

# DETERMINAÇÃO DE BISMUTO EM MATERIAL BIOLÓGICO, POR ATIVAÇÃO COM NEUTRONS

.

CELIA M. SILVA



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA Caixa Postal 11049 (Pinheiros) CIDADE UNIVERSITARIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA" SÃO PAULO — BRASIL

CNEN - DPCT **R. Gen. Severiano, 90 Rio, GB.** 06. 12. 11

# DETERMINAÇÃO DE BISMUTO EM MATERIAL BIOLÓGICO,

# POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Célia M. Silva

Divisão de Radioquímica Instituto de Energia Atômica São Paulo - Brasil

> Publicação IEA Nº 245 Julho - 1971

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

#### Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

#### Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Fieroni

## Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves)Prof.Dr. José Augusto Martins)Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco)Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto)pela CNEN

#### Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -Chefe: Eng<sup>o</sup> Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -Chefe: Prof.Dr. Paulo Seraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -Chefe: Prof.Dr. Shigueo Watanabe

## DETERMINAÇÃO DE BISMUTO EM MATERIAL BIOLÓGICO,

# POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS (\*)

## Célia M. Silva

#### SUMÁRIO

Bismuto ao nível de partes por milhão foi determinado em amostras biológicas cuja massa era da ordem de alguns miligramas, por meio de ativação com nêutrons térmicos.

Após 32 horas de irradiação foi feita a separação radioquímica, e a atividade do Bi-210 foi medida em contador beta de baixo "background". O método empregado na separação foi o de troca isotópica. O Bi-210 foi incorporado ao amalgama de bismuto, e em seguida dêle extraído com íons de cobre. As anostras foram levadas ao contador envolvidas em papel de celofame, o qual absorve os raios alfa do Po-210 formado por emissão beta do Bi-210.

Determinações foram feitas em cabelos e em gengiva obtendo-se valôres de l a 3 par tes por milhão.

## **INTRODUÇÃO**

A determinação de bismuto 30 nível de partes por milhão, quando feita por medida espectrofotcmétrica de absorção de compo<u>s</u> tos complexos com iodeto de potássio, tioureia<sup>(1)</sup> e outros reagen tes<sup>(2,3)</sup>, ou espectrometria de absorção atômica<sup>(4)</sup>, exige quantidade de amostra contendo massa mínima de 0,5 micrograma daquêle elemento.

Éstes processos utilizam soluções previamente concentradas por meio de troca iônica e eluição ou extração com solventes, e têm sido empregados para determinar bismuto em ligas metálicas.

Yoakum et al.<sup>(5)</sup>, por espectrografia de emissão, detect<u>a</u> ram até 0,002 ppm, após concentração por extração com ditizona em tetracloreto de carbono, partindo de 10 gramas de amostra. Os me<u>s</u> mos autôres, por método polarográfico, obtiveram reprodutibilida-

<sup>(\*)</sup> A ser apresentado na XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Frogresso da Ciência, a ser realizada de 4 a 10 de julho de 1971, em Curitiba - Paraná.

de de cêrca de 20% para amostras contendo 1 ppm de bismuto.

No caso particular em que se dispõe de massa pequena de amostra, da ordem de miligramas, a determinação de elementos inor gânicos por ativação com neutrons térmicos apresenta grande vanta gem sôbre os demais métodos. Esta técnica de análise permite ainda em alguns casos que, a amostra se conserve inalterada depois de ter sido submetida a análise.

Case et al.<sup>(6)</sup> fizeram a determinação simultânea de 17 elementos ao nível de traços, entre êles o bismuto, em amostras geológicas, por ativação com nêutrons durante 6 dias, e separação radioquímica.

O presente trabalho faz a determinação de bismuto ao nível de ppm, em amostras biológicas, por ativação com neutrons té<u>r</u> micos e separação radioquímica. A contagem dos raios beta do bismuto-210 é feita em contador de baixo "background". Sendo a secção de choque do bismuto para neutrons térmicos,muito baixa,0,019 barn, (Tabela 1), e a meia vida do bismuto-210 de 5 dias, são necessárias 32 horas de irradiação.

| Ta | be | 1 | a | 1 |
|----|----|---|---|---|
|    |    |   |   |   |

Radioisótopos formados pela irradiação de bismuto com nêutrons térmicos(\*)

| Isótopo<br>Estável | %<br>Isotópica | Secção de Choque<br>(barns) | Radicisótopo<br>Formado | Meia-vida               |
|--------------------|----------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 83 Bi-209          | 100            | 0,019                       | 83 Bi-210               | 5 d                     |
| 83 Bi-209          | 100            | 0,014                       | 83 Bi-210               | 2,6 x 10 <sup>6</sup> a |

(\*) Os dados desta tabela foram tirados de. Dados nucleares de alguns radioiso topos úteis em espectrometria de raios gama e em análise por ativação, Lau ra T. Atalla, Informações IEA nº 10, Agôsto 1968.

## SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA DO BISMUTO POR TROCA ISOTÓPICA

O procedimento da separação radioquímica foi estudado por recuperação de traçador radioativo adicionado a material biológi-

. 2 .

- O processo consta de várias fases:
- Solubilização da amostra por aquecimento com mistura de acidos nítrico e sulfúrico;
- Reação de troca isotópica, para incorporação do bismu to-210 ao amalgama de bismuto;

A solução aquosa ácida contendo o radioisótopo, por.. agitação com uma gota de amalgama, troca o elemento radioativo com o inativo. A equação pode ser represen tada como segue:

Bi<sup>\*3+</sup> + Bi(Hg) Bi<sup>\*(Hg)</sup> Bi<sup>\*(Hg)</sup> + Bi<sup>3+</sup> (1) onde o asterísco indica o radioisótopo do bismuto.

3) Reação de troca isotópica por redução, para remoção do bismuto radioativo do amalgama, por agitação da g<u>o</u> ta de amalgama da fase anterior, com solução aquosa de nitrato de cobre (II), segundo a equação <sup>(9)</sup>:

$$Cu^{2+} + Bi^{*}(Hg) = Cu(Hg) + 2/3 Bi^{*3+}$$
 (2)

- 4) Precipitação dos sulfetos de bismuto e cobre com tio<u>a</u> cetamida;
- 5) Filtração do precipitado de sulfetos, e acondicionamen to em suporte apropriado para contagem de raios beta.

As reações de troca isotôpica que ocorrem nas fases 2 e 3, dependem de vários fatôres essenciais para uma boa reprodutib<u>i</u> lidade de resultados.

Segundo Monnier e Loepfe<sup>(9)</sup> uma solução contendo cátions M<sup>\*+</sup> (ver nota de rodapé), em contato com o amalgama do elemento

co.

<sup>&</sup>lt;u>NOTA</u>: Para simplificar indica-se o íon como sendo monovalente; o raciocínio é válido para íons de outras valências. O asterisco indica que se trata de um isótopo radioativo de M.

. 4.

M, apresenta o equilibrio:

$$M(Hg) + M*^{+} \longrightarrow M^{*}(Hg) + M^{+}$$
 (3)

Pela lei da ação das massas o equilibrio pode ser representado como segue:

$$\frac{\left[M^{*}(Hg)\right] \left[M^{+}\right]}{\left[M (Hg)\right] \left[M^{*+}\right]} = K$$
(4)

Esta relação indica que um aumento apreciável em [M(Hg)] em comparação com[M<sup>\*</sup>,]deslocará o equilibrio representado em (3) para a direita, e os ions M<sup>\*+</sup> incorporar-se-ão ao amalgama.

A análise por ativação é aplicada normalmente na resolução de problemas onde as massas dos elementos a serem determina dos são muito pequenas, e portanto é sempre possível ter-se a relação:

Outra condição para que o elemento traço se incorpore ao amalgama é o potencial de redução dos elementos.

Na reação entre o amalgama de um elemento  $M_1$  com solução aquosa contendo ions radioativos de cutro elemento  $M_2$ , obtem-se o equilíbrio:

$$M_1(Hg) + M_2^{*+} \longrightarrow M_2^{*}(Hg) + M_1^{+}$$
 (5)

Êste equilibrio deslocar-se-á para a direita, se o poten cial de redução do elemento  $M_2$  for maior que o do  $M_1$ , isto é:

$$E_o^2 > E_o^1$$

Se  $E_0^2 < E_0^1$ , o equilibrio deslocar-se-a para a esquerda e os ions  $M_2^{*+}$  serão removidos do amalgama.

Conforme tabela 2, muitos elementos têm potencial de redução menor que o do bismuto e não se incorporam ao amalgama. Des ta forma uma boa seletividade é conseguid*e* na reação (3). Esta s<u>e</u> letividade é aumentada fazendo-se uma extração do bismuto-210 do analgama com uma solução contendo ions de cobre, cujo potencial de redução é pouco maior que o do bismuto, seguindo a reação (5) para o caso de  $E_0^2 < E_0^1$ . Os ions de cobre não extraem do amalgama os elementos de potencial de redução maior que o dêle, que ai se incorporaram pela reação (3).

| Semi-reação<br>K <sup>+n</sup> +ne → M <sup>O</sup><br>dos íons | Voltagem         | Semi-reação<br>M <sup>+n</sup> +ne → M<br>dos ions | Voltagem |
|---|------------------|--|----------|
| Alcalinos   | De -3,03 a -2,92 | Pb <sup>II</sup>                                   | -0,13    |
| Alcalino terrosos   | De -2,90 a -2,37 | Sb <sup>III</sup>                                  | +0,21    |
| Terras raras  | De -2,47 a -2,08 | As <sup>III</sup>                                  | +0,23    |
| Mn <sup>TI</sup>  | -1,19            | Bi <sup>III</sup>                                  | +0,32    |
| Zn <sup>II</sup>  | -0,76            | Cu <sup>II</sup>                                   | +0,34    |
| Cr  | -0,74            | Pd <sup>II</sup>                                   | +0,62    |
| Fe <sup>II</sup>  | -0,44            | Se <sup>IV</sup>                                   | +0,74    |
| Ca <sup>II</sup>  | -0,40            | Hg <sup>II</sup>                                   | +0,79    |
| Co <sup>II</sup>  | -0,28            | Ag <sup>I</sup>                                    | +0,80    |
| Ni <sup>II</sup>  | -0,:3            | Po <sup>1</sup>                                    | +0,80    |
| Mo <sup>III</sup>   | -0,20            | Pt <sup>IV</sup>                                   | +1,20    |
| Sn <sup>II</sup>  | -0,14            | III<br>Au  | +1,45    |

| <u>Tabela 2</u> |    |            |  |  |
|-----------------|----|------------|--|--|
| Potenciais      | de | Redução(*) |  |  |

(\*) Dados tirados de: G. Charlot, Selected Constants Oxydo-Reduction Poten tials, Pergamon Press, 1958 e de: Michel J. Sienko e R.A. Plane, Química, Editôra da Universidade de São Paulo, 1967.

### PARTE EXPERIMENTAL

## Reagentes e Macerial

Bismuto metálico p.a. Ácido nítrico concentrado p.a. d = 1,40 . 6 .

```
Acido mítrico N
Nitrato de bismuto - solução em ácido nítrico N- 0,5 mg
                     Bi/ml
Acido sulfúrico concentrado p.a. 98%
Ureia - solução aquosa - 0,5 g/ml - recentemente prepara
        da
Hidroxido de amônio concentrado p.a. 28%
Brometo de amônio p.a.
Amalgama de bismuto-preparado por aquecimento de bismuto
        metálico com mercúrio metálico, sob solução
                                                       de
        acido nítrico N, na proporção de 1,4 de bismuto
        para 100 de mercurio, e conservado sob acido ni-
        trico 0,5N.
Nitrato de cobre - solução em ácido nítrico N - 25 mg
                   Cu/ml
Tioacetamida - solução aquosa a 2% - recentemente prepa-
               rada
Alcool etilico p.a.
Éter etilico p.a.
Papel de alumínio
Aparêlho de vidro<sup>(8)</sup> para aquecimento a refluxo, consta<u>n</u>
        do de balão de 50 ml de capacidade, acoplado
                                                        a
        condensador a refluxo semelhante ao tipo Friedri
        chs, de cêrca de 35 cm de comprimento, por meio
        de junta 24/40
Tubos para centrífuga de 50 ml de capacidade, com fundo
        redondo de 3 cm de diâmetro por 8 cm de compri -
        mento, possuindo boca esmerilhada, com tampa, de
        2 am de diâmetro interno.
```

## Procedimento

Acondicionamento de amostras e padrões para irradiação

Acondicionar as amostras e bismuto metálico padrão (cêrca de 5 mg) em papel de alumínio. Colocá-los lado a lado no interior de um tubo de alumínio apropriado para irradiações. Irradiar com nêutrons térmicos durante 32 horas sob fluxo da ordem de 10<sup>12</sup> nêutrons/cm<sup>2</sup>.seg.

## Procedimento químico

## 1. Solubilização de amostra e de padrão

Manusear o material irradiado cêrca de 15 horas após o término da irradiação.

Dissolver o bismuto metálico padrão com algumas gôtas de ácido nítrico concentrado e diluir a solução com ácido nítrico N. Fazer diluições de modo a obter solução da ordem de 0,1 µg de bismuto por ml.

Para um balão de 50 ml do aparêlho para aquecimento a refluxo transferir aliquota de 500 lambdas (cêrca de 0,05 μg de bismuto) da solução de bismuto metálico padrão ativado.

Para outros balões de 50 ml do mesmo aparêlho, transferir as amostras de material biológico irradiado.

A cada balão adicionar solução de nitrato de bismuto (200 µg de bismuto) e 4 ml de ácido nítrico concentrado. Aquecer a refluxo por 5 minutos, tempo suficiente para que o material se dissolva. Introduzir pela entrada lateral do condensador 1,5 ml de ácido sulfúrico concentrado e aquecer por 40 minutos.

# 2. Reação de troca isotópica

Deixar o material solubilizado por digestão esfriar até temperatura ambiente e adicionar: 2 a 3 ml de água desionisada, 1 ml de solução de ureia e 5 ml de hidróxido de amônio concen trado.

Transferir a solução para tubo de centrífuga de 50 ml,

. 8 .

com água, até volume aproximado de 25 ml.

Adicionar 0,5 g de brometo de amônio e 50 µl de amalgama de bismuto. Tampar e agitar em agitador mecânico durante 30 minutos.

Centrifugar, retirar o sobrenadante, lavar a gôta de amalgama 5 vêzes com porções de cêrca de 20 ml de água desionisada.

3. Remoção do bismuto-210 do amalgama

Transferir a gota de amalgama para outro tubo de centrifuga.

Adicionar 0,5 ml da solução de nitrato de cobre, tampar e agitar por 5 minutos.

Centrifugar e transferir a solução de nitrato de cobre para tubo de fundo redondo de 50 ml de capacidade. Lavar a g<u>o</u> ta de amalgama e o tubo, com água desionisada, juntando as águas de lavagem à solução de nitrato de cobre, até volume aproximado de 25 ml.

4. Precipitação dos sulfetos de cobre e de bismuto

À solução de nitrato de cobre adicionar 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, e aquecer em banho de água quente. Acrescentar, gotejando, cêrca de 5 ml de solução de tioacetamida. Homo geneizar a solução agitando com bastão de vidro e manter a quente durante 10 a 15 minutos.

## 5. Filtração, montagem e contagem do precipitado

Filtrar o precipitado de sulfetos através de pequeno papel de filtro, de poros finos, em aparêlho de filtração a vácuo com funil tipo chaminé. Lavar com água, álcool etilico, éter etilico e secar no vácuo. Montar o pequeno círculo de papel com o precipitado em suporte apropriado para contagem de raios beta, isolar o preci pitado do ambiente por meio de papel de celofane.

Medir a atividade em contador beta, de baixo "background". Acompanhar a meia vida durante 5 dias.

#### RESULTADOS

Êste procedimento foi aplicado a algumas amostras biol<u>ó</u> gicas obtendo-se valores entre 0,9 e 3,8 ppm (Tabela 3). A amostra que apresenta o teor de 321 ppm trata-se de feixe de cabelos que após 14 dias de contacto, com nitrato de bismuto (solido),foi lavado por agitação com água desionisada 2 vêzes e com água desi<u>o</u> nisada a cêrca de 80<sup>°</sup>C 3 vêzes; com álcool e com éter.

#### Tabela 3

Determinação de bismuto em algumas amostras biológicas

| Amostra         | Massa da amostra | ppm de bismuto |
|-----------------|------------------|----------------|
| Gengiva         | 17,1 mg          | 0,9            |
| Cabelos(*) nº 1 | 9,9 mg           | 3,8            |
| Cabelos nº 2    | 8,3 mg           | 3,2            |
| Cabelos nº 3    | 9,4 mg           | 3,1            |
| Cabelos nº 4    | 12,2 mg          | 321,0          |

(\*) As amostras de cabelos provêm de:

nºs. 1 e 2: 2 crianças que haviam sido medicadas com compostos de bismuto 10 dias atrás;

nº 3: indívíduo que não ingeriu compostos de bismuto;

nº 4: foram artificialmente contaminados com sal de bismuto.

O método foi previamente testado com traçador radio -

ativo adicionado a cabelos. A tabela 4 apresenta os resultados de 5 determinações desta amostra, sendo a média obtida na recupera ção do traçador adicionado de 61,2% com desvio padrão de 1,7 e des vio padrão relativo de 2,8%.

#### Tabela 4

Recuperação de B1-210 adicionado a cabelos \*

| Nº da determinação | % Bi-210 recuperado              |  |  |
|--------------------|----------------------------------|--|--|
| 1                  | 61,6                             |  |  |
| 2                  | 59,6                             |  |  |
| 3                  | 62,10                            |  |  |
| 4                  | 59,3                             |  |  |
| 5                  | 63,4                             |  |  |
| Média              | 61,2±1,7 <b>σ</b> r=2,8 <b>%</b> |  |  |

Os valôres mencionados na Tabela 4 foram obtidos pela adição de traçador com nível baixo de atividade, da ordem de dez<u>e</u> nas de impulsos por minuto, correspondendo a massa de 0,05  $\mu$ g de bismuto.

Inicialmente o processo foi estudado com traçador em níveis mais altos de atividade, superiores a 1000 impulsos por minu to e a recuperação obtida em 8 repetições feitas com 270 µg de bis muto em solução (Tabela 5), foi de 70,77  $\pm$  1,7 e  $\sigma_{\perp}$  = 2,47.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para recuperação do bismuto-210 em função da variação da massa do Íon de bismuto em solução aquosa, na fase de troca isotópica.

A média da recuperação de bismuto-210 adicionado a vãrias matrizes encontra-se na tabela 6, tendo a reação de trocaiso tópica sido feita com 270 µg de bismuto na fase aquosa.

. 10 .

## <u>Tabela 5</u>

Variação da recuperação de Bi-210 em função da massa de bismuto em solução na fase de troca isotópica

| ug Bi<br>em solução                                    |  | μg Bi<br>em solução  | ∦ Bi−210<br>recuperado   | Observações  |
|--|--|--|--|--|
| 15<br>30<br>45<br>60<br>90<br>270<br>360<br>385<br>440 | 73,6<br>72,9<br>70,7<br>74,3<br>68,7<br>70,7<br>68,3<br>63,4<br>70,4 | 485<br>560<br>585<br>685<br>860<br>960<br>1030<br>1060<br>1180<br>1285 | 69,1<br>68,3<br>70,0<br>64,3<br>71,4<br>62,3<br>65,1<br>43,9<br>67,3<br>52,2 | <ul> <li>média entre 15<br/>e 270 μg é de:<br/>71,7 ± 2,2<br/>σ<sub>r</sub> = 3,1%</li> <li>A média entre 360<br/>e 1030 μg é de:<br/>67,3 ± 3,2<br/>σ<sub>r</sub> = 4,8%</li> </ul> |

## Tabela 6

Recuperação de Bi-210 na presença de vérias matrizes

| Nº da deter | minação | Matriz           | <b>%</b> Bi-210 rec | uperado               |
|-------------|---------|------------------|---------------------|-----------------------|
| 1           |         | Carne fresca     | 67,1                |                       |
| 2           |         | Carne fresca     | 71,9                |                       |
| 3           |         | Papel de filtro  | 72,7                |                       |
| 4           |         | Papel de filtro  | 70,7                |                       |
| 5           |         | Cabelos          | 71,7                |                       |
| 6           |         | Cabelos          | 73,1                |                       |
| 7           |         | Papel de Alumíni | o 69,1              |                       |
| Nédia       |         |                  | 71,0 ± 2,0          | σ <sub>r</sub> = 2,8% |

.

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos em função da variação do tempo de agitação para a extração do bismuto-210 do amalgama, pela solução de nitrato de cobre.

#### Tabela 7

Recuperação de Bi-210 adicionado em função do tempo de agitação para a extração do bismuto do amalgama com ions de cobre

| Nº da<br>Determinação | % de<br>Recuperação | Tempo de<br>Agitação<br>(min) | Observações           |
|-----------------------|---------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 1                     | 70,4                | 15                            | Média: 69,7% ± 3,8    |
| 2                     | 65,3                | 15                            | σ <sub>r</sub> = 5,5% |
| 3                     | 75,6                | 15                            |                       |
| 4                     | 69,0                | 15                            |                       |
| 5                     | 68,1                | 15                            |                       |
| 6                     | 72,9                | . 5                           | Média: 70,5% ± 1,7    |
| 7                     | 68,1                | 5                             | $\sigma_{r} = 2,4\%$  |
| 8                     | 69,0                | 5                             |                       |
| 9                     | 70,8                | 5                             |                       |
| 10                    | 71,0                | 5                             |                       |
| 11                    | 71,1                | 5                             |                       |
| 12                    | · 2 <b>5,</b> 3     | 1                             |                       |
| 13                    | 20,3                | 1                             |                       |
|                       |                     |                               |                       |

# DISCUSSÃO

Os gráficos de meia vida obtidos dos sulfetos de cobre e bismuto das amostras de gengiva e de cabelos apresentaram nas pr<u>i</u> meiras 100 horas, uma curva. Após êste tempo, com o decaimento das impurezas, as quais não foram identificadas, passaram a acompanhar a reta do bismuto-210, de 120 horas de meia vida.

Foi verificado por meio de traçador radioativo de cobre que, 0,4% do cobre-64 adicionado era incorporado ao amalgama de bismuto, e extraído junto com o bismuto-210 pela solução de nitr<u>a</u> to de cobre.

Qureshi e Nagi<sup>(10)</sup> fizeram a extração de chumbo-212 de amalgama de chumbo com ions de chumbo e de cobre, e obtiveram re<u>n</u> dimentos de 72 e 95% respectivamente. Com base nestes resultados não foi estudada a extração do bismuto-210 de amalgama de bismuto com ions dêste elemento, mas apenas com ions de cobre, técnica es ta que foi usada por Orbe et al.<sup>(11)</sup> com menos de 0,1% de contam<u>i</u> nação de outros elementos.

Conforme as tabelas 4 e 5 a recuperação de bismuto-210 quando em níveis de atividade da ordem de 1000 impulsos por minuto, é mais alta do que a obtida para níveis da ordem de 10 impulsos por minuto.

Foi estudada a possibilidade de auto-absorção das partículas beta neste nível de baixa atividade, por precipitação do bismuto-210 nos sulfetos de cobre e bismuto. A recuperação do bismuto-210 para massas de 12,5 mg de cobre adicionada de 1 e de 4 mg de bismuto, foi de 100%.

Pode-se portanto admitir que, quando se trabalha com níveis tão baixos, estas perdas ocorram por absorção nas paredesdos frascos utilizados durante o procedimento químico. Por êste motivo fez-se acompanhar o processamento da amostra em análise com o processamento de uma aliquota da solução padrão irradiada, de mes mo nível de atividade.

A tabela 6 apresenta resultados de amostras com traçador adicionado a várias matrizes, que sofreram processamento completo conforme a técnica descrita, sendo a recuperação de 71,07  $\pm$  2,0. Na tabela 5, a recuperação é de 71,77  $\pm$  2,2 para traçador adicionado à solução na fase de troca isotópica, quando em presença de massas de bismuto entre 15 e 270 µg. São portanto idênticos os r<u>e</u> sultados obtidos a partir de uma solução pura ou quando em presen

ca das matrizes mencionadas na tabela 6.

A reprodutibilidade do método, a qual pode ser examinada através do desvio padrão de várias determinações, mostra que todos os resultados apresentados, inclusive os da tabela 4, que fo ram obtidos com níveis baixos de atividade, apresentam desvio padrão relativo abaixo de 10%, sendo portanto boa a precisão do método.

A boa reprodutibilidade em processos de troca isotópica depende de condições de técnica analítica, que sejam estabelecidas e reproduzidas. Os resultados da tabela 5 mostram que, na fa se de troca isotópica o rendimento é maior quando a reação é procedida com massa de bismuto inferior a 360  $\mu$ g na fase aquosa. A tabela 7 apresenta desvio padrão maior quando o tempo de agitação é de 15 minutos, embora as médias obtidas com 5 e com 15 minutos sejam bem próximas.

Outros fatores que influenciam a reação de troca isotópi ca, tais como pH da solução aquosa, presença de anions, cátions, e gases dissolvidos na solução; relação entre volume da solução aquosa e do amalgama, não foram especificamente estudados neste trabalho. As condições utilizadas foram as mesmas empregadas por Silva e Lima<sup>(7,8)</sup> na separação de Hg-197 em mercúrio metálico.

Êste método de determinação de bismuto ao nível de traços foi também aplicado a outros materiais como papéis de filtro e de alumínio, dando resultados da ordem de 1,2 ppm.

#### SUMMARY

#### RESUME

On décrit une méthode pour la determination de bismuth à l'aide de l'analyse par

. 14 .

Bismuth at level of parts per million, in biological samples of only few milligrams, was determined by activation analysis. Radiochemical separation was made after 32 hours of irradiation, and the activity of bismuth-210 was measured in a low background counting system. Isotopic amalgam exchange to extract bismuth-210 from aqueous solution and redox exchange with copper ions to reextract the radioisotope was used. Alpha rays of polonium-210 are not counted because the samples for counting were involved in cellophane paper. Results from 1 to 3 parts per million were obtained from samples of hair and gum.

activation, aux niveaux de parties par million, en échantillons biologiques. On irradie des échantillons pendant 32 heures. Après une séparation radiochimie on mesure l'activité du Bi-210 au compteur beta de bas niveaux. On éffectue l'échange isotopique sur l'amalgame de bismuth et une reextraction du Bi-210 pour l'échange redox avec ions de cuivre. Les rayons alpha du polonium-210 sont absorbés par le papier de cellophane qui couvrent les échantillons. On a analysé des échantillons de cheveux et gencive. Les valeurs trouvés sont de l à 3 parties par million.

## REFERÊNCIAS

- (1) Lisicki, N.M., and D.F. Boltz, "Ultraviolet spectrophotometric determination of bismuth by iodide and thiourea me thods" Anal. Chem. <u>27</u>, 1722 (1955).
- (2) Yamamoto, K., and T. Nishio, "The bismuth chelate of flavo nol-2'-sulphonic 2-(3-hydroxy-4-oxo-4H-1-benzopyran-2-y1) benzene sulphonic acid and its photometric application", Anal. Abstr. 19, 180, July (1970).
- (3) Hargis, L.G., "A spectrophotometric reaction rate method for determination of bismuth using a "dimeric heteropolymo\_ lybdate", Anal. Chem. 41, 597 (1969).
- (4) Headridge, J.B., and J. Richardson, "Determination of trace amounts of bismuth in ferrous alloys by solvent extrac tion followed by atomic absorption spectrophotometry", Analyst 95, 930-934 (1970).
- (5) Yoakum, A.M., C. Feldmans, P.F. Thomason, "Determination of bismuth in molten-salt reactor program", ORNL 4449, pg. 96, Feb 1970.
- (6) Case, D.R., J.C. Laul, M.A. Wechter, F. Schmidt Bleck and M.E. Lipschutz, "Simultaneous measurement of seventeen trace elements in eight geochemical standards: a novel adaptation of neutron activation analysis", Modern Trends in Activation Analysis, 1969, pg. 409.
- (7) Silva, Célia Machado "Determinação de traços de mercurio em vegetais por meio de análise por ativação", Dissertação de mestrado apresentada a EPUSP-1970.

. 16 .

- (8) Silva, C.M. and F.W. Lima, "Determinação de traços de mer cúrio em tomates e produtos industrializados de tomate", Re vista Brasileira de Tecnologia, Vol.1, nº 2, dezembro de 1970.
- (9) Monnier, D. et E. Loepfe, "Activation d'isotopes a coutte periode. Separation très rapide par échange sur le mercure", Anal. Chim. - Anal. Chim. Acta., 37, 339 (1967).
- (10) ~ Qureshi, I.H., and F.I. Nagi, "Radiochemical separation of lead by amalgam exchange", Talanta 14, 323 (1967).
- (11) ~ Orbe, F.E., I.H. Qureshi and W.W. Meinke, Radiochemical se paration of bismuth by amalgam exchange", Anal. Chem. <u>35</u>, 1436 (1963).