

DETERMINAÇÃO DE ^{90}Sr EM AMOSTRAS DE ÁGUA E URINA

**Cheberle, L.T.V.^{1,2}, Rosa, M.M.L.^{1,3}, Ferreira, M. T.¹ e
Taddei, M.H.T.¹**

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

² Centro Universitário Octávio Bastos (UNIFEOB)

³ Comissão Nacional de Energia Nuclear / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN / IPEN)

RESUMO

O ^{90}Sr é um isótopo radioativo de elevada importância devido a sua meia vida relativamente longa ($T_{1/2} = 28,82$ anos). O estrôncio pode migrar para o meio ambiente a partir de reatores nucleares, por isso seu controle em amostras ambientais, biológicas e alimentícias, se faz necessário. Este trabalho apresenta uma metodologia de determinação de ^{90}Sr o qual é separado da matriz utilizando-se uma resina cromatográfica específica antes da sua quantificação por cintilação em meio líquido. O SrCO_3 é utilizado como carreador para determinação da recuperação química no processo de análise. Para validação da metodologia foram analisadas amostras de água do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) promovido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) e amostras de urina do teste de proficiência promovido pela PROCORAD (Association pour la Promotion du Controle de Qualite des Analyses de Biologie Medicale em Radiotoxicologie).

Palavras-chaves: Estrôncio-90, Cintilação Líquida, Amostras ambientais e biológicas.

1. INTRODUÇÃO

O ^{90}Sr é um importante produto de fissão devido a sua meia vida física e biológica relativamente longa de 28,82 e 49,3 anos, respectivamente [1]. Do ponto de vista da contaminação ocupacional, o ^{90}Sr destaca-se devido a sua semelhança química ao cálcio e tende a acompanhá-lo biologicamente, depositando-se preferencialmente nos tecidos ósseos. No ambiente esse radionuclídeo deve ser monitorado ao redor de instalações nucleares para investigar a relevância dos processos e caminhos de transferências nos vários componentes do ecossistema. Portanto a monitoração deste radionuclídeo é também de grande importância radioecológica [2].

Esse trabalho descreve a metodologia utilizada no laboratório de Poços de Caldas da CNEN para a determinação do ^{90}Sr por meio da separação radioquímica da matriz utilizando resina cromatográfica específica (Sr-Spec Eichrom[®]) seguida da sua quantificação por Cintilação em Meio Líquido [3].

O método foi validado utilizando amostras de água do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) promovido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) e amostras de urina de teste de proficiência promovido pela PROCORAD (Association pour la Promotion du Controle de Qualite des Analyses de Biologie Medicale em Radiotoxicologie) .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das amostras

Inicialmente se adicionou um mL do carreador de SrCO_3 nas amostras cuja função, além de carrear o Sr radioativo durante o processo de coprecipitação, é utilizado para se determinar a recuperação química desse elemento durante todo processo analítico. Uma alíquota de 50 ml de água do PNI foi tomada, levada à secar em chapa elétrica e os sais foram dissolvidos em HNO_3 8M estando dessa forma preparada para próxima etapa de purificação.

As amostras de urina, numa alíquota de 400 ml, após a adição do carreador, foi levada à fervura em chapa elétrica adicionou-se peróxido de hidrogênio (30 ml) e HNO_3 até se obter uma amostra clara. A seguir a coprecipitação do Sr foi conduzida por meio da adição de 1 mL de ácido fosfórico 1 mol.L^{-1} e 2 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$. A amostra foi precipitada a $70\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ com NH_4OH concentrado até $\text{pH}=8,5$ utilizando-se fenolftaleína como indicador. A amostra foi deixada em repouso de um dia para outro, o sobrenadante sifonado e o precipitado após lavado com solução de amônio a $\text{pH} 8,5$, dissolvido com HNO_3 8M.

2.2. Separação radioquímica do ^{90}Sr

Para a separação e purificação do Sr foi utilizadas resinas cromatográficas Sr-Spec fornecidas pela Eichrom[®] [3] pré condicionada com HNO_3 8 mol.L^{-1} . As amostras foram percoladas pela resina e posteriormente lavada com 20 mL do ácido na mesma molaridade para a eliminação do ^{90}Y presente (Figura I).



Figura I. Coluna com resina cromatográfica Sr-Spec

A seguir o Sr foi eluído com 15 mL de HNO_3 0,05 mol.L⁻¹ e o Sr presente no efluente foi precipitado mediante adição de 0,3 gramas de ácido oxálico e o pH foi ajustado para 9 – 10 com NH_4OH concentrado. O precipitado obtido foi filtrado utilizando filtros de polipropileno com 0,1 μm de porosidade e 2,5 cm de diâmetro (fabricados pela Pall Corporation) e seco sob lâmpada para determinação do rendimento químico por gravimetria, baseada na concentração da solução padrão do carreador de Sr estável adicionado no início da determinação [4-6]. O filtro com o precipitado foi então introduzido diretamente num frasco (*vial*) de cintilação. Em seguida, o precipitado foi dissolvido com 1 mL de HNO_3 0,1 mol.L⁻¹, misturado com 15 mL do coquetel de cintilação UltimaGold AB[®] (Figura II) e as contagens foram adquiridas por cintilação em meio líquido (*Liquid Scintillation Counting*, LSC) durante 18.000 segundos (Figura III) [7,8].



Figura II: Adição do coquetel Ultima Gold AB Packard no vial de cintilação



Figura III. Cintilador Líquido

2.3. Quantificação do ^{90}Sr

A determinação da concentração de atividade do ^{90}Sr foi realizada usando o denominado procedimento de dupla janela energética, que permite a determinação do ^{90}Sr sem esperar até que o equilíbrio secular entre ^{90}Sr e ^{90}Y seja alcançado [9]. Esse procedimento é descrito a seguir.

No espectro de partículas beta resultante da medida do ^{90}Sr por cintilação em meio líquido (LSC), observou-se duas regiões que se sobrepunham. A primeira região, designada por janela A e situada no início do espectro (canais 25 a 250), incluía a totalidade do espectro do ^{90}Sr e também a faixa de baixa energia do espectro de ^{90}Y , enquanto a segunda região, designada por janela B e situada mais além no espectro (canais 250 a 10000), incluía a faixa de alta energia do espectro de ^{90}Y . Para determinar a concentração de atividade do ^{90}Sr , foi necessário subtrair a contribuição do ^{90}Y na região A, usando a quantidade do ^{90}Y registrada na região B e a medida da razão entre as quantidades do ^{90}Y registradas na região A e na região B.

Convém destacar que nessa determinação utilizou-se o número líquido de contagens em cada região do espectro, que é dado pelo número total de contagens obtido na medida da amostra menos o número de contagens de fundo obtido na medida do respectivo “branco”, conforme descrito anteriormente. Em seguida, a concentração de atividade do ^{90}Sr foi calculada por intermédio da seguinte equação:

$$A_{90} = \frac{(L_A - f_Y \cdot L_B)}{T m \varepsilon_{\text{Sr}} r_{\text{Sr}}} \quad (1)$$

Onde A_{90} é a concentração de atividade de ^{90}Sr na amostra (Bq/g), L_A é o número líquido de contagens na região A do espectro (canais 25 a 250), L_B é o número líquido de contagens na região B do espectro (canais 250 a 10000), f_Y é o fator de sobreposição entre a região A e a região B do espectro (que leva em conta a contribuição do ^{90}Y na janela do ^{90}Sr), T é o tempo total de contagem da medida (s), m é a massa da amostra (gramas), ε_{Sr} é a eficiência geral de detecção para o ^{90}Sr e r_{Sr} é o rendimento químico do traçador de Sr estável. O resultado foi corrigido utilizando a equação de correção do decaimento.

A eficiência ε_{Sr} e o fator de sobreposição f_Y foram obtidos a partir de uma medida de calibração realizada independentemente, empregando-se uma solução padrão certificada na qual o Sr foi separado do Y mediante uso da resina cromatográfica Sr-spec e, a seguir, medindo-se por cintilação em meio líquido (*liquid scintillation counting*, LSC) as frações separadas dos dois radionuclídeos. O fator de sobreposição que leva em conta a contribuição do ^{90}Y na janela do ^{90}Sr foi calculado por intermédio da seguinte equação:

$$f_Y = \frac{L_{YA}}{L_{YB}} \quad (2)$$

Onde L_{YA} é o número líquido de contagens da fração do ^{90}Y na janela A e L_{YB} é o número líquido de contagens da fração do ^{90}Y na janela B. Por sua vez, a eficiência geral de detecção para o ^{90}Sr foi calculada por intermédio da seguinte equação:

$$\epsilon_{\text{Sr}} = \frac{(L_A^* - f_Y \cdot L_B^*)}{A_0 T r_{\text{Sr}}^*} \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t_c} \quad (3)$$

onde L_A^* é o número líquido de contagens para a fração do ^{90}Sr na janela A, L_B^* é o número líquido de contagens para a fração do ^{90}Sr na janela B, T é o tempo total de contagem da medida de calibração (s), r_{Sr}^* é o rendimento químico do traçador de Sr estável na medida de calibração, A_0 é a atividade de ^{90}Sr adicionada a partir da solução padrão certificada considerando a data de referência desta (Bq), $T_{1/2}$ é a meia-vida do ^{90}Sr (s) e t_c é o intervalo de tempo decorrido entre a data de referência da solução padrão certificada e o instante de início da medida de calibração (s).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os valores de três rodadas do PNI e a avaliação dos resultados obtidos pelo laboratório.

Tabela I. Resultados das determinações de ^{90}Sr em amostras de água do PNI

Análise	Valor Laboratório	Média	Desvio Padrão	Valor de Referência	Desvio Padrão da Referência	D	CV	NA	LC
	(Bq.L ⁻¹)								
Abril/2013	0,610	0,657	0,057	0,620	0,093	0,68	9	Dentro	Dentro
	0,640								
	0,720								
Dezembro/2013	1,220	1,240	0,018	1,310	0,200	0,60	1	Dentro	Dentro
	1,247								
	1,254								
Abril/2014	0,510	0,518	0,008	0,540	0,081	0,46	1	Dentro	Dentro
	0,520								
	0,525								

Os resultados das análises de ^{90}Sr realizadas nestes exercícios de intercomparação foram avaliadas pelo IRD, segundo:

- Desvio normalizado (D): Quanto mais aproximar de zero o valor, melhor o desempenho alcançado pelo laboratório, para valores acima de três, o sistema de análise está fora de controle;

- Coeficiente de variação (CV): Quanto menor o valor, melhor a repetibilidade da análise;
- Intervalo de valores bons entre os níveis de advertência (NA);
- Intervalo de valores aceitáveis, entre os limites de controle (LC).

A tabela 2 apresenta os valores de duas amostras de urina do teste de proficiência promovido pela PROCORAD em 2012 e a avaliação dos resultados obtidos pelo laboratório.

Tabela II. Determinações de ^{90}Sr em amostras de urina da PROCORAD 2012

Amostra	Valor Laboratório	Valor de Referência	Outlier	Desvio (%)
A	4,22 ± 0,13	4,10	Não	3
B	2,11 ± 0,06	2,05	Não	3

Os resultados das análises de ^{90}Sr realizadas nestes do teste de proficiência foram avaliados pelo PROCORAD, segundo:

- Outlier: Não apresentar outlier significa que os resultados estão dentro dos limites.
- Desvio: É calculado a partir dos valores de referência.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que o método de análise de ^{90}Sr por LSC apresenta boa exatidão utilizando amostras de água do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) e as amostras de urina do teste de proficiência promovido pela PROCORAD.

Os rendimentos de recuperação química do Sr foram elevadas (entre 60 e 88 %) indicando que o método é adequado para as determinações.

A metodologia aplicada para determinação de ^{90}Sr utilizando a resina cromatográfica específica foi eficiente na separação deste radionuclídeo das matrizes e dos interferentes presentes, assim como o ^{90}Y .

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERENCIAS

1. Goutelard, F., Nazard, R., Bocquet, C., Coquenlorge, N., Letessier, P., Calmet, D., "Improvement in ^{90}Sr measurements at very low levels in environmental samples", *Applied Radiation and Isotopes*, **Vol 53**, p. 145-151, 2000.
2. Leonardo, L., "Determinação de Trício e Estrôncio-90 no Controle Radiológico do IPEN-CNEN/SP". Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. USP-IPEN, 2004.
3. Eichrom Technologies., "Strontium 89, 90 in Water", *Analytical Procedures*. 2003.
4. Rodríguez, M., Suárez, J.A., Espartero, A.G., "Separation of radioactive strontium by extraction using chromatographic resin". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **Vol 369**, p. 348-352, 1996.
5. Moreno, J., Vajda, N., Danesi, P.R., Larosa, J.J., Zeiller, E., Sinojmeri, M., "Combined procedure for the determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu radionuclides in soil samples". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **Vol 226**, p. 279-284, 1997.
6. Chobola, R., Mell, P., Daróczy, L., Vincze, A., "Rapid determination of radiostrotium isotopes in samples of NPP origin". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **Vol 267**, p. 297-304, 2006.
7. Tavcar, P., Smodis, B., Benedik, L. "Radiological characterization of low- and intermediate-level radioactive wastes". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **Vol 273**, p. 593-596, 2006.
8. Radchem. Nordic Nuclear Safety Research. "Radiochemical procedures for the determination of Sr , U , Pu , Am and Cm ". NKS-124. ISBN 87-7893-185-1. Roskilde, 2006.
9. Meyerhof, W.E. *Elements Of Nuclear Physics*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1989.