

METODOS DE DETERMINACION DEL ESTRONCIO 90 *

Adelaida Palacios, T. A. Brody, Ana María Martínez

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México

(Recibido: 14 febrero 1959)

RESUMEN

Two methods of radiochemical separation of strontium 90 in picocurie concentrations are described. One is based on classical analytical methods and requires a considerable number of different steps. The other gives a much simpler procedure by use of a chromatographic column. In the latter Dowex 50 type cation exchange resin is employed, and the eluting agent is 1.2M ammonium lactate at pH 5.5. This separates both the alkaline earths and yttrium, avoiding the need for two successive yttrium milkings.

Methods of sample preparation are discussed, and a brief note on counting arrangements is given.

* Este trabajo ha sido realizado por contrato entre la Comisión Nacional de Energía Nuclear y el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La determinación de actividades del orden del picocurie de estroncio 90, en vista de sus posibles efectos biológicos en el organismo humano, es de considerable interés. Como los mecanismos por los cuales este radioisótopo llega al cuerpo humano todavía quedan poco estudiados, conviene también determinarlo en otros materiales, en particular en la precipitación radioactiva, en los suelos y en la leche para consumo humano.

La determinación del ^{90}Sr en estos materiales se dificulta debido a las siguientes razones:

a).- El estroncio 90 es un emisor β , como lo es también su descendiente ^{90}Y , de modo que no se puede determinar fácilmente en presencia de otras actividades β , o de grandes cantidades de material inerte;

b).- El ^{90}Sr formado en explosiones nucleares llega al organismo vivo junto con muchas actividades, en particular el ^{89}Sr , químicamente idéntico y también emisor β , pero de vida media tan corta (55 días) que su interés biológico es pequeño; de estas actividades, así como de la del radio natural, hay que separar la del ^{90}Sr .

c).- En materiales biológicos, el ^{90}Sr ocurre junto con grandes excedentes de calcio y de fosfato; en otros materiales, hay generalmente otros compuestos cuya presencia también dificulta la separación química.

Todos los métodos utilizados para determinar el estroncio 90 se han basado por estas razones en la separación radioquímica del estroncio mediante un acarreador de estroncio inerte, seguida por la determinación del itrio en equilibrio radioactivo con el ^{90}Sr y separado de él radioquímicamente. El ^{89}Y siendo estable, esta manera de proceder permite determinar separadamente el ^{90}Sr . En el presente trabajo se emplea también este principio; se discuten dos métodos diferentes de separación radioquímica del estroncio, y se presentan además los métodos de preparación inicial de las muestras que se han empleado, así como una breve discusión del método de conteo.

I. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

a).- *Aguas.* Las muestras de agua que se han estudiado provinieron de

tres fuentes: agua pluvial, agua del suministro público, y agua destilada expuesta en recipientes para recoger los polvos de la precipitación radioactiva. En los tres casos el tratamiento era semejante, y tomaba la forma siguiente:

1.- Se agrega al agua una solución de 20 mg/l de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico 2N, a razón de medio litro de solución por cada 20 l de agua. El estroncio hace las veces de acarreador, y el pH reducido que produce el ácido nítrico disminuye la probabilidad de que parte de la actividad se adsorba en las paredes.

2.- El volúmen del agua se reduce a menos de un litro, evaporándola en cápsulas de 5 l. La evaporación se efectúa sin ebullición, para evitar pérdidas de materia sólida disuelta.

3.- Si una turbidez que persiste al agregar HCl revela la presencia de SiO_2 , ésta se elimina, precipitándola con HClO_4 , filtrando, y evaporando a seco para eliminar el HClO_4 . El residuo se disuelve en HNO_3 6N, y la solución pasa a la separación del estroncio.

b).- *Leche.* La evaporación a sequedad de la leche se dificulta debido a la bien conocida tendencia de formar grandes cantidades de espuma. El método más eficaz resultó ser evaporarla en una charola de acero inoxidable. Esta se coloca, ligeramente inclinada, sobre las parrillas que la calientan uniformemente a $200^\circ - 250^\circ \text{C}$. De un embudo de separación la leche cae en la parte más elevada de la charola con una velocidad tal que se evapora completamente un poco antes de llegar a la parte más baja. De este modo es posible evaporar 10 l o más de leche a sequedad en unas horas.

Los residuos se transfieren a un crisol de porcelana con tapa, en el cual se carbonizan; una vez completa la carbonización, se quita la tapa y el crisol se coloca en un horno a 800°C en el cual se completa la calcinación. Si no se carboniza primero el residuo, hay pérdidas por combustión con flamas. Las cenizas de la calcinación no necesitan ser completamente blancas; la presencia de una pequeña cantidad de carbono en ellas no estorba ni retiene estroncio por adsorción en una fracción significativa; pero es conveniente calcinar completamente para evitar una filtración que elimine el carbono residual.

Las cenizas calcinadas se disuelven en HNO_3 2N, y la solución pasa

a la separación del estroncio. Excepto en un caso de una muestra de leche extremadamente adulterada no hubo necesidad de eliminar sílice de esta solución.

c).- *Huesos.* La eliminación de la materia orgánica de los huesos se puede efectuar triturando el hueso y calcinando el polvo obtenido. Este modo de preparar la muestra resulta difícil, ya que es casi imposible eliminar completamente las materias gelatinosas: éstas tienden a pegar las partículas trituradas, de manera que la calcinación es muy tardada. Para que sea eficaz se requiere además una temperatura mayor que 1000°C . Por estas razones se prefirió después de unos ensayos disolver la materia inorgánica del hueso en ácidos diluidos, separando de la parte orgánica por filtración.

La disolución aún de huesos grandes en HNO_3 2N es relativamente rápida a una temperatura de 55°C aproximadamente. A esta temperatura un hueso de 1 kg se disuelve en unos días, mientras sólo una pequeña fracción de materia gelatinosa entra en solución. Es necesario limpiar el hueso de cualquier resto de carne y lavarlo en alcohol y éter para eliminar las grasas superficiales, las cuales impedirían el acceso del ácido disolvente. Se filtra con filtro grueso para quitar los residuos orgánicos.

La solución se evapora a sequedad y se calcina a 350°C para destruir la gelatina disuelta. Los residuos de la calcinación se disuelven en HNO_3 2N y están listos para la separación del estroncio.

d).- *Tamaño de la muestra.* Para huesos una muestra que pesa 20 g es suficientemente grande, aunque una muestra algo mayor ayuda para poder efectuar un conteo con buena estadística del ^{90}Y separada. En general, es imposible prescribir un tamaño mínimo para muestras de huesos humanos, dados los evidentes problemas de la obtención.

Para muestras de leche, conviene escoger un tamaño mínimo de 10 l en el cual habrá unos 10 g de Ca: como el estroncio químicamente se le asocia, esto asegura una actividad total de unos picocuries.

Si la sensibilidad de los contadores disponibles es insuficiente para detectar con seguridad 1 pC, conviene escoger un tamaño mínimo de las muestras correspondientemente mayor.

Para el agua, no se puede fácilmente indicar un límite inferior del tamaño de las muestras.

II. METODOS ANALITICOS CLASICOS

El primer método empleado era el de Eisenbud (1956) y Kool (1958), cuya base es la solubilidad diferencial de los nitratos alcalinotérreos en ácido nítrico fumante. La parte inorgánica de la leche se convierte en nitratos sólidos los cuales se tratan con HNO_3 fumante a 75%. El $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ es soluble en estas condiciones, mientras el $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ precipita. El precipitado se redisuelve, se le agrega Y^{+++} inerte como acarreador, y el $\text{Y}(\text{OH})_3$ se precipita, eliminando así cualquier actividad de itrio que pueda estar presente. A los 10 o 12 días (4 vidas medias de ^{90}Y o más) se vuelve a extraer itrio con una nueva cantidad de acarreador, después de haber eliminado el bario y radio en forma de cromatos. El nuevo precipitado de $\text{Y}(\text{OH})_3$ se convierte en oxalato y se cuenta.

Este método presentó algunas dificultades. En primer lugar es relativamente tedioso e implica un gran número de pasos sucesivos, lo cual aumenta la posibilidad de errores y pérdidas. En segundo lugar, la separación del calcio por el método mencionado está sujeta a ciertas dudas (véase p.ej. Treadwell 1946, vol. II p. 70). Una serie de experimentos reveló que la solubilidad diferencial del calcio y del estroncio en forma de nitratos en ácido nítrico fumante varía en función de (1) la concentración relativa, (2) la temperatura de secado de los cristales, (3) el tamaño de los cristales, (4) la presencia o ausencia de varios otros elementos, en particular de Fe^{+++} y de PO_4^{---} , el primero presente en las aguas, el segundo en la leche y los huesos. En tercer lugar, la conversión a nitratos de los alcalinotérreos se dificulta debido a la poca estabilidad de estas sales. Por estas razones, se intentó modificar el método en diversos puntos.

a).- *Eliminación de los iones férrico y fosfato.* La eliminación de estos iones debe efectuarse eliminando primero el PO_4^{---} como fosfato férrico, *utilizando un muy ligero exceso de hidróxido férrico*, y luego precipitando el hidróxido férrico. Si se efectúa la eliminación de estos dos iones en sentido inverso, una

parte del Fe^{+++} precipita como fosfato, el cual tiende a ocluir o adsorber una fracción importante del estroncio. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorbe también el Sr^{++} , pero no ocluye; un lavado cuidadoso, junto con la presencia del acarreador, evita la pérdida de más de una fracción pequeña del Sr activo.

Aún eliminando estos iones, el método de separación de calcio y estroncio mediante ácido nítrico fumante no da resultados muy reproducibles, por las razones mencionadas arriba.

b).- *Método de Fresenius*. Este método, debido a Rose, Strohmayer y Fresenius (Treadwell 1946, vol. II, p. 68), se basa en la solubilidad diferencial de los nitratos de calcio y estroncio en una mezcla de éter y alcohol etílico (1:1). El método da resultados reproducibles, pero resulta muy tedioso, ya que siempre hay un gran exceso de calcio, el cual contamina la fracción insoluble (Sr), de modo que la separación debe repetirse dos y en algunos casos tres veces. Además requiere la transformación a nitratos secos, la cual es difícil. Si parte de los nitratos se descompone en el secado, hay pérdidas de estroncio. La presencia del ion fosfato perturba a veces la separación.

c).- *Determinación del estroncio sin separación del calcio*. El modo de proceder más sencillo resulta ser el de precipitar el $\text{Y}(\text{OH})_3$ de una solución nítrica de la muestra después de eliminar SiO_2 , PO_4^{---} y Fe^{+++} pero sin eliminar Ca^{++} , cuya presencia no estorba la precipitación del itrio. Este método da resultados reproducibles y es relativamente más sencillo que los dos mencionados anteriormente. La presencia de un gran exceso de calcio implica la necesidad de trabajar con diluciones mayores, para que se mantenga en solución, y por tanto hay una cierta pérdida de ^{90}Y , del orden de 2 a 3%.

III. METODO CROMATOGRAFICO

Los métodos analíticos clásicos, descritos en la sección anterior, requieren un número suficiente de operaciones para que exista siempre la posibilidad de errores o pérdidas de una muestra, y para que se requiera la atención de químicos analíticos entrenados. Por estas razones se estudió la posibilidad de em-

plear métodos cromatográficos para la separación; el empleo de resinas de intercambio iónico resultó en una notable simplificación.

Se hizo un intento de separación cromatográfico de los iones alcalinotérreos sobre papel, utilizando el método descrito por Miller y Magee (1951). Se esperó de este método que no se necesite el uso de un acarreador; pero se observó que cantidades de estroncio del orden de 10^{-13} g (que corresponde a actividades del orden del pC) no parecen moverse de manera regular sobre el papel cromatográfico. Es necesario por lo tanto agregar un acarreador, y en este caso las cantidades totales de sustancia tiende a rebasar los límites de lo que fácilmente se puede manejar mediante la cromatografía de papel. Por estas razones se estudió el método cromatográfico de la columna de resina de intercambio iónico.

El procedimiento de cromatografía en dos dimensiones (Pollard 1957) no se empleó, a pesar de la buena separación de Sr y Ca que permite, porque en este método K y Sr viajan juntos; la actividad β de ^{40}K impediría un conteo eficaz del estroncio.

En la literatura se encuentra descritos una serie de métodos para separar los iones alcalinotérreos que emplean resinas (Tompkins 1947, 1948, 1951; Honda 1954; Kayas 1950; Lerner 1954; y otros). Una serie de experimentos reveló que de los varios tipos de resinas ensayados la resina Dowex 50X1 (fabricada por Dow Chemical Company, Midland, Michigan) da los mejores resultados. Tres tipos de eluyentes se ensayaron con esta resina:

- (i) NH_4Cl 1.2M acidulado con HCl a un pH de 3;
- (ii) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0.8M, a un pH de 4.5 y a un pH de 7.5 (Honda 1954);
- (iii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}\cdot\text{COONH}_4$ 1.2M a un pH de 5.5 (Lerner 1954).

El primero de estos eluyentes no proporcionó una separación satisfactoria de calcio y estroncio, aunque hubiera sido el más interesante en vista de su fácil eliminación del eluato. El segundo eluyente da una separación satisfactoria de calcio y estroncio; se prefirió el empleo del tercero, ya que separa muy eficazmente el itrio de los alcalinotérreos, haciendo innecesario la primera precipitación de $\text{Y}(\text{OH})_3$. No se intentó usar el citrato de amonio empleado

por Tompkins (1948), debido a la observación (Lerner 1954) que concentraciones relativamente pequeñas de Sr precipitan en la columna en forma de citrato.

La presencia del ion PO_4^{3-} en varios tipos de muestras crea un problema: los fosfatos alcalinotérreos tienden a precipitar al pH de 5.5 que es el del lactato de amonio neutral. Para estas muestras los aniones perturbadores se eliminan pasando la solución a través de una columna de resina aniónica, tipo Dowex 1X8, la cual retiene los aniones, intercambiándolos por Cl^- ; esta columna se regenera con una solución de NaCl. El eluato, libre de PO_4^{3-} , se evapora a un pequeño volumen, se lleva a un pH de 5.5, y pasa a la columna de resina catiónica.

En vista de la separación del Y que efectúa la columna catiónica si se usa el lactato de amonio como eluyente, se añade tanto itrio como estroncio inertes a la muestra después de su disolución en HNO_3 diluido (solamente itrio en el caso de las aguas pluviales, a las cuales se agrega Sr durante su preparación). La solución, cuyo volumen debe reducir a un mínimo (del orden de 20 ml), se lleva a un pH de 5.5 con NH_4OH y se introduce sobre la columna catiónica. El eluyente se prepara neutralizando ácido láctico Q.P. con amoníaco hasta el pH de 5.5, y diluyendo para obtener la concentración de 1.2M; es preferible usar soluciones frescas. Utilizando una columna de 35 cm de alto y 5.1 cm^2 de sección transversal, una velocidad de elución de 0.2 ml/min da excelentes resultados. Después de salir el Sr^{++} se sigue eluyendo para eliminar los demás cationes; al terminarse la elución, la columna está en condiciones para recibir otra muestra, sin necesidad de regeneración.

En la fig. 2 se muestra una gráfica de elución, en la cual se nota la buena separación obtenida entre el itrio y el estroncio. Esta gráfica se obtuvo empleando soluciones que contenían actividades conocidas de ^{45}Ca y ^{90}Sr , precipitando las fracciones con $(\text{COOH})_2$ saturado en caliente, y contando los precipitados (sellados en bolsas de polietileno delgado para evitar problemas de contaminación) en un contador Geiger de ventana delgada. La identificación de las actividades se realizó observando el decaimiento de las fracciones para deducir el contenido en ^{90}Y (vida media de 60 horas) y la absorción de los rayos β para deducir el contenido en ^{45}Ca ($E_{\text{max}} = 0.25 \text{ MeV}$). La actividad de

las fracciones que contiene ^{90}Sr aumenta con el tiempo, debido a la acumulación de ^{90}Y , y las partículas β que emite son mucho más duras ($E_{\text{max}} = 0.61 \text{ MeV}$ para ^{90}Sr , 2.35 MeV para ^{90}Y , y 1.48 MeV para el ^{89}Sr que acompaña frecuentemente el ^{90}Sr).

La separación entre Ca y Sr es suficientemente buena, aún si se usa una velocidad de elución mayor, para que no sufra la precisión en la determinación del ^{90}Sr , la cual depende principalmente de la estadística del conteo y difícilmente es mejor que 5% (véase en la siguiente sección). La presencia de una pequeña cantidad de Ca en la fracción recogida para el Sr no estorba en la precipitación del $^{90}\text{Y}(\text{OH})_3$.

Lo importante en la separación cromatográfica es que elimine el enorme exceso de calcio presente en la muestra, los demás cationes que pueden estorbar, y finalmente los isótopos de Y que tengan actividad.

La fracción que contiene el Sr se evapora a seco y se calcina, para eliminar el ion lactato cuya presencia dificulta la precipitación del hidróxido de itrio. El residuo se disuelve en HNO_3 diluido, y después de establecer el equilibrio radioactivo entre ^{90}Sr y ^{90}Y , este último se extrae como antes descrito y se cuenta.

IV. CONTEO

El oxalato de itrio que se obtiene como paso final en la separación radioquímica se filtra en un embudo Hirsch o Buechner pequeño, el filtro se seca con rayos infrarrojos y una vez seco se sella en una bolsita de polietileno de 1.2 mg/cm^2 espesor. Estos sellos son fáciles de hacer y ofrecen una buena protección contra contaminaciones accidentales o pérdidas de parte del oxalato de itrio.

Para el conteo se utilizan dos tipos de contadores:

(i) Muestras que dan una actividad total de unos $10\mu\mu\text{C}$ o más se pueden contar en contador Geiger de ventana delgada ($1.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$) colocado en un castillo de plomo de 5 cm de espesor. La eficiencia de este dispositivo para rayos β del itrio 90 es del orden de 11%, y el fondo es aproximadamente 10 pulsos por mi-

nuto, se puede por lo tanto contar con un error estadístico de $\pm 10\%$ en 4 horas.

(ii) Para muestras de una actividad mucho menor se ha ideado un sistema contador especial (Alba 1959b) que utiliza un contador de flujo con una geometría de 4π y un circuito electrónico especial que permite reducir considerablemente el fondo, a un valor menor de 30 pulsos por minuto. Ya que la eficiencia de conteo es prácticamente 100%, se puede determinar una actividad de $1 \mu\mu\text{C}$ con un error estadístico de $\pm 20\%$ en cuatro horas.

El resultado del conteo se convierte en actividad de ^{90}Sr mediante dos gráficas: una corrige por el efecto del decaimiento del ^{90}Y después de la separación, la otra corrige por el efecto de no haber llegado al equilibrio radioactivo si el tiempo de acumulación del Y era corto.

Para las aguas, pluviales y otras, los resultados se expresan en $\mu\mu\text{C/l}$. Para la leche y los huesos, se expresan en unidades Sr, es decir, en $\mu\mu\text{C/g}$ de Ca. El calcio en las muestras se determina por los métodos habituales (precipitación como CaSO_4).

V. COMPARACION DE LOS METODOS Y RESULTADOS OBTENIDOS

Los dos métodos se han comparado trabajando fracciones alícuotas de muestras especialmente preparadas, obteniéndose resultados concordantes dentro de un límite de $\pm 10\%$. En algunos casos una diferencia mayor se observó, siempre debida a un resultado bajo arrojado por el método analítico clásico.

Los resultados obtenidos con muestras de agua, leche y huesos humanos se encuentran en otro trabajo (Alba 1959a), en donde se discute también una comparación de los valores con lo obtenido mediante un procedimiento de cálculo a partir de la actividad β total acumulada durante un período por la precipitación radioactiva.

VI. AGRADECIMIENTOS

Quisiéramos agradecer la ayuda y el apoyo de la Comisión Nacional

de Energía Nuclear para el desarrollo de este trabajo. Deseamos expresar nuestro reconocimiento al Instituto de Química de la U.N.A.M., y en particular a su Director, el Dr. Alberto Sandoval L., por habernos permitido trabajar en sus laboratorios durante varios meses y por haber puesto a nuestro servicio tanto sus consejos como las facilidades del Instituto de Química en muchas ocasiones.

VII. REFERENCIAS

- | | | |
|--------------------------------------|-------|---|
| Alba A., F. et al. | 1959a | Cuarto informe sobre estudios de la precipitación radioactiva, <i>Rev. Mex. Fís.</i> , 8 (en prensa) |
| Alba A., F., T. A. Brody e I. Castro | 1959b | Contador 4π con circuito de anticoincidencia doble, <i>Rev. Mex. Fís.</i> , 8 (en prensa) |
| Eisenbud, M., J. H. | 1956 | Submitted to the UN Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations, March 1956. |
| Harley et al. | | |
| Honda, M., | 1954 | <i>Japan Anal.</i> , 3 , 132 |
| Kayas, G., | 1950 | <i>J. Chim. phys.</i> , 47 , 408 |
| Kool, J., | 1958 | <i>Anal. Chem.</i> , 50 , 532 |
| Lerner, M., y W. Riemann | 1954 | <i>Anal. Chem.</i> , 26 , 610 |
| Miller, C. C., y R. J. | | |
| Magee | 1951 | <i>J. Chem. Soc.</i> , 3183 |
| Pollard, F. H., J. F. W. | | |
| McOmie e I. I. M. Elbeih | 1951 | <i>J. Chem. Soc.</i> , 470 |
| Tompkins, E. R., J. X. | | |
| Khym y W. E. Cohn | 1947 | <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 69 , 2769 |
| Tompkins, E. R. | 1948 | <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 70 , 3520 |
| Tompkins, E. R. | 1951 | U.S. Pat. 2,554,649 |
| Treadwell, F. P. y W. D. Treadwell | 1946 | <i>Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie</i> , Viena, Franz Deuticke. |

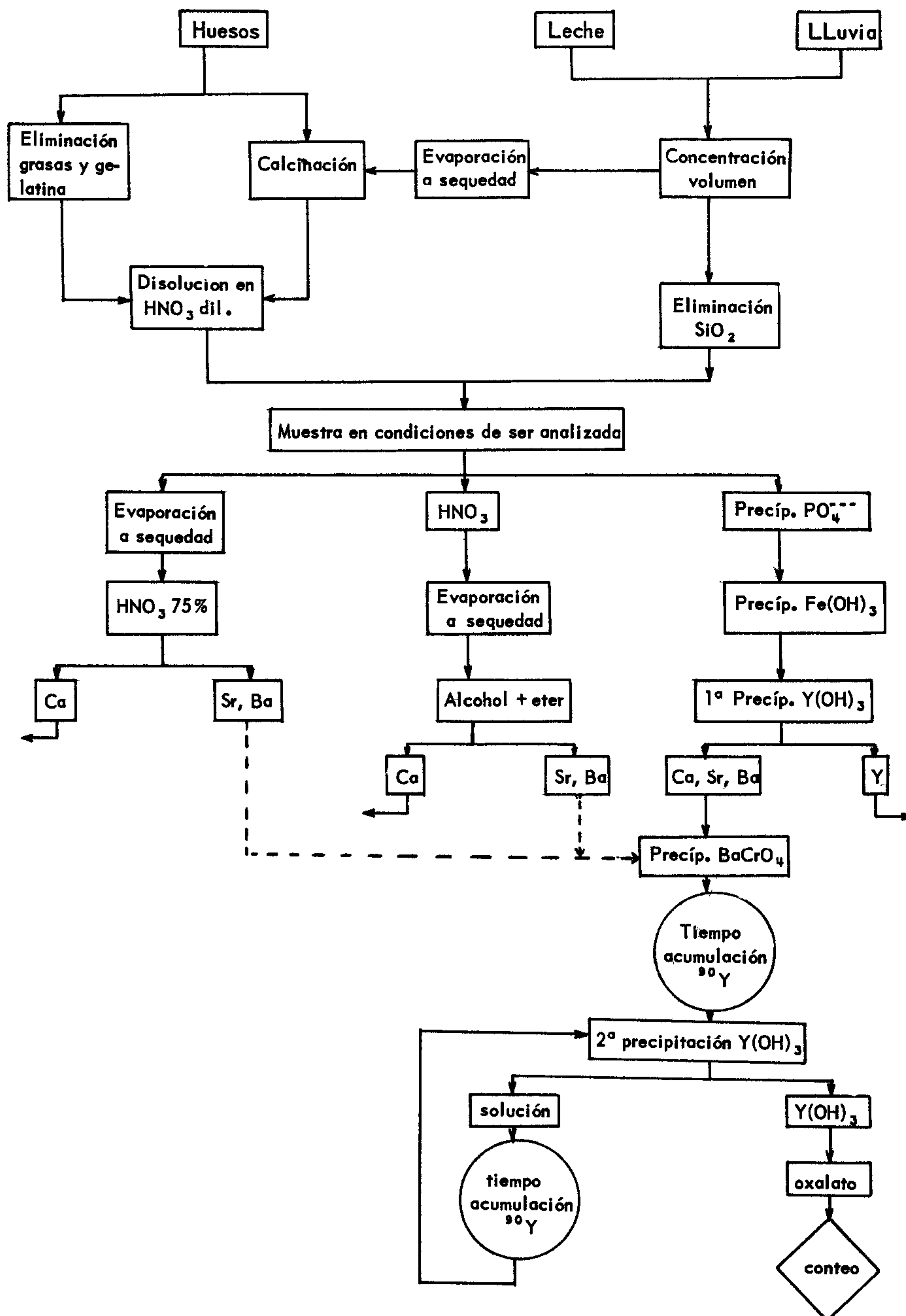


Fig. 1 Diagrama de bloques del método analítico clásico

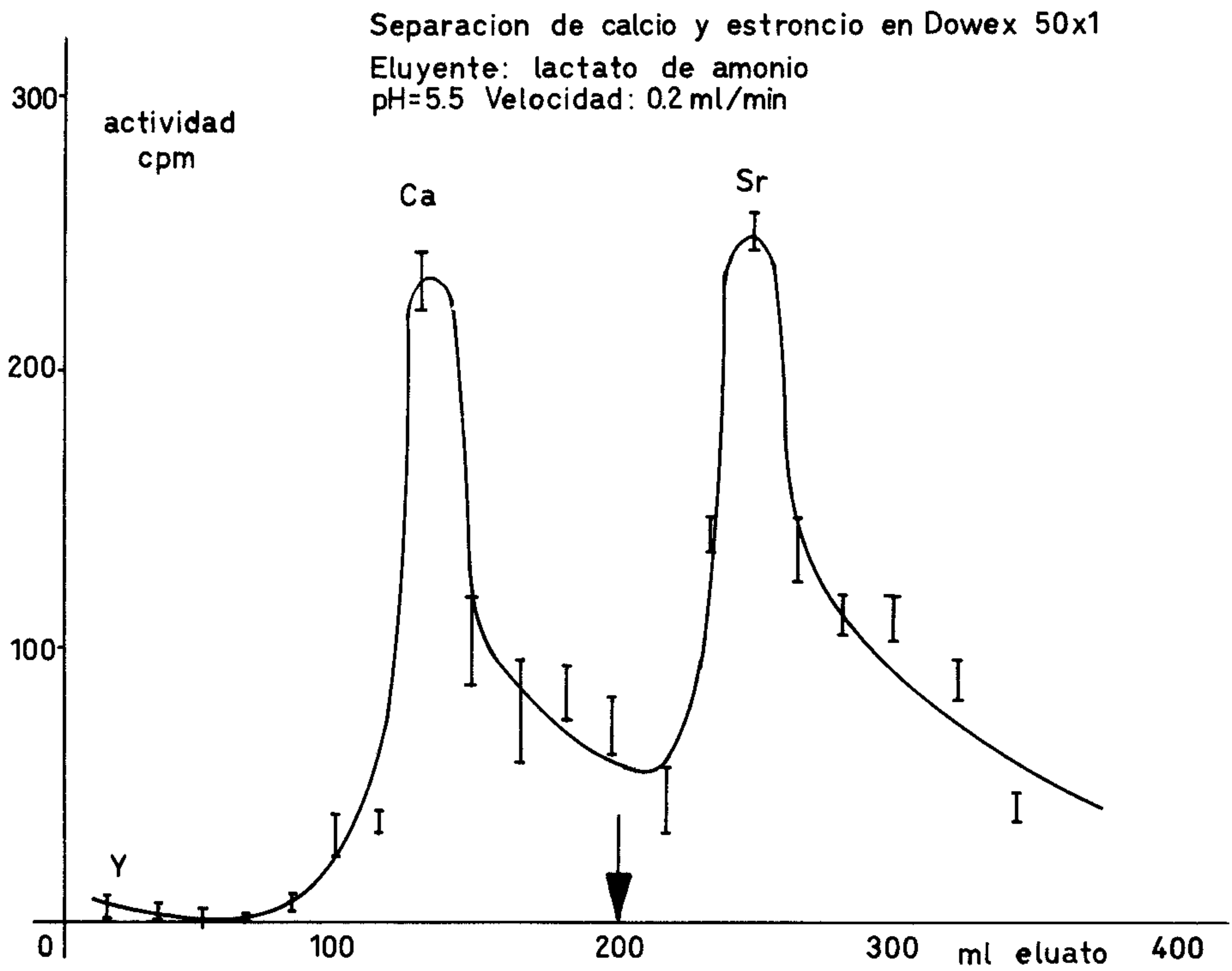


Fig. 2 Curva de elución típica: lactato de amonio 1.2M a pH 5.5 en Dowex 50 x 1.

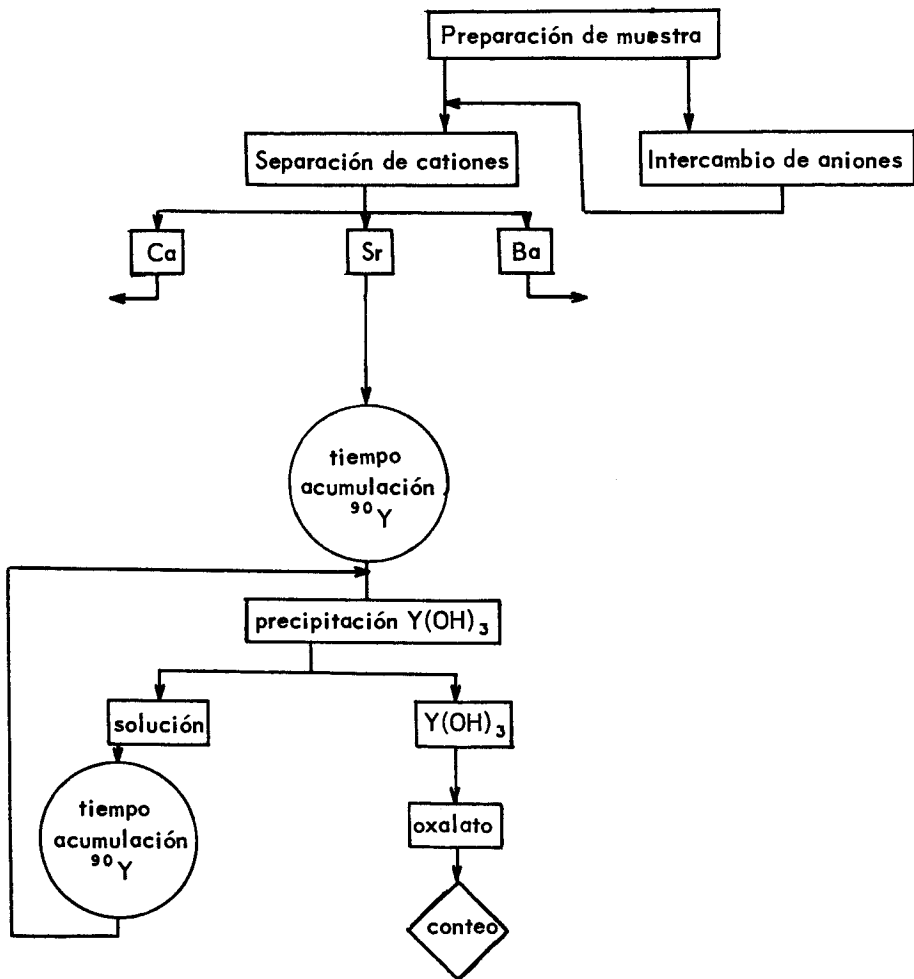


Fig. 3 Diagrama de bloques del método cromatográfico

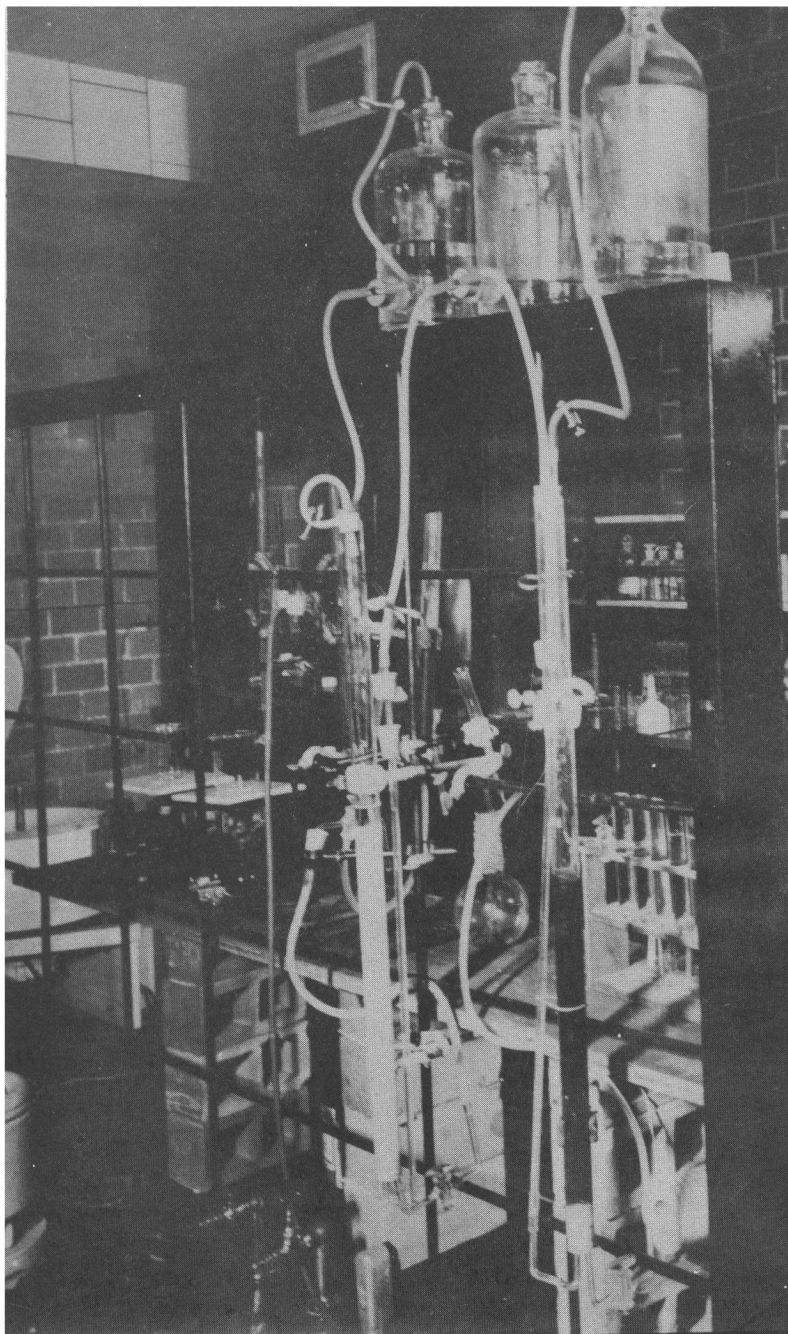


Fig. 4 Disposición de las columnas cromatográficas.

