

DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM MATERIAIS BIOLÓGICOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Murilo Casare da Silva, Roberto Fulfaro e Mitiko Saiki

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Supervisão de Radioquímica
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP Brasil

RESUMO

Neste trabalho o método de ativação com nêutrons foi aplicado na análise de Al em materiais biológicos de referência certificados com o objetivo de avaliar a qualidade dos resultados analíticos com relação a precisão e a exatidão. A determinação deste elemento muitas vezes apresenta dificuldades devido a ocorrência das reações nucleares de interferência de P e Si. Experimentalmente foram obtidos os fatores de correção de interferência de P e Si e dependendo da relação entre as concentrações de Al e o interferente P foram realizadas as devidas correções. Os resultados obtidos indicaram uma boa precisão e exatidão com desvios padrões relativos inferiores a 9,3% e erros percentuais variando de 0,3 a 6,4%.

I. INTRODUÇÃO

As determinações de Al tem sido objeto de grande interesse nos mais variados tipos de matrizes de importância na área da saúde, nutrição, geologia e ciências ambientais. Conseqüentemente várias técnicas analíticas tem sido desenvolvidas para a obtenção de resultados confiáveis na análise deste elemento. No caso da análise por ativação com nêutrons, a determinação do Al apresenta dificuldades devido a ocorrência de reações nucleares de interferência.

Estas reações de interferência na análise de Al podem ocorrer quando as amostras contém fósforo e ou silício uma vez que estes elementos na irradiação com nêutrons podem formar o ^{28}Al , o mesmo radioisótopo utilizado na análise de Al.

A reação nuclear do Al utilizado na sua análise é a seguinte:



As reações nucleares de interferência na análise de Al são:



A contribuição devido a estas interferências depende dos teores dos elementos P e Si na amostra em relação ao do Al e também da relação entre os fluxos de

nêutrons térmicos e epitérmicos uma vez que a ocorrência das reações (n,p) e das (n, α) são mais favorecidas com nêutrons de altas energias (epitérmicos e rápidos).

Desta forma diversos trabalhos tem sido desenvolvidos para sanar estas dificuldades da análise por ativação de Al. As interferências de P e Si na análise deste elemento tem sido evitadas por meio de procedimentos, a saber: realizando uma separação do Al anterior à irradiação[1] ou por meio de uma técnica puramente instrumental determinando os chamados fatores ou níveis de interferência[2] ou ainda fazendo a irradiação das amostras em duas posições diferentes no reator[3].

Os fatores ou níveis de interferência devido a contribuição da atividade do ^{28}Al formado na irradiação do P ou do Si podem ser determinados irradiando com nêutrons massas conhecidas destes elementos interferentes juntamente com o padrão de Al.

Dentre os trabalhos relacionados ao estudo de interferências na análise do Al tem-se o de Landsberger e Arendt[2] que determinaram este elemento em materiais biológicos de referência fazendo a ativação térmica e epitérmica das amostras com e sem revestimento de boro.

Gatschke e Gawlik[4] determinaram simultaneamente Al e P em amostras de ossos por ativação com nêutrons e o problema de interferência do P foi eliminado por meio da irradiação numa posição do reator munido de uma proteção móvel de cádmio. Também Heydorn e colaboradores[5] e Lavi e colaboradores[6] analisaram Al em materiais biológicos por meio da irradiação com e sem invólucros de cádmio.

Relativamente à determinação de Al em materiais biológicos convém salientar que, nas últimas décadas, tem se despertado grande interesse na sua quantificação devido às evidências sobre toxicidade sistêmica deste elemento[7].

Na área médica a determinação de Al em materiais biomédicos é de grande importância devido este elemento estar associado a alguns tipos de doenças como encefalopatia (demência), osteomalacia e anemia[8]. A doença de Alzheimer também tem sido relacionada com o Al uma vez que altos teores deste elemento foram encontrados nos cérebros dos pacientes com esta doença e em indivíduos residentes em regiões com altas concentrações de Al na água potável[8].

No presente trabalho o Al foi analisado nos materiais biológicos de referência para avaliar a exatidão e a precisão dos seus resultados. Para eliminar o problema de interferências de P e Si foram realizadas as devidas correções determinando-se os fatores ou níveis de interferência.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Materiais de Referência Biológicos Analisados. Os materiais de referência analisados foram os seguintes: NIST - 1575 Pine Needles, NBS 1566a Oyster Tissue, NIST 1573a Tomato Leaves, NIST 1572 Citrus Leaves, NIST 1515 Apple Leaves, NIST 1570a Spinach Leaves, NIST 1547 Peach Leaves todos procedentes da National Institute of Standards and Technology, USA e o material NIES CRM 07 Tea Leaves do National Institute for Environmental Studies, Japão. Foram escolhidos estes materiais devido a sua disponibilidade no laboratório e também devido ao fato de apresentarem os valores certificados para Al.

Determinação de Perda de Peso na Secagem dos Materiais Biológicos de Referência. Para expressar os resultados da análise de Al destes materiais na sua base seca foram determinadas as percentagens de perda de peso nas suas secagens. Para isso cerca de 250 mg de cada um dos materiais foram secados numa estufa a temperatura de cerca de 85 ° C por um tempo variando de 6 a 15 horas. Na TABELA 1 estão as percentagens de perda de peso dos materiais biológicos de referência obtidas neste trabalho.

TABELA 1. Percentagens de Perda de Peso na Secagem dos Materiais Biológicos de Referência.

Material	Perda de Peso (%)
Apple Leaves	6,94
Citrus Leaves	5,71
Oyster Tissue	10,53
Peach Leaves	5,19
Pine Needles	7,73
Spinach Leaves	8,61
Tea Leaves	5,72
Tomato Leaves	7,60

Procedimento para Análise por Ativação de Al.

Inicialmente, pesou-se em invólucros de polietileno cerca de 150 mg de cada um dos materiais biológicos de referência usando uma balança analítica da marca Mettler, Modelo H16 com a precisão de 0,00005 g. Os padrões sintéticos de Al foram preparados pipetando-se 50µL da solução estoque de Al em papel de filtro, e as massas de Al nos padrões foram de 50,150 e 893 µg. As amostras pesadas em invólucros de polietileno foram acondicionadas em “coelhos” (dispositivos para irradiação no reator) juntamente com os padrões sintéticos de alumínio. Estes dispositivos contendo as amostras e os padrões sintéticos foram irradiados na estação pneumática nº 04 do reator IEA - R1m sob fluxo de nêutrons térmicos de $4,6 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ e fluxo de nêutrons epitérmicos de $1,40 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. O tempo de irradiação foi de 1 ou 5 minutos dependendo do teor de Al na amostra.

Após a irradiação, as amostras e os padrões foram fixados em suportes de aço inoxidável “panelinhas”, para medida de radioatividade, usando o detetor de Ge hiperpuro modelo GM 20190 ligado a um cartão ACE8K da EG&G Ortec, a um microcomputador e eletrônica associada. A resolução do sistema utilizado foi de 0,90 keV para o fotopico de 121,97 keV do ^{57}Co e 1,90 keV para o fotopico de 1332,5 keV do ^{60}Co . O tempo de contagem utilizado foi de 200 segundos. Para a aquisição dos espectros, foi utilizado o programa MAESTRO II da EG&G Ortec e tais espectros foram gravados em disquetes. Para o processamento dos espectros, foi utilizado o programa VISPECT2, o qual fornece as energias dos raios gama e as taxas de contagens. O Al foi identificado pelo fotopico de 1778 keV do ^{28}Al de meia vida de 2,24 minutos.

As concentrações de Al foram calculadas pelo método comparativo de análise por ativação.

As determinações de fatores de correção de P e Si foram realizadas aplicando-se as mesmas condições experimentais da análise de Al. No caso foram utilizadas 30 mg de óxido de silício p.a. da Johnson Matthey Chemical Limited e 30 mg de dihidrogeno fosfato de amônio da Alfa Aesar com 99,999% de pureza.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na TABELA 2 estão apresentados os fatores ou níveis de interferência de P e Si na determinação de Al, os quais apresentam uma boa precisão com desvios padrões relativos inferiores a 7.0 %.

Convém salientar que estes valores de fatores de interferência foram obtidos na Estação Pneumática nº 4 com fluxo de nêutrons térmicos de $4,6 \times 10^{11} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e de nêutrons epitérmicos $1,40 \times 10^{11} \text{ n. cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, e estas determinações foram realizadas em dias diferentes dentro de um período de cerca de seis meses para verificar se há alteração da relação entre nêutrons térmicos e epitérmicos. No caso do interferente P, foi verificado que quando a relação entre a concentração do P e a do Al é igual a um ($[P] / [Al] = 1$) o erro introduzido na análise é de cerca de

0,25%, porém para $[P] / [Al] = 30$ o erro introduzido é de 7,6%. Para o caso da interferência do Si que decorre devido a reação (n,p) do ^{28}Si , sendo o fator de interferência igual 7,2 $\mu g Al / mg Si$. Para uma amostra contendo $[Si] / [Al] = 0,5$, o erro introduzido é de 0,36%. e para $[Si] / [Al] = 10$ o erro introduzido é de 7,2%. Portanto a interferência devida ao Si é muito mais séria que a do P, entretanto no caso da análise das amostras biológicas em que o teor de Si é muito mais baixo que a do Al, a interferência devida ao Si tem sido desprezada

Na TABELA 3 estão os resultados obtidos nas análises de Al em materiais biológicos de referência juntamente com os valores certificados para comparação. Os resultados apresentam boa precisão com desvios padrões relativos inferiores a 9,3 % e boa exatidão para a maioria dos materiais analisados, com percentagens de erros variando de 0,3 a 6,4 %

TABELA 2. Fatores ou Níveis de Interferência (FI) de P e Si na Determinação de Alumínio Obtidos na Irradiação com Nêutrons Térmicos

Interferente	FI $\mu g Al / mg de P ou Si$	sr (%)	n
P	2,55 \pm 0,13	5,0	22
Si	7,21 \pm 0,50	7,0	24

n - número de determinações

TABELA 3. Análises de Alumínio em Materiais Biológicos de Referência .

Material de Referência	Este Trabalho			Certificados ($\mu g/g$)
	$x \pm s$ ($\mu g/g$)	sr (%)	Er (%)	
Apple Leaves	293 \pm 19	6,4	2,2	286 \pm 9
Citrus Leaves	92,2 \pm 6,6	7,2	0,3	92 \pm 14
Oyster Tissue	215,4 \pm 12,7 231 \pm 13 *	5,9 5,5	6,4 14,2	202,2 \pm 12,5
Peach Leaves	263 \pm 24	9,3	5,7	249 \pm 8
Pine Needles	548 \pm 21	3,8	0,5	545 \pm 30
Spinach Leaves	294 \pm 27	9,3	5,0	310 \pm 11
Tea Leaves	734 \pm 53	7,3	5,3	775 \pm 20
Tomato Leaves	604 \pm 49	8,0	1,0	598 \pm 12

$x \pm s$ - Média e desvio padrão de seis determinações

Er - Erro percentual

* - Resultados sem a correção devida a interferência de P

Para o material de referência NIST 1566a Oyster Tissue são apresentados na TABELA 3, os resultados da análise obtidos com e sem correção devida a interferência do P. Este material contendo 0,623 % de P de acordo com o certificado a relação $[P] / [Al]$ é de cerca de 30,8, o que indica a necessidade de correção. Conhecendo-se o valor de

fator de interferência, a concentração correta de Al no Oyster Tissue foi calculada multiplicando a concentração de P por este fator e esta contribuição devida ao P foi subtraída da concentração aparente de Al determinada.

Para os demais materiais biológicos de referência de origem vegetal analisados neste trabalho as relações de $[P] / [Al]$ variaram de 2,2 a 16,7 e a interferência devida a presença de P pôde ser desprezada. O erro introduzido devida ao P foi muito menor que o da análise.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GREENBERG, R. R. ; KINGSTON, H. M. **Trace Element Analysis of Natural Water Sample by Neutron Activation Analysis with Chelating Resin.** Anal. Chem. vol. 55, p 1160-1165, 1983.
- [2] LANDBEGER, S. AREDET, A. M. **Non-Destructive Determination of Aluminium in Biological Reference Samples Using Neutrons Activation Analysis** J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, vol. 137, n.6, p. 443 - 454, 1989.
- [3] VAN DALSEN; D. J.; ROBINSON L. ; EHMANN, W. D. **A Novel Approach to Aluminium Determination in Biological Tissues Using a Pair of Pneumatic Tube Irradiation Facilities.** J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, vol. 192, n.1, p. 131 - 138, 1995.
- [4] GATSCHKE, W. GAWLIK, D. **Simultaneous Determination of Aluminium and Phosphorus by Neutron Activation Analysis.** J. Radioanal. Chem. vol. 56 , n.1-2 , p. 203- 212, 1980.
- [5] HEYDORN, K.; ALFASSI, Z.; DAMSGAARD, E.; RIETZS, B.; SOLGAARD, P. **Validation of Methods for Determination of Aluminium in Fish Gills by INAA and ICP-MS.** J. Radioanal. Nucl. Articles. vol. 192, n.2, p.321 - 329, 1995.
- [6] LAVI, N.; LUX, F.; ALFASSI, Z. B. **Determination of Mg, Al, P, Cu and Mn in Biological Fluids by Neutron Activation Analysis.** J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, vol. 129, n.1, p.93 - 101, 1989.
- [7] ANDERSON J. J. et. al. **Clinical Chemistry,** Anal. Chem. vol. 63, n. 12, p. 165R - 207R, 1991.
- [8] PEJOVIC-MILIC, A.; MCNEILL, F. E.; PRESTWICH, W. V.; WAKER, A. J.; CHETTLE, D.; R. **Development of an Accelerator Based Determination of Aluminium Burden in Periphebral Bone by Neutron**

Activation Analysis. Appl. Radiat. Isot. vol. 49, n. 5-6. P. 717 - 719, 1998.

ABSTRACT

In this work instrumental neutron activation analysis was applied in the Al analysis in certified biological reference materials for quality control of the accuracy and the precision of the results. Al analysis presents difficulties due to the interference nuclear reactions of P and Si. Interference factors of P and Si in the Al analysis were obtained experimentally and the corrections were made depending the relation between the concentrations of Al and P in the sample. The results obtained indicated a good precision and accuracy with relative standard deviations lower than 9.% and relative errors varying from 0.3 to 6.4%.