

- ⁸ Collins, C.H.; Ackerhalt, R.E. e Collins, K.E.; *Radiochim. Acta* (1972) 17, 73.
- ⁹ Collins, K.E.; de Andrade, J.C. e Collins, C.H.; *Radiochim. Acta* (1981) 28, 117; (1984) 35, 71.
- ¹⁰ Nath, A.; Khorana, S.; Mathur, P.K. e Sarup, S.; *Indian J. Chem.* (1966) 4, 51.
- ¹¹ Andersen, T. e Sorensen, G.; *Nucl. Inst. Meth.* (1965) 38, 204.
- ¹² Doi, L.M. e Bellido, A.V.; *Ciênc. Cult.* (1974) 26 supl, 157.
- ¹³ Valente, A.L.P. e Collins, C.H.; *Ciênc. Cult.* (1981) 33 supl., 333.
- ¹⁴ Marchart, H.; *Nature* (Londres) (1965) 206, 822.
- ¹⁵ Fernandes Valverde, S.M.; Duplatre, G. e Maddock, A. G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1978) 28, 999.
- ¹⁶ Schuch, A.M.P. e Maddock, A.G.; *Inorg. Chim. Acta* (1982) 63, 27.
- ¹⁷ Lanças, F.M. e Collins, C.H.; *Radiochim. Acta* (1984) 35, 77.
- ¹⁸ Lanças, F.M.; Collins, K.E. e Collins, C.H.; *Radiochim. Acta* (1985) 38, 189.
- ¹⁹ Lanças, F.M.; "Estudos sobre o recozimento do $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4H_2O$ dopado com $^{51}Cr(III)$ ", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (1981).
- ²⁰ Collins, C.H.; Collins, K.E. e Ackerhalt, R.E.; *J. Radioanal. Chem.* (1971) 8, 263.
- ²¹ Lanças, F.M.; "Efeitos químicos de transformações nucleares em $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4H_2O$ ", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (1978).
- ²² Collins, C.H. e Lanças, F.M.; *Radiochem. Radioanal. Lett.* (1983) 56, 117.

ARTIGO

DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra POR ESPECTROMETRIA ALFA DE CINTILAÇÃO EM MEIO LÍQUIDO

A.W. Nóbrega, I.A. Sachet e E.C.B. Hespanhol

*Instituto de Radioproteção e Dosimetria – Comissão Nacional de Energia Nuclear;
C.Postal 37025; 22700 – Rio de Janeiro (RJ)*

recebido em 22/4/86 – cópia revisada recebida em 29/7/87

INTRODUÇÃO

O procedimento analítico usualmente denominado Método da Emissão de Radônio¹⁻², com grande frequência, é empregado na determinação de ^{226}Ra , nas atividades de controle ambiental, em instalações nucleares destinadas à extração e processamento de minérios de urânio.

Apesar de extremamente sensível e seletivo, o método em questão apresenta o inconveniente de usualmente exigir um prazo da ordem de cinco a oito dias para a conclusão das análises relativas a uma única amostra.

Alguns procedimentos alternativos³⁻⁷ sugeridos para a determinação de ^{226}Ra em amostras ambientais, também fundamentam-se na geração de ^{222}Rn por decaimento radioativo do ^{226}Ra , apresentando, portanto, o mesmo inconveniente apontado acima. Outros métodos propostos⁸⁻⁹, por diversos motivos, ainda não encontraram a aceitação do método em questão, em se tratando de amostras ambientais.

Nesta oportunidade, são apresentados os resultados de um estudo visando investigar a viabilidade de determinação de ^{226}Ra em amostras ambientais, por Espectrometria Alfa de Cintilação em Meio Líquido (EACML), de forma

a evitar o inconveniente citado do método da emissão.

Frente à baixa resolução que caracteriza a EACML¹⁰, tornou-se necessário elaborar um método de separação de ^{226}Ra de outros radionuclídeos emissores alfa que usualmente acompanham aquele radioisótopo (Tabela 1) nas amostras de interesse. Desde que emissores beta com energias de 350 a 850 KeV contribuem para o aumento da radiação de fundo ("background") na região de detecção de partículas alfa, cuidou-se que o método de separação radioquímica desenvolvido também eliminasse emissores beta eventualmente presentes (Tabela 1) nas amostras a serem analisadas.

Levando-se em conta a natureza dos interferentes de maior importância, investigou-se a utilização de extrações líquido-líquido empregando-se difeniltiocarbazona¹¹ (ditizona) e do óxido de tri-n-octil fosfina¹² (TOPO), na eliminação daqueles interferentes.

No que se refere à etapa de preconcentração do ^{226}Ra , via de regra indispensável à determinação daquele radionuclídeo em amostras ambientais, estudou-se o emprego da coprecipitação do ^{226}Ra com sulfato de bário, seguida de uma conversão do $Ba(Ra)SO_4$ em $Ba(Ra)CO_3$, de forma a permitir a preparação de amostras adequadas a análises por EACML.

Tabela 1. Principais interferentes espectrais das cadeias naturais de Urânio e Tório na determinação de ^{226}Ra (Emissão Alfa de 4,781 MeV) por EACML

Série Natural	Nuclídeo	Tipo de Decaimento e Energia em MeV		
		Alfa	Beta	Gama
Urânio	U-238	4,195 (77%)		
	U-234	4,773 (72,5%)		
	Th-230	4,684 (76,3%)		
	Rn-222	5,486 (100%)		
	Pb-214		0,69 (42%)	
			0,74 (36%)	0,352 (32%)
	Bi-214		1,02 (23%)	0,609 (41%)
			3,27 (20%)	0,769 (53%)
	Bi-210		1,161 (100%)	
	Po-210	5,305 (100%)		
Tório	Th-232	4,012 (77%)		
	Ac-228		1,17 (33%)	
			1,76 (20%)	0,912 (23%)
	Th-228	5,424 (71%)		
	Bi-212		2,25 (55,2%)	
	T-208		1,795 (50%)	0,583 (85,8%)

EXPERIMENTAL

Um Espectrômetro Alfa de Cintilação em Meio líquido, cuja montagem e características mais significativas foram descritas recentemente¹⁰, foi empregado na execução deste trabalho.

Nos estudos relativos à interferência de isótopos de Tório na determinação de ^{226}Ra , por EACML, usou-se um Espectrofotômetro UV/VIS Beckman, Modelo DBGT.

Os seguintes reagentes e soluções foram utilizados nestes estudos:

- extração de ^{210}Po , ^{210}Bi , ^{210}Pb : solução (500 ppm) de ditizona em clorofórmio;
- extração de isótopos de Urânio e Tório: solução a 8% (m/v) de TOPO em tolueno;
- traçadores radioativos: soluções-padrão de ^{210}Pb , ^{233}U , ^{241}Am e ^{226}Ra , com erros ($\pm 1\sigma$) de 1%, 3%, 3%, e 10%, nas atividades, respectivamente, foram calibradas pelo Laboratório de Metrologia do IRD. Solução-padrão de ^{232}Th foi preparada empregando-se nitrato de tório pentahidratado P.A. (Merck);
- coquetel de cintilação: utilizou-se a mistura INSTAGEL (Packard);
- demais reagentes: todos de pureza analítica P.A.

RESULTADOS

a) Eliminação da interferência de ^{210}Po , ^{210}Bi e ^{210}Pb

Nos estudos realizados, empregou-se extração líqui-

do-líquido, onde a fase orgânica era 1 ml de uma solução (500 ppm) de ditizona em clorofórmio e a fase aquosa 10 ml de uma solução padrão de ^{210}Pb ou de ^{226}Ra em equilíbrio radioativo com seus descendentes, em meio perclórico. Uma vez que o coeficiente de distribuição do Polônio, Bismuto e Chumbo, nas condições de extração definidas acima, é máximo em pH 1, pH 4 e pH 9,5, respectivamente¹¹, foram realizadas extrações sucessivas naqueles valores de pH. Após as extrações, adicionou-se cloreto de bário (28 mg) e carbonato de sódio (370 mg) à fase aquosa, ocorrendo, portanto, precipitação de carbonato de bário. Dissolveu-se o precipitado em ácido perclórico concentrado, misturou-se com o coquetel de cintilação, borbulhou-se hélio por cinco minutos e procedeu-se a contagem no detector de cintilação em meio líquido.

Os resultados obtidos demonstraram que os radionuclídeos estudados podem ser efetivamente removidos (> 99,8%) das amostras de interesse, empregando-se o procedimento descrito. Evidentemente, constatou-se também que as contagens beta, correspondentes ao ^{210}Bi e ^{210}Pb , são reduzidas ao nível da radiação de fundo.

Observou-se ainda que a recuperação de ^{226}Ra é significativamente maior quando a separação de ^{210}Pb não é realizada. Este fato pode ser explicado em termos de uma severa perda de ^{226}Ra por adsorção nas paredes da vidraria empregada, uma vez que a mesma é favorecida tanto pelo elevado valor de pH (9,5) necessário à extração de ^{210}Pb com ditizona, como pelo longo intervalo de tempo necessário a uma adequada separação de fases, observada quando a extração líquido-líquido é realizada sob aquelas condições.

A tentativa de eliminação do ^{210}Pb foi realizada unicamente visando diminuir a radiação de fundo na região de interesse para as contagens alfa desejadas. No entanto, frente às perdas de ^{226}Ra por adsorção, bem como pelo aumento constatado do amortecimento ("quenching") no coquetel de cintilação, decidiu-se, nos estudos subsequentes, pela eliminação da etapa de extração do ^{210}Pb com ditizona.

b) Recuperação de ^{226}Ra em função da massa de cloreto de bário empregada na coprecipitação

Visando minimizar as perdas de ^{226}Ra na etapa de coprecipitação com carbonato de bário, estudou-se o efeito da quantidade de cloreto de bário empregada naquela etapa, sobre o rendimento da coprecipitação em termos de ^{226}Ra recuperado. Com exceção da quantidade de cloreto de bário empregada, a qual foi adicionada em quantidades crescentes a partir de 17,5 mg de cloreto de bário, bem como pela omissão da etapa de extração do ^{210}Pb , o procedimento adotado foi exatamente o mesmo descrito anteriormente.

Constatou-se ser pouco significativo o efeito da quantidade de cloreto de bário empregado, sobre a recuperação de ^{226}Ra . Desta forma, uma vez que o emprego de 17,5 mg de cloreto de bário (equivalente a 10 mg de Bário) conduzia a resultados satisfatórios e permitia a solubilização do precipitado em um volume adequado de ácido perclórico (ca. 100 microlitros), decidiu-se empregar aquela quantidade de cloreto de bário como carregador.

c) Eliminação da interferência de isótopos de Tório e Urânio

Como indicado anteriormente, os radionuclídeos ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{238}U e ^{234}U (Tabela 1) podem interferir seriamente na determinação de ^{226}Ra por EACML. Desta forma, investigou-se a eliminação daqueles interferentes através da extração dos mesmos com solução a 8% (m/v) de TOPO em tolueno.

As amostras empregadas foram soluções de nitrato de tório e de ^{233}U em HNO_3 1 M; as extrações foram feitas durante cinco minutos, mantendo-se uma relação 1:10 para as fases orgânica e aquosa, respectivamente; rendimentos de extração para os isótopos de Tório foram determinados por espectrofotometria no visível com Arsenazo-III¹³. Para os isótopos de Urânio, os rendimentos foram determinados por EACML.

Verificou-se que os interferentes em questão podem ser eficazmente removidos empregando-se o procedimento descrito acima. É interessante observar que, enquanto uma única extração com TOPO, nas condições experimentais indicadas acima, é suficiente para a eliminação da interferência dos isótopos de Tório, no mínimo duas extrações com o mesmo reagente TOPO são necessários para uma completa eliminação da interferência dos isótopos de urânio.

d) Determinação de ^{226}Ra em amostras ambientais

Tomando-se por base os resultados obtidos na eliminação de interferentes espectrais relatados anteriormente, foi estabelecido o seguinte procedimento para a determinação de ^{226}Ra por EACML em águas de superfície, subterrâneas, potáveis e efluentes líquidos tratados de instalações nucleares:

PROCEDIMENTO

1ª Etapa:

Adicionar a 1 litro de amostra, colocada em um béquer, 20 mg de bário (35 mg de cloreto de bário), 20 ml de H_2SO_4 9M e aquecer quase à ebulição, por cinco minutos, com agitação magnética. Deixar em repouso durante a noite. Descartar o sobrenadante com um tubo capilar conectado a uma trompa-de-água, transferir o precipitado para um tubo cônico para centrifugação de 250 ml ($\ell = 151$ mm e $\Phi = 53$ mm) e centrifugar por 10 minutos. Descartar o sobrenadante, adicionar 10 ml de solução saturada de Na_2CO_3 ao precipitado e aquecer em banho-maria até quase à secura. Acrescentar 5 a 10 ml de solução de Na_2CO_3 1,5M, lavando-se as paredes do tubo. Centrifugar, desprezar o sobrenadante, dissolver o precipitado em um volume mínimo de ácido perclórico concentrado e transferir quantitativamente para um funil de separação de 60 ml, empregando-se não mais do que 12 ml de solução de HClO_4 0,1M.

2ª Etapa:

Adicionar 1 ml de solução de ditizona (500 ppm de difeniltiocarbazona em clorofórmio), agitar por 5 minutos e aguardar a separação das fases por 30 minutos. Descartar a fase orgânica, ajustar a fase aquosa a pH 4 com NaOH 7,5M, adicionar 1 ml de solução de ditizona e repetir a extração. Descartar a fase orgânica, tornar a fase aquosa 1M em HNO_3 , adicionar 1 ml de solução de TOPO a 8% (m/v) em tolueno, agitar por 5 minutos e separar as fases após 45 minutos; repetir a extração com TOPO, descartar a fase orgânica, transferir a fase aquosa para um béquer de 80 ml, adicionar 2 ml de solução de NaOH 7,5M, 2 ml de solução de Na_2CO_3 1,5M, aquecer quase à ebulição e centrifugar durante 5 minutos.

3ª Etapa:

Descartar o sobrenadante, dissolver o BaCO_3 em um volume mínimo de solução de ácido acético a 80%, transferir a amostra para um tubo de contagem ($\ell = 82,3$ mm e $\phi = 10,6$ mm), lavando as paredes do tubo de centrifugação, duas vezes, com porções de 0,5 ml de Instagel. Borbulhar Hélio por cinco minutos para remover o oxigênio dissolvido, selar o tubo e proceder a determinação do ^{226}Ra por EACML.

Para 100 ml de amostra, as seguintes modificações

deverão ser introduzidas no procedimento descrito acima:

- realizar a coprecipitação com BaSO_4 em um tubo cônico, para centrifugação, de 250 mL;
- empregar 17,5 mg de cloreto de bário e 8 mL de 9 M H_2SO_4 na etapa de coprecipitação.

O Procedimento, descrito acima, é apresentado de uma forma esquemática na Figura 1.

A aplicação do procedimento proposto a amostras do tipo indicado anteriormente, conduziu a recuperações de ^{226}Ra aceitáveis e constantes dentro do erro experimental (Tabela 2).

Tabela 2. Determinação de ^{226}Ra por EACML: recuperação de ^{226}Ra no procedimento proposto para a análise de amostras ambientais (águas de superfície, subterrâneas e potáveis) e efluentes líquidos tratados de instalações nucleares.

Amostras ^a	^{226}Ra Adicionado dpm	^{226}Ra Recuperado dpm	Recuperação %
1	3900 ± 400	2722 ± 22	70,3 ± 7,0
2	3100 ± 300	2122 ± 7	68,4 ± 6,8
3	2200 ± 200	1481 ± 7	68,3 ± 6,8
4	22 ± 200	1491 ± 7	67,1 ± 6,7
		Média ^b :	68,5 ± 12,7
5	4200 ± 400	1501 ± 7	72,2 ± 7,7
6	2200 ± 200	1617 ± 5	73,5 ± 7,3
7	2100 ± 200	1478 ± 7	71,9 ± 7,2
		Média ^b :	72,5 ± 12,7

- a. Amostras 1 a 4:
Volume = 100 mL
Adição de 10 mg de bário (17,5 mg de cloreto de bário)
Dissolução do Ba(Ra)CO_3 com ácido perclórico concentrado
- Amostras 5 a 7:
Volume = 1000 mL
Adição de 20 mg de bário (35 mg de cloreto de bário)
Dissolução do Ba(Ra)CO_3 com ácido acético a 80%.

- b. A média corresponde a $m \pm (T_{95\%} \cdot S_m + S_c)$
onde,
 S_c = incerteza na atividade da solução-padrão de ^{226}Ra , de
leitura em balança e de pesagem = ± 10,1%.

Diagrama do Procedimento Químico para Análise de ^{226}Ra

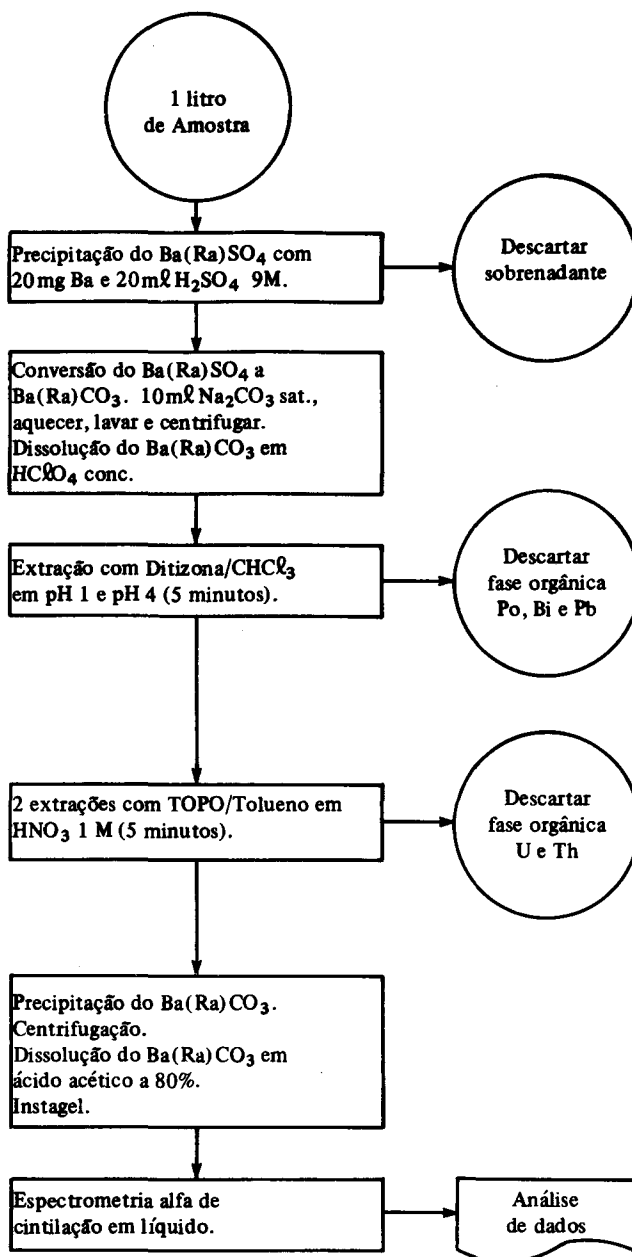


Tabela 3. Atividades mínimas detectáveis de ^{226}Ra por EACML (volume da amostra = 1000 mL; rendimento radioquímico = 0,72).

Intervalo de Integração da Amostra-branco (canais)	"Background" cpm	Atividade Mínima Detectável		
		10 minutos de contagem Bq/L (pCi/L)	100 minutos de contagem Bq/L (pCi/L)	1000 minutos de contagem Bq/L (pCi/L)
201 a 500 ^a	5,9	0,089 (2,40)	0,027 (0,73)	0,0083 (0,22)
200 a 500 ^b	3,2	0,067 (1,81)	0,020 (0,54)	0,0061 (0,16)

- a. Dissolução do Ba(Ra)CO_3 com ácido perclórico concentrado.
b. Dissolução do Ba(Ra)CO_3 com ácido acético a 80%.

No que se refere a atividades mínimas detectáveis, constatou-se que são facilmente atingidos limites de detecção adequados à determinação de ^{226}Ra em águas potáveis, mesmo quando são empregados tempos de contagem de apenas 100 minutos (Tabela 3).

Quanto à exatidão dos resultados, observou-se uma perfeita equivalência do método aqui proposto ao procedimento da emissão de radônio (Tabela 4), com a vantagem de ser possível concluir-se as análises por EACML dentro de oito a vinte e quatro horas.

Tabela 4. Comparação de resultados de determinações de ^{226}Ra por EACML e por Emissão de Radônio.

Amostra	EACML Bq/l	Emissão do Radônio Bq/l
A ₁	2,3 ± 0,4	2,3 ± 0,3
A ₂	2,1 ± 0,4	2,2 ± 0,3
A ₃	2,1 ± 0,4	
Média*	2,2 ± 0,3	2,2 ± 0,5
B	4,4 ± 0,8	4,4 ± 0,5
C	< AMD	0,004 ± 0,002

A₁. água de galeria (Mina Osamo Utsumi, Poço-09, Poços de Caldas, MG). Volume da amostra: 100 ml.

B. água de poço do Instituto de Radioproteção e Dosimetria/CNEN, com adição de padrão de ^{226}Ra . Volume da amostra: 1000 ml.

C. água de poço do Instituto de Radioproteção e Dosimetria/CNEN, sem adição de padrão de ^{226}Ra . Volume da amostra: 1000 ml.

* A média corresponde a: $m \pm T_{95\%} \cdot S_m$.

Alguns comentários adicionais seguem-se:

- a etapa preliminar de coprecipitação com sulfato de bário foi introduzida com a finalidade de minimizar as perdas de ^{226}Ra por adsorção durante as extrações líquido-líquido dos interferentes espectrais, bem como a precipitação de hidróxido de ferro na etapa de extração de ^{210}Bi com ditizona (pH 4);

- atividades mínimas detectáveis, com um nível de confiança de 95%, foram determinadas processando-se amostras-branco como indicado na Figura 1 e empregando-se a expressão⁵:

$$\text{AMD} = \frac{(2,71/T) + 3,28 (2R_b/T)}{60 V E}$$

onde,

AMD = atividade mínima detectável em Bq/l

V = volume da amostra em litros

R_b = "background" em cpm

T = tempo de contagem em minutos

E = rendimento radioquímico da técnica = 0,72.

REFERÊNCIAS

- ¹ Lucas, Henry F., Rev. Sci. Inst., (1957) 28, 680.
- ² *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, M.C. Rand, Arnold E. Greenberg & M.J. Taras, Editores, APHA/AWWA, 14th Edition, Washington (1976) pp 667-678.
- ³ Dubasov, Yu. V., Radiokhimiya, (1979) 21, 168.
- ⁴ Sedlacek, J., Sebesta, F., Benes, P., J. Radional. Chem., (1980) 59, 45.
- ⁵ Pohl, E., Pohl-Rülling, J., Health Phys., (1976) 31, 343.
- ⁶ Darral, K.G., Richardson, P.J., Tyler, J.F.C., Analyst, (1973) 98, 610.
- ⁷ Gesell, T.F., Prichard, H.M., Haygood, J.R., Health Physics Society, Symposium on Radiation Instrumentation, Proceedings, San Diego, pp. 258-271, (1978).
- ⁸ Percival, Donald R., Martin, Don B., Anal. Chem., (1974) 1742.
- ⁹ Moore, Williard S., Reid, David F., J. Geophy. Research, (1973) 78, 8880.
- ¹⁰ Nóbrega, A.W., Godoy, J.M.O., Quim. Nova, no prelo.
- ¹¹ Bouissières, G., Ferradini, M.C., Anal. Chim. Acta (1950) 4, 610.
- ¹² White, J.C., Ross, W.J., "Separations by Solvent Extraction with Tri-n-Octylphosphine Oxide", National Academy of Science, Nuclear Science Series, Nº 3102 (1961) pp. 39-46.
- ¹³ Ross, W.J., White, J.C., Anal. Chem., (1959) 31, 1847.