

2 1980

DETERMINACION DE ^{90}Sr EN ORINA POR CROMATOGRAFIA DE FASE
INVERTIDA Y MEDICION POR CENTELLEO LIQUIDO

CAMPOS, J.M., OLIVEIRA, A.A., CLEIN, D.A. y NOWOTNY, G.A.

C.N.E.A.

RESUMEN

En el presente trabajo se describe en forma detallada una técnica para la separación de ^{90}Sr por cromatografía de fase invertida y medición posterior en contador de centelleo líquido. Dicha técnica, desarrollada por otros autores, ha sido modificada y adaptada para permitir la detección urinaria del radionucleido con fines de monitoreo.

Se ha trabajado en columna de vidrio, utilizando ácido di (2-etilhexil) fosfórico al 50% en tolueno (v/v) y como soporte Microtene 710, habiéndose obtenido un rendimiento porcentual del $86,2 \pm 2,0$. Las mediciones han sido efectuadas en medio extractante en contador de centelleo líquido y se las ha comparado con mediciones en Geiger-Muller, para verificar la rapidez, practicidad y repetibilidad del método elegido.

El límite de detección conseguido en orina es de aproximadamente 5 pCi/día, lo que permite aplicar esta técnica en forma satisfactoria para asegurar la observancia de los límites de incorporación fijados en las Normas Básicas de Protección Radiológica y Seguridad Nuclear de la CNEA.

DETERMINACION DE ^{90}Sr EN ORINA POR CROMATOGRAFIA DE FASE INVERTIDA Y MEDICION POR CENTELLEO LIQUIDO.

CAMPOS, J.M., OLIVEIRA, A.A., CLEIN, D.A. y NOWOTNY, G.A.

1.0. INTRODUCCION

El ^{90}Sr es un emisor β puro, de largo semiperíodo efectivo y de características oseotropas, cuya detección con fines de monitoraje personal, se efectúa preferentemente a través de su eliminación urinaria.

Dado que las técnicas radioquímicas clásicas (1,2,3,4), insumen un tiempo considerable para llegar a determinar la actividad presente de este radionucleído en orina, se comenzaron a desarrollar diversas técnicas sustitutivas.

Con el propósito de compatibilizar los métodos rápidos de aislamiento y un sistema cómodo de medición, nuestro enfoque se ha orientado hacia la separación por cromatografía de fase invertida (5,6) y posterior detección en equipo de centelleo líquido (7,8,9).

2.0. MATERIALES Y EQUIPOS

2.1. Reactivos

2.1.1. Como extractante se emplea HDEHP (ácido di (2-etilhexil) fosfórico), convenientemente purificado (10) adsorbiendo sus cromógenos con carbón activado. Este reactivo presenta la ventaja de aceptar volúmenes considerables de muestra acuosa en medio bifásico y no extraer ^{40}K , lo cual guarda relación directa con la sensibilidad de la técnica desarrollada.

2.1.2. Los reactivos utilizados para la mineralización de las orinas, HNO_3 y H_2O_2 , y para la cromatografía en columna (HNO_3 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, Sr Cl_2 , NH_4OH y ácido oxálico) son de grado analítico.

2.1.3. Como soporte de cromatografía se empleó Microtene 710, de 50 a 100 mesh de Columbia Organic Chemicals (USA).

2.1.4. La solución centelladora tiene la siguiente composición

- a. HDEHP - 200 ml
- b. tolueno - 800 ml
- c. naftaleno 80 g
- d. PPO 5 g

Las drogas señaladas en b, c y d son grado centelleo.

2.2. Materiales

- 2.2.1. Se utilizaron recipientes de vidrio con bajo contenido de ^{40}K y con contratapa de polietileno para la medición del efecto Cerenkov y centelleo líquido.
- 2.2.2. Las columnas cromatográficas, con tabique de vidrio poroso, tienen una longitud de 30 cm. y un diámetro interno de 2 cm.

2.3. Equipos

Se realizaron medidas comparativas empleando contadores Geiger Muller y un equipo de centelleo líquido Beckman de la serie 3100.

Con respecto a las mediciones por centelleo líquido y tal como se señala en 4.0., se ha considerado en forma sumada el efecto de centelleo líquido y el efecto Cerenkov producido por los β del ^{90}Y (8,9). Para la medición de este último efecto en forma independiente, se empleó la solución centelladora señalada en 2.1.4., sin PPO (2-5 difenil oxazol).

3.0. Desarrollo Experimental

3.1. Preparación de la muestra

En un vaso de precipitado de 1 litro, se ponen 500 ml de orina, 5 mg de ytrio y 5 mg de estroncio. Se mineraliza con $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ sobre plancha calefactora y la muestra seca se redisuelve en 50 ml de HNO_3 0.3 M.

3.2. Preparación de la columna

Se embeben 5 g de Microtene con 5 ml de HDEHP (50% en tolueno, v/v); y con ayuda de HNO_3 0.3 M se arma la columna, que es comprimida levemente con lana de vidrio, se lava con HNO_3 0.3 M, manteniendo un flujo de aproximadamente 0.5 a 2 ml/min.

3.3. Técnica de aislamiento

Controlando el flujo, se realiza la siembra de la muestra con ^{90}Y en equilibrio. Se lava con 100 ml de HNO_3 0.3 M agregado en varias porciones, eluyéndose el ^{90}Y con 100 ml de HNO_3 6 M (Fig.1.)

3.4. Medición de la muestra

Se han utilizado en forma comparativa contadores Geiger Muller y de centelleo líquido.

3.4.1. Con contador Geiger Muller

El ^{90}Y eluido según lo indicado en 3.3., se concentra hasta 10 ml sobre plancha calefactora. Se precipita con 10 ml de ácido oxálico 8% (p/v), ajustando el pH a 2 con NH_4OH o HNO_3 según corresponda. Luego se procede a filtrar y lavar con pequeño volumen de

metanol. Se transfiere el papel de filtro con el precipitado a una cazoleta de aluminio y se procede a su contaje. Se repite el contaje 3 veces a lo largo de una semana, aumentando los tiempos de medición para obtener una estadística conveniente.

3.4.2. Con contador de centelleo líquido

Al ^{90}Y eluido obtenido en 3.3. se le determina su actividad en contador de centelleo líquido, llevándolo casi a sequedad y retomándolo en 10 ml de HNO_3 0.3 M.

Posteriormente se realizan las siguientes operaciones:

- a) Se trasvasa a un recipiente para centelleo y se efectúa la medición por efecto Cerenkov.
- b) Se agrega 5 ml de solución extractante, se agita repetidas veces y se mide el mismo efecto.
- c) Se procede a agregar a los 10 ml de muestra 5 ml de solución centelladora y se mide durante 50 minutos.

Las lecturas de las muestras activas se realizaron en ciclo continuo, por lo menos durante un semi período, alternando con blancos.

3.5. Tratamiento de los datos

Para conocer la actividad del ^{90}Y a tiempo cero, considerando $t=0$ como el comienzo del pasaje del ^{90}Sr - ^{90}Y por la columna cromatográfica, se representan los valores de actividad obtenidos en 3.4. en papel semilogarítmico, y se extrapola sobre el eje de las ordenadas.

4.0. Resultados y conclusiones

Otros autores (5) (6) han realizado un tratamiento rápido a la orina con HNO_3 - H_2O_2 en caliente, conservando el volumen original de la muestra.

Nosotros hemos escogido una mineralización por vía húmeda, con los mismos oxidantes, llevando la muestra a sequedad, con lo que obtenemos una solución salina e incolora en volumen reducido. Esta técnica permite trabajar con la columna descrita en 3.2., con un volumen de orina comprendido entre 500 y 1000 ml.

Este método de trabajo previene el riesgo de pérdidas de fase fija que pueden ocurrir en la extracción y lavado de un proceso en batch, o durante el sembrado directo en columna de grandes volúmenes de orina.

Testa y Santori (6) determinaron la relación Tolueno-HDEHP, 50%, como la más conveniente para la extracción de Y. También publicaron rendimientos de extracción con agregados crecientes de Sr + Y. Estos datos fueron corroborados por nosotros en columna, con muestras de orina contaminadas por agregado de ^{88}Y .

En las condiciones de la técnica descripta para medición con Geiger Muller, obtenemos un rendimiento porcentual de 86.2 ± 4.0 para un nivel de confianza del 95%, para lo cual se procesaron 10 muestras de orina con 515 dpm de ^{90}Sr en equilibrio y 10 blancos. Los resultados de los blancos fueron comparados por medición Cerenkov (en medio acuoso y extractante) y con solución centelladora (tabla 1).

El límite de detección por Geiger Muller fue inferior a 1 pCi (calculado como 2σ del blanco). La medición mínima usando mezcla centelladora, fue de 1 pCi, (11).

Con las mediciones en medio acuoso y extractante, del efecto Cerenkov, las actividades detectadas son superiores al pCi, por lo que enfocamos nuestro desarrollo hacia el empleo de mezcla centelladora.

Considerando el volumen de muestra procesada y la actividad que decae en el período de la medición, es posible detectar 5 pCi por cada 1,4 l de orina.

Si analizamos la figura 2, en la medición por centelleo líquido, el fondo es susceptible de ser reducido sin pérdidas apreciables de eficiencia reduciendo la ventana con los discriminadores variables.

Todos los resultados registrados con contador de centelleo líquido demostraron linealidad entre la actividad medida y la actividad agregada.

Las eficiencias relativas de Cerenkov en agua, en medio extractante y centellador siguen la tendencia cualitativa de sistemas similares analizados (tabla 2).

Por lo expuesto se concluye que:

- Se cuenta con un método que permite separar, por columna, el ^{90}Y en muestras de orina.
- Las mediciones comparadas entre Geiger Muller y centelleo líquido han permitido obtener un límite de detección adecuado, optándose por la técnica de centelleo líquido debido a su rapidez, practicidad y repetibilidad.
- Además, el medio extractante bifásico ofrece la ventaja del procesamiento de grandes volúmenes de muestra acuosa.

- Con el límite de detección logrado, que es de 5 pCi/día y considerando la ecuación de retención de Snyder (12), (13), la técnica propuesta permite asegurar en forma satisfactoria la observancia de los límites de incorporación fijados en las Normas Básicas de Protección Radiológica y Seguridad Nuclear de la CNEA (14).

REFERENCIAS:

- (1). Harley, J.H., U.S. Atomic Energy Commission Report, N.Y. D-4700, Health and Safety Laboratory, NY (1957).
- (2). Pepperd, D.F., Mason, G.W, Maier, J.L. and Driscoll W.J., J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 1334 (1957).
- (3). Goldin, A.S. and Velten R.J., Analyt.Chem. 33, 149 (1961).
- (4). Wade, M.A. and Seim, J.H., Analyt.Chem. 33, 793 (1961)
- (5). Bogen, D.C., Health Phys. 14, 131 (1968).
- (6). Testa, C. e Santori, G. Energia Nucleare 17, 320 (1970).
- (7). Narrog, J., Symp. Personel Dosimetry for Radiation Accidents. IAEA, Vienna, p.427 (1965).
- (8). Randolph, R.B. Int. J. Appl. Radiat. Isotop. 26, 9 (1975).
- (9). Buchtela, N. and Tschunlovits, M., Int. J. Appl. Radiat. Isotop., 26, 333 (1975).
- (10) Keough, R.F. and Powers, G.J. Analyt.Chem. 42, 419 (1970).
- (11) Haberer, K, Packard Technical Bulletin N°16 (1966).
- (12) Snyder, W.S., Ford, M.R., Warner, G.G. and Watson, S.B., ORNL-5000 (Nov-1974).
- (13) ICRP 10 X (en redacción).
- (14) Normas Básicas de Protección Radiológica y Seguridad Nuclear Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina (1966) Publicación S.I. N° 11.

RESULTADOS CON ^{90}Y		OTRO AUTOR CON ^{144}Pr	
SOLUCION UTILIZADA	EFICIENCIAS RELATIVAS	SOLUCION UTILIZADA	EFICIENCIAS RELATIVAS
HNO_3 0.3 M 10 ML .	1.00	SOLUCION ACUOSA	1.00
HNO_3 0.3 M + 5 ML SOLUCION EX-TRACTANTE	1.39	SOLUCION DE BRAY SIN CENTELLADOR	1.15
HNO_3 0.3 M + 5 ML SOLUCION CENTELLADORA	1.55	SOLUCION CENTELLA- DORA DE BRAY	2.80

TABLA 2. EFICIENCIAS RELATIVAS DE LAS SOLUCIONES UTILIZADAS, MEDIDAS EN UN EQUIPO DE CENTELLEO LIQUIDO CON ^{90}Y ELUIDO DE CROMATOGRAFIA (500 ML DE ORINA EN COLUMNA DE MICROTENE 710 HDEHP 5% EN TOLUENO).

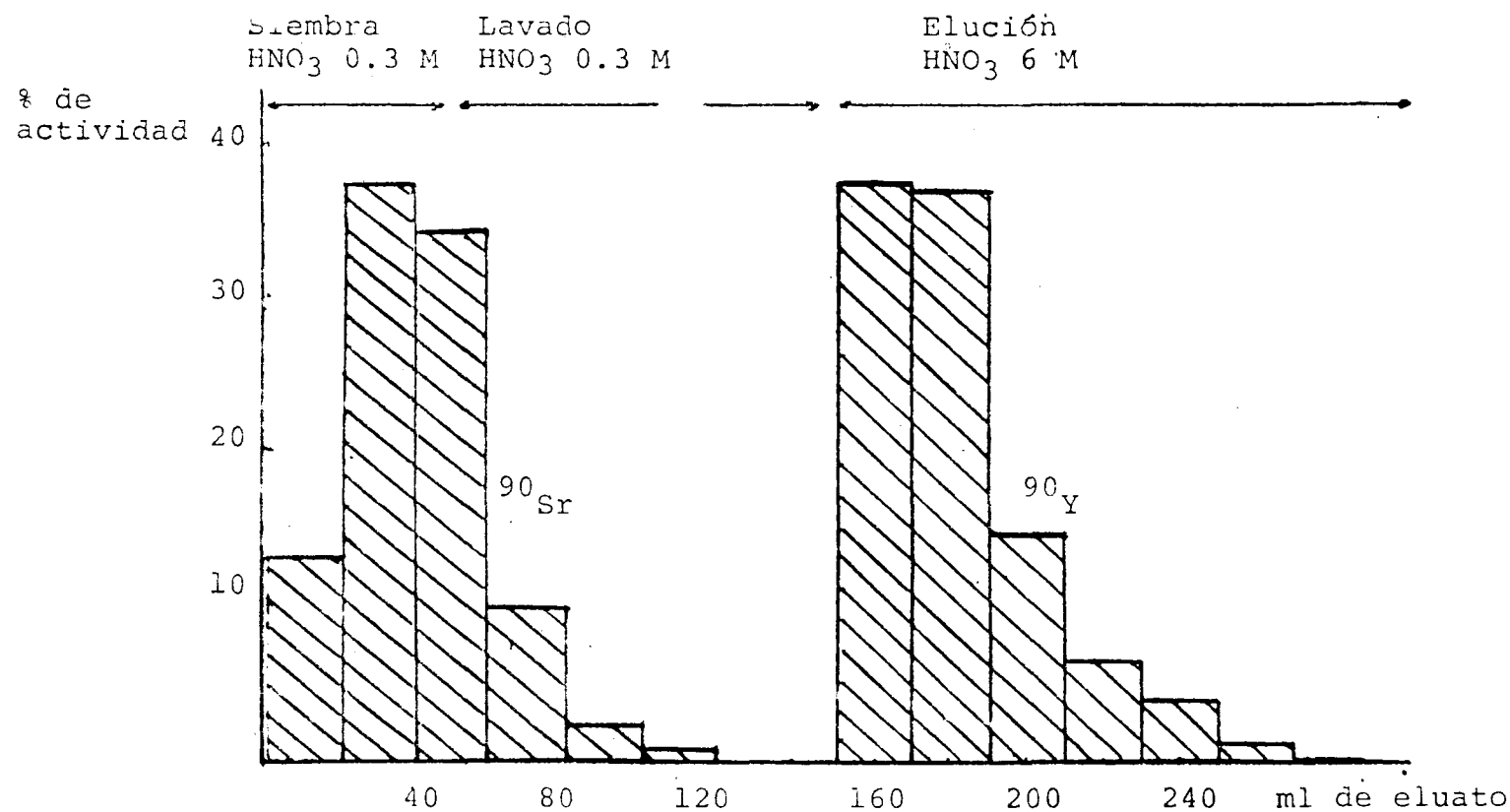


Fig.1: Siembra y elución de ^{90}Sr + ^{90}Y en equilibrio (provenientes de una muestra de 500 ml de orina contaminada y mineralizada) a través de una columna de 5 g de Microtene-710 + 5 ml de HDEHP (50% en tolueno). Dimensiones de la columna: $h = 30$ cm, $\phi = 2$ cm.

NUMERO DE MUESTRAS	MEDICION	$\sigma = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$	FONDOS MEDIOS
		(DPM)	(CPM)
10	CON GEIGER MULLER	0.8	13.5
10	POR CERENKOV EN AGUA	1.3	39.7
10	POR CERENKOV EN EXTRACTANTE	3.8	43.4
10	CON SOLUCION CENTELLADORA	1.1	12.3

TABLA 1. BLANCOS DE CROMATOGRAFIA DE 500 ml DE ORINA MINERALIZADA CON AGREGADO DE 10 mg DE ESTRONCIO + YTRIO EN COLUMNA DE 5 g DE MICROTENE 710 CON 5 ml DE HDEHP 50% EN TOLUENO.

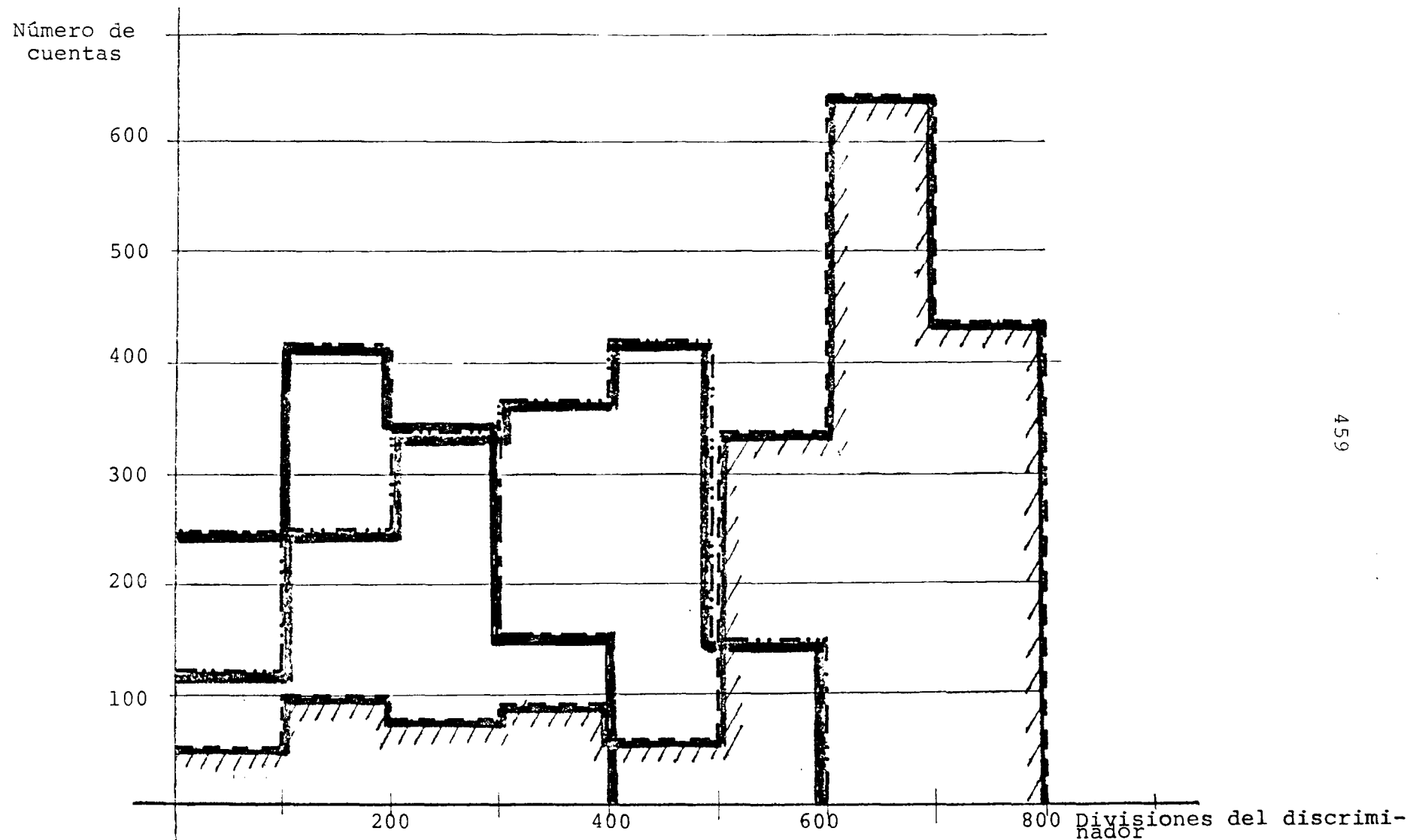


Fig.2: Distribución de altura de pulsos y eficiencias relativas de 10 ml de solución HNO₃ 0.3 (—), 10 ml de solución HNO₃ 0.3 M + 5 ml de solución extractante (---) y 10 ml de HNO₃ 0.3 M + 5 ml de solución centelladora (///), todas con igual actividad de 90Y.