

TC
M. Piastin
OM

ESTUDO PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA À DETERMINAÇÃO DE COBALTO EM MATERIAIS BIOLÓGICOS

Ricardo M. Piastin, Mitiko Saiki

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, São Paulo-SP, Brasil

Resumo: O método de análise instrumental por ativação com nêutrons foi validado para a determinação de cobalto em amostras biológicas por meio da análise de cinco materiais de referência. O tempo de decaimento das amostras para as medições da radiação gama mostrou ser uma importante fonte de erro para a determinação de cobalto em amostras que apresentam bromo em sua composição. Os resultados foram avaliados por meio da exatidão, precisão e escore z. Para cobalto e bromo os valores de desvio padrão relativo e de erro relativo foram inferiores a 10 % e 15 %, respectivamente.

Palavras chave: cobalto, análise por ativação neutrônica, interferência espectral.

1. INTRODUÇÃO

O cobalto é um mineral importante para os seres humanos, animais e vegetais [1]. É constituinte da vitamina B12, que é essencial para todas as células, particularmente as da medula óssea, sistema nervoso e gastrointestinal. Contudo, para a maioria das pessoas parece não haver falta deste elemento no organismo, já que apenas traços, ou seja, aproximadamente 2 µg diários são necessários para adultos normais [2]. A toxicidade do cobalto é considerada relativamente baixa, porém, doses excessivas podem causar bócio, hipotireoidismo e colapso cardíaco. Portanto, as determinações deste elemento em materiais biológicos são de grande interesse.

A análise instrumental por ativação com nêutrons em materiais biológicos quando utilizada para a determinação de cobalto apresenta dificuldades devidas às suas baixas concentrações neste tipo de matriz e à interferência específica da técnica para este elemento.

As somas dos picos de energias devidos ao ^{82}Br em 554,35 keV e 619,11 keV, e em 554,35 keV e 776,52 keV são muito próximas dos picos do ^{60}Co , em 1173,24 keV e 1332,50 keV, respectivamente. A contribuição da interferência da soma dos picos do ^{82}Br na análise do cobalto depende, portanto, da relação entre as concentrações destes dois elementos e do tempo de decaimento da amostra para a medição da radiação gama, uma vez que as meias-

vidas do ^{60}Co e do ^{82}Br são 5,27 anos e 35,3 horas, respectivamente.

Para o estudo da exatidão e precisão nas determinações de cobalto foram analisados materiais de referência biológicos de procedências NIST, NRCC e IAEA.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação das amostras

No presente trabalho, a validação do método de análise instrumental por ativação com nêutrons foi realizada pela quantificação de cobalto em cinco materiais de referência biológicos: DOLT-1 e DORM-1, ambos do National Research Council Canada (NRCC), 1570a Spinach leaves e 1573a Tomato leaves, ambos do National Institute of Standards and Technology (NIST) e Lichen-336, da International Atomic Energy Agency (IAEA). As análises de DORM-1 e DOLT-1 foram feitas em triplicatas, enquanto que para 1570a Spinach leaves, 1573a Tomato leaves e Lichen-336 foram realizadas seis determinações de cobalto. Os teores de umidade de cada material analisado foram determinados, afim de que os valores das concentrações de Co pudessem ser dados em peso-seco da amostra. As massas das alíquotas dos materiais de referência utilizados para análise variaram de 120 mg a 200 mg, e foram acondicionados em envelopes de polietileno incolor, previamente lavados com solução de ácido nítrico p.a. diluído na proporção de 1:5, e em água purificada milli-Q, para remoção de possíveis impurezas.

2.2. Preparação dos padrões

Uma vez que a técnica analítica utilizada foi a análise instrumental por ativação com nêutrons comparativa foi necessária a preparação de padrões dos elementos que se deseja determinar. Os padrões de Co e Br foram preparados a partir da diluição de soluções padrão da marca SpexCertiPrep destes elementos. Alíquotas de 50 µL das soluções foram transferidas, separadamente, usando pipetadores automáticos, previamente validados, para tiras de papel de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente 11 cm² de área. Após secas, as tiras de papel de filtro foram

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRESTIMO

9186
9192

devidamente dobradas e colocadas em envelopes de polietileno limpos. As massas de Co e Br nos respectivos padrões foram de 98,8 ng e 4,01 µg.

2.3. Irradiação e medição da radiação gama

Em cada irradiação, três amostras e os padrões de Co e Br foram ativados juntos, usando um recipiente apropriado de alumínio, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no reator IEA-R1 do IPEN. As amostras e os padrões foram irradiados por tempos que variaram de 8 a 16 horas.

Após a irradiação, deixou-se o material decair por aproximadamente 7 dias. Então, as amostras e os padrões foram transferidos para recipientes adequados à medição da radiação gama (contagem).

Os espectros da radiação gama das amostras e dos padrões foram medidos três vezes. Os tempos de medições das amostras variaram de cerca de 8 a 12 horas. A primeira contagem foi realizada com o objetivo principal de se medir o fotopico do ^{82}Br , em 776,52 keV. Além disso, o fotopico do ^{60}Co , em 1173,24 keV, também foi medido para possibilitar comparações com as medições deste radioisótopo realizadas nos outros dois tempos de decaimento sucessivamente maiores.

A segunda contagem de cada amostra foi realizada, aproximadamente, 15 dias após a primeira. O objetivo desta medição foi o fotopico do ^{60}Co , já que após este intervalo de tempo a interferência das energias devidas ao ^{82}Br estava bastante reduzida, embora as medições das amostras ainda indicassem a presença de bromo.

Cerca de um mês após a segunda contagem foi realizada a terceira, para cada amostra. Esta medição adicional da radiação gama objetivou avaliar possíveis alterações nas contagens no fotopico do ^{60}Co e, conseqüentemente, nos valores de concentração deste elemento, em relação àqueles determinados na segunda contagem.

O equipamento usado para as medições de radiação gama foi um detector de Ge hiperpuro da Canberra, modelo GX2020, acoplado a um processador de sinal integrado, modelo 1510, e a uma placa analisadora multicanal S100, ambos da Canberra. A resolução do sistema (FWHM) utilizado foi de 0,90 keV para o fotopico de 122 keV do ^{57}Co , e de 1,90 keV para o fotopico de 1332 keV do ^{60}Co . A aquisição dos dados espectrais foi obtida usando o programa S100, da Canberra, e o seu processamento foi realizado usando o programa VERSÃO 2.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de cinco diferentes materiais de referência biológicos permitiu que fosse avaliada a interferência que a presença de bromo tem sobre a determinação de cobalto, pelo método de ativação com nêutrons.

São conhecidos cinco radioisótopos de cobalto, dos quais apenas três são formados a partir de irradiação com nêutrons [3]. O ^{60}Co foi o único radionuclídeo apropriado para a

quantificação de cobalto neste trabalho por apresentar meia-vida adequada às condições de medição da radiação gama, ou seja, 5,27 anos. O ^{60m}Co não pôde ser usado devido a sua meia-vida relativamente curta, isto é, 10,47 minutos, e à alta atividade induzida nos demais elementos das amostras irradiadas, o que exige um tempo relativamente longo de decaimento para a medição das radiações gama das amostras.

As radiações gama das amostras e dos padrões irradiados foram medidas três vezes a fim de possibilitar o acompanhamento de como os picos das energias do ^{82}Br interferem nos picos do ^{60}Co . Além disso, as medições das radiações gama em diferentes intervalos de tempo de decaimento possibilitaram avaliar após quanto tempo de decaimento do isótopo do bromo suas interferências são desprezíveis na determinação do cobalto.

O período de decaimento de aproximadamente sete dias mostrou-se favorável para a medição dos fotopicos de ^{82}Br e conseqüente quantificação do bromo. Os dados de contagem por segundo (cps) dos fotopicos de ^{60}Co obtidos nesta mesma medição resultou em valores de concentração significativamente maiores do que os valores certificados para todos os materiais de referência analisados. Principalmente para o 1573a Tomato leaves, que apresenta a mais alta concentração de bromo dentre os cinco materiais de referência, e cuja proporção deste elemento em relação à concentração de cobalto é de aproximadamente 2281 vezes maior, as concentrações de cobalto obtidas com este tempo de decaimento diferem de algumas ordens de grandeza do valor certificado.

Dos materiais analisados, apenas o 1573a Tomato leaves e o Lichen-336 apresentam valores informativos de suas concentrações de bromo. As porcentagens dos erros relativos médios foram de 14,2 e 4,7, respectivamente, para aqueles materiais. Os valores percentuais dos desvios padrão relativos para os cinco materiais analisados variaram de 1,9 a 9,5.

Como é sabido, após um tempo de decaimento que pode variar de 10 a 20 meias-vidas já não deve haver contribuição significativa em termos de atividade dos radioisótopos. Sendo assim, após 10 meias-vidas do ^{82}Br , o que corresponde a aproximadamente 15 dias, a interferência dos fotopicos deste radioisótopo sobre os fotopicos do ^{60}Co deveria ser praticamente desprezível.

As segundas medições da radiação gama foram realizadas cerca de vinte dias após a irradiação das amostras. Neste caso, embora ainda houvesse atividade detectável dos radioisótopos de ^{82}Br , a interferência destes sobre os fotopicos do ^{60}Co foi desprezível e as concentrações de cobalto calculadas a partir das energias destes fotopicos apresentaram boa concordância com valores certificados e/ou de informação. As concentrações de cobalto calculadas a partir das segundas contagens mostraram-se significativamente diferentes daquelas obtidas a partir dos dados das primeiras contagens. Para alguns materiais de referência estas diferenças foram de algumas ordens de grandeza.

As terceiras contagens foram realizadas com um tempo de decaimento proposadamente maior, cerca de cinquenta dias após a irradiação, para que as concentrações de cobalto determinadas, agora sem já qualquer interferência dos fotopicos do ^{82}Br , pudessem ser comparadas àquelas calculadas a partir das segundas contagens. Os resultados mostraram não haver diferenças significativas entre as concentrações de cobalto obtidas nas segundas e terceiras medições de radiação gama para cada amostra.

Os valores médios das concentrações de cobalto para os cinco materiais de referência analisados neste trabalho, juntamente com os respectivos valores de desvio padrão relativo, erro relativo e escore z [4] são apresentados na Tabela 1.

Desta forma, para as análises de rotina é desnecessário um tempo de decaimento superior a cerca de vinte dias para que já não haja interferência dos fotopicos do radioisótopo ^{82}Br sobre os do ^{60}Co , e para a conseqüente determinação de cobalto em materiais biológicos.

Tabela 1. Concentrações médias de cobalto nos materiais de referência biológicos

Amostra	Concentração obtida (mg/kg)	Número de determinações	D.P.R.	E.R.	z escore	Concentração certificada ou informativa (mg/kg)
DOLT-1	0,178 ± 0,006	3	8,5	13,4	0,56	0,157 ± 0,037
DORM-1	0,042 ± 0,002	3	10,4	14,3	- 0,49	0,049 ± 0,014
1570a Spinach leaves	0,333 ± 0,020	6	4,2	14,6	- 1,1	0,39 ± 0,05
1573a Tomato leaves	0,511 ± 0,031	6	3,4	10,5	- 1,7	0,57 ± 0,02
Lichen-336	0,271 ± 0,016	6	2,9	7,4	-	0,29 ou 0,24 - 0,34

DPR: Porcentagem do desvio padrão relativo médio

ER: Porcentagem do erro relativo médio

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que o procedimento de análise instrumental por ativação com nêutrons utilizado permitiu a obtenção de bons resultados, em relação à exatidão e à precisão, para a determinação de baixas concentrações de cobalto em amostras biológicas.

Para amostras que contém bromo em sua composição, a determinação de cobalto deve ser feita a partir de medições da radiação gama após aproximadamente 20 dias da irradiação, para que as interferências devidas às somas dos fotopicos do ^{82}Br sobre os fotopicos de ^{60}Co sejam desprezíveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e à AIEA pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] A.N.L. Alves, "Monitoração biológica na exposição ocupacional ao cobalto, aspectos toxicológicos e analíticos associado a um sistema de qualidade", *Dissertação de*

Mestrado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Área de Toxicologia e Análises Toxicológicas, São Paulo, 1999.

- [2] A.C. Guyton, "Fisiologia Humana", *Guanabara Koogan*, ed. 6, pp. 564, Rio de Janeiro, 1988.
- [3] IAEA - TECDOC 564, "Practical Aspects of operating a neutron activation analysis laboratory", *IAEA*, Vienna, 1990.
- [4] M.F. Triola, "Introdução à Estatística", *Livros Técnicos e Científicos*, ed. 7, pp. 45-47, Rio Janeiro, 1999.

Autores: MSc, Ricardo Marcelo Piasentin, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, IPEN/CNEN-SP, Laboratório de análise por ativação neutrônica, Av. Prof. Lineu Prestes, nº 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo-SP, Brasil. Tel. (0XX11) 3816-9289, Fax: (0XX11) 3816-9188, rmpiasen@curiango.ipen.br

PhD, Mitiko Saiki, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, IPEN/CNEN-SP, Laboratório de análise por ativação neutrônica, Av. Prof. Lineu Prestes, nº 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo-SP, Brasil. Tel. (0XX11) 3816-9288, Fax: (0XX11) 3816-9188, mitiko@curiango.ipen.br

IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

FC
requisito

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:

Ricardo M. Piasentin, Mitiko Saeki

LOTAÇÃO: CRN

RAMAL: 9288

TIPO DE REGISTRO:

art. / períod.:
cap. de livro

Publ. IPEN
art. conf

resumo
outros

(folheto, relatório, etc...)

TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo para validação do método de análise por
ativação neutrônica a determinação de cobalto em
materiais biológicos

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título
da conferência, local, data, organizador, etc..)

Anais do Congresso Brasileiro de Metrologia 2003
Recife, Pernambuco, 1 a 5 de setembro de 2003 em CD-ROM.

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

cobalto, análise por ativação neutrônica, interferência
espectral

ASSINATURA: Mitiko Saeki

DATA: 8 / 09 / 03

Mitiko Saeki
91 SET 2003