



CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR

24 A 29 DE ABRIL DE 1988

ANAIS - PROCEEDINGS

DETERMINAÇÃO DE Sr-90 EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA

Marina Ferreira Lima*

Ieda I.L. Cunha**

* Divisão de Monitoração Ambiental

** Divisão de Radioquímica

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

SUMÁRIO

Tendo como objetivo colaborar com um programa de monitoração de elementos radioativos em amostras ambientais, no presente trabalho foi estudado um método radioquímico que permite a determinação do Sr-90 em amostras de água de chuva.

A análise consiste na pré-concentração do estrôncio presente em grandes volumes de amostra por meio da precipitação do estrôncio como carbonato; separação do estrôncio dos elementos interferentes (cálcio, bário e terras raras); separação do estrôncio e do ítrio; precipitação do estrôncio e do ítrio purificações respectivamente, como carbonato e oxalato e, medida das atividades de Sr-90 e Y-90 com um detector beta de baixa radiação de fundo, dotado de sistema de anti-coincidência.

ABSTRACT

A work that aim is to establish radiochemical method for the determination of Sr-90 in rain water samples has been studies, as a step in an environmental monitoring program of radioactive elements.

The analysis includes the preconcentration of strontium diluted in a large volume sample by precipitation of strontium as carbonate, separation of strontium from interfering elements (calcium, barium and rare earths), separation of strontium from yttrium, precipitation of purified strontium and yttrium respectively as carbonate and oxalate, and counting of Sr-90 and Y-90 activities in a low background anticoincidence beta counter.

INTRODUÇÃO

A poluição da atmosfera com elementos radioativos se reflete na contaminação direta do homem por meio da cadeia alimentar, inalação ou absorção direta.

Esses elementos no organismo, mesmo em baixas concentrações, podem causar danos à saúde humana. Dentre os elementos radioativos destacam-se o Cs-137 e Sr-90 devido suas características químicas e nucleares.

Torna-se, portanto, imprescindível o estabelecimento de um programa de monitoração desses elementos, a fim de detetar qualquer possível contaminação do meio ambiente. Para isso há a necessidade do desenvolvimento de métodos radioquímicos que permitam a determinação de céσιο e estrôncio em diversas matrizes ambientais (água, solo, vegetação, leite, etc).

No presente trabalho foi estudada a determinação do Sr-90 em amostras de água de chuva. Isso apresenta certa dificuldade dado a baixa concentração com que este radioisótopo está presente em amostras ambientais, necessitando, portanto, uma pré-concentração, além da sua separação de outros elementos como bário, cálcio e terras-raras que interferem na análise.

Problemas adicionais estão relacionados com as medidas de contagem dos precipitados de oxalato de ítrio e carbonato de estrôncio, que devem ser feitas em detetor beta de baixa radiação de fundo, que apresenta uma baixa eficiência de contagem.

Após otimização dos parâmetros experimentais que envolvem a análise de Sr-90, foi estabelecido um procedimento radioquímico que permite a determinação deste radioisótopo em amostras de água de chuva.

PARTE EXPERIMENTAL

I - TRAÇADOR DE ESTRÔNCIO

O comportamento do estrôncio nas diversas etapas que compõem o método foi analisado por meio de medidas radiométricas e gravimétricas.

No método radiométrico, para facilidade das medidas de contagem utilizou-se como traçador radioativo de estrôncio, o radioisótopo Sr-85, que é emissor gama. ao invés do Sr-90, um emissor beta puro. Portanto, utilizou-se um detetor NaI(Tl) monocanal, fabricado no IPEN, para a medida das contagens.

O traçador de Sr-85 foi preparado a partir de 100 mg de nitrato de estrôncio, irradiado durante 16 horas no reator IEA-R1, do IPEN, sob um fluxo de nêutrons de 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹. Após o resfriamento da amostra por 24 horas, esta foi dissolvida a quente com 10 ml de ácido nítrico 1:99.

II - CARREGADORES DE ESTRÔNCIO E ÍTRIO

Como carregador de estrôncio utilizou-se uma solução de 20mg Sr/ml. A padronização do estrôncio pelo método gravimétrico foi feita pela precipitação do estrôncio, presente na solução carregadora, com carbonato de sódio 2M, à 90°C. Após um tempo de digestão do precipitado de 30 minutos, este foi filtrado através de filtro de fibra de vidro Whatman GF/C e seco a 110°C. O rendimento químico para SrCO₃ foi de 100%.

Como carregador de ítrio foi utilizada uma solução de 3,5 mg Y/ml. Esta solução foi padronizada com a precipitação do ítrio com solução saturada de ácido à temperatura de 90°C, em pH 3. Após um tempo de digestão do precipitado de 30 minutos, este foi filtrado através de filtro de fibra de vidro Whatman GF/C e seco a 110°C. Nestas condições o rendimento químico, obtido para o ítrio, na forma de $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ foi de 100%.

III - ENSAIOS PRELIMINARES

Sendo o Sr-90 um emissor beta, a medida de suas contagens é afetada pela presença de outros elementos, mesmo os estáveis, que acarretam uma perda considerável da eficiência de contagem, devido à problemas de auto-absorção.

Por isso, é necessária a remoção do cálcio, bário e terras raras no decorrer da análise.

1 - ELIMINAÇÃO DAS TERRAS-RARAS

Com a adição de ferro à amostra e, sua precipitação na forma de hidróxido férrico, todos os radioisótopos presentes, livres de carregadores, como o lantânio e o ítrio, são arrastados da solução.

Nessa etapa, estudou-se a eficiência com a qual o precipitado de hidróxido férrico, arrasta as terras raras utilizando como representante das terras raras o európio.

Numa solução contendo 20 mg de estrôncio, adicionou-se algumas gotas de ácido nítrico concentrado, traçador de Eu-152, + Eu-154, 1 ml de solução carregadora de ferro (10 mg Fe/ml), ajustando o pH em 8, com hidróxido de amônio concentrado. A solução foi aquecida até 90°C e, o precipitado ficou em digestão por 2 horas.

As medidas das contagens do precipitado e do filtrado, mostraram que 99,3 % do európio adicionado foi precipitado com o hidróxido férrico, ficando apenas 0,7% deste elemento no filtrado.

2 - ARRASTE DO ESTRÔNCIO PELO PRECIPITADO DE HIDRÓXIDO FÉRRICO

A possibilidade de ocorrer o arraste do estrôncio pelo precipitado de hidróxido férrico foi estudada utilizando-se uma solução contendo 20mg de estrôncio e traçador de estrôncio em meio nítrico. À esta solução adicionou-se 1 ml de carregador de ferro (10 mg Fe/ml) e, então ajustou-se seu pH até 8, com a adição de hidróxido de amônio concentrado.

Aquecendo-se a solução à temperatura de 90°C, observou-se a formação do precipitado de hidróxido férrico. Após um tempo de digestão de 2 horas o precipitado foi filtrado através de papel de filtro Whatman Nº 41, seco a 110°C e contado.

As medidas de contagem do precipitado e do filtrado mostraram que não ocorre o arraste do estrôncio pelo hidróxido férrico.

3 - ELIMINAÇÃO DO BÁRIO

O bário foi separado do estrôncio por meio da precipitação do cromato de bário. Para este experimento foi utilizada uma solução contendo 20 mg de estrôncio, traçador de Sr-85 e 1 ml de carregador de bário (10mgBa/ml). À essa solução, foram adicionados : fenoltaleína, ácido clorídrico 6M, até a viragem, 1 ml de ácido acético concentrado e 1 ml de acetato de amônio 6M.

Ajustando o pH da solução até 4,5 esta foi aquecida até a ebulição. A seguir, acrescentou-se 1 ml de solução de cromato de sódio 1,5M. Após um tempo de digestão do precipitado de 30 min à temperatura ambiente, a solução foi filtrada através de papel filtro Whatman Nº 41 e seco a vácuo.

Nestas condições não foi determinada a presença de estrôncio no precipitado de cromato de bário e, o rendimento gravimétrico determinado para o bário, na forma de $BaCrO_4$ foi de 98,0%.

4 - ELIMINAÇÃO DO CÁLCIO COM ÁCIDO NÍTRICO FUMEGANTE

O ácido nítrico fumegante precipita o cálcio, o estrôncio e o bário^{1,2 e 4}. Enquanto o estrôncio e o bário são precipitados quantitativamente, apenas uma parte do cálcio é precipitada. Para a separação completa do estrôncio do cálcio, utiliza-se a acetona anidra que tem a propriedade de solubilizar o precipitado de nitrato de cálcio.

Utilizando amostras de água de chuva para trabalhar com teores reais de cálcio, os elementos cálcio, estrôncio e bário, foram precipitados na forma de carbonato pela adição de 5,0ml de carbonato de sódio 2M.

Esse precipitado, foi dissolvido com ácido nítrico concentrado. Adicionando-se 10 ml de ácido nítrico fumegante, foram precipitados o estrôncio, o cálcio e o bário, na forma de nitrato. O uso de 10 ml de acetona anidra eliminou todo o cálcio, precipitado com nitrato. Entretanto, com este procedimento houve uma solubilização de cerca de 2% do estrôncio, do precipitado na forma de nitrato de estrôncio.

5 - PRECIPITAÇÃO DO $SrCO_3$ EM MAIORES VOLUMES DE AMOSTRA

Neste experimento procurou-se determinar se a precipitação do estrôncio, na forma de carbonato, é quantitativa quando o estrôncio está presente em amostras muito diluídas.

Partindo de 3,8 l de água destilada adicionou-se 20 mg de estrôncio, traçador de Sr-85 e 50ml de hidróxido de amônio concentrado. Levando a solução à ebulição, foram adicionados 50 ml de solução saturada de carbonato de sódio.

Após a decantação, o excesso de sobrenadante foi retirado e, o restante filtrado através de papel de filtro Whatman Nº 41. O precipitado foi seco à 110°C. O rendimento químico, obtido para o estrôncio na forma de $SrCO_3$ foi de 100%.

IV - REALIZAÇÃO DO MÉTODO GLOBAL PARA A DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS QUÍMICOS
FINAIS PARA OS PRECIPITADOS DE CARBONATO DE ESTRÔNCIO E OXALATO DE ÍTRIO

Com o conjunto dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, pode-se propor o procedimento radioquímico esquematizado na figura 1, para a análise de Sr-90 em amostras de água de chuva.

Partindo de 3,8 l de água destilada adicionou-se 20 mg de estrôncio traçador de Sr-85 e 50 ml de hidróxido de amônio concentrado. Levando a solução à ebulição, foram adicionadas 50 ml de solução saturada de carbonato de sódio.

Após 24 horas de decantação, o excesso de sobrenadante foi descartado e, o restante centrifugado juntamente com o precipitado.

O precipitado foi dissolvido com uma quantidade mínima de ácido nítrico à quente e concentrado até um volume de 5ml. À essa solução foram adicionados 10 ml de ácido nítrico fumegante, mantendo-se o aquecimento por 1 hora. Após o esfriamento da solução até a temperatura ambiente, essa solução permaneceu 10 minutos em banho de gelo e foi centrifugada, descartando-se o sobrenadante.

Ao precipitado, que contém cálcio, estrôncio e bário, adicionou-se 10ml de acetona anidra, na agitação. Após centrifugação, o sobrenadante foi descartado, eliminando o cálcio.

O precipitado, que ainda contém estrôncio, bário e terras raras foi dissolvido com água destilada. À essa solução adicionou-se 1 ml de carregador de ferro (10mg Fe/ml) e hidróxido de amônio de pH 8. Após aquecimento da solução até à ebulição, o precipitado permaneceu em digestão durante 2 horas à temperatura ambiente. Após centrifugação, o precipitado, contendo as terras-raras foi descartado.

Ao sobrenadante, contendo estrôncio e bário, acrescentou-se 1 ml de carregador de bário (10mg Ba/ml), algumas gotas de ácido clorídrico 6M, 1 ml de ácido acético concentrado e 1 ml de acetato de amônio 6M. Esta solução foi aquecida até à ebulição e, então, acrescentou-se 1ml de cromato de sódio 1,5M.

Após a digestão do precipitado por 30 min, este foi separado por centrifugação.

Ao sobrenadante, contendo estrôncio, adicionou-se 1 ml de carregador de ítrio (3,5 mg Y/ml), que foi precipitado com a adição de hidróxido de amônio concentrado em pH 8 e separado por centrifugação.

Esse precipitado de hidróxido de ítrio foi solubilizado com uma quantidade mínima de ácido clorídrico 6M, acrescido de 10 ml de água destilada e, essa solução foi levada à ebulição. Adicionou-se, então, 1 ml de solução saturada de ácido oxálico, deixando-se o precipitado em digestão durante 30 minutos.

O precipitado, na forma de oxalato de ítrio foi recolhido em filtro de fibra de vidro Whatman GF/C e seco à 110°C.

Ao sobrenadante de estrôncio isento de ítrio, adicionou-se 10 ml de solução de carbonato de sódio 2M, precipitando o estrôncio na forma de carbonato de estrôncio.

Após a obtenção dos precipitados de carbonato de estrôncio e oxalato de ítrio, que são os precipitados utilizados para se determinar o estrôncio e ítrio finais, foram determinados os rendimentos químicos desses elementos.

O rendimento final do carbonato de estrôncio foi determinado como sendo

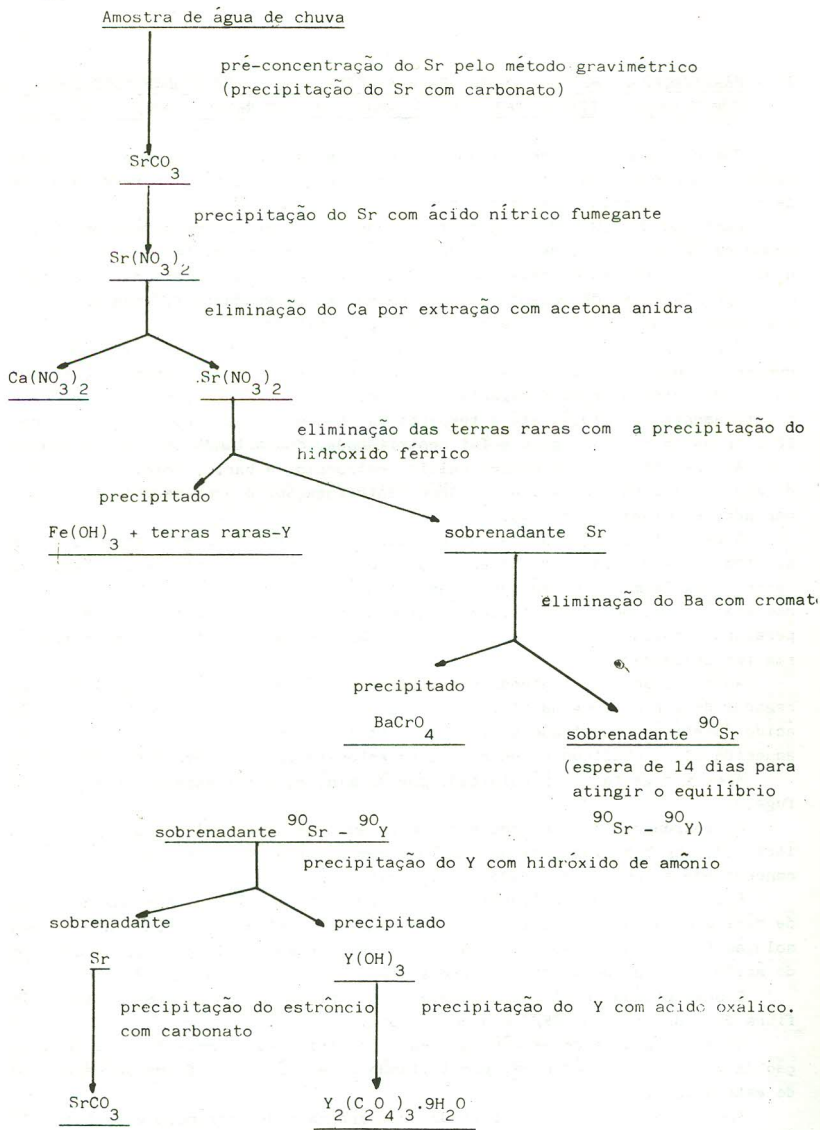


Figura 1 - Esquema de separação do estrôncio em amostras de água.

de 67,6%, pelo método gravimétrico de 68,7% pela medida das contagens do traçador de estrôncio.

Para o oxalato de ítrio o rendimento determinado gravimetricamente foi de 100%.

CONCLUSÕES

Com o emprego do procedimento radioquímico proposto neste trabalho para a determinação de estrôncio em amostras de águas, houve concordância nos resultados dos rendimentos químicos para este elemento, obtidos pelos métodos gravimétrico e radioquímico, sendo estes de 67,6 e 68,7%, respectivamente.

No momento, a aplicação deste método na determinação de Sr-90 em amostras de água de chuva esta dependendo da conclusão da montagem de um detector Geiger Muller de baixa radiação de fundo, a ser instalado na Divisão de Radioquímica do IPEN.

BIBLIOGRAFIA

- 1-HAHN, R.B.; STRAUB, C.P. Determination of radioactive strontium and barium in water. J. Am. Water Works Assoc., Apr: 335-340, 1955.
- 2-HARLEY, J.H. ed. EML procedures manual. New York, Health and Safety Lab., 1980. p. E-Sr-01-29 (HASL-300).
- 3-MORRE, J.; JANIN-CAUFMENT, F.; MAZER, J.P. Analyse radiobiologique rapide et complete d'un lait. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Rapid methods for measuring radioactivity in the environment: proceedings of an international symposium on...held in Neuherberg, 5-9 July, 1971. Vienna, 1971. p.233-239.
- 4-NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. The radiochemistry of barium, calcium, and strontium. Washington, D.C., 1960 (Nuclear Science Series).