

UTILIZAÇÃO DO RADIOISÓTOPO As^{76}
NAS ANÁLISES DO SELÊNIO EM SORO SANGUÍNEO

Silvânia Vaz de Melo Mattos
Divisão de Bromatologia e Toxicologia
Fundação Ezequiel Dias - FUNED
Elias Mansur Netto
Departamento de Química
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

ABSTRACT

UTILIZATION OF As^{76} RADIOISOTOPE IN SELENIUM
BLOOD SERUM ANALYSIS

Comparative selenium analyses were made using radioactive tracers to select methods for the serum blood samples for atomic absorption spectrometry with the hydride generator.

To overcome the difficulties of long activation periods by thermal neutrons in the reactor and separation/pre-concentration techniques required for selenium; As^{76} was used as the radioactive tracer because of its analytical and chemical properties.

Ashing with $Mg(NO_3)_2$ and the wet oxidation method by $HNO_3/HClO_4$ pointed out the best recuperation indices, 102 and 99%, and variation coefficients of 3,8 and 2,4% respectively.

The use of As^{76} was valid to estimate and select destruction organic matter methods for posterior selenium analysis.

RESUMO

Foi feito um estudo comparativo de métodos de preparação de amostra de soro sanguíneo para análise de selênio utilizando traçadores radioativos.

O selênio requer, para sua excitação, longos períodos de ativação e/ou técnicas de separação ou pré-concentração. Para vencer estas dificuldades, utilizou-se o radioisótopo As^{76} , por apresentar propriedades químicas e analíticas semelhantes às do selênio.

Os métodos por via seca com $Mg(NO_3)_2$ e via úmida com $HNO_3/HClO_4$ mostraram os melhores índices de recuperação, 102 e 99%, com coeficientes de variação de 3,8 e 2,4%, respectivamente.

O uso do As^{76} é válido, possibilitando a avaliação e seleção dos métodos de preparação de amostras de soro sanguíneo para análise posterior do selênio.

1 INTRODUÇÃO

O selênio ficou conhecido até recentemente apenas pelos seus efeitos tóxicos, porém, a partir da descoberta de sua participação em sítio ativo da enzima glutatona peroxidase, é crescente o interesse em seu estudo químico e clínico.

A sua pesquisa em material biológico requer métodos analíticos sensíveis, exatos e precisos¹, para o estabelecimento de estreita faixa de concentração do elemento, entre os limites da essencialidade e da toxicidade, podendo, assim, auxiliar no diagnóstico e no tratamento de certas doenças.

O nível normal de selênio no soro sanguíneo humano situa-se entre 0,046 e 0,143 µg/ml e, dentre os métodos empregados na sua pesquisa, destacam-se a Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos (EAA-GH), a Análise por Ativação Neutrônica (AAN) e a Fluorescência por Raios-X.

No presente trabalho foram testados métodos de destruição da matéria orgânica pelas vias seca e úmida, para análise posterior em EAA-GH. Empregou-se a AAN, utilizando-se traçadores radioativos para a confirmação dos resultados, evitando-se, assim, possíveis erros sistemáticos² devido à contaminação.

A AAN baseia-se na irradiação do material em reator nuclear por nêutrons térmicos, com formação de isótopos radioativos³. A velocidade de decaimento da radiação, assim como o seu tipo e a sua energia, são características específicas para a identificação do elemento e posterior comparação com padrões e quantificação.

Dificuldades técnicas, entretanto, foram encontradas, já que o selênio requer, para sua excitação, longos períodos de irradiação^{2, 7, 9} em Reator Nuclear Triga ou técnicas de separação^{8, 10} e/ou pré-concentração^{3, 6}, que, em geral, implicam em elevação do custo final da análise.

Para superar estas dificuldades, foi utilizado o radioisótopo As^{76} , como traçador radioativo, com meia-vida de 27 horas e emissão γ de 0,570 MeV de energia, por apresentar propriedades químicas e analíticas semelhantes às do selênio, com a vantagem de uma maior facilidade de ativação nas concentrações do soro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram irradiados 5ml de solução-padrão de arsênio contendo 1000 µg/ml durante uma hora a $6,0 \times 10^{14}$ n/seg.cm² no reator, em mesa giratória.

Em 20 amostras de 1ml de um pool de soro sanguíneo previamente homogeneizado, distribuídas em 5 grupos de 4 amostras, foram adicionados 200 µl da solução-padrão de As^{76}

e submetido, cada grupo, a tratamento diferenciado de desmineralização, conforme o esquema descrito abaixo:

- método via seca, com adição de $Mg(NO_3)_2/HNO_3$ e aquecimento a 500°C por 2 horas;
- método via úmida, com adição de $HNO_3/HClO_4$ e aquecimento gradual até 210°C;
- método via úmida, com adição de $HNO_3/HClO_4/H_2SO_4$ e aquecimento até 210°C;
- método via úmida, com adição de solução saturada de $MgCl_2$;
- método via úmida, com adição de H_3PO_4/H_2O_2 .

Após o tratamento as amostras tiveram seus volumes completados para 10ml, para serem transferidas para frascos de polietileno e lacradas, a quente, de forma semelhante aos padrões.

As leituras das amostras foram feitas nas energias de emissão γ entre 520 e 590 KeV, em Analisador Multicanal HP-2 e Detector Ge-Li, durante dois minutos e os resultados comparados com uma curva-padrão abrangendo a região de interesse e sem sofrer qualquer tratamento.

3 RESULTADOS E CONCLUSÕES

As médias dos resultados obtidos em contagens por minuto (cpm), índices de recuperação, coeficientes de variação (CV) e desvio-padrão são apresentados na Tabela I. Os valores de a e b equivalem-se aos índices da equação da reta, onde r é o coeficiente de correlação linear, pelo método dos mínimos quadrados.

Tabela I

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DESTRUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA
UTILIZANDO As^{76}

M É T O D O	cpm	Desvio-Padrão	Recuperação (%)	CV (%)	a	b	r
a) Via seca	6264	238	102,5	3,8	31,318	0,00	0,9973
b) Via úmida: $HNO_3/HClO_4$	6098	146	99,0	2,4	30,488	0,00	0,9993
c) $HNO_3/HClO_4/H_2SO_4$	5830	604	94,8	10,4	29,248	0,00	0,9888
d) $MgCl_2$	6240	606	102,0	9,7	31,200	0,00	0,9828
e) H_3PO_4/H_2O_2	Técnica ineficaz. Exige maior tempo no aquecimento. Foi descartada.						

Os dados constantes da Tabela I apresentaram bons índices de recuperação, em torno de 100%, demonstrando uma boa exatidão.

Os métodos pela via seca com $Mg(NO_3)_2$ e pela via úmida com $HNO_3/HClO_4$ se destacaram, com coeficientes de variação mais baixos — 3,8 e 2,4%, respectivamente —, sendo mais precisos.

O F calculado (2,66), comparado com o valor tabelado (9,28), para 95% de probabilidade e três graus de liberdade, demonstra não haver diferença significativa entre as variâncias dos dois métodos.

A substituição do selênio pelo As^{76} é válida, pois possibilita a avaliação e seleção dos métodos de preparação de amostras de soro sanguíneo nas análises por EAA-GH.

Optou-se pelos métodos de destruição da matéria orgânica pelas vias seca com HNO_3 e via úmida com $HNO_3/HClO_4$, comparados por gerador de hidretos em trabalho posterior⁵, por se mostrarem mais exatos e precisos.

4 AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao senhor Neder Mansur/CNEN — MG pela inestimável colaboração na irradiação e leitura das amostras.

Aos órgãos financiadores e de pesquisa CNPq e FINEP, sem o que este trabalho não teria sido possível.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cornella, R. Acta Pharm. et Toxicol., suppl. (1968), 69, 585-588.
- Drábek, K., Kaloupek, J. Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry, letters, (1967), 119, 119-120.
- Holynka, B., Lipshak-Kalita, K. Radiochem. Radioanal. letters (1977), 36, 241-246.
- Kivcals, J., Havelka, J. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, articles, (1968), 121, 261-270.
- Mattos, S. V. M., Netto, E. M., Fenelon, C. A. S. Revista Brasileira de Patologia Clínica — em fase de publicação.
- McOrist, G. D., Farley, J. J., Florence, T. M. J. Radioanal. Nucl. Chem., letters (1967), 118, 449-455.
- _____, et al. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, articles, (1969), 134, 65-72.
- Nakahara, H., Nagame, Y., Yoshizawa Oda, H., Gotoh, S., Murakami, Y. Journal of Radioanalytical Chemistry (1979), 84, 183-190.
- Wetz, B., Verlinden, M. Acta Pharmacologica et Toxicologica, supplementum, (1968), 69, 577-580.
- Xibi, L., Renterghem, D. V., Cornella, R., Mees, L. Analytica Chimica Acta, (1968), 211, 231-241.

Silvânia Vaz de Melo Mattos
Fundação Ezequiel Dias — FUNED
Rua Conde Carneiro Pereira, 80
30550 BELO HORIZONTE/MG