins pacíficos, nos mais variados setores, o Serviço de Proteção Radiológica deve rea-

*Efeitos não estocásticos - são aqueles que necessitam de uma dose limiar para se manifestarem e a gravidade do efeito é proporcional à dose de radiação^(67,19).

**Efeitos estocásticos - são aqueles que não necessitam de um limiar de dose para se manifestarem e a probabilidade de ocorrência do efeito é proporcional à dose de radiação^(67,19).

lizar um trabalho de pesquisa constante visando o aperfeiçoamento e expansão das medidas protetivas necessárias, e de verificação da eficácia dessas medidas.

O principal meio utilizado pelo Serviço de Proteção Radiológica para avaliar as condições de trabalho e verificar se os trabalhadores e indivíduos do público não estão recebendo doses de radiação acima dos limites aceitáveis, estabelecidos pelas normas, é a monitoração (56,57,64).

A monitoração refere-se a todas as atividades que tem como finalidade a avaliação da dose de radiação recebida por um indivíduo, seja esta proveniente de uma irradiação externa, uma irradiação interna decorrente de uma incorporação de materiais radioativos, ou ainda uma contaminação sobre a pele (64).

A monitoração dos trabalhadores sujeitos a irradiação compreende a monitoração do local de trabalho e a monitoração individual (56,57,64).

A monitoração do local de trabalho é utilizada para dar uma indicação do nível de irradiação dos trabalhadores em condições normais de trabalho e para fornecer um alerta quando os níveis de radiação, no local, aumentam. Portanto, sua principal finalidade é fornecer um aviso quando ocorrer uma deterioração das condições de trabalho. Tem portanto, um caráter preventivo (64).

A monitoração individual consiste em fazer-se medidas diretamente no trabalhador, por meio de equipamentos portados por ele, denominada monitoração individual externa, ou avaliar a presença de contaminação na pele, ou ainda de materiais radioativos dentro do seu corpo, denominada de monitoração individual interna. Tem portanto, um caráter comprobatório (56,57,64).

A monitoração individual externa é feita por meio de dosímetros radiográficos, termoluminescentes ou radiofotoluminescentes, portados pelo trabalhador. Existem também monitores individuais de aviso para os casos onde há possibilidade de variações bruscas do campo de radiação para altos níveis^(56,57,64).

A monitoração da pele é feita por monitores de bancada, geralmente semi portáteis, mantidos nos laboratórios ou por monitores fixos, colocados em locais estratégicos^(56,57,64).

A monitoração individual interna é feita por meio da dosimetria interna in vivo e da dosimetria interna in vitro⁽⁵⁷⁾.

A dosimetria interna in vivo consiste numa avaliação direta da quantidade de material radioativo presente dentro do corpo de um indivíduo por meio de detectores posicionados próximo ao corpo deste, de maneira que a radiação emitida por esse material possa ser detectada externamente ao corpo. Este equipamento é denominado contador de corpo inteiro ou de corpo parcial^(56,57).

A dosimetria interna in vitro, também chamada de análise radioxicológica, consiste numa avaliação indireta da quantidade de material radioativo presente no corpo de um indivíduo por meio de uma análise quantitativa e qualitativa desse material em amostras biológicas, principalmente excretas, e a interpretação dessas medidas^(56,57,63).

Tanto a dosimetria interna in vivo como a in vitro apresentam vantagens e limitações.

O método in vivo limita-se a materiais radioativos que emitem radiações com energia e abundância suficientes para serem detectadas fora do corpo do indivíduo, levando-se em conta a sensibilidade apresentada pelos instrumentos hodiernos e portanto não consegue medir todos os

radionuclídeos em uso, atualmente, com a sensibilidade e precisão necessárias. No entanto este método possui a vantagem de medir, diretamente, a quantidade de radionuclídeo presente dentro do corpo e os resultados são obtidos rapidamente⁽⁶³⁾.

A dosimetria interna in vitro possui a vantagem de ser aplicável a todos os radionuclídeos, independentemente do tipo de decaimento ou energia das radiações emitidas; entretanto, a maior limitação é a elaboração de um modelo preciso relacionando a quantidade de material radioativo presente em amostras biológicas com a quantidade desse material presente no corpo e conseqüentemente com a dose de radiação recebida pelo indivíduo⁽⁶³⁾.

Como ambos os métodos apresentam vantagens e limitações, para que a avaliação da dose interna de um trabalhador seja a mais exata possível deve-se empregar as duas técnicas simultaneamente.

1.2. ANÁLISES RADIOTOXICOLÓGICAS

1.2.1. IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE RADIOTOXICOLÓGICA EM RADIOPROTEÇÃO

A análise radiotoxicológica é o melhor método de avaliação da dose interna quando os indivíduos trabalham em ambientes que podem apresentar uma contaminação do ar por aerossóis radioativos, principalmente, de radionuclídeos emissores de radiações pouco penetrantes, porque este tipo de radiação é o que apresenta maior risco à saúde quando internamente depositado em virtude do seu alto poder de ionização. São justamente esses mais difíceis de mensuração pela técnica in vivo⁽³¹⁾.

Quando um radionuclídeo é incorporado por ingestão, inalação ou absorção através da pele, poderá atingir a corrente sanguínea e depositar-se em vários órgãos do corpo, sendo que, da quantidade presen

te no corpo uma fração será eliminada continuamente via fezes e urina (63,65).

A partir da medida da quantidade excreta de um determinado radionuclídeo é possível estimar a quantidade deste que está depositada no corpo e conseqüentemente a dose recebida pelo trabalhador decorrente dessa deposição. Para que tal estimativa seja possível, deve-se conhecer a via de incorporação do radionuclídeo, sua forma física e química, os caminhos metabólicos por ele percorridos, bem como o tempo de trânsito e de permanência em cada órgão de deposição (63,65).

1.2.2. AMOSTRAS BIOLÓGICAS E MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS EM ANÁLISES RADIOTOXICOLÓGICAS

1.2.2.1. ESCOLHA DA AMOSTRA BIOLÓGICA (31,63,65)

O material biológico de escolha para uma análise radiotoxicológica depende do radionuclídeo de interesse, de suas propriedades físicas e químicas, do seu comportamento metabólico, além da viabilidade e praticidade da amostragem.

Os materiais biológicos viáveis para o controle radiotoxicológico são: muco nasal, suor, saliva, sangue, fezes e urina.

Entre eles, muco nasal, suor e saliva são somente indicadores grosseiros da quantidade de um radionuclídeo que entrou no corpo mas não da quantidade depositada dentro do corpo (carga corporal).

O sangue geralmente não é usado porque a sua amostragem frequente não é bem vista pelos trabalhadores e porque a relação entre a quantidade depositada num órgão e a concentração no sangue não é constante.

Amostra fecal pode ser útil como indicadora no caso de ingestão, ou de materiais radioativos no trato respiratório superior e posteriormente deglutidos e transferidos para o trato gastro intestinal⁽¹³²⁾. Neste caso, por meio da análise das fezes, pode-se avaliar a quantidade do radionuclídeo depositada no pulmão. Ainda que este método seja muito sensível apresenta a desvantagem que quando não se conhece a data da incorporação do material radioativo pode-se ter resultados falsos.

Na maioria dos casos a urina é o material mais conveniente para uma análise radiotoxicológica⁽⁸⁷⁾, já que esta contém somente os radionuclídeos que foram absorvidos na corrente sanguínea, e além disso é uma amostra fácil de ser coletada e analisada. Através da determinação da quantidade de material radioativo excretado via urina pode-se avaliar com maior precisão a quantidade de radionuclídeo presente dentro do corpo. Esta avaliação é feita conhecendo-se a data da incorporação e a data da medida. Como a fração eliminada é proporcional a quantidade depositada nos órgãos, determina-se então a carga nesses órgãos.

A frequência de amostragem de qualquer material biológico deve estar sempre relacionada com o nível de incorporação ocupacional, ou seja, trabalhadores presentes em áreas com maior risco de contaminação interna devem ser amostrados com uma frequência maior⁽⁸³⁾.

1.2.2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS EM ANÁLISES RADIOTOXICOLÓGICAS

O método analítico a ser escolhido deve satisfazer certas condições para que possa ser usado em caráter rotineiro. Assim, o método deve ser simples, rápido e econômico. A sensibilidade requerida geralmente é alta pois os limites de incorporação são muito baixos e

as quantidades excretadas muito pequenas. O método deve ser seletivo para evitar interferência de outros elementos presentes na amostra⁽⁷²⁾.

Dependendo da finalidade da análise alguns requisitos podem ser sacrificados em favor de outros. Assim, se for necessário um resultado rápido, pode-se comprometer a sensibilidade ou a especificidade do método analítico⁽⁷²⁾.

A medida de um radionuclídeo presente numa amostra biológica, nada mais é do que uma análise radioquímica de traços, já que as atividades excretadas são muito pequenas.

Os métodos de análise consistem basicamente na separação do radionuclídeo de interesse presente na amostra e na subsequente análise qualitativa e quantitativa deste.

As principais etapas deste tipo de análise são:

- a) conservação da amostra para análise, já que estas estão sujeitas a deterioração após a coleta;
- b) oxidação da matéria orgânica que visa a solubilização do radionuclídeo e sua separação da matriz orgânica;
- c) separação e concentração do radionuclídeo de interesse por meio de vários processos como, por exemplo, precipitação, extração por solvente e troca iônica;
- d) detecção das radiações emitidas pelo radionuclídeo de interesse já que esta medida nos permite uma detecção com boa sensibilidade. Em alguns casos, outros métodos de detecção que não o das radiações emitidas, são melhores e mais sensí-

veis e podem ser usados para certos radionuclídeos e propósitos específicos, como exemplo podemos citar a determinação de urânio por fluorimetria em meio sólido⁽¹⁰⁷⁾.

e) análise dos resultados.

1.2.3. ANÁLISES RADIOTOXICOLÓGICAS NO INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN)

Na área de Monitoração Pessoal do Departamento de Proteção Radiológica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), atua um laboratório de Análises Radiotoxicológicas no qual são desenvolvidas técnicas de análise para os diferentes radionuclídeos que são utilizados nos mais variados campos da energia nuclear. A este laboratório foi dada uma competência mais ampla e, atualmente analisa também nuclídeos estáveis de interesse no campo nuclear.

Atualmente são realizadas em caráter rotineiro as seguintes monitorações ocupacionais:

- a) análise de urânio natural em urina por fluorimetria em meio sólido⁽¹⁰⁷⁾, visando a monitoração interna dos trabalhadores do ciclo do combustível nuclear, desde a mineração de urânio até a fase final de metalurgia. São realizadas aproximadamente 1.300 análises por ano.
- b) Análise de Iodo-131 em urina por espectrometria gama⁽¹⁴¹⁾, que atende a todos os funcionários do Departamento de Produção de Radioisótopos no IPEN. São realizadas aproximadamente 600 análises por ano.
- c) Análise de trítio em urina por cintilação em meio líquido⁽¹⁰⁷⁾, serviço este prestado principalmente às indústrias

trias. São realizadas aproximadamente 250 análises por ano.

d) Análise de chumbo estável no sangue por espectrometria de absorção atômica⁽¹¹⁵⁾, para uma avaliação do nível de deposição no corpo dos trabalhadores da divisão de infraestrutura e apoio que fundem chumbo para a confecção de blindagens. São realizadas aproximadamente 120 análises por ano.

e) Análise de fluor em urina por eletrodo seletivo de íons⁽¹⁰²⁾, para a medida do nível de incorporação de fluor₂ decorrente da presença de ácido fluorídrico (HF) em uma das fases do ciclo do combustível nuclear. São realizadas aproximadamente 700 análises por ano.

1.3. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivos:

- a) Apresentar os aspectos relacionados a proteção radiológica quando o plutônio é manuseado em instalações radioativas.
- b) Avaliar os aspectos radiotoxicológicos a ele relacionados.
- c) Adaptar um método de análise para avaliação de uma contaminação interna por este elemento, partindo de dados da literatura.
- d) Apresentar as bases para o estabelecimento dos níveis de referência para excreção urinária.

2. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO PLUTÔNIO E SUA IMPORTÂNCIA DO PONTO DE VISTA DA PROTEÇÃO RADIOLÓGICA

2.1. PLUTÔNIO E SUA IMPORTÂNCIA

O uso do plutônio para a produção de energia tornou-se um avanço muito importante na sociedade moderna.

O plutônio pode ser usado como combustível para reatores de potência, como fonte de energia para marcapassos cardíacos e bombas mecânicas, e como fonte de energia concentrada em pesquisas especiais^(103,128).

Os danos potenciais de plutônio à saúde foram reconhecidos desde o início de 1940, quando foram produzidas pequenas quantidades desse elemento^(87,123).

Verificou-se também um aumento constante da quantidade de plutônio em consequência de sua produção em reatores tipos térmicos e tipo regeneradores, aumentando portanto, nos últimos anos, o risco de irradiação ocupacional e ambiental⁽¹⁰⁵⁾.

2.2. PROPRIEDADES FÍSICAS^(61,86)

O elemento químico plutônio, número atômico 94, pertence a série dos actinídeos e apresenta 15 variedades isotópicas com números de massa de 232 a 246.

O primeiro isótopo de plutônio, o ^{239}Pu , um emissor alfa, foi descoberto por Seaborg e colaboradores em 1940, e a partir dessa data outros isótopos de plutônio foram sintetizados. Esses isótopos estão listados na tabela 1 que mostra serem todos radioativos.

Tabela 1 - Isótopos de Pu e suas características ⁽⁸⁶⁾

Isótopo	Principais radiações	Produção (%)	Energia (MeV)	Meia-vida	Atividade específica (Ci/g)
²³² Pu	Alfa	2	6,59	36 min	2,25 x 10 ⁷
	CE ⁺	98	-		
²³³ Pu	Alfa	0,1	6,31	20 min	4,03 x 10 ⁷
	CE ⁺	99	-		
²³⁸ Pu	Alfa	4,0	6,2	9 h	1,49 x 10 ⁶
		1,9	6,15		
	CE ⁺	94	-		
²³⁵ Pu	Alfa	3 x 10 ⁻³	5,86	26 min	3,08 x 10 ⁷
	CE ⁺	> 99			
²³⁶ Pu	Alfa	69	5,77	2,35 a	5,2 x 10 ²
		31	5,72		
	Gama	0,31	0,248		
		0,012	0,192		
	Eletrons	-	0,028		
²³⁷ Pu	Alfa	10 ⁻³	5,66	45,6 d	1,25 x 10 ⁴
		2,3 x 10 ⁻³	5,37		
	Gama	5	0,060		
	Eletrons	-	0,026		
		-	0,032		
		-	0,038		
		-	0,042		
		-	0,056		
-					

cont...

Isótopo	Principais radiações	Produção (%)	Energia (MeV)	Meia-vida	Atividade específica (Ci/g)
^{238}Pu	Alfa	72,0	5,5	86,4 a	17,4
		20	5,46		
	Gama	8×10^{-3}	0,099		
		10^{-3}	0,150		
		5×10^{-5}	0,77		
	Eletrons	-	0,024		
		-	0,039		
^{239}Pu	Alfa	11	5,11	$2,4 \times 10^4$ a	0,062
		88	5,15		
	Gama	0,007	0,039		
		0,02	0,052		
		0,005	0,129		
		0,0012	0,375		
		0,0012	0,414		
		8×10^{-5}	0,65		
		2×10^{-5}	0,77		
	Eletrons	-	0,008		
		-	0,019		
-		0,033			
-		0,047			
^{240}Pu	Alfa	76	5,162	$6,58 \times 10^3$ a	0,23
		24	5,113		
	Gama	10^{-2}	0,044		
		2×10^{-5}	0,65		
	Eletrons	-	0,026		
		-	0,040		

cont...

Isótopo	Principais radiações	Produção (%)	Energia (MeV)	Meia-vida	Atividade específica (Ci/g)
^{241}Pu	Alfa	$1,9 \times 10^{-3}$	4,9	13,2 a	111,5
		3×10^{-4}	4,85		
	Beta	99,997	0,021 max		
	Gama	2×10^{-4}	0,145		
10^{-3}		0,1			
^{242}Pu	Alfa	76	4,9	$3,79 \times 10^5$ a	4×10^{-3}
		24	4,86		
	Gama	10^{-2}	0,045		
^{243}Pu	Beta	62	0,579 max	4,98 h	$2,58 \times 10^6$
		38	0,490 max		
	Gama	21	0,084		
		0,7	0,381		
	Eletrons	-	0,019		
		-	0,036		
^{244}Pu	Alfa	100	4,58	$7,6 \times 10^7$ a	$1,9 \times 10^{-3}$
^{245}Pu	Beta	100	-	10,1 h	$1,28 \times 10^6$
^{246}Pu	Beta	10	0,33	10,85 d	$5,2 \times 10^{-4}$
		90	0,15		
	Gama	30	0,044		
		10	0,18		
		25	0,224		

cont...

Isótopo	Principais radiações	Produção (%)	Energia (MeV)	Meia-vida	Atividade específica (Ci/g)
	Eletrons		0,020		
			0,038		
			0,055		
			0,156		

*CE - Captura eletrônica

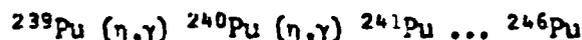
Os isótopos de plutônio com número de massa de 232 a 237 são formados por reação (α , n) a partir do urânio-233 e urânio-235 e todos são emissores alfa.

O isótopo ^{237m}Pu , é filho do ^{241}Cm e o isótopo ^{238}Pu é filho do ^{238}Np .

O ^{239}Pu é o isótopo mais importante do Pu e é formado a partir do ^{238}U pela seguinte reação:



O ^{239}Pu pode capturar um neutron para formar o ^{240}Pu , e os isótopos seguintes podem ser formados por capturas neutrônicas sucessivas como mostra a reação:



Desses isótopos o ^{238}Pu , ^{239}Pu e ^{240}Pu são emissores alfa e os isótopos de ^{241}Pu a ^{246}Pu são emissores β .

Os isótopos de plutônio apresentam valores de meia vida que variam de 0,18 segundos ^{237m}Pu a 75 milhões de anos ^{244}Pu .

O ^{239}Pu apresenta uma alta secção de choque para fissão nuclear por neutrons térmicos e, é esta propriedade que o torna útil como combustível e explosivo nuclear.

2.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS (23,24,98,137)

Durante os 48 anos que se passaram desde a descoberta do plutônio por Seaborg em 1940, todos os aspectos de seu comportamento químico foram estudados, e o Pu é hoje um dos elementos mais bem estudados da tabela periódica.

Neste item serão apresentados, resumidamente, somente os aspectos relevantes ao entendimento deste trabalho, principalmente aqueles que se referem a: comportamento do plutônio em soluções aquosas, sua capacidade de hidrolizar-se e as possibilidades de complexação com várias substâncias.

2.3.1. ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO Pu EM SOLUÇÕES AQUOSAS

O plutônio pode existir em soluções, principalmente, em quatro estados de valência: Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) que correspondem respectivamente aos íons Pu^{+3} , Pu^{+4} , PuO_2^+ e PuO_2^{++} , e pode ainda existir como Pu(VII) em condições especiais.

Uma propriedade importante do plutônio em soluções aquosas é o desproporcionamento, processo este em que sofre reações de oxidação e redução dando origem a espécies com número de oxidação superior e/ou inferior ao do íon primitivo, e isto leva a presença simultânea dos quatro primeiros estados de oxidação nessas soluções.

As reações de desproporcionamento são influenciadas pela presença na solução, de anions complexantes, os quais podem estabilizar um estado particular de valência do plutônio, por formação de um complexo estável; são ainda influenciados pela concentração de íons hidrogênio, temperatura e radiação.

2.3.2. REAÇÕES DE HIDRÓLISE, POLIMERIZAÇÃO E COMPLEXAÇÃO

Em soluções aquosas todos os íons de plutônio tendem a sofrer hidrólise em consequência de sua associação com a água. Esta reação ocorre mais facilmente a altos pHs. Este comportamento é particularmente importante porque no pH fisiológico esta reação é altamente favorecida. Além do pH esta reação pode ser influenciada pela concentra-

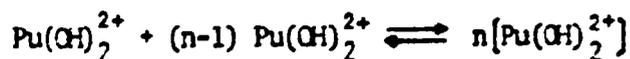
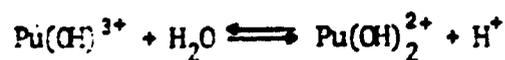
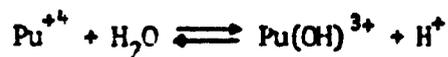
ção de plutônio, temperatura e presença de íons complexantes na solução.

Estudos experimentais de hidrólise do plutônio mostram que a tendência dos íons para hidrólise decresce na seguinte ordem:



Como consequência da hidrólise temos a formação de espécies monoméricas (partículas com diâmetro menor do que 0,01 μm) que podem agregar-se por meio de pontes de hidrogênio levando a formação de espécies poliméricas (partículas com diâmetro maior do que 0,01 μm)⁽⁸⁷⁾.

A sequência de reações da hidrólise para a polimerização do íon Pu^{4+} pode ser visualizada como:

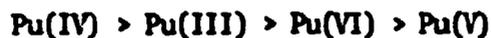


Assim como os íons de plutônio tendem a associar-se com a água, eles tendem também a associar-se a outras moléculas orgânicas ou inorgânicas para formar complexos.

A presença de ânions complexantes em concentrações suficientemente altas, pode evitar completamente a formação de polímeros de plutônio.

O íon de plutônio que forma complexos mais facilmente é o Pu(IV) e este fato é extremamente importante no estudo químico das soluções de plutônio.

Nos outros estados de oxidação o plutônio também pode formar complexos, mas menos facilmente que o Pu(IV). A habilidade de formação de complexos decresce na seguinte ordem:



A química dos compostos de Pu foi revista por Cleveland⁽²³⁾ e neste trabalho demos ênfase aos complexos de plutônio de importância tecnológica e que portanto podem estar envolvidos em contaminações acidentais do homem, e os complexos de interesse biológico.

Alguns complexos de Pu(IV) serão mostrados a seguir:

1) Complexos de Pu(IV) com anions inorgânicos

Os complexos formados entre Pu(IV) e anions inorgânicos são de alta estabilidade e a ordem decrescente dessa estabilidade é a seguinte:

- para anions monovalentes

fluoreto > nitrato > cloreto > perclorato

- para anions divalentes

carbonato > sulfito > oxalato > sulfato

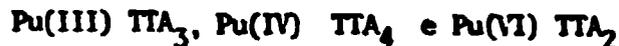
2) Complexos de Pu(IV) com moléculas orgânicas

a) Complexos de Pu com 1-3 dicetonas

O Pu forma complexos (quelatos) estáveis com 1-3 dicetonas. A ternoiltrifluoracetona (TTA) é um importante composto na química analítica e no processamento de plutônio.

Os complexos Pu-TTA são solúveis em solventes orgânicos em extensão variável e esta propriedade é empregada com a finalidade de separar-se urânio e plutônio no processo de extração por solventes.

A formação do quelato envolve a reação do hidrogênio enólico ácido com um equivalente de plutônio para formar os seguintes quelatos:



O complexo de Pu(IV) TTA₄ é o mais estável e o mais rapidamente extraído em solventes orgânicos.

2.3.3. COMPLEXOS DE Pu COM PROTEÍNAS E OUTRAS SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO

A existência de íons livres de plutônio em pH fisiológico é extremamente improvável, conseqüentemente, a hidrólise e formação de complexos iônicos apresentam importante papel na determinação do comportamento biológico do plutônio.

Se o plutônio na forma iônica entrar no corpo humano, três importantes reações podem ocorrer:

- hidrólise com formação de produtos poliméricos e coloidais
- complexação com proteínas e outras macromoléculas biológicas
- complexação com componentes de baixo peso molecular das células, como por exemplo, aminoácidos e citrato.

No capítulo sobre a cinética do plutônio serão abordados com mais detalhes os complexos de plutônio com as substâncias do organismo humano.

2.4. PAPEL DA PROTEÇÃO RADIOLÓGICA NO CONTROLE DA IRRADIAÇÃO INTERNA AO PLUTÔNIO

A proteção radiológica visa proteger as pessoas, o meio ambiente e

as interações entre ambos, dos danos perniciosos provocados pelas radiações.

Toda instalação que manuseia quantidades significantes de plutônio (maior do que $5,2 \times 10^3$ Bq (0,14 μ Ci) deve possuir um programa de Proteção Radiológica especificamente projetado para prevenir, ou na pior situação, minimizar o risco de contaminação interna por este elemento (22,59,62).

O trabalho seguro com plutônio depende de uma cuidadosa contenção deste material dentro de um ambiente de trabalho especialmente designado para este fim, ou seja, deve ser dada ênfase à instalação auto protegida e os equipamentos de proteção individual só devem ser usados como complemento quando não há possibilidade de descartá-los (49,54,91).

A eficácia do sistema de contenção e das medidas protetivas deve ser verificada por um cuidadoso controle feito por meio de monitorações regulares dentro e fora da área de trabalho.

A monitoração rotineira do local de trabalho é de importância primária, pois pretende mostrar que o ambiente de trabalho é satisfatório para operações contínuas e que este não sofreu nenhuma mudança que possa exigir uma reavaliação dos procedimentos de operação (50,51,111).

Monitores de contaminação de pele e de superfícies e amostradores de ar são também necessários (27,30,51). No caso de amostradores de ar recomenda-se o uso dos individuais já que estes fornecem uma medida mais precisa de atividade que pode ser inalada por um trabalhador em particular (6,7,92,111).

Como um dos últimos recursos para a verificação das condições de trabalho utiliza-se a monitoração individual por meio de análises radio-toxicológicas para detectar qualquer incorporação significativa que acar-

retará uma irradiação interna, aguda ou crônica, provocada por plutônio (29,30,77).

Este tipo de monitoração é portanto considerado como uma linha final de verificação pela proteção radiológica, ou como um último recurso de avaliação das condições de trabalho pois, procura avaliar a quantidade de plutônio já incorporada (5,92). Teoricamente a monitoração individual não seria necessária se o controle do ambiente fosse perfeito.

Holliday e colaboradores (51) desenvolveram programas de monitoração para áreas de trabalho que apresentam diferentes riscos com a finalidade de verificar o ambiente e para definir um programa de monitoração individual interna.

Em áreas de trabalho de alto risco o programa de monitoração individual rotineiro, deve sempre que possível combinar análises radiotoxicológicas com medidas pulmonares in vivo (45,56,57,111).

2.5. MONITORAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO INTERNA DE PLUTÔNIO POR MÉTODO DIRETO E INDIRETO

O plutônio pode entrar no corpo de um indivíduo ocupacionalmente exposto por inalação, ingestão ou através de um ferimento na pele, e sua cinética dentro do corpo vai depender de suas naturezas física e química.

Do sitio de entrada o plutônio é transferido para a corrente sanguínea, uma parte irá depositar-se principalmente no osso e fígado e outra parte será excretada.

Há uma variedade de métodos diretos e indiretos visando a monitoração da contaminação interna por plutônio (49,50,82,91).

Os métodos diretos consistem na contagem in vivo do plutônio presente principalmente nos pulmões e em ferimentos⁽²²⁾.

A contagem direta do plutônio acumulado no osso e fígado apresenta enormes dificuldades na detecção dos raios λ , γ ou radiação de Bremsstrahlung de baixa energia emitidos pelos isótopos de plutônio presentes nesses tecidos, portanto, usando-se os sistemas de detecção atuais e, sob condições ideais constata-se que é quase impossível detectar contaminação interna de plutônio abaixo dos níveis máximos admissíveis^(38,135), que são extremamente pequenos.

Em virtude desses fatos, os programas de proteção radiológica que se utilizam da dosimetria interna, são forçados a empregar métodos indiretos com a finalidade de avaliar baixos níveis de plutônio dentro do corpo humano.

Os métodos indiretos são realizados por meio da medida da quantidade de plutônio presente em excretas e outros materiais biológicos já citados no item 1.2.2.1. do capítulo 1, desses materiais a urina é o mais usado.

A medida da quantidade de plutônio em excretas ou outros indicadores biológicos é então relacionada com a quantidade de plutônio presente no corpo humano pelo uso de modelos metabólicos que descrevem a cinética do plutônio no corpo humano.

A análise rotineira da urina identificará qualquer aumento na quantidade de plutônio depositado no corpo decorrente de uma exposição crônica a esse elemento.

No caso de incorporações acidentais o grau de contaminação interna deve ser avaliado pelo uso de todos os métodos de monitoração disponíveis, ou seja; concentração de plutônio em urina para a avaliação do plu

tônio sistêmico, fez para a avaliação da deposição pulmonar, mucosa nasal para informação do tipo de partícula inalada e deposição pulmonar através da contagem direta do pulmão^(22,151).

3. COMPORTAMENTO CINÉTICO DO PLUTÔNIO NO ORGANISMO HUMANO E SUA TOXICIDADE

3.1. GENERALIDADES

Tem-se poucas informações sobre o comportamento cinético do plutônio em organismos humanos.

Os estudos publicados a respeito desse comportamento na maioria das vezes não são conclusivos pois, em muitos casos, a forma físico-química do composto de plutônio incorporado é desconhecida e, frequentemente não se conhece com precisão o dia da contaminação. A isto soma-se que, na maioria dos acidentes ocorridos, os indivíduos contaminados foram tratados com agentes quelantes os quais influenciam a cinética do plutônio no organismo humano.

Para melhor elucidar os fatores que influenciam a cinética do plutônio no organismo humano foram realizados vários estudos com animais⁽¹⁴⁷⁾.

A maior limitação nesses estudos é que as quantidades de plutônio com as quais os animais foram contaminados é muito maior do que aquelas encontradas em contaminações ocupacionais e, sabemos que a cinética do plutônio é influenciada pela massa total incorporada. Devemos também levar em conta nas conclusões, a grande diferença de sensibilidade na resposta entre os animais e o homem.

3.2. VIAS DE INCORPORAÇÃO

O plutônio pode entrar no corpo de um indivíduo ocupacionalmente exposto por três vias principais: inalação, ingestão e através da pele ferida.

Dentre essas vias de entrada, em casos de acidentes ocupacionais verificou-se que a via principal é a inalação seguida de entrada pela pele através de cortes, abrasões ou outras lesões⁽¹⁰³⁾. Em um levantamento de 203 pessoas contaminadas internamente por plutônio, Voelz⁽¹⁵⁰⁾ relatou que 65% delas foram contaminadas via inalação, 24% através de ferimentos, 4% por ambas as vias e em 7% dos casos não se conhecia a via de contaminação.

Após entrar no corpo o plutônio pode permanecer por um determinado período no sítio de entrada, e este tempo de residência vai depender de fatores tais como a forma físico-química do composto, a via de incorporação e a quantidade incorporada, e então será distribuído pelo corpo através da corrente sanguínea e se depositará principalmente no esqueleto e no fígado sendo posteriormente eliminado via fezes e urina principalmente.

Após sua entrada na corrente sanguínea o plutônio apresenta vias similares de distribuição e retenção nos órgãos, independentemente do sítio inicial de deposição.

3.2.1. INCORPORAÇÃO DE PLUTÔNIO POR INALAÇÃO

A prática tem mostrado que o trato respiratório é a via mais comum para a entrada do plutônio no corpo de indivíduos ocupacionalmente expostos, já que este pode estar suspenso no ar como contaminante.

Há poucos estudos experimentais sobre inalação de plutônio por humanos. Algumas informações embora insuficientes, podem ser obtidas de casos de irradiação ocupacional^(41,84,66) e de irradiações decorrentes de precipitações radioativas advindas de testes com bombas nucleares. A maioria dos estudos experimentais são realizados com animais⁽¹⁴⁷⁾.

A Comissão Internacional de Proteção Radiológica⁽⁶⁵⁾ descreve um modelo pulmonar para a deposição e retenção de aerossóis inalados pelos seres humanos. Este modelo geral divide o sistema respiratório em três compartimentos principais que são: nasofaríngeo (N-F) traqueobronquial (T-B) e pulmonar (P) conforme esquema mostrado na figura 1.

Este modelo da CIPR⁽⁶⁵⁾ postula que quando um aerossol de plutônio é inalado ele irá distribuir-se entre os três compartimentos e uma parte é imediatamente exalada.

A deposição regional do aerossol inalado é primariamente uma função do diâmetro aerodinâmico médio (AMAD) da partícula, e a subsequente transferência deste aerossol do pulmão para outros compartimentos do corpo é influenciada pela natureza química do composto.

Com relação a natureza química a CIPR divide os compostos de plutônio em três classes de acordo com a meia vida de retenção, $t_{1/2}$, (que está diretamente ligada a transportabilidade do composto no pulmão) e essas classes são:

- Classe D - compostos retidos no pulmão com $t_{1/2}$ que varia de 0 a 10 dias
- Classe W - compostos retidos no pulmão com $t_{1/2}$ que varia de 10 a 100 dias
- Classe Y - compostos retidos no pulmão com $t_{1/2}$ maior do que 100 dias

Os compostos de plutônio considerados classe Y são os óxidos e os hidróxidos sendo todos os outros compostos considerados classe W. Nenhum composto de plutônio é classificado como classe D.

As partículas depositadas no sistema respiratório podem ser transferidas para o trato gastrointestinal através da ação mucociliar ,

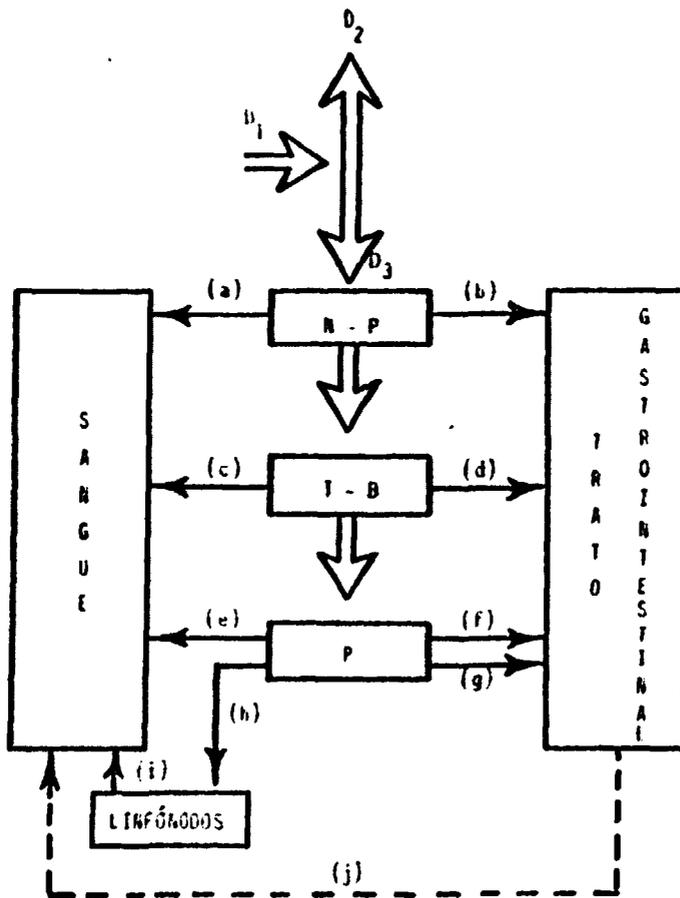


Figura 1 - Modelo dosimétrico para o sistema respiratório adotado pela CIPR⁽⁶⁵⁾

Tabela 2 - Constantes adotadas para o modelo dosimétrico do sistema respiratório adotado pela CIPR⁽⁶⁵⁾

Pegião	Via	Classe dos compostos					
		(D)		(F)		(Y)	
N-P	(a)	0,01 d	0,5	0,01 d	0,1	0,01 d	0,01
	(b)	0,01 d	0,5	0,4 d	0,9	0,4 d	0,99
T-B	(c)	0,01 d	0,95	0,01 d	0,5	0,01 d	0,01
	(d)	0,2 d	0,95	0,2 d	0,5	0,2 d	0,99
P	(e)	0,5 d	0,5	50 d	0,15	500 d	0,05
	(f)	-	-	1 d	0,4	1 d	0,4
	(g)	-	-	50 d	0,4	500 d	0,4
	(h)	0,5 d	0,2	50 d	0,05	500 d	0,15
L	(i)	0,5 d	1,0	50 d	1,0	1000 d	0,9

Obs.: Nas colunas relativas às classes dos compostos o primeiro valor listado é a meia vida biológica e o segundo é a fração regional depositada.

*A meia vida biológica é o tempo necessário para que metade do material depositado deixe um compartimento.

ou seja, das regiões superiores do trato respiratório as partículas são transportadas para o esôfago e posteriormente intestino sendo então excretadas nas fezes. Um segundo caminho seria a transferência deste material depositado no sistema pulmonar diretamente para a corrente sanguínea, ou ainda, um terceiro seria a fagocitose dessas partículas por macrófagos e posterior translocação para o tecido linfático pulmonar.

A velocidade de transporte do material depositado, assim como seu caminho preferencial, vai depender da classe do composto de Pu, W ou Y, e de seu AMAD⁽⁶⁶⁾.

O modelo pulmonar da CIPR⁽⁶⁵⁾ é válido para partículas de 1 μ m de AMAD e postula que 100% do material radioativo presente na região N-F e T-B, e 40% do depositado na região P são eliminados rapidamente com uma meia vida que independe da classe do composto. Quanto mais "transportável" for o composto retido, uma fração maior será removida para o sangue e a fração menor será eliminada pela ação mucociliar para o trato gastrointestinal.

Dos 60% restantes depositados na região pulmonar, a eliminação ocorre lentamente. Verificou-se que a eliminação ocorre com uma meia vida de 50 dias para os compostos da classe W e 500 dias para os compostos da classe Y, sendo que 2/3 dessa eliminação é via trato gastrointestinal para as duas classes (W e Y) e o 1/3 restante vai para o sangue ou linfonodos.

Para os compostos da classe W, deste 1/3, 3/4 vai para o sangue e 1/4 para os linfonodos. Para os compostos da classe Y, deste 1/3, 3/4 são transferidos para os linfonodos e 1/4 para o sangue.

3.2.2. INCORPORAÇÃO DE PLUTÔNIO ATRAVÉS DA PELE^(3,66)

A absorção de compostos de plutônio através da pele ainda

não está completamente elucidada. Apesar de terem sido realizados muitos trabalhos nesta área é extremamente difícil chegar-se a uma conclusão definitiva porque o número de variáveis envolvidas é muito grande, como por exemplo: o composto de plutônio envolvido na contaminação, a acidez da solução contaminante, o tempo de contato da solução com a pele, a área da pele exposta, a quantidade de plutônio depositada, a integridade da pele, a presença de solventes orgânicos na solução contaminante. Todas essas variáveis podem levar a uma alteração na absorção de plutônio.

Pode-se concluir dos experimentos com animais e incidentes de contaminação de trabalhadores que a pele intacta, ou seja, aquela que não apresenta nenhuma lesão é uma barreira efetiva contra a penetração de compostos de plutônio⁽²²⁾.

No caso da pele estar lesada a absorção vai depender da forma química do composto de plutônio, do tamanho das partículas, da massa depositada e também de fatores biológicos como o tipo de tecido, a irrigação sanguínea etc.

3.2.3. INCORPORAÇÃO DE PLUTÔNIO ATRAVÉS DO TRATO GASTROINTESTINAL

Considera-se aqui a parte inalada e posteriormente deglutida, pois a ingestão direta, no caso de trabalhador, pode ser prevenida proibindo-se o trabalhador de comer, beber, fumar e fazer uso de cosméticos nos locais de trabalho. Além disso o trabalhador deve ter hábitos de higiene como lavar as mãos ao sair da área de trabalho.

A CIPR⁽⁶⁵⁾ estabelece um modelo para o trato gastrointestinal e fornece os tempos de permanência do material radioativo em cada compartimento de interesse. Este modelo pode ser visto na figura 2 e é válido para todos os radionuclídeos inclusive para o plutônio. Neste mo

dele as taxas de liberação biológica do radionuclídeo ingerido, nos compartimentos ES (estômago), ID (intestino delgado), IGS (intestino grosso superior) e IGI (intestino grosso inferior) são representados respectivamente por λ_{ES} , λ_{ID} , λ_{IGS} , λ_{IGI} . A transferência do radionuclídeo do ES para os fluídos biológicos é representada por λ_S . Os valores de λ adotados encontram-se na tabela 3.

Este modelo da CIPR^(65,66,70) é baseado em vários experimentos com animais e alguns acidentes com trabalhadores que mostram que a absorção de plutônio pelo trato gastrointestinal é dependente do material ingerido. Para materiais como PuO_2 , classe Y, verificou-se que a taxa de absorção é de aproximadamente $10^{-4}\%$. Para os materiais mais solúveis como $Pu(NO_3)_4$, pertencente a classe W, verificou-se a ocorrência de hidrólise, com a resultante formação de espécies particuladas, decorrente do alto pH do intestino delgado, e este plutônio hidrolizado liga-se aos resíduos alimentares não digeridos sendo então excretado via fezes. Neste caso a taxa de absorção de plutônio pelo sangue é de aproximadamente $3 \times 10^{-3}\%$.

Alguns experimentos mostraram que pode haver um aumento na absorção quando o plutônio é ingerido numa solução ácida ou no estado hexavalente⁽¹³⁷⁾.

Um outro fator importante a ser considerado é a idade, pois em animais jovens a absorção de plutônio é maior em comparação com os adultos⁽¹³⁷⁾.

3.3. TRANSPORTE PELO SANGUE E DISTRIBUIÇÃO NOS TECIDOS

Do material radioativo depositado no sistema respiratório ou no ferimento há sempre uma fração transportável que entra rapidamente na circulação sistêmica e é então depositado nos tecidos ou excretado. Uma

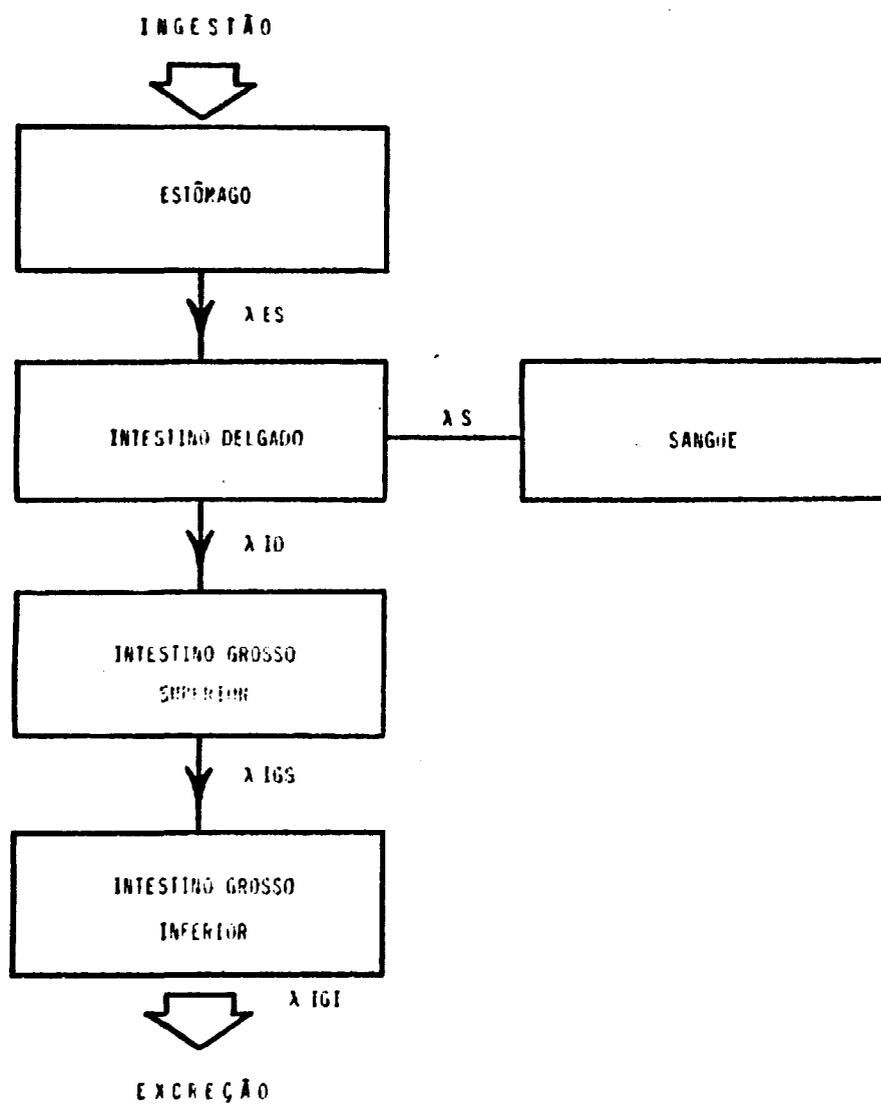


Figura 2 - Modelo dosimétrico usado para descrever a cinética de um radionuclídeo no trato gastrointestinal adotado pela CIPR⁽⁶⁵⁾

Tabela 3 - Constantes adotadas para o modelo dosimétrico do trato gastrointestinal⁽⁶⁵⁾

Compartimento do trato gastrointestinal	Massa das paredes (g)	Massa do conteúdo (g)	Tempo de permanência médio (dias)	Meia vida biológica dia ⁻¹ (λ)
Estômago (ES)	150	250	1/24	24
Intestino delgado (ID)	640	400	4/24	6
Intestino grosso superior (IGS)	210	220	13/24	1,8
Intestino grosso inferior (IGI)	160	135	24/24	1

segunda fração, que sofreu hidrólise e polimerização ou resultante da deposição de partículas classe Y, permanece no sítio de entrada. A maior parte desta fração classe Y é engolfada por macrófagos e pode ser translocada para o tecido linfático regional ou no caso de depósitos no pulmão, eliminados pela ação mucociliar para o trato gastro intestinal e excretado nas fezes^(3,103).

Uma pequena parte dessas partículas classe Y podem ser dissolvidas nos fluidos biológicos e, lentamente entram na circulação sanguínea^(66,70).

O plutônio que atinge a corrente sanguínea pode estar em uma ampla distribuição de classes de solubilidade, mas por conveniência somente duas são consideradas⁽⁸⁷⁾:

- solúvel, aquela que entra no sangue na forma iônica ou monomérica
- insolúvel, aquele que entra no sangue na forma coloidal ou polimérica.

Vários autores verificaram que o plutônio apresenta um comportamento semelhante ao ferro no organismo humano de maneira que ele tem afinidade pelos sítios sistêmicos de transporte e estocagem de ferro.

Verificou-se que do plutônio que atinge a corrente sanguínea, na forma solúvel, 90% liga-se a transferrina, a proteína plasmática que transporta o ferro, 5% associa-se a outras macromoléculas e os 5% restantes liga-se a substâncias de baixo peso molecular como peptídeos, aminoácidos e citrato^(9,10,33,129,132,137). Para essas formas, admite-se que a maior parte deposita-se no esqueleto e uma pequena fração no fígado^(95,122).

O plutônio que atinge a corrente sanguínea na forma insolúvel, ou seja, na forma polimérica ou coloidal é tratado pelo corpo como qualquer

outro material estranho, e é eliminado rapidamente do sangue pelas células do sistema retículo endotelial^(89,113,130,131).

Para as formas insolúveis de plutônio a maior quantidade é depositada nas células do sistema retículo endotelial do fígado e outros tecidos moles e uma pequena fração deposita-se na medula óssea^(112,130). Com o passar do tempo o Pu é liberado do fígado e deposita-se no esqueleto⁽⁹⁰⁾.

A CIPR^(66,70) estabelece que independentemente da via de entrada no corpo, 45% do plutônio presente na corrente sanguínea, deposita-se no fígado, 45% no esqueleto e 10% em outros tecidos ou é excretado.

Dentre os outros tecidos os mais importantes são as gônadas onde a deposição é de aproximadamente 0,03% nos testículos e 0,01% nos ovários. Apesar da pequena porcentagem de deposição de plutônio nesse órgão ela é considerada devido ao risco genético potencial.

Estima-se uma meia vida de retenção de Pu no esqueleto de 100 anos e no fígado de 40 anos, e a atividade presente nas gônadas como retida indefinidamente⁽⁶⁶⁾.

3.4. DEPOSIÇÃO DE PLUTÔNIO NO ESQUELETO

A deposição de plutônio no esqueleto ocorre principalmente nas superfícies ósseas⁽¹¹²⁾ e sítios da medula óssea vermelha⁽¹⁵³⁾, mas os processos que regulam essa deposição não estão até hoje muito claros.

Essa deposição no esqueleto, do plutônio ligado a transferrina, pode estar intimamente relacionado com a localização dos depósitos de ferro na medula óssea^(75,87).

A deposição de plutônio coloidal ou polimérico pode ser determinada pela distribuição das células fagocitárias no esqueleto⁽¹⁴⁷⁾.

há várias substâncias na superfície dos ossos capazes de ligar plutônio, incluindo minerais, colágeno e glicoproteínas. No entanto, o mecanismo pelo qual o plutônio é liberado da transferrina e liga-se as superfícies ósseas não foi completamente elucidado⁽¹⁴⁷⁾.

3.5. DEPOSIÇÃO DE PLUTÔNIO NO FÍGADO

O plutônio solúvel ligado a transferrina chegando ao fígado pode ser liberado na membrana dos hepatócitos⁽¹³⁾ ou possivelmente dentro desta célula. Dentro dos hepatócitos o plutônio associa-se primeiro com a proteína que estoca o ferro, a ferritina, formando com esta um complexo mais estável do que com a transferrina⁽¹²⁾.

No prazo de algumas semanas o plutônio deixa o citoplasma e associa-se com as estruturas subcelulares; principalmente lisossomos, microsomos e mitocôndria⁽¹³⁾. Após vários meses as células hepáticas mortas e seus restos incluindo o plutônio são engolfadas pelas células do sistema retículo endotelial⁽¹³⁾.

A atividade de plutônio presente na corrente sanguínea, na forma de plutônio coloidal ou particulado é engolfado diretamente pelas células do sistema retículo endotelial do fígado, percorrendo então os mesmos caminhos descritos para plutônio solúvel⁽¹³⁾.

3.6. EXCREÇÃO

O plutônio incorporado no organismo humano é excretado principalmente via fezes e urina. A excreção fecal é resultado do plutônio retirado do pulmão pela ação mucociliar e posteriormente deglutido e também da excreção via bile⁽⁷⁰⁾.

A excreção urinária é decorrente da ultrafiltração através dos rins dos complexos plutônio-citrato formado no sangue^(103,110).

A figura 3 mostra como um composto de plutônio pertencente a classe Y, que apresenta um diâmetro aerodinâmico médio de 1 µm irá se distribuir entre os vários compartimentos do organismo até a sua excreção segundo os modelos da CIPR⁽⁶⁰⁾.

3.7. TOXICIDADE (22,66,70,147)

A Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) classifica os radionuclídeos em quatro graus de toxicidade que são: toxicidade muito alta, toxicidade alta, toxicidade média e toxicidade baixa^(55,60).

A AIEA define como toxicidade de um radionuclídeo a habilidade que este apresenta em produzir danos em um organismo quando depositado internamente. Este dano é produzido em virtude das radiações emitidas pelo nuclídeo. Nesta classificação os isótopos de plutônio são classificados na categoria de toxicidade muito alta^(55,60).

A exposição ocupacional a compostos de plutônio vem desde a sua descoberta mas nenhum efeito biológico foi até o momento relacionado especificamente a contaminação por plutônio.

Até hoje não foi verificada nenhuma contaminação com quantidades de plutônio muito maiores do que a carga corporal máxima permissível estipulada pela CIPR, de maneira que não foram observados efeitos agudos nesses indivíduos. No entanto, efeitos tardios decorrentes de irradiações crônicas, pela incorporação contínua de pequenas quantidades de plutônio, podem ocorrer e o principal deles é o câncer.

Estudos extensivos com animais tem demonstrado que os efeitos biológicos provenientes da incorporação de plutônio podem ocorrer predominantemente no pulmão, osso, fígado, e linfonodos. Mas deve-se salientar que nesses estudos as atividades de plutônio incorporadas são muito mais altas do que aquelas que foram observadas em irradiações ocupacionais.

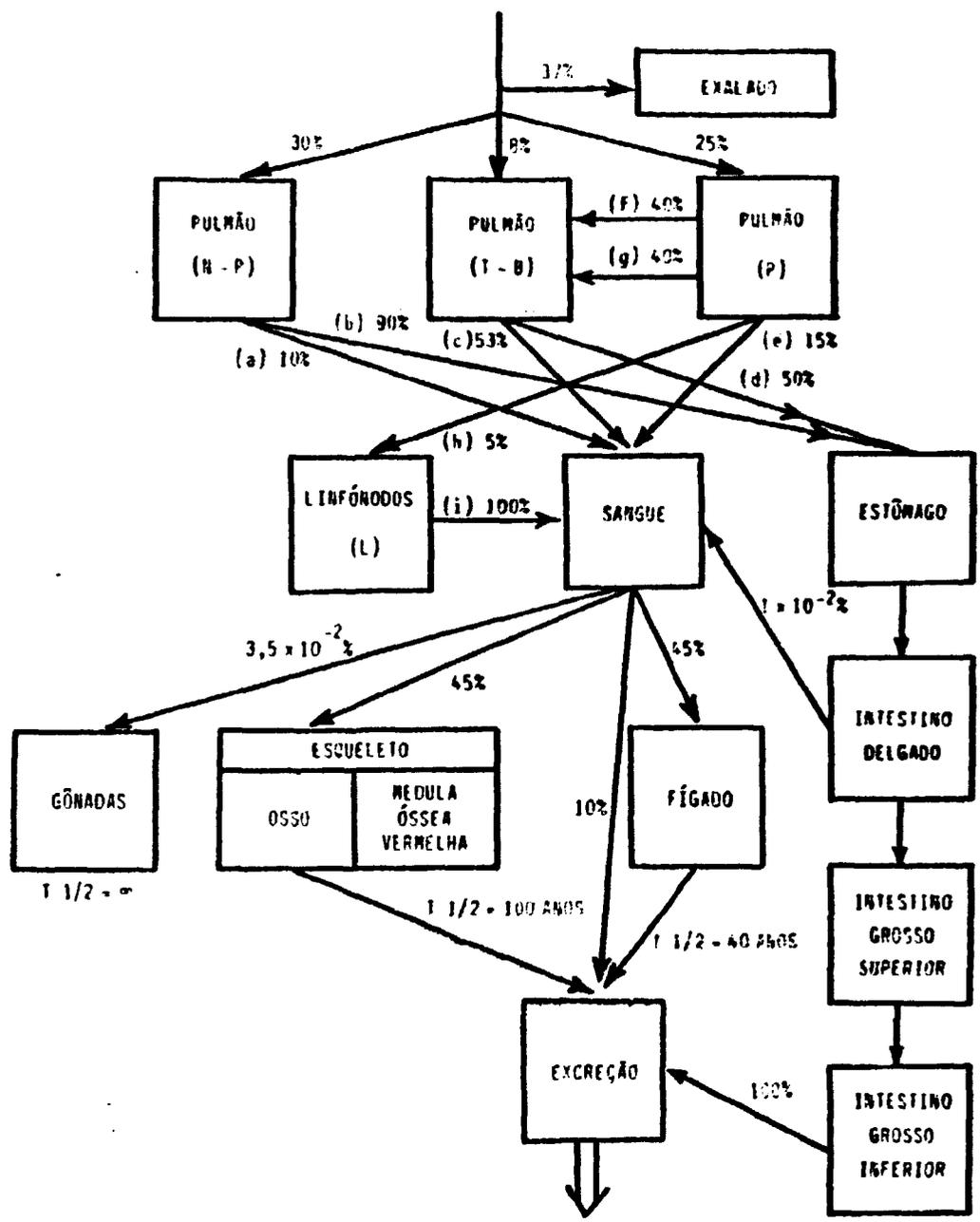


Figura 3 - Modelo dosimétrico para inalação de compostos de plutônio classe IV com diâmetro aerodinâmico médio de 1 μm

Até hoje nenhum efeito foi observado no trato gastrointestinal como resultado da ingestão de plutônio.

No caso do homem, como nos animais, os efeitos tóxicos do plutônio ocorrem naqueles tecidos nos quais ele é transportado ou depositado, ou seja, osso, fígado, pulmão, sistema linfático e gônadas.

Efeitos agudos irão aparecer somente no caso de exposição a atividades muito altas de plutônio a qual somente poderá ocorrer em situações anormais graves. O nível de atividade depositada na região pulmonar que pode causar a morte do indivíduo dentro de um ano é estimada em aproximadamente 3,7 MBq (100 µCi) de plutônio.

O principal efeito tardio encontrado em animais experimentais, foi o desenvolvimento de câncer o qual ocorreu com predominância no pulmão e no esqueleto. A frequência de câncer pulmonar após a inalação de plutônio aumenta com o aumento da dose até um máximo e então decresce a altas doses como resultado da morte das células pulmonares.

Além dos cânceres ósseos e pulmonares um pequeno número de casos de câncer de fígado foi observado.

Efeitos hereditários resultantes da deposição de plutônio nas gônadas não foi demonstrado em nenhuma das espécies de animais estudadas.

Nos poucos eventos de contaminação acidental de trabalhadores por plutônio, foram utilizados procedimentos terapêuticos para aumentar a taxa de eliminação deste do corpo e, portanto a deposição nos órgãos foi pequena e nenhum efeito danoso foi observado.

4. AVALIAÇÃO ROTINEIRA POR MEIO DA ANÁLISE RADIOTOXICOLÓGICA DE UM TRABALHADOR EXPOSTO A ^{239}Pu

4.1. CONSIDERAÇÕES QUANTO A COLETA DA AMOSTRA E FREQUÊNCIA

A amostra biológica mais conveniente para uma avaliação rotineira de um trabalhador sujeito a contaminação interna a ^{239}Pu é a urina, pelos motivos já discutidos nos capítulos anteriores.

Em casos de exposição acidental aguda, além das amostras de urina são também analisadas amostras fecais, muco nasal e sangue.

As pessoas incluídas em um programa rotineiro devem ser aquelas que trabalham diretamente com plutônio ou aquelas que ficam muito próximas a tais trabalhos e que podem se contaminar.

A frequência de amostragem rotineira irá depender do grau de risco inerente ao trabalho. O menor intervalo que deve ser estabelecido é de três meses para pessoas com alto risco de contaminação e o maior é de um ano para aqueles cuja probabilidade de uma contaminação é mínima.

Para que um programa de monitoração da contaminação interna através de análises radiotoxicológicas em urina seja efetivo, deve-se estabelecer um método radioquímico de análise e valores de excreção urinária tidos como níveis de referência, e os resultados obtidos nas análises devem ser comparados com esses valores pré fixados.

4.2. NÍVEIS DE REFERÊNCIA PARA A CONCENTRAÇÃO DE PLUTÔNIO NA URINA RECOMENDADOS PELAS NORMAS VIGENTES NACIONAIS

Internacionalmente, com a publicação nº 26 da CIPR em 1977 (59.67), e em nosso país até hoje, as medidas referentes a concentração de plutô-

nio em urina de indivíduos ocupacionalmente expostos é relacionada com a carga corporal (ou carga no órgão crítico) máxima permitida (CCMP) recomendada pela CIPR⁽⁶⁹⁾.

Segundo essa filosofia a carga corporal (ou no órgão crítico) máxima permissível é definida como a carga que irá resultar na dose máxima permissível anual para o corpo todo ou órgão em consideração usando o modelo dosimétrico da CIPR^(63,69).

Os valores de carga corporal (ou carga no órgão crítico) máxima permitida para cada radionuclídeo, são estabelecidos pela CIPR⁽⁶³⁾ e NBR 06/73⁽²⁵⁾, e os valores para os isótopos de plutônio de maior interesse podem ser vistos na tabela 4.

Níveis de excreção urinária foram estabelecidos por vários autores com base nos valores de carga corporal máxima permissível.

Lister⁽⁹¹⁾ estabeleceu que o nível de excreção urinária para plutônio é de $1,5 \times 10^{-2}$ Bq/dia (0,4 pCi/dia) 60 dias após a incorporação de 1/10 da CCMP e este valor é o mesmo que o adotado por Jacson e Dolphin^(31,71).

Healy⁽⁴⁴⁾ e Osanov⁽¹⁰⁶⁾ estabeleceram um limite de $1,8 \times 10^{-2}$ Bq/dia (0,5 pCi/dia) 3 anos após a incorporação de 1 CCMP.

Em 1963 a CIPR⁽⁶³⁾ estabeleceu em nível de investigação na urina para uma exposição crônica durante t dias assumindo-se neste período uma incorporação de 1/20 da dose anual permissível. A taxa de excreção urinária é E_u e é dada em pCi/dia em função do tempo decorrido desde a incorporação até a coleta da amostra em dias. A CIPR⁽⁶⁹⁾ em 1971 modificou esse critério e introduziu um nível de excreção urinária para uma incorporação crônica durante t dias, a qual resultaria no final de um ano o valor de 3/10 da CCMP. Este valor é dado por E_u^* que é a taxa de ex-

Tabela 4 - Padrões de proteção radiológica para o controle de exposição interna ao Pu baseado nas recomendações da CIPR⁽⁶⁸⁾

Isótopo	Classe do composto químico	CCP		CIP	
		Bq	nCi	Bq	nCi
²³⁸ Pu	W ^a	1,5 x 10 ³	40	600	16
	Y ^b	1,5 x 10 ³	40	600	16
²³⁹ Pu	W ^a	1,5 x 10 ³	40	600	16
	Y ^b	1,5 x 10 ³	40	600	16
²⁴⁰ Pu	W ^a	1,5 x 10 ³	40	600	16
	Y ^b	1,5 x 10 ³	40	600	16

CCP - Carga corporal máxima permissível recomendada pela CIPR⁽⁶⁸⁾

CIP - Carga pulmonar máxima permissível recomendada pela CIPR⁽⁶⁸⁾

a - Todos os compostos químicos exceto óxidos e hidróxidos

b - Somente óxidos e hidróxidos

creção urinária no primeiro dia após os t dias de exposição. Os valores citados são apresentados na tabela 5.

Beach⁽⁷⁾ após uma análise mais completa dos problemas envolvidos na avaliação rotineira da carga corporal de trabalhadores, que manuseiam compostos de plutônio, estabeleceu um nível de referência de $7,4 \times 10^{-3}$ Bq/dia (0,2 pCi/dia), que é a taxa de excreção de plutônio após uma incorporação contínua e uniforme durante 50 anos da quantidade máxima permissível.

Beach e colaboradores⁽⁷⁾ estabeleceram ainda taxas de excreção urinária para as seguintes situações de incorporação:

- a) Incorporação única levando a um valor de carga corporal de 148 Bq (0,004 μ Ci).
- b) Incorporação uniforme e contínua a uma taxa constante de 296 Bq/ano (0,008 μ Ci/ano).
- c) Incorporação uniforme e contínua a uma taxa constante de 148 Bq/ano (0,004 μ Ci/ano).
- d) Incorporação uniforme e contínua a uma taxa de 29,6 Bq/ano (0,008 μ Ci/ano). Esta taxa de incorporação fornecerá o valor da carga corporal máxima permissível $1,5 \times 10^3$ Bq (0,04 μ Ci) após 50 anos de exposição.
- e) Incorporação contínua durante t dias que levará a metade da carga corporal máxima admissível, (740 Bq) a qual é considerada pelo autor como nível de ação.

Os resultados dos cálculos de excreção urinária baseados nos 5 tipos de incorporação são mostrados na figura 4.

Vários autores^(44,105,106) baseando-se nos modelos de excreção postulados por Langham⁽⁸²⁾ desenvolveram modelos matemáticos descrevendo a

Tabela 5 - Níveis de investigação derivados para excreção urinária de plutônio para duas condições de incorporação⁽⁶⁹⁾

t (dias)	Nível derivado de investigação			
	Eu		Eu*	
	Bq/dia	pCi/dia	Bq/dia	pCi/dia
7	$1,702 \times 10^{-3}$	0,046	$1,998 \times 10^{-4}$	0,0054
14	$1,11 \times 10^{-3}$	0,030	$2,553 \times 10^{-4}$	0,0069
30	$6,66 \times 10^{-4}$	0,018	$3,33 \times 10^{-4}$	0,0090
90	$3,33 \times 10^{-4}$	0,009	$4,921 \times 10^{-4}$	0,0133
180	$2,102 \times 10^{-4}$	0,0057	$6,253 \times 10^{-4}$	0,0169
360	$1,33 \times 10^{-4}$	0,0036	$7,918 \times 10^{-4}$	0,0214

Eu - excreção urinária correspondente a uma exposição crônica durante t dias de 1/20 da dose anual permissível.

Eu* - excreção urinária no primeiro dia após uma incorporação crônica durante t dias a qual resultará no final de um ano o valor de 3/10 da CCP.

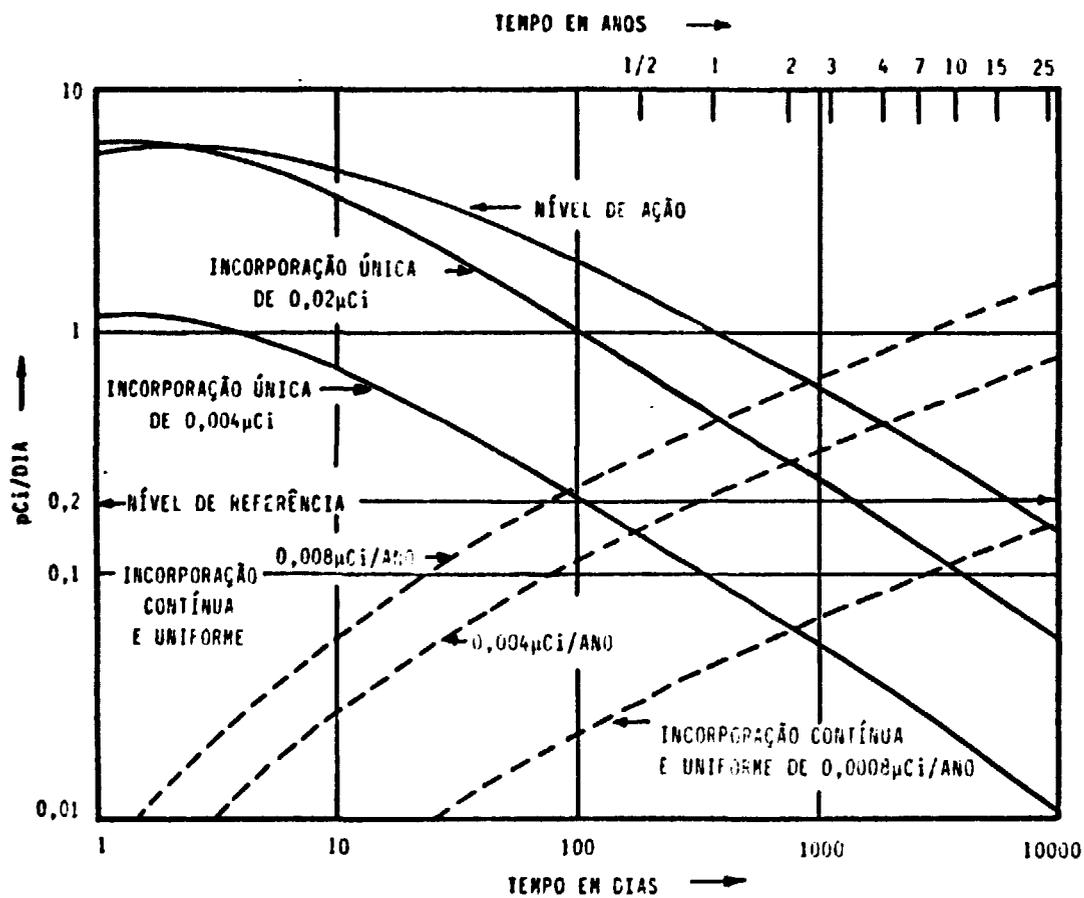


Figura 4 - Valores previstos de excreção urinária seguinte a incorporações únicas de 0,004 µCi e 0,02 µCi e também seguintes a incorporações contínuas a taxas de 0,003; 0,004 e 0,0008 µCi/ano. O autor propõe um nível de referência e um nível de ação⁽⁷⁾

excreção urinária após a inalação de compostos de plutônio. Programas de computador foram elaborados por esses autores para calcular a carga corporal a partir dos valores fornecidos pelas análises de urina. Esses programas são extremamente úteis para uma avaliação imediata e exata da dose recebida pelo trabalhador.

4.3. NÍVEIS DE PREFERÊNCIA SEGUNDO AS NORMAS INTERNACIONAIS MAIS RECENTES

A partir de 1977 a CIPR⁽⁶⁷⁾ efetuou uma série de mudanças nos conceitos vistos anteriormente.

Nesta nova filosofia da CIPR o conceito de carga corporal máxima permissível foi abandonado sendo então substituído pelo limite de incorporação anual (LIA).

O LIA é definido como a quantidade de um radionuclídeo que ao ser continuamente incorporado, durante um ano, irá resultar numa dose equivalente efetiva comprometida ao final de cinquenta anos de exposição igual ao limite de dose equivalente efetiva anual. A tabela 6 apresenta os valores de LIA para plutônio⁽⁶⁵⁾.

O compromisso de dose equivalente para um tecido é definida como a integral no tempo da taxa de dose equivalente neste tecido após a incorporação de um radionuclídeo até o seu completo decaimento físico ou eliminação. A CIPR⁽⁶⁷⁾ recomenda um período de integração de 50 anos para a avaliação da dose total a qual é chamada de dose equivalente comprometida.

Pode-se então afirmar que um trabalhador que incorpora uma atividade de 1 LIA por ano durante 50 anos não ultrapassará o limite de dose recomendado pela CIPR, isto é, um trabalhador atingirá um determinado conteúdo máximo no seu corpo (CCMA - carga corporal máxima alcançável) ,

sem ultrapassar os limites anuais de dose. Este valor de CQMA, calculado por Adams⁽¹⁾, resultará nos tecidos irradiados uma dose equivalente anual, no 50º ano após o início da exposição, igual ao limite anual de dose. Os valores citados de CQMA são apresentados na tabela 6.

Os níveis de referência baseados no valor da carga corporal máxima permissível devem ser portanto modificados para tornarem-se compatíveis com as novas recomendações contidas na CIPR^(65,67).

Esses níveis de referência, segundo a CIPR⁽⁶⁴⁾ devem ser estabelecidos da seguinte maneira:

- Nível de Interrupção: é um nível de excreção urinária que se ultrapassado indica que o limite de incorporação anual (LIA) foi excedido e que o trabalho deve ser interrompido e as condições de segurança melhoradas. Deve-se lembrar, porém, que para os radio-nuclídeos de meia vida efetiva longa, como é o caso do plutônio, este valor seria extremamente restritivo e portanto pode-se estabelecer um valor mais realista como nível de interrupção, o qual será discutido no capítulo 7.
- Nível de Investigação: é um nível de excreção urinária que se ultrapassado indica que a quantidade incorporada excedeu a 3/10 do valor do LIA na fração de tempo da medida. Neste caso deve-se conhecer os motivos que levaram a esta dose para que os eventos desta natureza sejam evitados.
- Nível de Registro: é um nível de excreção urinária que se ultrapassado indica que a quantidade incorporada excedeu a 1/10 do LIA na fração de tempo da medida e, cujo valor deve ser anotado. Deixa-se de registrar valores de excreção urinária que correspondam a uma incorporação menor que 1/10 do LIA.

Tabela 6 - Padrões de Proteção Radiológica para o controle de exposição interna ao Pu baseado nas novas recomendações da CIPR⁽⁶⁵⁾

Isótopo	Classe	LIA				CCIA	
		Inalação		Ingestão		Bq	nCi
		Bq	nCi	Bq	nCi		
²³⁸ Pu	W	200	5,4	3×10^5	$8,1 \times 10^3$	800	22
	Y	600	16,2	3×10^6	$8,1 \times 10^4$	800	22
²³⁹ Pu	W	200	5,4	2×10^5	$5,4 \times 10^3$	800	22
	Y	500	13,5	2×10^6	$5,4 \times 10^4$	800	22
²⁴⁰ Pu	W	200	5,4	2×10^5	$5,4 \times 10^3$	800	22
	Y	500	13,5	2×10^6	$5,4 \times 10^4$	800	22

LIA - Limite de incorporação anual

CCIA - Carga corporal máxima alcançável definida por Adams e Colaboradores⁽¹⁾ com base no LIA

Levando em conta essas definições temos que um nível de investigação (NI) será:

$$NI = \frac{3}{10} \times LIA \times \frac{1}{N}$$

onde n é o número de monitorações realizadas no ano. Como exemplo pode-se calcular o NI para um isótopo de ^{239}Pu , classe W, com uma periodicidade de amostragem trimestral e tem-se

$$NI (^{239}\text{Pu}, \text{ classe W, 3 meses}) = \frac{3}{10} \times 200 \times \frac{1}{4} = 15 \text{ Bq}$$

Segundo esse exemplo, deve-se estabelecer um nível de excreção urinária correspondente a uma incorporação de 15 Bq para cada trimestre de exposição.

Para se estabelecer os níveis de referência para excreção urinária assumindo-se que as análises radiotoxicológicas serão realizadas trimestralmente, é de fundamental importância, conhecer-se a frequência de trabalho com plutônio durante esse intervalo. Deve-se saber as datas em que o trabalhador fica exposto.

Sabe-se que além do decaimento físico do material radioativo existe uma eliminação biológica efetuada pelo corpo humano e esta é proporcional ao conteúdo de material radioativo nos órgãos de deposição em cada instante de eliminação, portanto, é importante também saber-se o tempo decorrido entre uma possível incorporação (ou incorporações) e o momento da coleta da amostra de urina para análise.

Concluindo, pode-se dizer que os níveis de referência serão estabelecidos de acordo com a frequência de exposição do trabalhador e da coleta de urina. Os níveis estabelecidos para um trabalhador exposto continuamente, 8 horas por dia durante 250 dias por ano será diferente daquele

estabelecido para um trabalhador que se expõe durante 8 horas por dia durante 5 dias no ano.

Deve-se lembrar ainda que esses níveis de referência podem assumir valores de excreção urinária extremamente baixos, valores esses, abaixo do limite de detecção das técnicas mais sensíveis de determinação de ^{239}Pu em urina. Portanto, um controle adequado pode ser mantido sobre os trabalhadores através da monitoração do local de trabalho.

Nesses casos a análise radiotoxicológica fornecerá informações a respeito da quantidade de plutônio que está sendo acumulada no corpo de uma maneira constante ou então mostrará uma contaminação acidental importante.

Nos casos onde o nível de investigação apresentar um valor abaixo do limite de detecção do método analítico adotado, pode-se estabelecer como nível de referência o próprio limite de detecção do método e deixa-se o indivíduo trabalhar até que o seu valor de excreção urinária de ^{239}Pu atinja este nível, que pode corresponder a incorporação equivalente a várias vezes o LIA, com a ressalva que esta incorporação nunca seja maior do que a quantidade total que o trabalhador pode incorporar durante sua vida de trabalho.

A partir desse momento, outros limites de referência serão estabelecidos para os anos seguintes de maneira que no final de 50 anos de trabalho com plutônio o indivíduo não incorpore mais do que 50 LIA_g.

5. PROCEDIMENTOS RADIOQUÍMICOS

5.1. REVISÃO DOS MÉTODOS ADOTADOS E MÉTODO DESENVOLVIDO

Após a II Grande Guerra, com a possibilidade de um incremento no uso da energia nuclear, tanto para fins pacíficos como de defesa militar, tornou-se essencial o desenvolvimento de métodos de análise para a detecção de pessoas possivelmente contaminadas com plutônio. Os métodos analíticos requeriam um procedimento radioquímico acurado para alcançar uma separação satisfatória do Pu da matriz biológica⁽¹³³⁾.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (OAA) publicaram uma coleção de procedimentos para a análise de radionuclídeos em amostras biológicas, indicando os critérios para a escolha do método radioquímico mais adequado.

Uma série de métodos foram desenvolvidos por vários autores para a determinação de plutônio em urina^(2,4,11,16,18,21,28,34,35,36,37,39,46,47,48,52,74,76,77,78,81,85,88,94,100,108,114,116,117,119,119,121,124,125,126,133,134,136,139,142,143,144,145,146,149,152) e esses métodos apresentam basicamente as seguintes etapas:

- 5.1.1. Oxidação da matéria orgânica
- 5.1.2. Concentração do plutônio (no caso de análise de urina, baseada essencialmente no procedimento de coprecipitação).
- 5.1.3. Purificação do radionuclídeo que é feita, na grande maioria dos métodos, por extração por solvente ou troca iônica.
- 5.1.4. Preparação de fontes para contagem por eletrodeposição ou de posição direta.
- 5.1.5. Medida da atividade por espectrometria alfa.

Cada uma dessas etapas foram realizadas de maneiras diferentes pelos autores e, pode-se resumir cada etapa como segue.

5.1.1. OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

O pré tratamento da amostra tem a finalidade de decompor toda a matéria orgânica e também de quebrar qualquer complexo orgânico de plutônio, obtendo-o na forma iônica.

A oxidação da amostra de urina pode ser feita com HNO_3 (100 a 200 ml por litro de urina)^(21,74); ácido nítrico - peróxido de hidrogênio^(25,126); ácido nítrico - permanganato de potássio⁽¹⁴⁶⁾; ácido nítrico e ácido perclórico^(15,16,139); ácido nítrico - ácido sulfúrico⁽¹¹⁾ e ácido clorídrico - peróxido de hidrogênio⁽¹³⁵⁾. Essas oxidações são realizadas a quente em temperaturas que variam de 60° a 100°C. No final desse pré tratamento obtém-se uma solução clara a qual é usada na etapa seguinte.

5.1.2. CONCENTRAÇÃO DO PLUTÔNIO

O procedimento de concentração pode ser considerado como uma primeira etapa de purificação porque ele fornece um certo grau de separação do plutônio de alguns emissores beta e de alguns emissores alfa naturais contidos na amostra.

O plutônio pode ser coprecipitado com oxalato de cálcio diretamente de uma urina acidificada⁽⁷⁸⁾. O precipitado obtido é calcinado a carbonato e depois dissolvido em ácido para posterior precipitação com hidróxido de lantânio. Bains⁽²⁾ relata um método para coprecipitação de plutônio com oxalato de cálcio em solução a $\text{pH} = 1$, por adição de 50 ml de uma solução de ácido oxálico a 8% e hidróxido de amônio. O precipitado é calcinado a carbonato a temperatura de 750 a 800°C. Procedimentos

similares foram adotados por vários autores^(26,96).

Um outro procedimento aceitável para a concentração de plutônio é a sua precipitação com fosfatos de alcalinos terrosos. Neste procedimento adiciona-se ácido nítrico à amostra em uma concentração acima de 0,1 molar e a temperatura é elevada a 85°C, adicionando-se então ácido fosfórico (1 ou 2 ml) ou fosfato de cálcio (60 mg de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ por 100 ml de amostra) e o pH é elevado a 8 com amônia concentrada.

Um outro método utilizado é a coprecipitação com fosfato de bismuto e este método separa plutônio de urânio e produtos de fissão⁽²⁴⁾. Pu(III) e Pu(IV) são quantitativamente carregados de soluções nítricas de pH aproximadamente igual a 1. Neste método a valência de plutônio é ajustada para três (Pu III) por adição de solução saturada de dióxido de enxofre^(52,77) ou cloreto de hidroxilamina^(9,114). Adiciona-se então à amostra ácido fosfórico em concentração acima de 0,1 M e um sal de bismuto (10 mg a 1 g por amostra). A temperatura é elevada a 65°C para garantir uma ótima condição de precipitação. Neste caso, pode estar presente no precipitado alguma contaminação alfa natural do ácido fosfórico⁽⁵⁹⁾.

Cocristalização com rodizonato de potássio é outro método para a concentração de plutônio presente em amostras de urina⁽¹⁵²⁾. A amostra de urina é acidificada com ácido clorídrico pH maior do que 2 e então adiciona-se rodizonato de potássio. O pH é finalmente elevado a 9 com hidróxido de sódio. A cristalização ocorre quando adiciona-se álcool etílico à solução.

Outro método de separação que foi utilizado logo após a descoberta de plutônio é a coprecipitação com fluoreto de lantânio. Ele fornece uma descontaminação satisfatória de íons monovalente, divalente e hexavalente⁽²⁴⁾.

Para a coprecipitação com fluoreto de lantânio o resíduo obtido no pré tratamento é dissolvido em ácido clorídrico (concentrações entre 1 M e 8 M), ou em ácido nítrico 2 M. A esta solução adiciona-se o sal de lantânio (0,25 ng a 2,5 mg) e o fluoreto é precipitado com a adição de ácido fluorídrico concentrado. Nessas condições o plutônio é carregado como Pu(III) ou Pu(IV), portanto, geralmente adiciona-se um redutor para precipitar o plutônio. Para esta finalidade os redutores que podem ser adicionados à amostra de urina são: hidroxilamina, hidroxilamina e ferro (II)^(99,106) e dióxido de enxofre⁽¹¹⁾.

A contaminação alfa presente nos reagentes, especialmente nos sais de lantânio, pode se depositar na fonte preparada para contagem. Essa atividade alfa pode ser removida dos sais de lantânio por troca iônica⁽⁴⁰⁾ ou por extração com tenoiltrifluor acetona⁽⁴²⁾.

A coprecipitação com fluoreto de lantânio é seguida de outros passos de purificação com a finalidade de isolar o plutônio, e para isto, o precipitado é dissolvido em nitrato de alumínio^(37,100,108,117, 119,121,146) ou ácido clorídrico⁽⁹⁹⁾ e a solução é então purificada por extração com tenoiltrifluoracetona (TTA).

5.1.3. PURIFICAÇÃO DO RADIONUCLÍDEO

5.1.3.1. PURIFICAÇÃO POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

Um grande número de reagentes bifuncionais os quais formam complexos de coordenação fortes com íons metálicos foram investigados na purificação do plutônio. Esses complexos são mais solúveis em solventes orgânicos não polares, tais como benzeno e tetracloreto de carbono, do que em fase aquosa, e são portanto extraíveis. Desses compostos a 2 tenoiltrifluoracetona (TTA) e o sal de amônio, N-nitrosifenilhi-

droxilamina (cupferron) são os mais usados em análises radioquímicas.

O TTA é usado em várias análises radioquímicas de plutônio, em passos simples de purificação⁽¹²⁷⁾ em análises rápidas ou em combinação com passos de coprecipitação envolvendo trifluoreto de lantânio (LaF_3)^(44,104) ou fosfato de bismuto⁽⁷⁷⁾.

O TTA é muito usado em procedimentos para a determinação de Pu em materiais biológicos especialmente em urina^(37,96,117,119).

O tenoiltrifluoracetona (TTA) é um reagente bifuncional o qual forma complexos de coordenação com plutônio especialmente no estado tetravalente⁽²⁴⁾. Portanto a valência do plutônio é ajustada para quatro (IV) com um ciclo de oxi-redução antes da extração com TTA⁽¹⁰⁷⁾.

O plutônio é reduzido primeiro para Pu(III) com iodo, hidrazina ou hidroxilamina e então oxidado a Pu(IV) com nitrito. Se o plutônio foi previamente coprecipitado com trifluoreto de lantânio sua valência é III ou IV e, portanto, somente a oxidação a Pu(IV) com nitrito é necessária.

O precipitado de fluoreto é dissolvido em 30 a 40 ml de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 2 M, acidificado com ácido nítrico 0,5 M e a valência de plutônio é ajustada com 0,25 ml de nitrito de sódio 2 M. Normalmente usa-se concentração de TTA 0,2 M em tolueno ou 0,45 M em benzeno para extração de plutônio, este é então reextraído em ácido clorídrico 8 M ou ácido nítrico 8 M. A fase orgânica pode então ser mineralizada e o resíduo dissolvido para eletrodeposição. A recuperação de plutônio é de aproximadamente 90% e a separação de urânio, neptunio e transplutônicos é satisfatória. Valores do branco são da ordem de 0,016 dpm por amostra de urina e a atividade mínima detectável de plutônio é de aproximadamente 0,04 dpm com um nível de confiança de 99%⁽¹¹⁷⁾.

37

Butler^(14,17) extraiu plutônio com triisooctil amina (TIOA) ou alamina-336 em xileno e obteve uma recuperação da ordem de 99%.

Testa⁽¹³⁹⁾ extraiu plutônio usando tri-n-octil amina (TnOA) como fase estacionária em cromatografia de extração.

Bokowski⁽⁸⁾ usou HDEHP em clorofórmio para extrair plutônio.

Foi usado trioctil fosfina (TOPO) como fase estacionária em cromatografia de extração para extrair Pu em urina⁽¹⁴⁰⁾.

5.1.3.2. PURIFICAÇÃO POR MÉTODOS DE TROCA IÔNICA

Métodos de troca iônica tem sido usados em vários procedimentos para a determinação de plutônio em materiais biológicos⁽¹¹⁾, especialmente em urina^(73,152).

O mecanismo de separação e a capacidade de troca das resinas aniônicas são baseadas nas diferentes estabilidades dos complexos aniônicos do plutônio. Em ácido nítrico e ácido clorídrico o Pu(IV) é bem retido, enquanto íons trivalentes não o são⁽²⁴⁾.

A separação de plutônio de amostras biológicas é geralmente, feita com ácido nítrico (HNO_3) 7,5%. A valência de plutônio é ajustada para IV com um ciclo de oxi-redução antes de sua adsorção na coluna. Para este fim um redutor tal como I^- , Fe(II), Ni_2O_3 deve ser empregado para levar todo o plutônio ao estado III, adiciona-se então íon nitroso para estabilizar o estado tetravalente⁽²⁴⁾. Em bioensaios, normalmente a solução analisada vem de um pré-tratamento redutor como por exemplo com trifluoreto de lantânio⁽¹⁵²⁾ ou coprecipitação com fosfato de bismuto⁽¹¹⁴⁾ ou ainda mineralização úmida com ácido nítrico e peróxi-

do de hidrogênio^(47,118,145). Nesses casos é suficiente a adição de NO_2^- para obter todo o plutônio como plutônio (IV).

A separação do plutônio por troca iônica requer um tratamento preliminar da amostra de urina tal como mineralização úmida e coprecipitação; a simples oxidação com ácido nítrico por aquecimento não é suficiente para garantir resultados reproduzíveis.

Uma série de resinas trocadoras de ânions foram empregadas na separação de plutônio. Henley⁽⁴⁶⁾ preferiu a Dowex 2 x 10 pois obteve uma boa separação de plutônio. Leidt, Marshall e Sanders⁽⁸⁹⁾ fizeram um estudo de resinas para separação de plutônio. Campbell⁽¹⁸⁾, Kressin e Waterbury⁽⁷⁹⁾ concluíram que a Dowex 1 x 2 foi a mais aceitável para a separação do plutônio em HNO_3 8 M.

5.1.4. PREPARAÇÃO DE FONTES PARA CONTAGEM

Um problema universal na radioquímica do plutônio é a preparação de fontes aceitáveis para a contagem das partículas alfa. Em função do curto alcance da partícula alfa na matéria, a espessura do material depositado deve ser limitada. Este fato é importante porque se o depósito for espesso a partícula alfa perderá energia por interação com o próprio meio e, a distribuição da altura de pulso será espalhada.

Dois métodos tradicionais são muito usados para a preparação de fontes alfa para espectrometria, que são:

- 1) Evaporação direta de uma solução aquosa ou orgânica
- 2) Eletrodeposição

A eletrodeposição é preferível a deposição direta por causa de seu efeito de separação do radionuclídeo em estudo dos sais presentes na amostra, os quais podem inibir a eficiência e a reprodutibilidade dos

resultados⁽¹⁰⁴⁾. No entanto, quando são necessários métodos rápidos de análise, como no caso de um acidente, a deposição direta é preferível.

Na deposição direta, após uma coprecipitação com fluoreto de lantânio, o precipitado é dissolvido em água destilada ou ácido nítrico e transferido para um disco de aço inox ou platina com uma micro pipeta e o depósito é então secado sob lâmpada infra vermelha e queimado com aquecimento ao rubro. Chenley e colaboradores⁽²⁰⁾ descreveram um procedimento para preparação de fontes de plutônio por este método.

Atualmente, tem sido mais usada a deposição direta da amostra após uma extração por solvente^(11,16) ou purificação por troca iônica⁽³⁶⁾. A solução final nestes casos é evaporada diretamente no disco de aço inox.

Em análises de rotina o método mais usado para a preparação de fontes é a eletrodeposição. Este método garante a descontaminação final de alguns alfa emissores naturais, a separação dos sais presentes na amostra e a obtenção de um depósito compacto e uniforme o qual não está sujeito a perdas durante o manuseio e é capaz de manter-se inalterado por longos períodos de tempo, principalmente para propósitos de registro⁽¹⁰⁴⁾. Este método é importante principalmente para a análise das energias alfa da amostra.

Um dos primeiros métodos usados para obtenção de fontes eletrodepositadas foi descrito por Schwendiman e colaboradores⁽¹²⁰⁾ em 1951. Neste método a solução clorídrica final obtida na purificação é evaporada até 1 ml e neutralizada com KOH 8 M. A esta solução adiciona-se 5 ml de KOH 2 M e 2 ml de hipoclorito de sódio a 5% para obter todo o plutônio como Pu(IV) e esta solução é transferida para uma célula de eletrodeposição com água destilada; a concentração final de alcali é

de 1 M. O plutônio é então eletrodepositado em um disco de aço inox polido, a 200 mA por 5 horas. No final do período de deposição a célula é desconectada e o disco é removido, secado sob lâmpada e calcinado. A recuperação do plutônio é de 80% mas esta recuperação pode ser melhorada por um aumento da corrente para 400 mA e um tempo de eletrodeposição de 5,5 horas^(26,46). Verificou-se que a presença de ferro acima de 100 µg inibe a eletrodeposição⁽²⁶⁾.

Um método aceitável foi descrito por Mitchell⁽¹⁰¹⁾ usando cloreto de amônio para uma rápida eletrodeposição de plutônio. O resíduo obtido dos passos de purificação é levado para 1 ml com ácido clorídrico e transfere-se então a solução para a célula de eletrodeposição com 2 lavagens de 1 ml de água destilada. Adiciona-se então hidróxido de amônio até que a solução se torne básica, e leva-se então o pH para 1 com ácido clorídrico 2 M. O volume final obtido é de 4 a 5 ml e a concentração de cloreto é de 0,1 a 0,2 g/ml. Procede-se então a eletrodeposição usando-se um cátodo de platina (3,8 cm²) e uma corrente de 2,5 A. O tempo necessário para a eletrodeposição é de 15 a 20 minutos.

Shipman e Weiss⁽¹²⁵⁾ eletrodepositaram plutônio a 2,5 a 3 A durante 20 minutos de uma solução de cloreto de amônio 6 M a qual duas gotas de ácido clorídrico concentrado foram adicionadas. Major⁽⁹⁴⁾ usou este método para preparar fontes a partir de amostras biológicas. Donnam e Dukes⁽³²⁾ verificaram que a adição de urânio-238 como carregador fornece uma recuperação de plutônio de 97,6 a 100%. Eles verificaram também que a presença de nitrato e sulfato na solução acima de 50 mg reduz o rendimento.

O método de Mitchell foi modificado por Miller e colaboradores⁽⁹⁹⁾ e o procedimento modificado foi adotado por Dalton⁽²⁶⁾ para deposição quantitativa de plutônio. Neste caso a eletrodeposição é feita a

500 mA por 1 a 1,5 horas. A eletrólise é então extinta com 1 ml de amônia antes de desconectar a célula da unidade de deposição. A recuperação obtida foi de aproximadamente 100%.

Um outro método de preparação de fontes eletrodepositadas de plutônio é usando-se o sistema de nitrato de amônia^(88,118). O resíduo da purificação de plutônio é dissolvido em ácido nítrico, e adiciona-se amônia à esta solução para obtenção de uma certa concentração de nitrato de amônia. O eletrólito é então transferido para a célula com lavagens, sendo o volume total de aproximadamente 10 ml. Concentrações de nitrato de amônia de 0,075 M a 0,3 M podem ser toleradas sem afetar a recuperação de plutônio. Concentrações de ácido nítrico de 0,1 M a 0,2 M permitiram a maior recuperação reprodutível. O plutônio é depositado em disco de aço inox por aplicação de um potencial de 15 volts na célula por 3 horas.

5.1.5. ESPECTROMETRIA ALFA

A técnica de espectrometria alfa consiste, basicamente, em se determinar a intensidade e a energia das partículas alfa por meio de um processo de interação das partículas com o detector. Desta interação resultam impulsos elétricos que são amplificados e enviados a um analisador de impulsos que os classificará em função da energia.

Em 1964 Nielson e Beasley⁽¹⁰⁴⁾ revisaram os métodos mais importantes utilizados para contagem da atividade alfa em amostras biológicas. Dentre eles destacavam-se as câmaras de ionização, os contadores proporcionais e os contadores de cintilação. Para a identificação no núcleo emissor alfa através da energia da partícula alfa, pela análise da altura de pulso, eram usados os detectores de ionização tipo câmara de grade e os detectores de estado sólido de silício.

Com a utilização das câmaras de ionização de grade (Frisch) e com os detectores de estado sólido de 1,4 cm de diâmetro⁽¹⁰⁴⁾ conseguiu-se uma considerável melhoria nos valores de radiação de fundo (RF). Nielson e Beasley⁽¹⁰⁴⁾ relataram valores de RF de 0,5 a 3 contagens por 24 horas (0,0003 a 0,0021 min⁻¹). Com os detectores de estado sólido foram obtidos valores de eficiência de até 30% quando a área do depósito de plutônio era de 1/8 de polegada. Esses valores de RF também foram obtidos nos trabalhos de Sandalls e Morgan⁽¹¹⁶⁾.

Em 1962, Lister⁽⁹²⁾, relata as vantagens da utilização dos detectores de estado sólido tipo barreira de superfície. O RF desses detectores é virtualmente zero (1 ou 2 contagens em 24 horas) e uma eficiência de contagem da ordem de 30% pode ser obtida com fontes eletrodepositadas de pequena área. As resoluções obtidas são excelentes e pode-se escolher a faixa de energia para detecção de um determinado radioisótopo. Holm⁽⁵³⁾ faz também uma revisão dos métodos de espectrometria alfa para os actinídeos.

Perry⁽¹⁰⁹⁾ também descreve algumas aplicações dos detectores barreira de superfície na medida de amostras biológicas para fins de proteção radiológica, e Lally⁽⁸⁷⁾ descreve o uso desses detectores para amostras biológicas e ambientais.

No presente momento valores de RF da ordem de 0,0004 min⁻¹ são facilmente obtidas com detectores de área entre 300 e 400 mm², normalmente usados para amostras biológicas e ambientais⁽⁸⁰⁾.

5.1.6. OPÇÃO PELO MÉTODO QUÍMICO MAIS CONVENIENTE PARA A FINALIDADE DESTE TRABALHO

Como mostrado no item 5.1, encontra-se na literatura uma grande variedade de métodos químicos aplicáveis a um controle rotineiro

ro de plutônio em urina para fins de proteção radiológica.

Em razão dos limitados recursos financeiros de que dispunha-se optou-se por um método de baixo custo, com o máximo aproveitamento dos equipamentos e reagentes então disponíveis, mas que satisfizesse a sensibilidade requerida neste tipo de trabalho.

5.2. EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES

5.2.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

- Balança analítica marca Mettler modelo H-54.
- Agitador magnético, marca Fanem.
- Agitador de Erlenmeyer, marca Ética.
- Agitador de tubos Vortex-Genie, marca Scientific Industries Inc., modelo K-550-G.
- Chapa aquecedora marca Corning, modelo PC-351.
- Centrífuga marca Fanem, modelo 204 NR.
- Fonte de tensão de 0 a 10 volts, marca Tectrol, modelo TC 10-05.
- Bomba de vácuo marca Primar, modelo 141.
- pHmetro marca Metrohm Herisau, modelo ES 20.
- Pipetas automáticas de 40 μ l a 200 μ l e de 1 ml a 5 ml, marca Oxford.
- Tubos de ensaio de 100 mm x 20 mm de polipropileno, Vidro-labor.
- Célula de eletrodeposição em lucite e latão confeccionada da no IPEN.
- Discos de latão revestidos de níquel de 30 mm de diâmetro.
- Fio de platina de 2 mm de diâmetro.

- Sistema de detecção composto por:
 - . detector barreira de superfície modelo SBEJ 300 com área de 300 mm²
 - . sistema multicanal Norland modelo 6240
 - . amplificador ORTEC modelo 451
 - . pré amplificador ORTEC modelo 109A
 - . bomba de vácuo mecânica marca HF.

5.2.2. REAGENTES

- Solução padrão de ²³⁹Pu com atividade de 1,023 x 10⁶ Bq/g (27,66 ± 0,41 µCi/g) calibrada pelo Laboratório de Metrologie des Rayonnements Ionisants, França.
- Solução padrão de trabalho de ²³⁹Pu com atividade de 0,1133 Bq/g (3,1 pCi/g)
- Ácido nítrico 65% P.A.
- Solução de ácido nítrico 1 M
- Solução de ácido nítrico 2 M
- Solução de ácido nítrico 8 M
- Peróxido de hidrogênio P.A.
- Cloreto de hidroxilamina P.A.
- Solução de nitrato de lantânio P.A.
- Ácido fluorídrico concentrado P.A.
- Nitrato de Alumínio P.A.
- Solução de nitrato de Alumínio 2 M em ácido nítrico
- Nitrito de Sódio P.A.
- Solução de nitrito de sódio 2 M
- Solução de Tenoiltrifluoracetona 0,5 M em xileno
- Solução saturada de cloreto de amônio pH = 1
- Solução de tório carregador com 250 µg Th/ml
- Hidróxido de amônio P.A.

- Acetona P.A.
- Álcool etílico P.A.

5.3. MÉTODO QUÍMICO DE ANÁLISE

5.3.1. CONSIDERAÇÕES QUANTO A COLETA DA AMOSTRA

As amostras de urina devem ser coletadas em frascos de polietileno, fora da área de trabalho, para prevenir qualquer contaminação da amostra. O período de coleta deve ser de 24 horas (aproximadamente 1,5 litros) porque a taxa de excreção urinária não é constante durante esse período^(43,93).

As amostras de urina estão sujeitas a deterioração logo após a coleta. Elas podem decompor-se principalmente por ação bacteriana que converte a ureia em amônio e dióxido de carbono o que alterará o pH das amostras e este fato poderá levar a perda de plutônio por adsorção nas paredes do recipiente de coleta, além do aparecimento de odores desagradáveis.

Se a amostra não sofrer o processamento químico imediatamente após a coleta deve-se preservá-la por acidificação com ácido clorídrico 0,1 M, por adição de bactericidas ou por resfriamento.

5.3.2. MÉTODO ANALÍTICO

Descreve-se a seguir o método analítico adotado neste trabalho, e na figura 5 tem-se o fluxograma do mesmo.

5.3.2.1. OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

O procedimento adotado para a oxidação da matéria orgânica é:

- A cada litro de urina adiciona-se 100 ml de ácido nítrico concentrado.

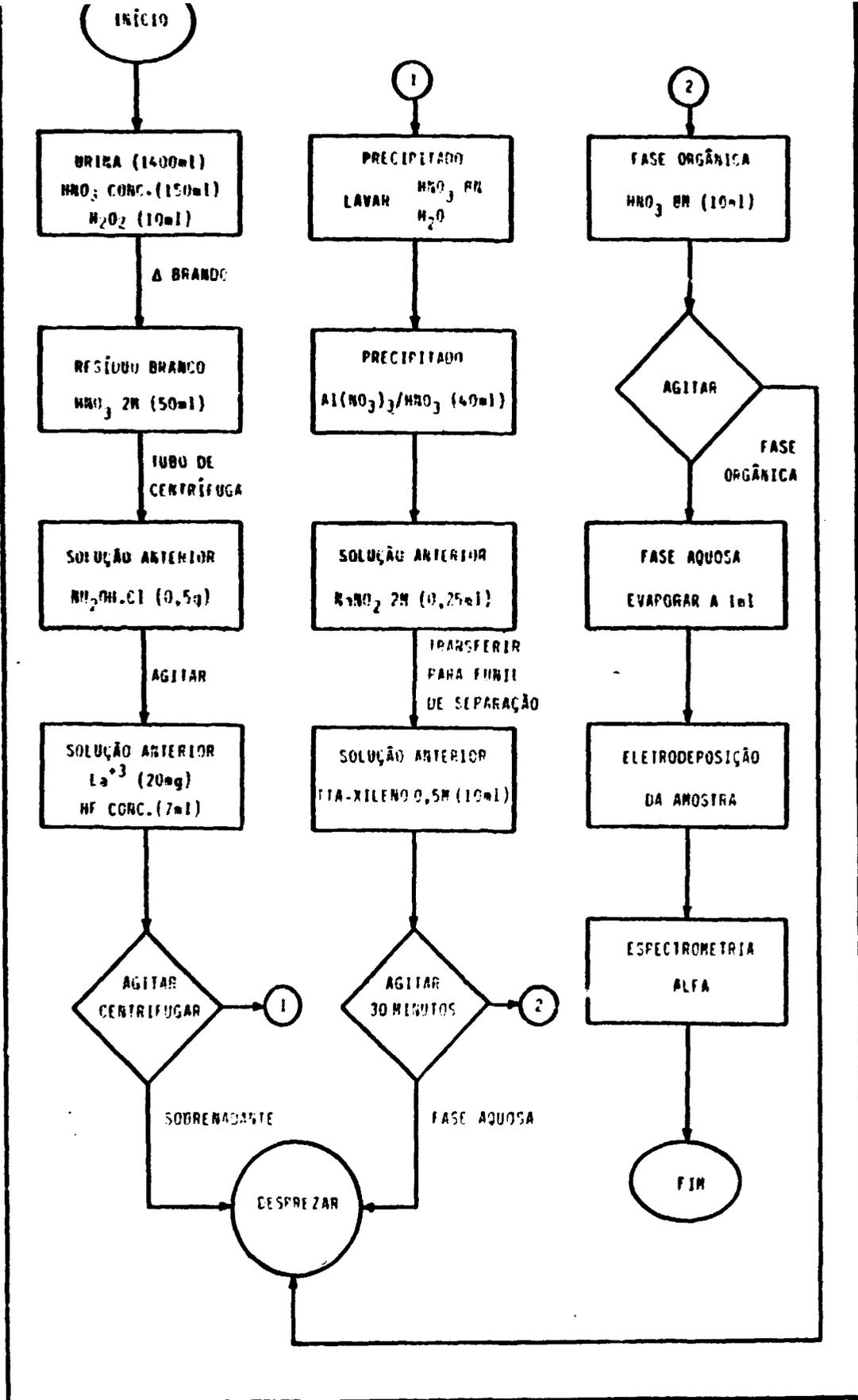


Figura 5 - Fluxograma do Método Químico

- Submete-se a amostra a um aquecimento em torno de 80°C até que o volume total se reduza a 50 ml.
- Adiciona-se então pequenos volumes de peróxido de hidrogênio (10 volumes) em quantidade suficiente para obter-se um resíduo branco.
- Dissolve-se o resíduo em 50 ml de ácido nítrico 2 N.

5.3.2.2. CONCENTRAÇÃO DO PLUTÔNIO PRESENTE NA AMOSTRA

Nesta etapa optou-se pela coprecipitação do Pu(III) com trifluoreto de lantânio (LaF_3).

- A solução obtida na 1ª etapa é colocada num tubo de centrífuga ao qual adiciona-se 0,5 gramas de cloreto de hidroxilamina (NH_2OHCl) o qual leva o plutônio ao estado de oxidação trivalente.
- Adiciona-se ao tubo de centrífuga 1 ml da solução de nitrato de lantânio e 7 ml de ácido fluorídrico concentrado.
- Agita-se a amostra e centrifuga-se a 5000 rpm por 2 minutos.
- O precipitado obtido é então dissolvido em 40 ml de uma solução de nitrato de alumínio em ácido nítrico 2 N.

5.3.2.3. PURIFICAÇÃO DO PLUTÔNIO PRESENTE NA AMOSTRA

Esta etapa consiste na extração do Pu(IV) que se complexa com a tenoiltrifluoracetona (TTA) em xileno.

- À solução obtida na 2ª etapa adiciona-se 0,25 ml nitrito de sódio (NaNO_2) 2 N e deixa-se durante

- 15 minutos para que ocorra a completa oxidação de todo o plutônio a plutônio (IV).
- Transfere-se a solução para um funil de separação ao qual adiciona-se 10 ml de uma solução TTA em xileno 0,5 M.
 - Agita-se o funil mecanicamente durante 30 minutos.
 - Coloca-se o funil num suporte e espera-se a separação das fases orgânica e aquosa, desprezando-se a fase aquosa.
 - Lava-se a fase orgânica com 10 ml de ácido nítrico 3 M e o plutônio passa então para a fase aquosa, desprezando-se a fase orgânica.
 - Evapora-se a solução até aproximadamente 1 ml.

5.3.2.4. ELETRODEPOSIÇÃO DA AMOSTRA

O plutônio obtido no passo anterior é eletrodepositado segundo a técnica de Wenzel e Herz⁽¹⁵⁵⁾.

O conjunto para eletrodeposição é composto por uma fonte de tensão, uma célula de eletrodeposição, discos de latão revestidos de níquel espelhado e fio de platina de 2 mm de diâmetro.

Para a montagem da célula deve-se lavar o disco níquelado com acetona para retirar qualquer vestígio de gordura. Seca-se o mesmo e coloca-se sobre o suporte de latão da célula de eletrodeposição aberta. Fecha-se então a célula parafusando-se o cilindro de lucite no suporte de latão. A seguir adiciona-se 5 ml de solução saturada de cloreto de amônio, 0,1 ml de solução de nitrato de tório (usado como carregador) e a solução amostra de plutônio. Liga-se então os dois contatos (ânodo e cátodo) na fonte de tensão.

As condições para a eletrodeposição quantitativa de plutônio são:

- ânodo fio de platina de 2 mm de diâmetro
- cátodo disco de latão revestido de níquel
- eletrólito 5 ml de solução saturada de NH_4Cl .
- pH = 1
- distância entre os eletrodos 0,5 cm
- área de deposição 0,8 cm²
- densidade de corrente 1,5 A/cm²
- tempo de eletrodeposição .. 30 minutos
- carregador $Th(NO_3)_3$ 25 µg

Um minuto antes do término da eletrodeposição adiciona-se 1 ml de hidróxido de amônio concentrado com a finalidade de fixar o depósito. Retira-se então o disco da célula, o qual é lavado com etanol e calcinado em mufla a 600°C.

5.3.2.5. ESPECTROMETRIA ALFA

Utilizou-se um detector barreira de superfície modelo SBEJ 300-500, cuja área ativa é de 300 mm² e a tensão de operação de 130 volts. A distância entre a amostra e o detector foi mantida em 2 mm, e o tempo de contagem de 50.000 seg e, a pressão da câmara de 10⁻³ torr.

6. RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA, RENDIMENTO E SENSIBILIDADE DO MÉTODO

6.1. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM DO DETECTOR UTILIZADO

Determinou-se a eficiência de contagem colocando-se uma fonte padrão de ^{239}Pu , eletrodepositada e calibrada pelo Laboratório de Metrologia Nuclear do IPEN, apresentando uma atividade de $(55,5 \pm 0,9)\text{Bq}$.

Foram feitas 10 medidas dessa fonte e as contagens obtidas foram relacionadas com a atividade da fonte padrão. Os resultados são apresentados na tabela 7. As contagens foram realizadas em um tempo de 1000 segundos a uma distância de 2 mm do detector. A eficiência de contagem obtida foi de $(25,72 \pm 0,89)\%$. O espectro característico da fonte padrão é mostrado na figura 6.

6.2. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DA ELETRODEPOSIÇÃO

Para a determinação do rendimento da eletrodeposição adicionou-se a atividades conhecidas da solução padrão de ^{239}Pu diretamente na solução eletrolítica e procedeu-se a eletrodeposição e contagem da amostra conforme descrito no item 5.4.2.4.

A tabela 8 apresenta as atividades iniciais de ^{239}Pu adicionadas à solução eletrolítica, as atividades finais encontradas e os rendimentos calculados.

Foram realizadas 46 deposições e o rendimento obtido foi de $(91,2 \pm 1,2)\%$.

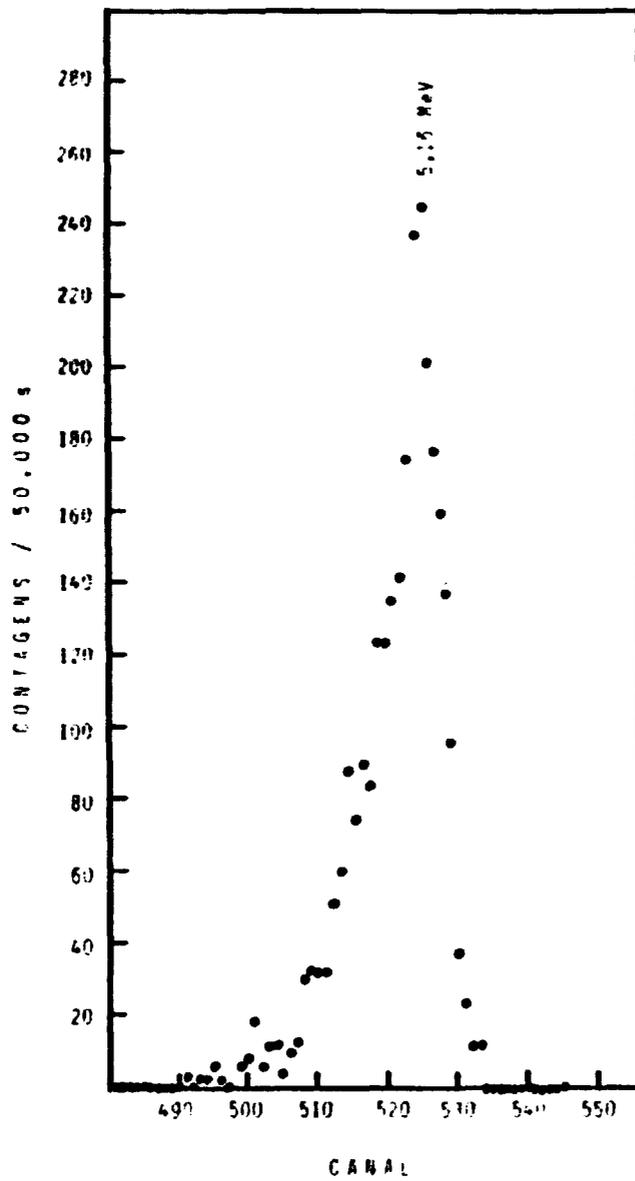


Figura 6 - Espectro de uma fonte padrão de ^{239}Pu

Tabela 7 - Eficiência de contagem do detector

Contagens obtidas	Taxa de contagem (cps)	Eficiência de contagem (%)
12040	12,04	21,7
13240	13,24	23,8
12750	12,75	23,0
13540	13,54	24,4
13530	13,53	24,4
13520	13,52	24,4
12860	12,86	23,2
13490	13,49	24,3
13590	13,59	24,5
13120	13,12	23,6

$$\bar{X} = 23,7$$

$$\sigma = 1,2$$

Tabela 8 - Rendimento da eletrodeposição

Eletrodeposição nº	Atividade adicionada (Bq)	Atividade recuperada (Bq)	Rendimento (%)
1	$1,17 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^{-4}$	91,3
2	$2,34 \times 10^{-3}$	$5,02 \times 10^{-4}$	99,3
3	$3,52 \times 10^{-3}$	$7,58 \times 10^{-4}$	99,8
4	$4,69 \times 10^{-3}$	$9,90 \times 10^{-4}$	38,9
5	$5,86 \times 10^{-3}$	$1,29 \times 10^{-3}$	93,0
6	$7,04 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	99,0
7	$8,21 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$	91,3
8	$1,17 \times 10^{-2}$	$2,53 \times 10^{-3}$	91,0
9	$1,52 \times 10^{-2}$	$3,39 \times 10^{-3}$	91,2
10	$1,74 \times 10^{-2}$	$3,80 \times 10^{-3}$	91,6
11	$1,87 \times 10^{-2}$	$3,96 \times 10^{-3}$	89,0
12	$1,99 \times 10^{-2}$	$4,30 \times 10^{-3}$	99,8
13	$2,23 \times 10^{-2}$	$4,89 \times 10^{-3}$	92,6
14	$2,34 \times 10^{-2}$	$5,03 \times 10^{-3}$	99,4
15	$2,70 \times 10^{-2}$	$5,96 \times 10^{-3}$	93,1
16	$2,95 \times 10^{-2}$	$6,25 \times 10^{-3}$	89,9
17	$3,20 \times 10^{-2}$	$7,06 \times 10^{-3}$	94,9
18	$3,40 \times 10^{-2}$	$7,23 \times 10^{-3}$	89,7
19	$3,52 \times 10^{-2}$	$7,51 \times 10^{-3}$	99,0
20	$4,19 \times 10^{-2}$	$8,91 \times 10^{-3}$	91,5
21	$4,69 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$	91,5
22	$5,28 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-2}$	91,1
23	$5,86 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-2}$	92,6
24	$6,45 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-2}$	89,8

cont...

Eletrodeposição	Atividade	Atividade	Rendimento (%)
nº	adicionada (Bq)	recuperada (Bq)	
25	$7,04 \times 10^{-2}$	$1,53 \times 10^{-2}$	91,5
26	$8,21 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-2}$	91,2
27	$9,38 \times 10^{-2}$	$2,07 \times 10^{-2}$	93,1
28	$1,05 \times 10^{-1}$	$2,27 \times 10^{-2}$	90,5
29	$1,17 \times 10^{-1}$	$2,56 \times 10^{-2}$	92,1
30	$1,29 \times 10^{-1}$	$2,75 \times 10^{-2}$	90,0
31	$1,41 \times 10^{-1}$	$3,09 \times 10^{-2}$	92,5
32	$1,52 \times 10^{-1}$	$3,28 \times 10^{-2}$	90,8
33	$1,64 \times 10^{-1}$	$3,60 \times 10^{-2}$	92,5
34	$1,76 \times 10^{-1}$	$3,72 \times 10^{-2}$	89,1
35	$1,88 \times 10^{-1}$	$4,08 \times 10^{-2}$	91,6
36	$1,99 \times 10^{-1}$	$4,33 \times 10^{-2}$	91,5
37	$2,11 \times 10^{-1}$	$4,63 \times 10^{-2}$	92,5
38	$2,23 \times 10^{-1}$	$4,88 \times 10^{-2}$	92,3
39	$2,34 \times 10^{-1}$	$5,09 \times 10^{-2}$	91,6
40	$2,46 \times 10^{-1}$	$5,25 \times 10^{-2}$	89,9
41	$2,58 \times 10^{-1}$	$5,54 \times 10^{-2}$	90,5
42	$2,70 \times 10^{-1}$	$5,91 \times 10^{-2}$	92,3
43	$2,81 \times 10^{-1}$	$6,11 \times 10^{-2}$	91,4
44	$2,93 \times 10^{-1}$	$6,24 \times 10^{-2}$	89,7
45	$3,05 \times 10^{-1}$	$6,69 \times 10^{-2}$	91,2
46	$3,17 \times 10^{-1}$	$6,95 \times 10^{-2}$	92,6

$$\bar{x} = 91,2$$

$$s = 1,2$$

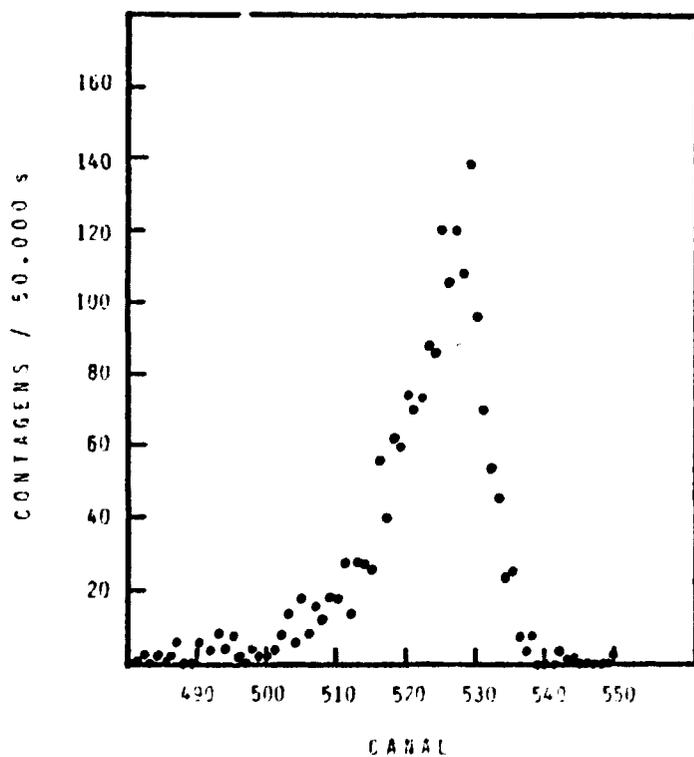


Figura 7 - Espectro de ^{239}Pu obtido após processamento químico de uma amostra de urina

6.3. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO GLOBAL DO MÉTODO QUÍMICO

O rendimento global do método químico refere-se ao rendimento de todas as fases do processamento até a espectrometria alfa, incluindo a eletrodeposição do plutônio.

Para a determinação do rendimento global foram feitas amostras simuladas, adicionando-se atividades conhecidas da solução padrão de trabalho de ^{239}Pu em amostras de urina de indivíduos não expostos a este radioisótopo e submetidas a análise pelo método descrito no item 5.4.2.

A tabela 9 apresenta as atividades de ^{239}Pu adicionadas as amostras de urina brancas, as atividades recuperadas e o rendimento global do método.

Foram feitas 40 amostras simuladas e o rendimento médio obtido foi de $(85,3 \pm 2,0)\%$.

A figura 7 mostra o espectro de ^{239}Pu obtido após processamento químico de uma amostra de urina.

6.4. DETERMINAÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO

Para a determinação da radiação de fundo foram preparados 10 discos a partir de urina de indivíduos não expostos a plutônio submetendo-se as amostras a análise pelo método descrito no item 5.4.2.

Foram submetidas ao método de análise descrito 20 amostras "brancas" de urina e obteve-se o valor de $(3,65 \pm 0,913)$ contagens em 50.000 seg ou $(7,3 \pm 1,62)10^{-5}$ cps.

Tabela 9 - Rendimento global do método

Amostra	Atividade adicionada (Bq)	Atividade recuperada (Bq)	Rendimento total (%)
1	$1,17 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-4}$	84,3
2	$2,34 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-4}$	82,9
3	$3,52 \times 10^{-3}$	$7,02 \times 10^{-4}$	84,1
4	$4,69 \times 10^{-3}$	$9,55 \times 10^{-4}$	85,8
5	$5,86 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-3}$	84,0
6	$7,04 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	84,1
7	$8,21 \times 10^{-3}$	$1,69 \times 10^{-3}$	86,8
8	$1,17 \times 10^{-2}$	$2,41 \times 10^{-3}$	86,7
9	$1,52 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-3}$	81,9
10	$1,74 \times 10^{-2}$	$3,62 \times 10^{-3}$	87,5
11	$1,89 \times 10^{-2}$	$3,67 \times 10^{-3}$	82,5
12	$1,99 \times 10^{-2}$	$4,16 \times 10^{-3}$	87,9
13	$2,23 \times 10^{-2}$	$4,45 \times 10^{-3}$	84,2
14	$2,34 \times 10^{-2}$	$4,78 \times 10^{-3}$	85,0
15	$2,70 \times 10^{-2}$	$5,74 \times 10^{-3}$	89,7
16	$2,93 \times 10^{-2}$	$5,79 \times 10^{-3}$	83,2
17	$3,17 \times 10^{-2}$	$6,44 \times 10^{-3}$	85,8
18	$3,40 \times 10^{-2}$	$7,06 \times 10^{-3}$	87,5
19	$3,52 \times 10^{-2}$	$7,39 \times 10^{-3}$	87,4
20	$4,10 \times 10^{-2}$	$8,14 \times 10^{-3}$	83,5
21	$4,69 \times 10^{-2}$	$9,48 \times 10^{-3}$	85,2
22	$5,28 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$	82,1
23	$5,86 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-2}$	86,3
24	$7,04 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-2}$	84,1

cont...

Amostra	Atividade adicionada (Bq)	Atividade recuperada (Bq)	Rendimento total (%)
25	$8,21 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-2}$	87,5
26	$9,38 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-2}$	82,9
27	$1,04 \times 10^{-1}$	$2,04 \times 10^{-2}$	81,6
28	$1,17 \times 10^{-1}$	$2,35 \times 10^{-2}$	84,6
29	$1,29 \times 10^{-1}$	$2,68 \times 10^{-2}$	87,7
30	$1,41 \times 10^{-1}$	$2,85 \times 10^{-2}$	85,3
31	$1,52 \times 10^{-1}$	$3,11 \times 10^{-2}$	86,0
32	$1,64 \times 10^{-1}$	$3,27 \times 10^{-2}$	83,9
33	$1,76 \times 10^{-1}$	$3,53 \times 10^{-2}$	84,5
34	$1,88 \times 10^{-1}$	$3,87 \times 10^{-2}$	86,9
35	$1,99 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{-2}$	84,5
36	$2,11 \times 10^{-1}$	$4,41 \times 10^{-2}$	88,0
37	$2,23 \times 10^{-1}$	$4,52 \times 10^{-2}$	85,5
38	$2,34 \times 10^{-1}$	$4,84 \times 10^{-2}$	87,0
39	$2,59 \times 10^{-1}$	$5,11 \times 10^{-2}$	83,5
40	$2,81 \times 10^{-1}$	$5,90 \times 10^{-2}$	88,3

$$\bar{x} = 85,3$$

$$\sigma = 2,0$$

6.5. CÁLCULO DO LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO (LID) DO MÉTODO DESCRITO PARA ANÁLISE DE ^{239}Pu EM URINA

Para a determinação do limite de detecção do método a um nível de confiança de 95% utilizou a fórmula abaixo⁽⁹⁷⁾.

$$\text{LID} = 4 \sqrt{\frac{2 \times \text{RF}}{t}} \times \frac{1}{R_M} \times \frac{1}{R_C}$$

onde

LID = limite inferior de detecção (Bq)

RF = radiação de fundo na região do isótopo ^{239}Pu (cps) -

t = tempo de contagem da radiação de fundo (seg)

R_M = eficiência global do método químico

R_C = eficiência de detecção do sistema

O limite inferior de detecção obtido foi de $1,1 \times 10^{-3}$ Bq (0,03 pCi).

Obs.: Os rendimentos foram calculados levando-se em conta a eficiência do detector.

7. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O estudo do comportamento radiotoxicológico do ^{239}Pu em organismos humanos mostra a necessidade de uma avaliação constante do trabalhador para se detectar uma possível contaminação interna por esse elemento.

7.1. MÉTODO QUÍMICO

O método adaptado da literatura para a análise do ^{239}Pu em urina apresentou resultados satisfatórios quanto ao rendimento químico global, sensibilidade e reprodutibilidade. O rendimento global do método foi de 82% o qual é considerado bom quando comparado com os dados da literatura de técnicas semelhantes que apresentam rendimentos na faixa de 77% a 93% (100,108,117,119,146).

A atividade mínima detectável foi de $1,1 \times 10^{-3}$ Bq (0,030 pCi), sendo que na literatura encontrou-se valores que variam de $0,67 \times 10^{-3}$ Bq (0,018 pCi) a $3,7 \times 10^{-3}$ Bq (0,10 pCi) (2,94,100,117,119,121), mostrando portanto uma boa sensibilidade.

Um aspecto desfavorável deste método é que, para se atingir a sensibilidade desejada, é necessário um grande número de etapas desde a concentração inicial até a eletrodeposição o que leva aproximadamente 48 horas até a obtenção dos resultados, o que não é também muito econômico.

7.2. NÍVEIS DE REFERÊNCIA PARA EXCREÇÃO URINÁRIA

Um dos grandes problemas encontrados neste trabalho foi a fixação dos níveis de referência para a excreção urinária.

Sabe-se que cada laboratório encarregado do controle radiotoxicológico do ^{239}Pu em urina deve estabelecer seus próprios níveis de referên-

cia de acordo com a condição de exposição do trabalhador ou grupo de trabalhadores avaliado, levando-se em conta os valores de dose máxima permitida pelas normas.

Beach e colaboradores⁽⁷⁾ estabeleceram o valor de $7,4 \times 10^{-3}$ Bq/dia ($0,20$ pCi/dia), excretado em urina. Segundo esse autor esse valor de referência para excreção urinária é baseado na carga corporal máxima permitida (CCP) e corresponde a excreção urinária de plutônio após uma incorporação contínua e uniforme durante 50 anos dessa quantidade máxima permitida.

Devemos também levar em conta que a filosofia para o estabelecimento dos níveis de referência para excreção urinária baseados no conceito de carga corporal máxima permitida ainda é válido no Brasil⁽²⁵⁾ mas internacionalmente já foi substituído, como já discutido anteriormente, pelos valores de LIA adotados atualmente pela CIPR⁽⁶⁵⁾.

O estabelecimento dos níveis de excreção urinária baseados na incorporação da quantidade correspondente a 1 LIA para o ^{239}Pu está sendo calculado atualmente pelo grupo de dosimetria interna do IPEN, considerando-se os modelos cinéticos recomendados pela CIPR⁽⁶⁵⁾.

O estabelecimento dos níveis de referência para excreção urinária para radioisótopos de meia vida biológica longa, como é o caso do plutônio, vai apresentar sérios problemas práticos, pois nos primeiros anos de exposição, mesmo considerando-se uma quantidade incorporada de um LIA por ano, as quantidades excretadas serão muito pequenas, abaixo do limite de detecção das técnicas mais sensíveis hoje empregadas; portanto, somente será possível detectar-se ^{239}Pu em urina no caso de uma única incorporação de uma quantidade muito mais alta do que a quantidade correspondente a 1 LIA.

Para minimizar este problema poderia-se fazer uma avaliação da quantidade incorporada pelo trabalhador através da análise de ^{239}Pu em fezes, mas esta análise deveria ser feita com uma frequência muito grande ou somente em casos de um acidente conhecido, pois o pico de excreção fecal se dá nos dois primeiros dias após a incorporação e depois cai para valores abaixo do limite de detecção das melhores técnicas. Um outro problema presente na avaliação da quantidade incorporada através da análise de fezes é que esta não reflete a quantidade depositada dentro do corpo, e sim a uma fração da quantidade depositada no pulmão e que posteriormente foi deglutida.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Simplificação do método de análise proposto de forma a diminuir o número de etapas e conseqüentemente o tempo dispendido na análise, mas sem diminuir a sensibilidade obtida.
- Modificação do método proposto em urina para a análise de plutônio em fezes.
- Continuar os estudos de modelagem matemática com a finalidade de se estabelecer os níveis de referência para excreção urinária de plutônio baseando-se em condições de trabalho reais.
- Avaliação mais profunda sobre a nova filosofia, que adota os valores de LIA, para os radioisótopos de meia vida biológica longa como é o caso do plutônio, tório, amerício etc, pois nesses casos os valores de LIA são muito restritivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ADAMS, N.; HUNT, B.W.; REISSLAND, J.A. Annual limits of intake of radionuclides for workers. Harwell, UK, National Radiological Protection Board, 1978. (NRPB-R-82).
- 2 - BAINS, M.E.D. The determination of plutonium alpha activity in urine faeces and biological materials. Winfrith, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, 1963. (AEEW-R-292).
- 3 - BAIR, W.J. Toxicology of plutonium. Advances Radiat. Biol., 4:255-315, 1974.
- 4 - BATES, T.H.; BOYD, T.H.; CLARKE, J.P. Rapid determination of plutonium in urine: separation from baked urine residues using ion-exchange. Risley, British Nuclear Fuels, 1971. (BNFL-1(W)).
- 5 - BATH, I.S.; HUKKOO, R.K.; KAMATH, P.R.; SOMASUNDARAN, S. Programmes for and experiences in assessment of radioactive organ and body burdens in personnel engaged in nuclear operations in India. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactive organ and body burdens: symposium held in Stockholm, 22-26 November, 1971. Vienna, 1972. p. 239-315.
- 6 - BEACH, S.A. & DOLPHIN, G.W. Determination of plutonium body burdens from measurements of daily urine excretion. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May, 1964. Vienna, 1964. v.2, p. 603-615.
- 7 - BEACH, S.A.; DOLPHIN, G.W.; DUNCAN, K.P.; DUNSTER, H.J. A basis for routine urine sampling of workers exposed to plutonium-239. Hith. Phys., 12:1671-1682, 1966.

- 8 - BOKOWSKI, D.L.. Determination of americium in urine in the presence of plutonium. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 25:59-62, 1964.
- 9 - BOODOCK, G. & POPPLENELL, D.S. Actinide interations with blood serum proteins. Aldermaston, Berks, UKAEA, Atomic Energy Authority, 1967. (AWRE 0-15/67).
- 10 - BOODOCK, G & POPPLENEL, D.S. Distribution of plutonium in serum proteins following intravenous injection into rats. Nature, 208:282-283, 1965.
- 11 - BRUENGER, F.W.; ATHERTON, D.R.; STOVER, B.J. Determination of plutonium in urine and bone ash by extraction with primary amines. Anal. Chem., 35:1971-1973, 1963.
- 12 - BRUENGER, F.W.; ATHERTON, D.R.; STEVENS, W.; STOVER, B.J. Exchange of ^{239}Pu (IV) between transferrin and ferrith in vitro. Hlth. Phys., 16:339-340, 1969.
- 13 - BRUENGER, F.W.; STEVENS, W.; STOVER, B.J. ^{239}Pu (IV): Its subcellular distribution and association with ferritin in the canine liver. Hlth. Phys., 21:679-687, 1971.
- 14 - BUTLER, F.E. Determination of actinides in urine by liquid ion exchange. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Bio-assay and analytical chemistry: proceedings of the 9th annual conference held in San Diego, 10-11 October, 1963. Oak Ridge, 1963. (TID-7696). p. 233.
- 15 - BUTLER, F.E. Determination of plutonium, neptunium and uranium in urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Quick methods for radiochemical analysis. Vienna, 1969. (Technical report series , 95). p. 37.

- 16 - BUTLER, F.E. Rapid bioassay method for plutonium, neptunium and uranium. Hlth. Phys., 15:19-24, 1968.
- 17 - BUTLER, F.E.; BOULOGNE, A.R.; WHITLEY, E.A. Bioassay and environmental analysis by liquid ion exchange. Hlth. Phys., 12:1927-1630, 1966.
- 18 - CAMPBELL, E.E. & MOSS, W.D. Determination of plutonium in urine by anion exchange. Hlth. Phys., 11:737,742, 1965.
- 19 - CEMBER, H. Introduction to health physics. 2.ed. New York, N.Y., Pergamon, 1983.
- 20 - CHENLEY, R.B.; HUNTER, G.J.; WEBER, T.J. A study of the accuracy and precision of the lanthanum fluoride co-precipitation method for the determination of plutonium. Harwell, Berks, UKAEA, Atomic Research Establishment, 1958. (AERE-C/A-327).
- 21 - CLANET, F; BALLADA, J.; GIL, C.; LUCAS, J. Determination du plutonium urinaire par analyse radiochimique sur filtres échangeurs d'ions. Hlth. Phys., 23:244-247, 1972.
- 22 - CLEMENTE, G.F. & DELLE SITE, A. Assessment of plutonium internal contamination in man. Commission of the European Communities, Luxembourg, 1982. (EUR-7157 en).
- 23 - CLEVELAND, J.M. The chemistry of plutonium. La Grange Park, Illinois, American Nuclear Society, 1979.
- 24 - COLEMAN, G.H. The radiochemistry of plutonium. Livermore, Calif., University of California, 1965. (Nuclear science series, 3058). p. 4-103.

- 25 - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. DEPARTAMENTO DE FISCALIZAÇÃO DE MATERIAL RADIOATIVO. Normas básicas de proteção radiológica. 19 set. 1973. (CEN-06/73) (Publicado no D.O. n° 180, Brasília, seção I, Pt. II).
- 26 - DALTON, J.C. A rapid method for the determination of neptunium-237. In: HOLMES, A. ed. The determination of radionuclides in materials of biological origin: proceedings of a symposium held at Harwell, 20-21 April, 1967. Harwell, 1967. (AERE-R-5474). p. 88-100.
- 27 - DE NORM, J. & FIEW, G. Dix ans d'experience dans la determination de la contamination interne des travailleurs des laboratoires de plutonium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Diagnosis and treatment of incorporated radionuclides: international seminar held in Vienna, 8-12 December, 1975. Vienna, 1976, p. 599-614.
- 28 - DELLE SITE, A. Analytical application of neotridecanoxy droxamic acid as stationary phase in extraction chromatography. J. Radioan. Chem., 14:45-51, 1973.
- 29 - DOLPHIN, G.W. Biological problems posed by plutonium. Hlth. Phys., 12:75, 1970.
- 30 - DOLPHIN, G.W. Some problems in interpretation of bioassay data. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactive organ and body burdens: symposium held in Stockholm, 22-26 November, 1971. Vienna, 1972. p. 425-435.
- 31 - DOLPHIN, G.W. & JACKSON, S. Interpretation of bioassay data. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May, 1964. Vienna, 1964. v.1, p. 329-354.

- 32 - DONNAN, M.Y. & DUKES, E.K. Carrier technique for quantitative electrodeposition of actinides. Anal. Chem., 36:392-394, 1964.
- 33 - DURBIN, P.W. Plutonium in man: a new look at old data. In: STOVER, B.J. & JEE, S.W.S. eds. Radiological of plutonium. Salt Lake City, J.N. Press, 1972. p. 469-530.
- 34 - EAKINS, J.D. The determination of plutonium alpha activity in urine by surface adsorption and ion exchange. Harwell, Berks, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, 1967. (AERE-R-5637).
- 35 - EAKINS, J.D. & LALLY, A.E. The simultaneous determination of plutonium alpha activity and plutonium-241 in biological materials by gel scintillation counting. Harwell, Berks, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, 1970. (AERE-R-6640).
- 36 - EAKINS, J.D.; LALLY, A.E.; MORGAN, A.; SANDALLS, F.J. Analytical Procedures used by the bioassay section at A.E.R.E., Harwell. Harwell, Berks, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, 1968. (AERE-AM-103).
- 37 - EVERETT, R.J.; BREWER, L.W.; EDWARDS, G.M.; JACK, A.J.; LINN, T.A.; MILL, R.O. Determination of plutonium in urine. Albuquerque, N. Mex., Sandia Corp., 1964. (SC-4783(R)).
- 38 - FARABEE, L.B. Method for removal of alpha contaminants in phosphoric acid. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1963. (ORNL-3492). p. 205-206.
- 39 - FARABEE, L.B. Procedure for the determination of plutonium in urine. Oak Ridge, Clinton Lab., 1947. (MonH-218).
- 40 - FARABEE, L.B. The removal of alpha contamination from lanthanum by ion exchange. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Bioassay and analytical chemistry group: 5th annual meeting held in Gatlinburg, 1-2 October, 1959. Oak Ridge, 1960. (TID-7591). p. 78-80.

- 41 - FOREMAN, H.; MOSS, W.; LANGHAM, W.H. Plutonium accumulation from long-term occupational exposure. Hlth. Phys., 2:326-333, 1960.
- 42 - HARDIUM, J.C. & MONTELS, P. Note technique sur l'utilisation des membranes filtrantes d'esters de cellulose dans le dosage du plutonium dans le urines. Gif-sur-Yvette, Fr., Service de Documentation du CEA, Saclay, 1968. (CEA-R-3492).
- 43 - HARLEY, J.H. Sampling and analysis for assessment of body burdens. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May 1964. Vienna, 1964. v.1, p. 155-167.
- 44 - HEALY, J.W. Estimation of plutonium lung burden by urine analysis. Am. Ind. Hyg. Assoc. Quarterly, 18:261-266, 1957.
- 45 - HEID, K.R.; BRANSON, P.E.; JECH, J.J. Routine and emergency evaluations of interne exposure at Hanford. Richland, Wash., Batelle Pacific Northwest Lab., 1971. (BNWL-SA-3840).
- 46 - HENLEY, L.C. Urinalysis by ion exchange. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Bio-assay and analytical chemistry: proceedings of the annual meeting held in Albuquerque, 7-8 October, 1965. Oak Ridge, 1965. (CONF-651008). p. 1-19.
- 47 - HENRY, P. Determination du plutonium urinaire à l'aide des résines échangeuses d'ions. Gif-sur-Yvette, Fr., Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 1959. (CEA-300).
- 48 - HENRY, P. Métabolisme et toxicologie du plutonium-239. Evaluation de la contamination interne des personnes professionnellement exposées. Gif-sur-Yvette, Fr., Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 1963. (CEA-2381).

- 49 - HOLLIDAY, E. Monitoring the risks plutonium. New Scientist, 80
(1132): 756-757, 1978.
- 50 - HOLLIDAY, B. Radiological protection of workers handling transuranium elements. In: COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Radiation problems relating to transuranium elements: proceedings of the seminar held in Karlsruhe, 21-25 September, 1970. Luxembourg, 1971. (EUR-4612 d.f.e.) p. 483-514.
- 51 - HOLLIDAY, B.; DOLPHIN, G.W.; DUNSTER, H.J. Radiological protection of workers exposed to airborne plutonium particulate. Hlth. Phys., 18:529-540, 1970.
- 52 - HOLLSTEIN, U.; HOOGBA, A.H.M.; KOOL, J. An improved method for the determination of trace quantities of plutonium in aqueous media-II. Hlth. Phys., 8:49-59, 1962.
- 53 - HOLM, E. Review of alpha-particle spectrometric measurements of actinides. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 35(4):285-290, 1984.
- 54 - HUNT, D.C. Restricted release of plutonium. I. Observational data. Nuclear safety, 12:85-89, 1970.
- 55 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. A basic toxicity classification of radionuclides. Vienna, 1963. (Technical report series, 15).
- 56 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Basic principles for occupational radiation monitoring. Vienna, 1987. (Safety series, 84).
- 57 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Basic requirements for personnel monitoring. Vienna, 1980. (Safety series, 14).
- 58 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Basic safety standards for radiation protection. Vienna, 1967. (Safety series, 9).

- 59 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Basic safety standards for radiation protection. Vienna, 1982. (Safety series, 9).
- 60 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radiation protection procedures. Vienna, 1973. (Safety series, 38).
- 61 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Safe handling of plutonium. Vienna, 1973. (Safety series, 39).
- 62 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Safe handling of radionuclides. Vienna, 1973. (Safety series, 1).
- 63 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Evaluation of radiation doses to body tissues from internal contamination due to occupational exposure. Oxford, 1968. (ICRP publication 10).
- 64 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. General principles of monitoring radiation protection of workers. Oxford, 1982. (ICRP publication 35).
- 65 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Limits for intakes of radionuclides by workers. Oxford, 1979. (ICRP publication 30 pt. I).
- 66 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Metabolism of compounds of plutonium and other actinides. Oxford, 1972. (ICRP publication 19).
- 67 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Oxford, 1977. (ICRP publication 26).
- 68 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Report of Committee II on permissible dose for internal radiation. Oxford, 1966. (ICRP publication 9).

- 69 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. The assessment of internal contamination resulting from recurrent or prolonged uptakes. Oxford, 1971. (ICRP publication 10A).
- 70 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. The metabolism of plutonium and related elements. Oxford, 1986. (ICRP publication 48).
- 71 - JACKSON, S. & DOLPHIN, G.M. The estimation of internal radiation dose from metabolic and urinary excretion data for a number of important radionuclides. Hlth. Phys., 12:481-500, 1966.
- 72 - JACKSON, S. & TAYLOR, N.A. A survey methods used in the United Kingdom Atomic Energy Authority for the determination of radionuclides in urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May, 1964. Vienna, 1964. v.1, p. 169-194.
- 73 - JACOBSEN, W.R. Initial two-year experience with Savannah River plant plutonium urinalysis procedure. Illinois, Argonne Nat. Lab., 1961. (ANL-6637).
- 74 - JEANMAIRE, L. & JAMMET, H. Analysis radiotoxocologiques urinaires. Annls. Radiol., 2(9-10):703-722, 1959.
- 75 - JEE, W.S.S. Distribution and toxicity of Pu-239 in bone. Hlth. Phys., 22:583-595, 1972.
- 76 - KEOUGH, R.F. & POWERS, G.J. Determination of plutonium in biological materials by extraction and liquid scintillation counting. Anal. Chem., 42:419-421, 1970.

- 77 - KOOI, J. & HOLLSTEIN, V. An improved method for the determination of trace quantities of plutonium in aqueous media. I. Method and procedure. Health Phys., 8:41-48, 1962.
- 78 - KOSHLAND, M.E.; BROWN, L.M.; COOK, M.J.; KOSHLAND JR.; D.E. Procedure for determination of plutonium in urine. Oak Ridge, Clinton Lab., 1946. (Mort-92).
- 79 - KRESSIN, I.K. & WALTERBURY, G.R. The quantitative separation of plutonium from various ions by anion exchange. Anal. Chem., 34:1598-1601, 1962.
- 80 - LALLY, A.E. & PHILLIPS, G. The development and application of alpha-particle spectrometry for low-level radioactivity measurements in biological and environmental materials. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 35(4):291:299, 1984.
- 81 - LANGHAFF, W.H. Determination of plutonium in human urine. Oak Ridge, Technical Information Service, 1947. (MDDC-1555).
- 82 - LANGHAFF, W.H. Physiological properties of plutonium and assessment of body burden in man. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May, 1964. Vienna, 1964. v.2, p. 565-581.
- 83 - LANGHAFF, W.H.; BASSET, S.H.; HARRIS, P.S.; CARTER, R.E. Distribution and excretion of plutonium administered intravenously to man. Los Alamos, Los Alamos Scientific Lab., 1950. (LA-1151).
- 84 - LANGHAFF, W.H.; LAWRENCE, J.N.P.; McCLELLAND, J. The Los Alamos Scientific Laboratory's experience with plutonium in man. Health Phys., 8:753-760, 1962.

- 85 - LANGHAM, W.H.; MURRAY, A.; PERLEY, A.M.; MATTISON, R.W. Monitoring of certain personnel for internal plutonium contamination. Oak Ridge, Technical Information Service, 1945. (AEC-4075).
- 86 - LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M.; PERLMAN, I. Table of isotopes. 6. ed. New York, N.Y., Wiley & Sons, 1967.
- 87 - LEGETT, R.W. Bioassay data and a retention-excretion model for systemic plutonium. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1984. (NUREG/CR-3346).
- 88 - LEIDT, S.C. & SANDERS JR., M.S. A new procedure plutonium urinalysis In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Bio-assay and analytical chemistry group: 5th annual meeting held in Gatlinburg, 1-2 October, 1959. Oak Ridge, 1960. (TID-7591). p. 64-77.
- 89 - LINDENBAUM, A. & ROSENTHAL, M.W. Deposition patterns and toxicity of plutonium and americium in the liver. Health Phys., 22:597-605, 1972.
- 90 - LINDENBAUM, A.; MORETTI, E.S.; ROSENTHAL, M.W.; RUSSEL, J.J.; SMITH, M.A. Metabolic and therapeutic studies of plutonium. V. Illinois, Argonne National Lab., 1969. (ANL-7635). p. 186-193.
- 91 - LISTER, B.A.J. Health physics aspects of plutonium handling. Harwell, Berks, UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, 1964. (AERE-L-151).
- 92 - LISTER, B.A.J. The problems and methods of sample assay. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Diagnosis and treatment of radioactive poisoning: report a scientific meeting held in Vienna, October, 1962. Vienna, 1963. p. 23-44.
- 93 - LOW-BEER, A.G. Bioassay of plutonium. In: HODGE, H.C.; HURSI, J.B.; STANNARD, J.N. eds. Uranium-plutonium - transplutonic elements.

- Berlin, Springer-Verlag, 1973. (Handbook of experimental pharmacology, 36). p. 593-611.
- 94 - MAJOR, W.J.; NESSMAN, R.A.; HELGARD, R.; LEVENTHAL, L. Routine determination of plutonium by tracer techniques in large biological samples. Hlth. Phys., 10:957-965, 1964.
- 95 - MARKLEY, J.F.; ROSENTHAL, M.W.; LINDENBAUM, A. Distribution and removal of monomeric and polymeric plutonium in rats and mice. Int. J. Radiat. Biol., 8:271-278, 1964.
- 96 - MAXWELL, E.; FRYXELL, R.; LANGHAM, W.H. Determination of plutonium in human faeces. J. Biol. Chem., 172:185-190, 1948.
- 97 - MERCIER, J.V.L. & CAVADORE, D.M. Techniques de mesure de tres faibles activites de plutonium et de transplutoniens dans l'urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactive contamination in man: proceedings of a symposium, Paris, 19-23 November 1984. Vienna, 1985. p. 245-255.
- 98 - METZ, C.F. The analytical chemistry of plutonium. Anal. Chem., 29 (12):1748-1756, 1957.
- 99 - MILLER, J.A. & BIGGERSTAFF, G.E. Determination of neptunium-237 in human urine. Paducah, Kentucky, Union Carbide Corp., 1964. (KY-429).
- 100 - MILLINGAN, M.F.; CAMPBELL, E.E.; EUTSLER, B.C.; McCLELLAND, J.; MOSS, W.D. The determination of plutonium in urine. In: McCLELLAND, J. comp. Analytical procedures of the industrial hygiene group. Los Alamos, Los Alamos Scientific Lab., 1958. (LA-1858).
- 101 - MITCHELL, R.F. Electrodeposition of actinide elements at tracer concentrations. Anal. Chem., 32:326-328, 1960.

- 102 - NEERUS, J.D.; CHOLAK, J.; SALTZMAN, B.E. The determination of fluoride in urine using a fluoride-specific ion electrode. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 31:(1):96-99, 1970.
- 103 - NENOT, J.C. & STATHER, J.W. The toxicity of plutonium, americium and curium. Oxford, Pergamon, 1978.
- 104 - NIELSON, J.M. & BEASLEY, T.M. Radiochemical determination of plutonium for radiological purposes. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May, 1964. Vienna, 1964. v.1, p. 245-260.
- 105 - OSANOV, D.P.; FILATOV, V.V.; TISSEN, M. Yu. Determination of Pu-239 in a living human organism from the rate of its elimination. In: RIJIDOSO, E. ed. Health physics problems of internal contamination proceedings of the 2nd European Congress held in Budapest, May 3-5, 1972. Budapest, 1973. p. 491-496.
- 106 - OSANOV, D.P.; TISSEN, M.Yu; FILATOV, V.V. Determination of the content of Pu in the human organism by the rate of its elimination. Med. Radiol., 14:44-51, 1971.
- 107 - PASSARELLI, M.M. Determinação de urânio e trítio em urina em trabalhadores. São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Univ. São Paulo).
- 108 - PERKINS, R.W. Determination of ^{239}Pu in urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radioisotope sample measurement techniques in medicine and biology: proceedings of a symposium held in Vienna, May, 1965. Vienna, 1965. p. 685-698.
- 109 - PERRY, K.E.G. Some applications of surface barrier solid-state detectors for alpha-activity detection and measurement. In: INTER

NATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radioisotope sample measurement techniques in medicine and biology: proceeding of a symposium held in Vienna, May 1965. Vienna, 1965. p. 685-688.

- 110 - POPPLENELL, D.S.; STRADLING, G.N.; HAN, G.J. The chemical form of plutonium in urine. Radiation Res., 62:513,519, 1975.
- 111 - RAMSDEN, D. Assessment of plutonium in lung for both chronic and acute exposure conditions. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Diagnosis and treatment of incorporated radionuclides: international seminar held in Vienna, 8-12 December, 1975. Vienna, 1976. p. 139-161.
- 112 - ROSENTHAL, M.W.; LINDENBAUM, A.; RUSSEL, J.J.; MORETTI, E.; CHLADEK, D. Metabolism of monomeric and polymeric plutonium in the rabbit: comparison with mouse. Hlth. Phys., 23:231-238, 1972.
- 113 - ROSENTHAL, M.W.; MORETTI, E.; RUSSEL, J.J.; LINDENBAUM, A. Marrow deposition and distribution of monomeric and polymeric Pu-239 in the mouse, estimated by use of Fe-59. Hlth. Phys., 22:743-748, 1972.
- 114 - RUDRAN, K. & KAMATH, P.R. Determination of plutonium in urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Quick methods for radiochemical analysis. Vienna, 1969. (Technical report series, 95). p. 31.
- 115 - SALGADO, P.E.T. Controle e diagnóstico laboratorial da intoxicação pelo chumbo. São Paulo, 1976. (Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Univ. São Paulo.
- 116 - SANDALLS, F.J. & MORGAN, A. A procedure for the determination of alpha emitting plutonium in urine using a solid state counter. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactiv-

- ity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May, 1964. Vienna, 1964. v. 1, p. 261-274.
- 117 - SANDERS, JR., M.S. Determination of plutonium in urine. Savannah River Lab., Du Pont de Nemours, 1956. (DP-146).
- 118 - SANDERS JR., M.S. & LEIDT, S.C. A new procedure for plutonium urinalysis. Hlth. Phys., 6:189-197, 1961.
- 119 - SOHENENDINAN, L.C. & HEALY, J.W. Nuclear track technique for low-level Pu in urine. Nucleonics, 16(6):78-82, 1958.
- 120 - SOHENENDINAN, L.C.; HEALY, J.W.; REID, D.L. The application of nuclear track emulsions to the analyses of urine for very low-level plutonium. Richland, Hanford Atomic Products Operation, 1951. (HW-22680).
- 121 - SCHIEFERDECKER, A. Determination of plutonium in urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Quick methods for radiochemical analysis. Vienna, 1969. (Technical report series, 95). p. 29.
- 122 - SCHUBERT, J.; FRIED, J.F.; ROSENTHAL, M.W.; LINDBAUM, A. Tissue distribution of monomeric and polymeric plutonium as modified by a chelating agent. Radiation Res., 15:220-226, 1961.
- 123 - SEABORG, G.T. Os elementos transurânicos sinterizados pelo homem. São Paulo, Edgard Blücher, 1969.
- 124 - SHEEHAN, W.E.; WOOD JR., W.R.; KIRBY, H.W. Urinalysis for metabolized plutonium. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Bio-assay and analytical chemistry: proceedings of the 9th annual conference held in San Diego, 10-11, October, 1963. Oak Ridge, 1963. (TID-7696). p.64-86.

- 125 - SHIPMAN, W.H. & WEISS, H.V. Determination of plutonium in urine by cocrystallization with potassium rhodizonate. San Francisco, Calif., Naval Radiological Defense Lab., 1960. (USNRDL-451).
- 126 - SILKER, W.B. A rapid method for determination of plutonium in urine. Hlth. Phys., 11:965-966, 1965.
- 127 - SILL, C.W.; PERCIVAL, D.R.; WILLIAMS, R.L. Catalytic effect of iron on oxidation of plutonium by hydrogen peroxide. Anal. Chem., 42: 1273-1275, 1970.
- 128 - STANNARD, D.J. Biomedical aspects of plutonium (discovery, development, projections). In: HODGE, H.C.; HURSH, J.B.; STANNARD, J.N. eds. Uranium-plutonium-transplutonic elements. Berlin, Springer-Verlag, 1973. (Handbook of experimental pharmacology, 36). p. 309-320.
- 129 - STEVENS, W.; BRUENGER, F.W.; STOVER, B.J. In vivo studies on the interaction of Pu (IV) with blood constituents. Radiation Res., 33:490, 1968.
- 130 - STEVENS, W.; STOVER, B.J.; ATHERTON, D.R.; BRUENGER, F.W. Distribution and excretion of the three chemical species of ^{239}Pu (IV) in the beagle. Hlth. Phys., 28:387-394, 1975.
- 131 - STOVER, B.J.; ATHERTON, D.R.; KELLER, N. Metabolism of Pu-239 in adult beagle dogs. Radiation. Res., 10:130-147, 1959.
- 132 - STOVER, B.J.; BRUENGER, F.W.; STEVENS, W. The reaction of Pu (IV) with the iron transport system in human blood serum. Radiation Res., 33:381-394, 1968.
- 133 - STRADLING, G.N.; POPPLEWELL, D.S.; HAM, G.J. Rapid determination of

- plutonium in urine by ultrafiltration. Int. J. appl. Rad. Isotopes, 25:217-221, 1974.
- 134 - SUZUKI, S.; SHIRAHASHI, J.; NAGASAWA, K. Determination of picocurie amounts of plutonium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Quick methods for radiochemical analysis. Vienna, 1969. (Technical report series 95). p. 35-36.
- 135 - SWINTH, K.L.; BAIR, W.J.; DEAN, P.N.; RINDO, J.; TOMLINSON, F.K. Status and trends in the external counting of inhaled heavy elements deposited "in vivo". Hlth. Phys., 37:641-657, 1979.
- 136 - TALVITIE, N.A. Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange. Anal. Chem., 43: 1827-1830, 1971.
- 137 - TAYLOR, D.M. Chemical and physical properties of plutonium. In: HODGE, H.C.; HURSH, J.B.; STANNARD, J.N. eds. Uranium-plutonium-transplutonic elements. Berlin, Springer-Verlag, 1973. (Handbook of experimental pharmacology, 36). p. 323-347.
- 138 - TESTA, C. Indirected methods used at CNEN for the evaluation of internal contamination. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactive organ and body burdens: proceedings of a symposium held in Stockholm 22-26 November, 1971. Vienna, 1972. p. 405-421.
- 139 - TESTA, C. Isolamento e determinazione del plutonio-239 nell'urina per mezzo di una colonna di poli-tri-fluorocloroetilene impregnato di tri-n-ottilammina. Gior. Fis. San. Radioprot., 10:202-208, 1966.

- 140 - TESTA, C. & SANTORI, G. Un metodo sensibile per la determinazione di bassi livelli di plutonio nelle urine dei lavoratori professionalmente esposti. Giorn. Fis. San. Rad. Tot., 16:1-5, 1972.
- 141 - TOMIDA, R.M. Determinação do iodo-131 e tório em urina. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica).
- 142 - TORIBARA, T.Y. & PREDMORE, C. Determination of plutonium in biological samples. In: Bioassay and analytical chemistry: papers presented at the 8th annual meeting held in Augusta, 18-19 October, 1962. Savannah River Lab., Du Pont de Nemours, 1962. (DP-831). p. 81-90.
- 143 - TORIBARA, T.Y.; PREDMORE, G.; HARGRAVE, P.A. The separation and determination of plutonium in diverse biological samples. Talanta, 10:209-214, 1963.
- 144 - UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION: Very fast determination of plutonium in urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Quick methods for radiochemical analysis. Vienna, 1969. (Technical report series, 95). p. 39.
- 145 - VALENTIN, N.; WEYERS, C.; BOULENGER, R. Plutonium urinalysis. Bruxelles, Centre d'Etude de L'Energie Nucleaire, 1965. (BLG-353).
- 146 - VALENTIN, N.; WEYERS, C.; LUYSTERBORG, J. A rapid and quantitative method for the detection of plutonium in urine. Health Phys., 12: 577-578, 1966.
- 147 - VAUGHAN, J. Plutonium industrial hygiene, health physics and related aspects. In: HODGE, H.C.; HURSH, J.B.; STANNARD, J.N. eds. Uranium-plutonium-transplutonic elements. Berlin, Springer-Verlag, 1973. (Handbook of experimental pharmacology, 36). p. 349-502.

- 148 - VESELSKY, J.C. Problems in the determination of plutonium in bioassay and environmental analysis. Anal. Chim. Acta, 90:1-4, 1977.
- 149 - VESELSKY, J.C.; PAK, C.K.; SEZGINER, N. The determination of U, Np and Pu in urine by sequential extraction with alamine-336 from hydrochloric acid medium. J. Radioanal. Chem., 21:97-106, 1974.
- 150 - VOELZ, G.L. What we have learned about plutonium from human data. Hlth. Phys., 29:551-561, 1975.
- 151 - VOELZ, G.L.; UMBARGER, J.; McINROY, J. HEALY, J. Considerations in the assessment of plutonium deposition in man. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Diagnosis and treatment in incorporated radionuclides: international seminar held in Vienna, 8-12 December, 1975. Vienna, 1976. p. 163-175.
- 152 - WEISS, H.V. & SHIPMAN, W.H. Radiochemical determination of plutonium in urine. Anal. Chem., 33:37-39, 1961.
- 153 - WENZEL, U. & HERZ, D. Bestimmungen von Aktinidnukliden in den Produktströmen des KFA-TBP 23/25 Prozesses. In: KERNFORSCHUNGSANLAGE, Jülich. Wiederaufarbeitung thoriunhaltiger Kernbrennstoffe, Jahres Tätigkeitsberichtsbericht für den Zeitraum von 1-Juli 1972 bis 30 June 1973. Jülich, Aug. 1973. p. 115-131.
- 154 - WRONSKI, T.J.; SMITH, J.M.; JEE, W.S.S. The microdistribution and retention of injected Pu-239 on trabecular bone surfaces of the induction of osteosarcoma. Radiation Res., 83:74-89, 1980.