

DESEMPENHO ANALÍTICO DO MÉTODO RADIOQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DE AMERÍCIO EM URINA

Juliana Ferreira Barreto e Janete C. G. Carneiro

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo, SP
ju_barreto@terra.com.br

RESUMO

Este trabalho descreve um método para determinação de amerício (Am) em amostras de urina. O método estudado é baseado em trabalhos publicados por Robredo [3] e Taddei [4] e foi adaptado para atender a demanda da monitoração interna de indivíduos sujeitos a exposição ocupacional advinda do manuseio de fontes não seladas de Am. O Pu e o Am podem ser determinados na mesma amostra, seqüencialmente, sendo separados e purificados por meio da utilização das resinas trocadoras de íons de Dowex 1x2 e a resina cromatográfica TRU-Spec, da Eichrom. No caso de se determinar somente o Am, que é o objetivo deste estudo, a etapa de separação do Pu deve ser realizada, uma vez que o radionuclídeo, se presente na amostra, pode interferir na quantificação final. O procedimento experimental consiste em quatro etapas: pré-concentração, separação radioquímica, preparação da fonte por eletrodeposição e quantificação por espectrometria alfa. O traçador de Am-243 é adicionado às amostras para monitorar o rendimento químico da análise e corrigir os resultados, melhorando a precisão e a exatidão. O valor médio do rendimento químico obtido variou de 60 a 80 % para as amostras de urina de 24 h, com sensibilidade para detectar 1 mBq.L^{-1} , estando de acordo com o limite de detecção para o Am-241 estabelecido na publicação do ICRP-78 [5]. Baseados nestes resultados o método proposto para a determinação de Am em urina é adequado para ser implantado em programas de monitoração individual interna.

1. INTRODUÇÃO

Quando os pára-raios radioativos começaram a ser fabricados, acreditava-se que eles seriam mais eficientes que os convencionais. Rádio e amerício são os elementos radioativos utilizados nesses dispositivos, que em 1989 tiveram sua fabricação e comercialização proibida pela Resolução 4/89, editada pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN. A decisão da CNEN baseou-se no princípio da justificação, segundo o qual uma prática que implique em utilização de material radioativo só pode ser adotada se os benefícios para a sociedade superarem os custos, e se não existirem técnicas convencionais que permitam alcançar os mesmos resultados [1].

De acordo com a resolução, os pára-raios substituídos devem ser enviados para os Institutos da CNEN. Os pára-raios e os detectores de fumaça desativados, que contém o ^{241}Am , são considerados rejeitos radioativos por conter quantidades superiores aos limites estabelecidos na norma CNEN-NE-6.02 [2].

É atribuição da CNEN receber, depositar e tratar todo rejeito radioativo do País, desse modo os pára-raios e os detectores de fumaça que chegam ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, são desmantelados para a retirada das fontes e passam por um processo de tratamento, para a redução de volume, e acondicionamento adequado. Neste

processo pode ocorrer incorporação por parte dos indivíduos ocupacionalmente expostos, IOE, e o controle da contaminação interna, componente do programa de monitoração, deve ser efetuado.

Visando atender às normas de proteção radiológica, o Laboratório de Radiotoxicologia, LRT, do Centro de Metrologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP, tem a atribuição de desenvolver e implantar metodologias de análise para os diferentes radionuclídeos, em matrizes biológicas. Com esta diretriz, é proposto um método analítico, baseado nas publicações de Robredo [3] e Taddei [4], para a determinação da concentração de ^{241}Am em amostras de urina. No presente trabalho, o Pu e o Am podem ser determinados na mesma amostra, seqüencialmente, sendo separados e purificados por meio da utilização das resinas trocadora de íons e cromatográfica. No caso de se determinar somente o Am, que é o objetivo deste estudo, a etapa de separação do Pu deve ser realizada, uma vez que o radionuclídeo, se presente na amostra, pode interferir na quantificação final. Para a análise do ^{241}Am é adicionado às amostras o ^{243}Am , como traçador, para monitorar o rendimento químico da análise e corrigir os resultados, melhorando a precisão e a exatidão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico, para análise, e as soluções preparadas com água deionizada. A resina aniônica Dowex 1x2 (forma clorídrica de 50-100 mesh), e a resina cromatográfica, TRU-Spec da Eichrom, são usadas para a separação e purificação do amerício. O procedimento experimental consiste em quatro etapas: pré-concentração, separação radioquímica, preparação da fonte, em discos polidos de aço inox, por eletrodeposição e quantificação por espectrometria alfa. O traçador de ^{243}Am é adicionado às amostras para monitorar o rendimento químico da análise e corrigir os resultados, melhorando a precisão e a exatidão. Na Fig. 1, é mostrado o fluxograma do procedimento radioquímico para a determinação de ^{241}Am em urina, e a seguir é apresentado o detalhamento das etapas do método analítico proposto.

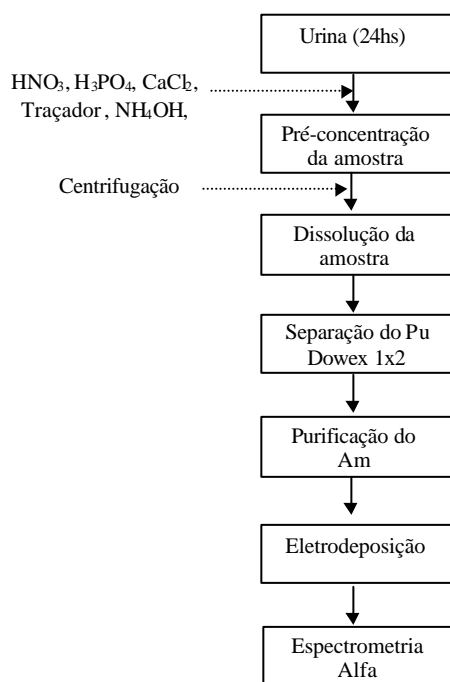


Figura 1. Fluxograma do procedimento radioquímico para a determinação de ^{241}Am em urina.

2.1. Pré-concentração

As amostras de urina, de 24 h são coletadas de acordo com as instruções previamente determinadas e fornecidas pelo LRT do IPEN/CNEN-SP.

Inicialmente é medido o volume total de urina de 24h sendo que, deste volume retira-se cerca de 1 L para a análise. A amostra é acidificada com ácido nítrico concentrado (pH=1). Adicionam-se 1 mL de ácido fosfórico concentrado, 2mL de cloreto de cálcio, 20 mL de água oxigenada e aproximadamente 0,040Bq de traçador de ²⁴³Am. Submete-se a solução ao aquecimento (70 – 80°C) e agitação por 1 hora; Decorrido este tempo, a amostra é colocada para esfriar e lentamente adiciona-se solução de amônia até que ocorra a formação de um precipitado visível. Novamente a amostra é colocada em chapa aquecedora e agitação por 30 min. A solução resultante deverá ficar em temperatura ambiente por uma noite, para que ocorra a sedimentação do precipitado o qual é separado por centrifugação por 10 min a 2000 rpm. O precipitado aderido ao tubo de centrífuga é submetido a sucessivas lavagens com H₂O deionizada. Descarta-se o sobrenadante e o precipitado é dissolvido em 10 mL de ácido nítrico 2 M. Transfere-se a solução para um béquer e leva-se à secura em chapa elétrica. Adiciona-se ácido nítrico (porções de 5 mL) até a obtenção de um resíduo branco. Caso haja necessidade, calcina-se em mufla, por 1 h, a 400°C para total eliminação da matéria orgânica. Dissolvem-se os resíduos formados na etapa anterior com 80 mL de ácido nítrico. A solução é deixada em temperatura ambiente por 1 noite para favorecer a dissolução.

2.2. Separação Radioquímica

A coluna de vidro com resina aniônica Dowex 1x2 / 50-100 mesh, é pré-condicionada para a passagem da amostra com a finalidade de reter o Pu. Esse radionuclídeo pode interferir na quantificação final da amostra por espectrometria alfa. A análise do Am é realizada a partir da solução recolhida após as lavagens nítricas nesta primeira coluna. Essa solução é colocada em aquecimento até a redução total do seu volume e formação de um precipitado branco. Dissolve-se o resíduo formado em 20mL de ácido nítrico 2 M e a solução deve ficar em repouso por uma noite.

Para a separação do Amerício utiliza-se a coluna cromatográfica TRU-Spec/Eichrom, que é previamente condicionada com 5mL de H₂O deionizada e posteriormente com 20 mL de ácido nítrico 2 M.

Adiciona-se à solução, obtida em 2.1, gotas de ácido ascórbico 0,8 M (solução recém-preparada), para redução do Fe, caso esteja presente na amostra. Percola-se a amostra por uma coluna TRU-Spec e lava-se a mesma com 25 mL de ácido nítrico 2 M. O Am que está retido na coluna é eluído com 20 mL ácido nítrico 0,05 M. Evapora-se a solução resultante em chapa elétrica, adiciona-se porções de ácido nítrico concentrado levando-se a secura até que o fundo do béquer, que contém a amostra, esteja totalmente limpo.

2.3. Eletrodeposição

Adiciona-se ao resíduo formado na etapa anterior 1 mL de Na₂SO₄ 0,3 M, que é levado ao aquecimento até a secura e formação de cristais. Acrescentam-se 0,3 mL de H₂SO₄ concentrado, 4 mL de água deionizada e 2 gotas de azul de timol. Ajusta-se o pH da solução

com a adição de NH_4OH concentrado. O volume total é transferido para a uma célula de eletrodeposição que contém em seu interior um disco de aço inox de 2,5 cm de diâmetro. Lava-se o béquer que continha a amostra com 5 mL de H_2SO_4 1%, e transfere-se para a célula.

A eletrodeposição ocorre em corrente contínua de 1 A por 60 minutos. Um minuto antes do final do tempo da reação adiciona-se 1 mL de NH_4OH concentrado. A célula é desmontada e o disco de inox, com o eletrodepósito, é lavado com água deionizada e colocado para secar em chapa aquecedora.

2.4. Espectrometria Alfa

A espectrometria alfa foi realizada em detectores semicondutores de barreira de superfície, da Canberra, Alpha Analyst com área ativa de 450 mm^2 , modelo A-450-18-AM. O tempo de detecção das medidas foi de 200.000 s.

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

O uso da coluna de extração cromatográfica pode diminuir o tempo necessário para o processo de separação dos radionuclídeos. De acordo com publicações recentes [3,6,7] é recomendado fazer a associação das resinas aniônicas trocadoras de íons com resina de extração cromatográfica de fase sólida, TRU-Spec. Neste trabalho foi utilizado a associação das duas resinas com o objetivo de separar o Pu, elemento interferente, que ficou retido na forma de Pu (IV) na primeira coluna, preparada com a resina Dowex 1x2. O eluato, que contém o Am, é então passado pela segunda coluna cromatográfica, TRU-Spec, e o Am extraído com ácido nítrico diluído.

Na Fig. 2, é mostrado um exemplo de um espectro alfa de Am, obtido de uma amostra de urina processada de acordo com a metodologia proposta neste trabalho. O pico de ^{243}Am é resultante da adição do traçador.

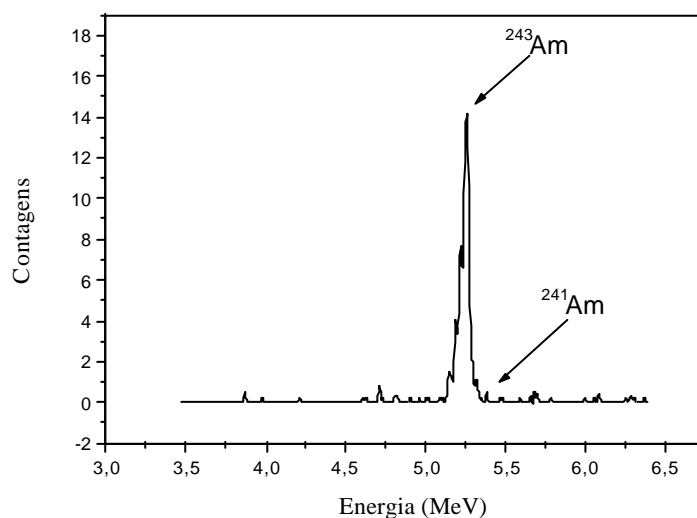


Figura 2. Espectro alfa obtido para análise de urina.

A etapa determinante para o rendimento é a eliminação total da matéria orgânica e o cuidado no ajuste do pH da eletrodeposição [4]. Apesar do custo elevado da resina TRU-Spec, os bons resultados que vêm sendo obtidos justificam a sua utilização.

O valor médio do rendimento químico obtido foi de 60 % para amostras de urina 24 h, com sensibilidade para detectar 1mBq.L^{-1} , estando de acordo com o limite de detecção para ^{241}Am estabelecido na publicação do ICRP-78 [5].

Baseados nestes resultados o método proposto para a determinação de Am em urina é adequado para ser implantado em programas de monitoração individual interna.

REFERÊNCIAS

1. “Retirada de Pára-Raios Radioativos Segue Normas” - *Órbita IPEN* (publicação interna), N° 25 – Ano V - São Paulo (2004).
2. “Norma CNEN-NE-6.02 Licenciamento de Instalações Radiativas”
http://www.cnen.gov.br/cnen_99/servicos/normas/602.pdf (1998).
3. L. M. Robredo; T. Navarro; I. Sierra.; “Indirect Monitoring of Internal Exposure in the Decommissioning of a Nuclear Power Plant in Spain”; *Appl. Radiat. Isot.* **Vol. 53**, pp.345-350 (2000).
4. M. H. T. Taddei; N. C. Silva; J. F. Macacini; “Determinação de Isótopos Emissores Alfa de Amerício em Amostras de Urina e Fezes” *Rev. Bras. Pesq. Des.* **Vol. 4**, N° 3 (2002).
5. Internacional Commission on Radiological Protection. “Individual Monitoring for Internal Exposure of Workers”. *Oxford, (ICRP-78)* (1998).
6. A. Alvarez; N. Navarro; “Method for Actinides and Sr-90 Determination in Urine Samples”; *Appl. Radiat. Isot.* . **Vol.47**, N° 9/10, pp.869-873 (1996).
7. J. C. Harduin, B. Peleau, D. Levavasseur; “Analytical Determination of Actinides in Biological Samples”; *Radioprotection N° 31*, pp.229-245, (1996).