

DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM AMOSTRAS DE OSSO POR
ANÁLISE POR ATIVAÇÃO USANDO NÊUTRONS RÁPIDOS

TUFIC MADI FILHO* E IEDA IRMA LAMAS CUNHA**
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

*DIV. DE REATORES E EXPERIMENTAÇÃO NUCLEAR ; **DIV. DE RADIOQUÍMICA

RESUMO

A determinação de fósforo em osso foi feita, irradiando-se as amostras com nêutrons em um acelerador tipo Van de Graaff e medindo-se a radiação induzida com um detector de NaI(Tl). O método foi testado em padrão certificado da IAEA, sendo obtidos 15,48% e 15,75% de fósforo na amostra. O valor certificado é de 15,5%. O teor de fósforo foi obtido por dois métodos de cálculo, descritos no trabalho. Com os experimentos realizados foi possível estabelecer um método de determinação de fósforo em osso empregando-se análise por ativação com nêutrons rápidos. Este método poderá ser usado rotineiramente.

INTRODUÇÃO

A determinação de fósforo em osso animal é de grande interesse devido ao seu papel em vários processos biológicos, pois 80% do fósforo do corpo encontra-se nos ossos e dentes. No gado, em consequência da deficiência de fósforo, observa-se perda de peso, enfraquecimento, diminuição na produção de leite e problemas na reprodução.

A análise por ativação com nêutrons é um método eficiente para a determinação de fósforo em diversas matrizes. O método baseia-se, na análise da radiação induzida em uma amostra irradiada com partículas adequadas. Esta análise é caracterizada pelo tipo de partícula empregada no bombardeio e pela natureza da reação envolvida(1).

Na literatura temos descrição de trabalhos de análise por ativação utilizando-se partículas carregadas(2,3). As partículas mais empregadas em análise por ativação, são os nêutrons, que para este fim são classificados como: nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos(4,5,6,7).

A análise por ativação com nêutrons rápidos difere da análise por ativação com nêutrons de reatores pelas reações nucleares induzidas nas amostras. Os nêutrons térmicos induzem principalmente reações do tipo (n, γ) , enquanto que com os nêutrons rápidos as principais reações são do tipo (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$.

Henrik Bem e Douglas E.R.(5) ressaltam o interesse médico na análise por ativação de osso, para a determinação de minerais. Isto porque, o osso é uma área importante no acúmulo de cálcio, fósforo, magnésio, sódio, flúor e outros elementos essenciais para o corpo. Esta análise, feita com nêutrons do reator, tem o inconveniente apontado por W.Gatschke e D.Gawlik(8) de que, quando uma amostra de osso é irradiada com nêutrons do reator o radionuclídeo de meia vida curta ^{28}Al ($T_{1/2} = 2,246\text{min}$) é produzido do alumínio via $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$, e também a partir do fósforo via $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$. Portanto, para evitar a radiação interferente produzida do ^{27}Al , é feita a ativação com nêutrons rápidos, com a amostra blindada com cádmio.

Este trabalho tem por objetivo estabelecer uma metodologia para a análise de fósforo em amostras de osso, utilizando a análise por ativação com nêutrons rápidos. A amostra é ativada com nêutrons produzidos por um acelerador Van de Graaff de 400 keV, através da reação $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$.

O fósforo é determinado pela atividade do alumínio produzido pela reação $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$, a energia do gama emitido por este radionuclídeo é de 1779 keV. O teor de fósforo calculado através da atividade induzida na amostra é comparado com amostra de referência, cujo teor de fósforo é conhecido.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras. As amostras irradiadas, são amostras de osso animal com códigos: 104, 702 e Referência, esta última é uma padrão certificado da Agência Internacional de Energia Atômica com teor de fósforo de 15,5%.

As amostras foram pesadas em suportes de polietileno, apropriados para a irradiação e contagem.

Irradiação. As amostras foram irradiadas com nêutrons rápidos, produzidos por um acelerador tipo Van de Graaff modelo PN 400. A posição de irradiação é perpendicular ao feixe de nêutrons emitido pelo acelerador. Na posição de irradiação, o suporte da fonte é blindado com cádmio. Esta blindagem é colocada para evitar a interferência de nêutrons espalhados no ambiente.

O tempo de irradiação de cada amostra foi de 600s, tempo estabelecido para atingir a atividade saturada do fósforo.

Para avaliar a interferência do suporte na contagem das amostras, foram irradiados três suportes de polietileno vazios.

Para a confirmação dos dados obtidos foram realizadas duas séries de irradiação com intervalo de 10 dias entre elas.

Medidas. As medidas da atividade gama do ^{28}Al produzido pela reação nuclear $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{28}\text{Al}$, nas amostras, foram realizadas com um detector NaI(Tl) de 3"x3" e eletrônica associada.

O sistema de detecção foi calibrado usando-se fontes padrão. Foi determinada a eficiência em função da energia e definida a região de interesse no sistema de medidas em função da energia do radionuclídeo de interesse, ^{28}Al .

As medidas da radiação induzida nas amostras foram realizadas imediatamente após cada irradiação. Sendo considerado tempo de espera, o intervalo entre a retirada da amostra da posição de irradiação e o início da contagem.

Cálculos. O fluxo de nêutrons incidentes na amostra foi calculado geometricamente na posição da amostra, em função da intensidade de nêutrons (1) emitidos pelo acelerador, em cada irradiação. Para isso, considerou-se que a emissão de nêutrons no alvo de trítio ocorre em uma geometria 4π . Assim, para a amostra de diâmetro de 6 mm, temos:

$$\phi = 1,0 \cdot 2732 \text{ (n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

A atividade induzida em cada amostra, foi determi-

nada calculando-se a razão entre sua contagem líquida e a eficiência do sistema de contagem.

O valor da contagem líquida em cada amostra foi calculado subtraindo da contagem total a interferência do suporte (branco). O valor médio das contagens referentes ao branco foram normalizados para o valor do fluxo de cada irradiação.

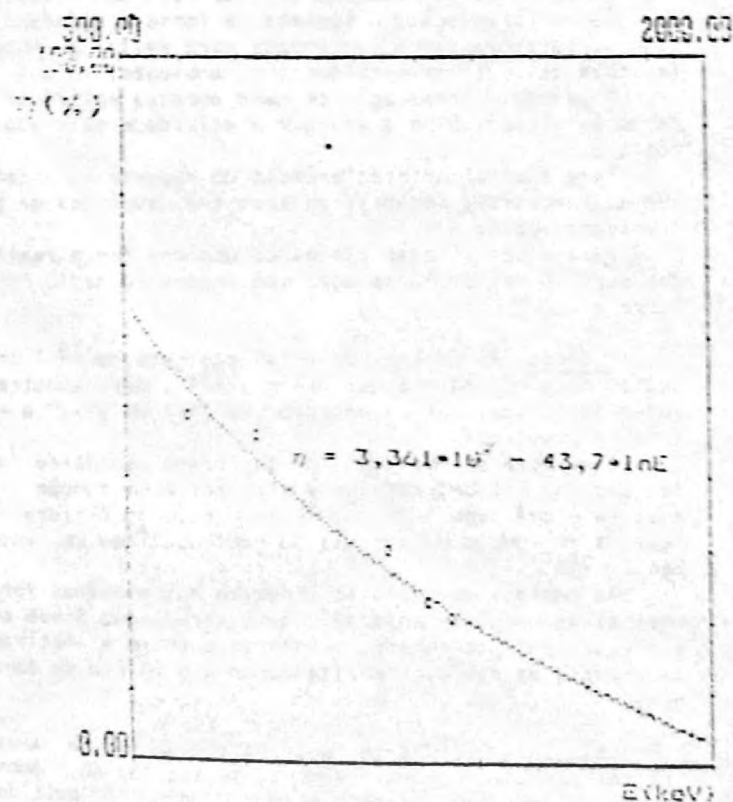
O cálculo do teor de fósforo foi realizado por dois métodos: Método 1- calcula-se a massa de fósforo substituindo-se o valor da atividade e outros parâmetros determinados experimentalmente, na equação da atividade saturada (A_s). Método 2- normalizou-se os valores das atividades obtidas para cada amostra, para um mesmo fluxo e para uma mesma quantidade de massa de osso irradiado. Os valores médios das atividades obtidas para as amostras 104 e 702 são comparados com os valores da atividade e massa calculados para a amostra de referência, obtendo-se assim, os valores dos teores de fósforo nas amostras.

O cálculo do erro na determinação da massa de fósforo foi feito utilizando-se a equação de propagação de erros:

$$\Delta f(x_i) = \left\{ \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \right]^2 (\Delta x_i)^2 \right\}^{1/2} \quad (2)$$

Onde a função f(x_i) é a massa de fósforo e x_i os parâmetros utilizados no cálculo desta massa.

Resultados. A curva de eficiência do sistema de medidas é apresentada na Figura 1. Para a energia do radionuclídeo ²⁸Al(1779 keV) foi determinado o valor da eficiência igual a 9,06%.



Os dados de irradiação das amostras dos ossos analisados são apresentados nas Tabelas de 1 a 3. Na Tabela 4 tem-se os teores de fósforo obtidos para as amostras analisadas, utilizando-se os dois métodos de cálculo.

Tabela 1 - Dados de Irradiação da Amostra Referência

MASSA DA AMOSTRA IRRADIADA (mg)	Primeira Irradiação		
	Intensidade (10 ¹⁰ ns ⁻¹)	Contagem Líquida (cpm)	Atividade (μCi)
23,10	2.218	439	0,158
23,98	2.192	409	0,146
19,40	1.990	246	0,091
16,75	2.465	212	0,078
MASSA DA AMOSTRA IRRADIADA (mg)	Segunda Irradiação		
	Intensidade (10 ¹⁰ ns ⁻¹)	Contagem Líquida (cpm)	Atividade (μCi)
23,10	1.682	204	0,074
23,98	1.124	212	0,077
19,40	1.262	210	0,078
16,75	1.402	160	0,059
16,75	2.017	212	0,078

Tabela 2 - Dados de Irradiação da Amostra 104

MASSA DA AMOSTRA IRRADIADA (mg)	Primeira Irradiação		
	Intensidade (10 ¹⁰ ns ⁻¹)	Contagem Líquida (cpm)	Atividade (μCi)
24,10	1.368	27-	0,090
24,10	1.250	206	0,074
15,00	1.289	129	0,047
15,00	1.445	170	0,062
MASSA DA AMOSTRA IRRADIADA (mg)	Segunda Irradiação		
	Intensidade (10 ¹⁰ ns ⁻¹)	Contagem Líquida (cpm)	Atividade (μCi)
24,10	2.057	270	0,100
24,10	1.302	270	0,100
15,00	2.469	207	0,076
15,00	2,67	207	0,076

Tabela 3 - Dados de Irradiação da Amostra 702

MASSA DA AMOSTRA IRRADIADA (mg)	Primeira Irradiação		
	Intensidade (10 ¹⁰ ns ⁻¹)	Contagem Líquida (cpm)	Atividade (μCi)
25,45	1.721	269	0,094
19,00	1.241	169	0,063
19,00	1.073	171	0,064
16,19	1.492	197	0,07
MASSA DA AMOSTRA IRRADIADA (mg)	Segunda Irradiação		
	Intensidade (10 ¹⁰ ns ⁻¹)	Contagem Líquida (cpm)	Atividade (μCi)
23,20	1.923	220	0,117
19,00	2.163	246	0,125
19,00	2.313	226	0,113
16,19	2.224	209	0,078

Tabela 4 - Teor de Fósforo Obtido Para as Amostras de Osso Irradiadas

Irradiação	Amostra	Teor de Fósforo (%)	
		Método 1	Método 2
1ª	Referência	15,52	15,73
	104	15,33	15,33
	702	15,21	15,21
2ª	Referência	15,52	15,52
	104	15,33	15,33
	702	15,31	15,31

Conclusão. Comparando os valores do teor de fósforo na amostra Referência obtidos neste trabalho (Tabela 4) com o valor certificado pela IAEA (15,5%), pode-se concluir que o método de análise com nêutrons rápidos, apresenta bons resultados. A maior variação entre os valores calculados e o valor da IAEA foi de 2,19%. Para as amostras 104 e 702 os valores calculados pelos dois métodos foram concordantes, sendo que a maior diferença entre os resultados foi de 3,71%.

Para o Método 1, utilizando-se a equação da propagação de erros, foi obtido um erro de 0,5% na determinação da massa de fósforo.

A análise de fósforo proposta neste trabalho é um método não destrutivo e não requer um tratamento da amostra. Isto é uma grande vantagem frente aos métodos que utilizam separações laboriosas e demoradas. Outra vantagem é que neste método utilizam-se pequenas quantidades de amostra, em torno de 15mg, enquanto que uma análise com nêutrons do reator requer em torno de 200mg da amostra. Isto é de grande importância quando se dispõe de pouca amostra para a análise.

Deve-se considerar também a importância para

instituição como o IPEN em dispor de um método não destrutivo e rápido para a análise de fósforo em materiais biológicos.

REFERÊNCIAS

1. Masumoto, K.; Yagi, M., "Charged Particle Activation Analysis of Phosphorus in Biological Materials", Journal of Radioanalytical Chemistry, 78, pág. 233-239, 1983.
2. Kormatli, S. M.; et al, "On the Determination of Phosphorus Via Charged Particle Activation Analysis", In: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 91, pág. 179-183, 1985.
3. Woittiez, J. R. W.; Das, H. A., "Determination of Calcium, Phosphorus and Fluorine in Bone by Instrumental Fast Neutron Activation Analysis", In: Journal of Radioanalytical Chemistry, 59, pág. 213-219, 1980.
4. Holberg, P.; Hyvönen, M.; Tarvainen, M., "Cross-Section of 14 MeV Neutrons Reactions on Phosphorus and Calcium", In: Journal of Radioanalytical Chemistry, 42, pág. 477-484, 1978.
5. Bem, H.; Ryan, D. E., "Determination of Selected Elements in Bone Samples by Neutron Activation and γ -Spectrometry", In: Analytica Chimica Acta., 135, pág. 129-135, 1982.
6. Lavi, N.; Lux, F.; Alfassi, Z. B., "Determination of Mg, Al, P, Cu and Mn in Biological fluids by Neutron Activation Analysis", In: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 129, pág. 93-101, 1989.
7. Gatschke, W.; Gawlik, D., "Simultaneous Determination of Aluminium and Phosphorus by Neutron Activation Analysis", In: Journal of Radioanalytical Chemistry, 56, pág. 203-212, 1980.

ABSTRACT

In this report, the phosphorus determination in animal bone samples was made by means of the irradiation of samples using 14 MeV neutron generator (Van de Graaff accelerator). Induced radiation in irradiated material was measured using a NaI(Tl) detector. The method was tested in a IAEA certified standard, being obtained the values of 15.48% and 15.75%. The content of phosphorus was obtained by using two different calculating methods. Based on the experiments performed it was possible to establish a method of phosphorus analysis in bone using the Van de Graaff accelerator.