

USO DE UMA FONTE EXTERNA (^{60}Co)
PARA A DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA
DE DETECÇÃO DE ^{32}P PELO EFEITO
CERENKOV, EM EXTRATOS DE SOLO

VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO
- Engenheiro Agrônomo -

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre.*

DR. ADMAR CERVELLINI
- Orientador -

PIRACICABA
São Paulo - Brasil
. março - 1975

À memória de meu pai, à
minha mãe e irmãos, ofereço.
À minha esposa Gislene, dedico.

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço a todos aqueles que de uma forma ou outra, colaboraram com o presente trabalho, e em especial:

ao Dr. Admar Cervellini, Chefe do Departamento de Física e Meteorologia da ESALQ e Diretor do CENA, pela orientação recebida,

ao Dr. Epaminondas Sansígolo de Barros Ferraz, do Departamento de Física e Meteorologia da ESALQ e Secção Instrumentação e Controle do CENA, pelas valiosas críticas e cooperação constante,

aos colegas do Departamento de Física e Meteorologia da ESALQ e do CENA, pelos incessantes estímulos,

ao Dr. Iuda Dawid Goldman Vel Leijbman, do Instituto de Física da USP, pelo apoio incondicional,

ao Eng^o Agr^o Takashi Muraoka, da Secção Fertilidade de Solos, e Dr. Sidival Lourenço, do Ministério da Agricultura, pela discussão sobre fósforo no solo,

ao Dr. Valdomiro Correa Bittencourt, do Departamento de Química da ESALQ e Secção Química de Solos do CENA, pelo uso de seus laboratórios,

ao Sr. Fernando Antonio Pinto, pelas su gestões ao trabalho,

a Sra. Janete Lourdes Bombini de Moura, Bibliotecaria-Chefe do CENA, pela revisão das citações bibliográficas,

a Sra. Aurea Benedita Michelotto, pela revisão da tradução do resumo,

aos técnicos Neusa Maria Mendes, Waldir Ximenes e, em especial, ao José Osório Bertoli, pelo auxílio na parte técnica.

aos funcionários Antonio José Leite Fer
raz, Benedito Herculano Davanzo, Cleosval Bissi, Edivaldo Ivo
Galesi e Sônia Raserá, pela colaboração na impressão,

a Comissão Nacional de Energia Nuclear,
pelo auxílio recebido.

C O N T E Ú D O

| | Página |
|--|--------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVO | 3 |
| 3. FUNDAMENTOS DO EFEITO CERENKOV | 6 |
| 3.1. Conceitos básicos | 6 |
| 3.2. Limiar para ocorrência do efeito Cerenkov | 8 |
| 3.3. Eficiência de detecção | 9 |
| 3.4. Faixa espectral de emissão | 11 |
| 3.5. "Quenching" de cor e químico | 16 |
| 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 5. MATERIAIS | 48 |
| 5.1. Equipamentos | 48 |
| 5.1.1. Sistema cintilador líquido | 48 |
| 5.1.2. Espectrômetro gama monocanal | 49 |
| 5.1.3. Espectrofotômetro Beckman | 49 |
| 5.2. Materiais radioativos | 49 |
| 5.2.1. ^{32}P | 49 |
| 5.2.2. ^{60}Co | 49 |
| 5.3. Frascos de cintilação | 49 |
| 5.3.1. Frascos de vidro Beckman | 49 |
| 5.3.2. Frascos de vidro Amersham | 49 |
| 5.3.3. Frascos de nylon | 50 |
| 5.3.4. Frascos de polietileno Packard | 50 |
| 5.4. Soluções | 50 |
| 5.4.1. 0,01% ácido pícrico | 50 |
| 5.4.2. 0,005% ácido pícrico | 50 |
| 5.4.3. 0,1% vermelho de metila | 50 |
| 5.4.4. 0,1% vermelho de fenol | 50 |
| 5.4.5. 0,1% verde de bromocresol | 50 |
| 5.4.6. 0,1% vermelho do Congo | 50 |
| 5.4.7. 0,1% alaranjado de metila | 50 |
| 5.5. Solos | 50 |
| 5.5.1. LR: Latossol Roxo | 50 |

CONTEÚDO (continuação)

| | Página |
|--|--------|
| 5.5.2. MVA: Mediterrâneo Vermelho Amarelo | 50 |
| 5.5.3. Lit. Litossol fase folhelho argilito ... | 50 |
| 5.5.4. LVE: Latossol Vermelho Escuro | 51 |
| 5.5.5. TRE: Terra Roxa Estrutura | 51 |
| 5.5.6. Pml: Podzolizado Lins-Marília | 51 |
| 5.5.7. Org: Solo orgânico | 51 |
| 5.6. Soluções extratoras de P | 51 |
| 5.6.1. Extrator North Carolina | 51 |
| 5.6.2. Extrator Catani | 51 |
| 5.6.3. Extrator Bray 1 | 51 |
| 5.6.4. Extrator Bray 2 | 51 |
| 5.6.5. Extrator Olsen | 51 |
| 5.6.6. Extrator Truog | 51 |
| 5.7. Soluções fracionadoras de P | 51 |
| 5.7.1. 1 N NH_4Cl | 51 |
| 5.7.2. 0,5 N NH_4F | 51 |
| 5.7.3. 0,1 N NaOH | 51 |
| 5.7.4. 0,5 N H_2SO_4 | 51 |
| 5.8. Solução cintiladora | 51 |
| 6. MÉTODOS | 53 |
| 6.1. Condições experimentais | 53 |
| 6.1.1. Preparo e espectro de absorção das so- luções "quenchers" | 53 |
| 6.1.2. Preparo das soluções radioativas de ^{32}P . | 55 |
| 6.1.3. Eficiência relativa de detecção do ^{32}P . | 55 |
| 6.1.4. Eficiência absoluta de detecção do ^{32}P . | 55 |
| 6.1.5. Obtenção da relação de canais | 56 |
| 6.1.6. Escolha de alta voltagem do sistema de tector (para ^{32}P) em função do tipo de frasco, volume e "quenching" | 56 |
| 6.1.7. Variação da taxa de contagem da radia- ção de fundo e de ^{32}P em função do vo- lume | 58 |
| 6.2. Relação de canais | 58 |

CONTEÚDO (continuação)

| | Página |
|---|--------|
| 6.2.1. Eficiência relativa de detecção para ^{32}P e relação de canais, em função da largura do canal B (monitor) | 58 |
| 6.2.2. Variação da relação de canais em função do volume da amostra | 59 |
| 6.2.3. Variação da relação de canais em função da alta voltagem | 59 |
| 6.3. Padronização externa | 59 |
| 6.3.1. Preparo da fonte externa de ^{60}Co | 59 |
| 6.3.2. Escolha da alta voltagem de trabalho do sistema detector para a fonte externa, em função do tipo de frasco, volume e "quenching" | 62 |
| 6.3.3. Eficiência relativa de detecção do padrão externo | 63 |
| 6.3.4. Testes preliminares de uso da fonte externa para padronização de eficiência | 63 |
| 6.3.5. Variação da taxa de contagem da fonte externa em função do volume da amostra | 64 |
| 6.4. Espectro de pulsos | 64 |
| 6.4.1. Espectro integral de pulsos para ^{32}P e ^{60}Co em função do tipo de frasco, volume e "quenching" | 64 |
| 6.4.2. Espectro diferencial de pulsos para ^{32}P | 65 |
| 6.4.3. Espectros integral e diferencial de pulsos para ^{32}P em função da variação da alta voltagem | 65 |
| 6.5. Determinação de eficiência relativa de detecção para ^{32}P | 65 |
| 6.5.1. Relação de canais e fonte externa | 65 |
| 6.5.2. Variação da calibração em função da alta voltagem | 66 |
| 6.6. Aplicação em solos | 66 |
| 6.6.1. Avaliação dos métodos de padronização para extratos de solo: soluções extratoras de P | 66 |
| 6.6.2. Avaliação dos métodos de padronização para extratos de solo: fracionamento de P | 69 |

CONTEÚDO (continuação)

| | Página |
|---|--------|
| 7. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO | 71 |
| 7.1. Condições experimentais | 71 |
| 7.1.1. Espectro de absorção das soluções "quenchers" | 71 |
| 7.1.2. Alta voltagem do sistema detector pa drão ^{32}P em função do tipo de frasco, volume e "quenching" | 73 |
| 7.1.3. Variação da taxa de contagem da radiação de fundo em função do volume da amostra | 75 |
| 7.1.4. Detecção de ^{32}P em volumes crescentes de solução radioativa | 77 |
| 7.1.5. Detecção de uma mesma atividade de ^{32}P em volumes crescentes de água | 77 |
| 7.1.6. Correlação entre eficiência relativa e relação de canais para ^{32}P em função da largura do canal B (monitor) | 79 |
| 7.1.7. Alta voltagem de trabalho do sistema detector para a fonte externa, em função do tipo de frasco, volume e "quenching" | 81 |
| 7.2. Testes preliminares do uso da fonte externa de ^{60}Co para padronização da eficiência de detecção | 84 |
| 7.3. Espectros de pulsos | 84 |
| 7.3.1. Espectro integral de pulsos para ^{32}P e ^{60}Co em função do tipo de frasco, volume e "quenching" | 84 |
| 7.3.2. Espectro diferencial de pulsos para ^{32}P | 86 |
| 7.4. Influência da variação da alta voltagem | 88 |
| 7.4.1. Relação de canais | 88 |
| 7.4.2. Espectro integral e diferencial de pulsos para ^{32}P | 88 |
| 7.4.3. Curvas de padronização (relação de canais e fonte externa) | 91 |
| 7.5. Influência da variação do volume | 94 |
| 7.5.1. Relação de canais | 94 |
| 7.5.2. Taxa de contagem da fonte externa em função do volume da amostra | 94 |
| 7.5.3. Eficiência relativa de detecção de ^{32}P .. | 98 |

CONTEÚDO (continuação)

| | Página |
|--|--------|
| 7.6. Curvas de calibração: relação de canais e fonte externa | 98 |
| 7.7. Aplicação dos métodos relação de canais e fonte externa para extratos do solo | 100 |
| 7.7.1. Extração de P | 100 |
| 7.7.2. Fracionamento de P | 107 |
| 7.8. Eficiência absoluta de detecção de ^{32}P pelo efeito Cerenkov | 118 |
| 8. CONCLUSÕES | 120 |
| 9. RESUMO | 122 |
| 10. SUMMARY | 124 |
| 11. BIBLIOGRAFIA | 126 |
| APÊNDICE I | 139 |
| APÊNDICE II | 148 |

LISTA DOS QUADROS

| | Página |
|---|--------|
| QUADRO I - Eficiência de detecção (%) para diversos radioisótopos emissores de partículas beta negativas em função do índice de refração do meio (ROSS, 1969) | 11 |
| QUADRO II - Eficiência e sensibilidade de contagens de ^{32}P , ^{24}Na , ^{65}Zn e ^{59}Fe (BRAUNSBURG & GUYVER, 1965) | 21 |
| QUADRO III - Taxas relativas de detecção para ^{144}Ce + ^{144}Pr , pelo efeito Cerenkov e detector de grande área com fluxo a gás (HABERER, 1966) | 24 |
| QUADRO IV - Eficiência de detecção pelo efeito Cerenkov para alguns radioisótopos, dissolvidos em água e em solução 2,5 ou 5 mM ANDA, e em 1 grama de raízes destacadas de cebola, imersas em água e em 2,5 ou 5 mM ANDA. Para ^{86}Rb e ^{42}K , usou-se 2,5 mM ANDA, e para ^{22}Na e ^{36}Cl , 5 mM ANDA | 31 |
| QUADRO V - Volumes de água e de soluções "quencher" utilizados na preparação de amostras de 10 ml, para determinação de eficiência relativa de ^{32}P por relação de canais e fonte externa, sendo a = 0,005%, b = 0,1, c = 0,03%, d = solução diluída 1:10, e = solução 10-a e f = solução 10-b | 67 |
| QUADRO VI - Condições experimentais (relação solo/solução e tempo de agitação) empregadas para os extratores de fósforo do solo | 68 |
| QUADRO VII - Eficiência absoluta de detecção de ^{32}P pelo efeito Cerenkov em água em percentagem, para vários tipos de frascos e volumes, na ausência de "quenching" (alta voltagem: 975 volt; canal A = 0,5 a 9,9 volt) | 118 |
| QUADRO VIII - Principais características físicas dos radioisótopos citados no presente trabalho, com destaque à emissão de partículas beta negativas e raios gama | 149 |

LISTA DAS FIGURAS

| | Página |
|--|--------|
| Fig. 1 - Representação esquemática do efeito Cerenkov, onde v simboliza a velocidade da partícula carregada, c' a velocidade da luz no meio ($v < c'$) e θ ângulo entre a trajetória da partícula e a frente de ondas | 7 |
| Fig. 2 - Espectros energéticos de partículas beta emitidas por alguns radioisótopos, mostrando a posição da energia limiar para o efeito Cerenkov na água | 10 |
| Fig. 3 - Energia máxima das partículas beta emitidas por alguns radioisótopos, limiar e eficiência de detecção pelo efeito Cerenkov (ROBINSON, 1969) | 13 |
| Fig. 4 - Aumento de eficiência de detecção do efeito Cerenkov pela mudança do índice de refração do meio | 14 |
| Fig. 5 - Número de fótons produzidos por elétrons na água, em diversos comprimentos de onda, em função da energia da partícula beta, segundo ROSS (1969) | 15 |
| Fig. 6 - Representação esquemática do espectro de pulsos (D=discriminador) | 57 |
| Fig. 7 - Esquema de construção da fonte externa ^{60}Co (o material é Lucite e as dimensões são dadas em milímetros) | 60 |
| Fig. 8 - Espectro de raios gama da fonte externa- ^{60}Co obtido com o espectrômetro gama monocanal | 61 |
| Fig. 9 - Espectro de absorção das soluções coloridas usadas como "quenchers" | 72 |
| Fig. 10 - Taxa de contagem para ^{32}P em função da alta voltagem para amostras radioativas sem e com "quenching", contida em frascos de vidro Beckman e nylon, em diferentes volumes | 74 |
| Fig. 11 - Variação da taxa de contagem da radiação de fundo em função do tipo de frasco e volume de água destilada | 76 |
| Fig. 12a - Taxa de contagem de ^{32}P em volumes crescentes de solução radioativa, para quatro tipos de frascos | 78 |
| Fig. 12b - Aumento percentual da taxa de contagem para três tipos de frascos, com referência aos de vidro Beckman | 78 |
| Fig. 13a - Taxa de contagem de mesma atividade de ^{32}P em volumes crescentes de água, para quatro tipos de frascos | 80 |

LISTA DAS FIGURAS (continuação)

| | Página |
|---|--------|
| Fig. 13b - Aumento percentual da taxa de contagem para três tipos de frascos, com referência aos de vidro Beckman | 80 |
| Fig. 14 - Correlação entre eficiência relativa e relação de canais para ^{32}P em função da largura do canal B (monitor; entre 0,5 volt e o valor dado sobre as curvas) | 82 |
| Fig. 15 - Taxa de contagem da fonte externa (^{60}Co) em função da alta voltagem para água destilada sem e com "quenching", contida em frascos de vidro Beckman e nylon, em diferentes volumes | 83 |
| Fig. 16 - Correlação entre taxas de contagens e eficiências relativas de ^{32}P e ^{60}Co , em amostras de 10 ml contidas em quatro tipos de frascos | 85 |
| Fig. 17a-d - Espectro integral de pulsos para ^{32}P e ^{60}Co , em função do tipo de frasco, volume e "quenching" | 87 |
| Fig. 17e - Espectro integral de pulsos para ^{32}P e ^{60}Co , em função do tipo de frasco e "quenching" para amostra de 10 ml | 87 |
| Fig. 18 - Espectros integrais e diferenciais para ^{32}P em solução sem e com "quenching", com volume de 5 ml em frasco de vidro Beckman | 89 |
| Fig. 19 - Relação de canais em função da alta voltagem para ^{32}P em solução sem e com "quenching", contida em frascos de vidro Beckman, em diferentes volumes | 90 |
| Fig. 20 - Espectros integrais e diferenciais para ^{32}P em função da alta voltagem, para amostra de 10 ml em frasco de vidro Beckman | 92 |
| Fig. 21 - Influência da variação da alta voltagem nas curvas de calibração | 93 |
| Fig. 22a - Variação da relação de canais com o volume de uma mesma solução radioativa de ^{32}P , para quatro tipos de frascos | 95 |
| Fig. 22b - Variação da relação de canais com o volume de uma amostra de mesma atividade de ^{32}P para quatro tipos de frascos | 95 |
| Fig. 23a - Taxa de contagem da fonte externa (^{60}Co) em função do volume da amostra, para quatro tipos de frascos | 97 |
| Fig. 23b - Aumento percentual da taxa de contagem para três tipos de frascos, com referência aos de vidro Beckman | 97 |

LISTA DAS FIGURAS (continuação)

| | Página |
|--|--------|
| Fig. 24 - Variação da taxa de contagem e eficiência relativa de ^{32}P para amostra sem e com "quenching" em função do volume, para dois tipos de frascos | 99 |
| Fig. 25 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 5 ml em frascos de vidro Beckman | 101 |
| Fig. 26 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 5 ml em frascos de nylon | 102 |
| Fig. 27 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 10 ml em frascos de vidro Beckman | 103 |
| Fig. 28 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 10 ml em frascos de nylon | 104 |
| Fig. 29 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 20 ml em frascos de vidro Beckman | 105 |
| Fig. 30 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 20 ml em frascos de nylon | 106 |
| Fig. 31 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 10 ml de extrato de solo (solução extratora de P) em frasco de vidro Beckman | 108 |
| Fig. 32 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 10 ml de extrato de solo (solução extratora de P) em frascos de nylon | 109 |

LISTA DAS FIGURAS (continuação)

| | Página |
|--|--------|
| Fig. 33 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 20 ml de extrato de solo (solução extratora de P) em frascos de vidro Beckman | 110 |
| Fig. 34 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 20 ml de extrato de solo (solução extratora de P) em frascos de nylon | 111 |
| Fig. 35 - Eficiências relativas de detecção de ^{32}P para amostras de diferentes solos e soluções extratoras, em 10 ml contidos em frasco de vidro Beckman | 112 |
| Fig. 36 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 10 ml de extrato de solo (solução fracionadora de P) em frascos de vidro Beckman | 113 |
| Fig. 37 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 10 ml de extrato de solo (solução fracionadora de P) em frascos de nylon | 114 |
| Fig. 38 - Correlação entre eficiências de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 20 ml de extrato de solo (solução fracionadora de P) em frascos de vidro Beckman | 115 |
| Fig. 39 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 20 ml de extrato de solo (solução fracionadora de P) em frascos de nylon | 116 |
| Fig. 40 - Eficiências relativas de detecção de ^{32}P para amostras de diferentes solos e soluções fracionadoras, em 10 ml contidos em frascos de vidro Beckman | 117 |

1. INTRODUÇÃO

Dentre os radioisótopos traçadores utilizados em pesquisas agronômicas, tem-se destacado o elevado número de trabalhos com ^{32}P em relação ao ^3H , ^{14}C , ^{22}Na , ^{33}P , ^{35}S , ^{36}Cl , ^{42}K , ^{45}Ca , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{86}Rb e ^{131}I . Isto devido ao seu importante papel, quer na nutrição de plantas quer na de animais.

Apesar do grande número de trabalhos sobre fósforo nesta área, na maior parte das vezes a detecção é executada com o auxílio do tradicional detector Geiger-Muller, de janela fina, e amostra em plancheta. A sensibilidade deste método de detecção, definida como atividade igual a radiação de fundo, pode atingir 67,6 picocuries por milímetro (com erro de 1%) com tempo total de detecção de 1.000 minutos e amostra de 2 ml em plancheta colocada a 1 cm da janela do detector.

Atualmente vem-se desenvolvendo o uso conjunto do efeito Cerenkov e sistema cintilador líquido para detecção de radioisótopos emissores de partículas beta de alta energia (^{32}P , ^{42}K , ^{86}Rb e outros), onde a sensibilidade pode atingir 2,2 picocuries por mililitro (com erro de 1%) com tempo total de detecção de 1.000 minutos. Esta maior sensibilidade deve-se ao fato de se poder detectar com alta eficiência (aproximadamente 30%) um volume de amostras de até 24 ml, com radiação de fundo semelhante ao do detector Geiger-Muller. Disto resulta, que detectando ^{32}P pelo efeito Cerenkov, pode-se realizar experimentos com menores atividades e por períodos de tempo maiores. Além disso, o efeito Cerenkov se presta quase que exclusivamente para detecção de ^{32}P , não detectando os emissores de partículas beta de baixa energia (^3H , ^{14}C , ^{33}P , ^{35}S , ^{45}Ca) e com baixa eficiência para os emissores de raios gama (^{22}Na , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se), permitindo a realização de trabalhos com dupla marcação e detecção do ^{32}P com nula ou baixa interferência desses outros radioisótopos.

A avaliação da radioatividade de ^{32}P pelo efeito Cerenkov é relativamente simples, mas há necessidade de se determinar a eficiência de detecção para cada amos-

tra, devido a ocorrência de "quenching" de cor (principalmente quando se trabalha com extratos de solos), responsável pela diminuição de eficiência. Isto pode ser feito pelos métodos de padronização interna, relação de canais, padronização externa e padronização externa por relação de canais, normalmente utilizados na metodologia de detecção por cintilação líquida.

O sistema cintilador líquido atualmente disponível em uso no Centro de Energia Nuclear na Agricultura não dispõe de fonte externa, e desse modo, somente é possível emprego dos dois primeiros métodos. Devido as desvantagens apresentadas, principalmente quanto a não reutilização da amostra (1º método) e incertezas estatísticas para amostras de baixa atividade ou alto grau de "quenching" (2º método), há a necessidade de se estudar a adaptação e o uso de uma fonte externa para o sistema cintilador líquido, permitindo a técnica do 3º método (padronização por fonte externa), com consequente eliminação das desvantagens apresentadas pelos dois métodos anteriores.

Para facilidade de apresentação do trabalho, as características principais dos radioisótopos citados, encontram-se no Apêndice II.

2. OBJETIVO

Apesar de ser relativamente simples a determinação da radioatividade de ^{32}P pelo método do efeito Cerenkov, normalmente há a necessidade de se avaliar a eficiência de detecção, principalmente quando se trabalha com soluções coloridas.

A avaliação da eficiência de detecção pode ser feita por quatro métodos: padronização interna, relação de canais, padronização externa e padronização externa por relação de canais, descritos no Apêndice I.

Estes métodos são amplamente utilizados em detecção por cintilação líquida, principalmente para ^3H e ^{14}C ; neste caso CHASE & RABINOWITZ (1968), HAYES (1956), HENDEE *et alii* (1972), HERBERG (1963), HIGASHIMURA *et alii* (1962), PARMENTIER & TEN HAAF (1969), RAPKIN (1964), ROGERS & MORAN (1968), STUBBS (1973) e WANG & WILLIS (1965) trazem mais detalhes e aplicações do primeiro método, enquanto que BAILLIE (1960), BECKMAN INSTRUMENTS INCORPORATION (1974), BUSH (1963), BUSH (1964), CHASE & RABINOWITZ (1968), HANSEN & CARROL (1971), IWAKURA & KASIDA (1965), NUCLEAR CHICAGO CORPORATION (1965), PARMENTIER & TEN HAAF (1969), PENG (1969), RAPKIN (1964), RAPKIN (1970), ROGERS & MORAN (1968), STUBBS (1973) e WANG & WILLIS (1965) se referem ao segundo método, CARR & PARSONS (1965), CHASE & RABINOWITZ (1968), PARMENTIER & TEN HAAF (1969), RAPKIN (1970), ROGERS & MORAN (1968), STUBBS (1973) e WANG & WILLIS (1965) ao terceiro método, e finalmente BECKMAN INSTRUMENTS INCORPORATION (1974), BUSH (1968), DAVIES & HALL (1966), HANSEN & CARROL (1971), HETENYI Jr. & REYNOLDS (1967), PARMENTIER & TEN HAAF (1969), RAPKIN (1970), SADLER & BETTANY (1971), SHEPPARD & MARLOW (1971), STUBBS (1973) e WANG & WILLIS (1965) ao quarto método.

A determinação de eficiência de detecção pelo efeito Cerenkov ainda está sendo estudada, com exceção do 1º método, devido a sua simplicidade experimental, apesar de suas desvantagens. Assim, ELRICK & PARKER (1968) e PARKER & ELRICK (1970) discutem o método padronização interna, enquanto que o 2º método (relação de canais) é abordado por

ELRICK & PARKER (1968), JOHNSON (1969), KAMP & BLANCHARD (1971), MOIR (1971), PARKER & ELRICK (1970) e WIEBE, NOUJAIM & EDISS (1971), o de padronização externa, por BROWNELL & LAÛCHLI (1969), ELRICK & PARKER (1968), MOIR (1971), PARKER & ELRICK (1970) e WHITE & ELLIS (1968) e finalmente o de padronização externa por relação de canais, por KAMP & BLANCHARD (1971).

Em nosso meio, tem-se utilizado os métodos de padronização interna (KOGAN, 1971; NASCIMENTO, 1971; NASCIMENTO, 1972 e LOBÃO, 1973) e relação de canais (NASCIMENTO, 1972).

Atualmente, os sistemas cintiladores líquidos (utilizados para a medida da radioatividade pelo efeito Cerenkov) vem equipados com fontes radioativas emissoras de raios gama de baixa energia (^{241}Am , ^{133}Ba e ^{137}Cs). Tem-se preferido estas fontes de raios gama de baixa energia devido a facilidade de blindagens e de não aumentar o nível da radiação de fundo, permitindo o trabalho com amostras de baixa atividade.

Poderia se pensar em usar tais fontes radioativas também como padrões externos para o efeito Cerenkov, mas devido a existência de limiar, as citadas fontes tornam-se inoperantes, pois produzem fotoelétrons e elétron-Compton de baixa energia, com baixa ou nula eficiência de detecção. A instalação de fontes mais intensas destes radioisótopos trariam problema de blindagem e aumento da radiação de fundo quando o sistema detector for usado para cintilação líquida.

Alguns aparelhos mais antigos tem o ^{226}Ra como padrão externo, emissor de raios gama de alta energia, sendo possível usá-lo para a determinação da eficiência de contagem pelo efeito Cerenkov. A falta de detalhes nestes trabalhos de pesquisa publicados a respeito não permitem fazer conjecturas sobre blindagem e aumento da radiação de fundo.

O sistema cintilador líquido em uso no Centro de Energia Nuclear na Agricultura, fabricado em 1962 pela Nuclear Chicago (modelo 724), empregado na medida da radioatividade de ^{32}P em soluções aquosas pelo efeito Cerenkov, não possui fonte externa e normalmente tem-se utilizado o mé-

todo de padronização interna e relação de canais.

Devido as desvantagens apresentadas por estes métodos, e a ocorrência frequente de amostras de baixa atividade, é objetivo deste trabalho estudar a possibilidade de utilização de uma fonte externa para este aparelho para a determinação de eficiência de ^{32}P em amostras aquosas, e em particular, em extratos de solo.

3. FUNDAMENTOS DO EFEITO CERENKOV

3.1. Conceitos básicos

Diversos autores, entre os quais MARSHALL (1952), JELLEY (1953, 1958), HUTCHINSON (1960) e MOYER (1962), descrevem compreensivamente o efeito Cerenkov. Aqui será apresentado apenas um resumo a fim de possibilitar o entendimento e o uso desta técnica.

A descoberta deste efeito deve-se ao cientista russo Cerenkov^{*}, sendo que a interpretação teórica foi desenvolvida por seus compatriotas Frank & Tamm^{**}. Segundo KAISER (1974), já em 1888, o britânico Heaviside^{***} fazia previsões teóricas a respeito, e sugere no seu trabalho, a mudança de efeito Cerenkov para efeito Heaviside, enquanto que JELLEY (1974) propõe efeito Heaviside-Mallet^{****}, em homenagem ao cientista francês Mallet^{****}, cujos trabalhos experimentais a respeito do assunto datam de 1926 a 1929. Sendo recente esta discussão sobre a denominação do efeito, será conservado no presente trabalho o nome tradicional.

Quando uma partícula carregada passa através de um meio dielétrico, pode, ao longo de seu percurso, produzir uma polarização eletrônica. Imediatamente após a sua passagem, as moléculas retornam aos seus estados normais com a emissão de ondas eletromagnéticas. Note-se que quando a partícula passa por um meio qualquer, a sua velocidade v não se altera, a não ser por perdas devido a ionizações e colisões.

* CERENKOV, P.A. - *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 2:451, 1934.

* CERENKOV, P.A. - *Phys. Rev.*, 52:378, 1937.

** FRANK, I.M. & TAMM, I.Y. - *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 14:109, 1937.

*** HEAVISIDE, O. - *The Electrician*, 83:november 23, 1888.

**** MALLET, L. - *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 183: 274, 1926.

A radiação emitida propagará com velocidade de fase $\underline{c}/n = \underline{c}'$, onde \underline{c} é a velocidade da luz no vácuo, n o índice de refração do meio, e \underline{c}' a velocidade da luz no meio. Quando $\underline{v} < \underline{c}'$, as radiações eletromagnéticas emitidas pelas moléculas individuais interferirão destrutivamente, e quando $\underline{v} > \underline{c}'$, ou seja, quando a velocidade da partícula carregada for maior que a da luz no meio, haverá uma certa direção na qual as frentes de onda interferirão construtivamente. O pulso de luz resultante é conhecido como radiação Cerenkov e é análogo a onda de choque causada por um avião supersônico ou barco com velocidade maior que a da água. A Figura 1 representa esquematicamente o efeito Cerenkov.

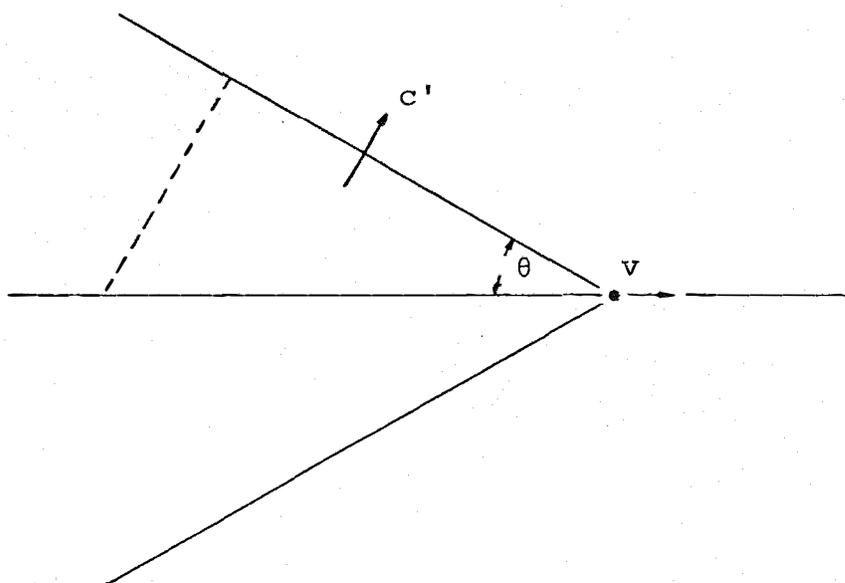


Fig. 1 - Representação esquemática do efeito Cerenkov, onde \underline{v} simboliza a velocidade da partícula carregada, \underline{c}' a velocidade da luz no meio ($\underline{v} > \underline{c}'$) e θ ângulo entre a trajetória da partícula e a frente de ondas.

Em resumo, o efeito Cerenkov ocorre quando a velocidade da partícula carregada em um meio for maior que a velocidade da luz naquele meio, ou seja,

$$v > c' \quad \dots (1)$$

$$\frac{v}{c'} > 1 \quad \dots (2)$$

$$\frac{v \cdot n}{c} > 1 \quad \dots (3)$$

ou simplesmente: $\beta \cdot n > 1$

onde:

$$\beta = \frac{v}{c} = \frac{\text{velocidade da partícula carregada}}{\text{velocidade da luz no vácuo}}$$

3.2. Limiar para ocorrência do efeito Cerenkov

Para água, o índice de refração é aproximadamente 1,332 e portanto a velocidade da partícula carregada deverá ser maior que $2,268 \cdot 10^{10}$ cm/s ($\beta = 0,7508$) para produzir o efeito Cerenkov.

Através da mecânica relativística, pode-se relacionar a velocidade da partícula carregada com a sua energia cinética.

$$T = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right] \quad \dots (4)$$

onde:

$m_0 c^2$ = a massa de repouso da partícula carregada.

T = energia cinética da partícula.

e portanto, para o elétron (radiação beta) produzir o efeito Cerenkov terá que ter energia cinética maior que 0,263 MeV; para um próton, 482,3 MeV e para uma partícula alfa, 1915,5 MeV, considerando-se que as massas de repouso dessas partícula se-

jam 0,511 MeV, 938,41 MeV e 3727,12 MeV, respectivamente.

A partir da figura 1 e equação 4, pode-se estabelecer a equação 5, básica em estudos de determinação de velocidade (ou energia) de partículas aceleradas.

$$\theta = \text{arc cos} \left\{ n^{-1} \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{T}{m_0 c^2} + 1 \right)} \right]^{-1/2} \right\} \dots (5)$$

onde:

θ = ângulo de abertura do cone, ou melhor, entre a trajetória da partícula e a frente de ondas.

$n, m_0 c^2, T$ = já definidos.

A existência do limiar para o efeito Cerenkov, ou em outras palavras, a exigência de que para produzir o efeito Cerenkov em água o elétron deve ter energia maior que 0,263 MeV, explica o motivo de não ser possível detectar em solução aquosa os radioisótopos emissores de partícula beta com energia máxima inferior a 0,263 MeV; entre estes radioisótopos se encontra ^3H (0,0186 MeV), ^{14}C (0,156 MeV), ^{35}S (0,167 MeV), ^{33}P (0,249 MeV) e ^{45}Ca (0,258 MeV).

3.3. Eficiência de detecção

O espectro energético das partículas beta, ou a distribuição relativa em função da energia (figura 2) para um dado radioisótopo é contínua entre zero até uma energia máxima característica. Os radioisótopos que possuem energia máxima menor que o limiar de 0,263 MeV não produzem o efeito Cerenkov, e conseqüentemente a eficiência de detecção é nula. Aqueles com energia máxima superior ao limiar, tem o seu espectro dividido em duas partes: uma grupo de partículas beta que não produzem o efeito Cerenkov (eficiência nula) e outro das que produzem o efeito.

A eficiência de detecção por efeito Cerenkov para um dado radioisótopo depende da relação entre o número de partículas possíveis de serem detectadas (2º grupo) e o número total de partículas emitidas. Isto pode ser visualizado graficamente, comparando-se as áreas do espectro situado acima do limiar com a área total do espectro (figura 2).

Desse modo, quanto maior for a energia máxima das partículas beta emitidas por um dado radioisótopo, mais eficientemente será detectado, pois um número maior de suas partículas emitidas terão energia acima do limiar e poderão produzir o efeito Cerenkov. Isto é realmente constatado, pois o ^{32}P (1,710 MeV) é mais eficientemente detectado que o ^{36}Cl (0,714 MeV).

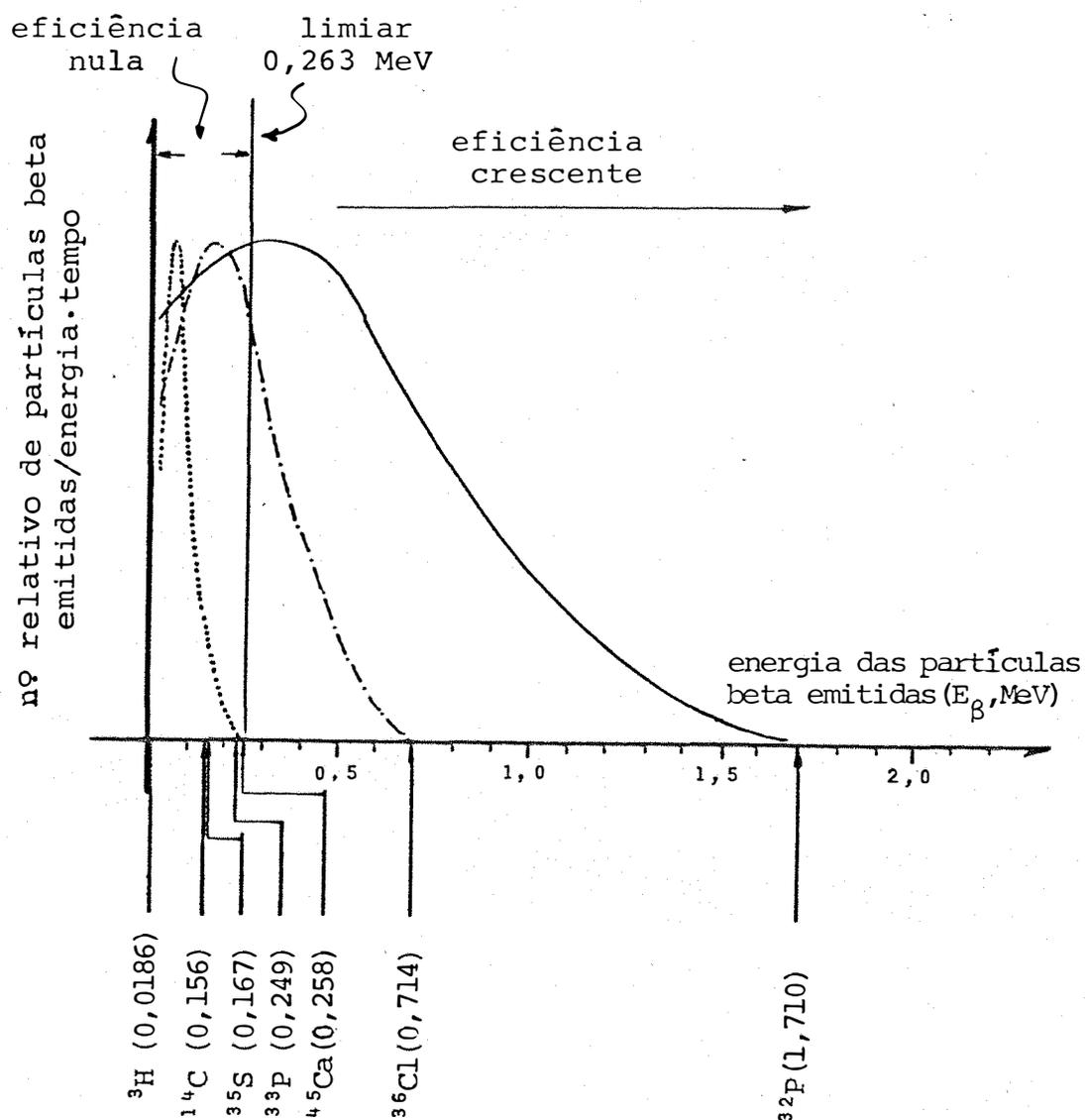


Fig. 2 - Espectros energéticos de partículas beta emitidas por alguns radioisótopos, mostrando a posição da energia limiar para o efeito Cerenkov na água.

QUADRO I - Eficiência de detecção (%) para diversos radioisótopos emissores de partículas beta negativas em função do índice de refração do meio (ROSS, 1969).

| Radioisótopo | E_{β} max (MeV) | H ₂ O n=1,332 | glicerol 53% n=1,4026 | glicerol 75% n=1,4353 | glicerol 95% n=1,4644 |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ⁹¹ Tc | 0,295 | <0,01 | --- | --- | 1,02 |
| ²⁰⁴ Tl | 0,765 | 16,1 | 19,6 | 21,4 | 23,2 |
| ³² P | 1,71 | 50,2 | 50,9 | 51,3 | 51,6 |
| Limiar (MeV) | | 0,263 | 0,218 | 0,202 | 0,189 |

3.4. Faixa espectral de emissão

O espectro de ondas eletromagnéticas emitidas no efeito Cerenkov é explicado pela teoria de Frank & Tamm (rodapé, pág. 6), citado por ROSS (1969) e PARKER & ELRICK (1970). Assim, o número de fótons emitidos por um elétron por unidade de percurso dentro de uma faixa espectral, pode ser obtido pela equação:

$$\frac{dN}{dx} = 2\pi \frac{e^2}{hc} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right) \dots \{6\}$$

onde:

$\frac{dN}{dx}$ = número de fótons emitidos por unidade de percurso do elétron.

λ_1 = limite inferior da faixa espectral desejada.

λ_2 = limite superior da faixa espectral desejada.

e = carga eletrônica.

h = constante de Planck.

c, β, n = já definidos.

Para uma partícula beta negativa, o número de fótons emitidos por centímetro de percurso (ΔN) na região espectral de 400 a 600 nm e de 280 a 600 nm, é dado pela equação 7 e 8, respectivamente, obtidas a partir da equação 6 (ROSS, 1969).

$$\Delta N = 380 \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}\right) \quad \dots (7)$$

$$\Delta N = 1209 \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}\right) \quad \dots (8)$$

O cálculo do número total de fótons emitidos por uma partícula beta negativa em um meio poderia ser calculado integrando a equação 6 dentro dos limites do percurso desta partícula. Isto seria possível se a distância percorrida pela partícula não dependesse de sua energia inicial e o valor β não variasse ao longo desta distância.

ROSS (1969, 1970) utilizando-se das relações empíricas de Glendenin* sobre energia e alcance dos elétrons, e perda da energia em função da distância percorrida, calculou o número de fótons produzidos por estas partículas na água, em função da sua energia inicial. A figura 5 mostra alguns dos valores encontrados, onde se nota a predominância de fótons na região do ultra-violeta e azul.

A emissão predominante de fótons na região ultra-violeta e azul, faz com que os sistemas cintiladores líquidos equipados com válvulas fotomultiplicadoras sensíveis nesta região (característica S 13, janela de quartzo), tenham maiores eficiências de detecção que aqueles sistemas com válvulas de sensibilidade máxima entre 400 e 500 nm (característica S 11, janela de vidro). FRANCOIS (1973), PARKER & ELRICK (1970), PARMENTIER & TEN HAAF (1969), RAPKIN (1970) e THOMAS & SCHWEIKERT (1972), fazem comentários a este respeito e FRANCOIS (1973) afirma que este fato é o responsável pelas citações de diferentes valores de eficiência de detecção para mesmo radioisótopo.

* GLENDENIN, L.E. - *Nucleonics* 2(1):12, 1948.

ROBINSON (1969) obteve as eficiências relativas para alguns radioisótopos normalmente utilizados em biologia. A figura 3, retirado desse trabalho, evidencia mais uma vez a energia das partículas beta, o "threshold" e a eficiência de detecção.

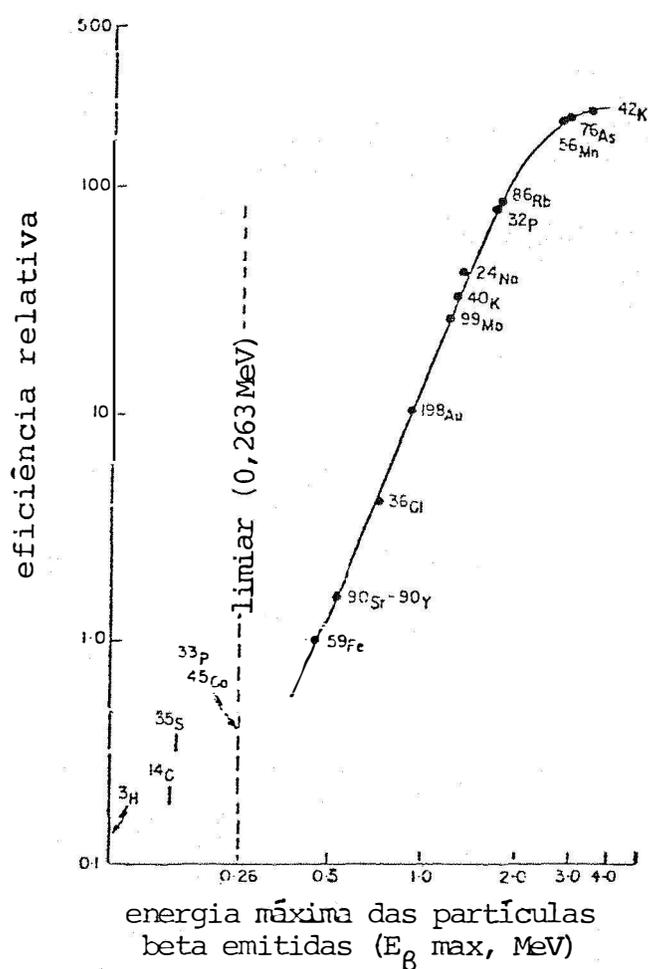


Fig. 3 - Energia máxima das partículas beta emitidas por alguns radioisótopos, limiar e eficiência de detecção pelo efeito Cerenkov (ROBINSON, 1969).

Como foi visto, de todas as partículas beta emitidas por um dado radioisótopo, somente aquelas de energia superior ao limiar serão detectadas (figuras 2 e 3). Sendo esta energia limiar determinada pelo índice de refração do meio, é de se esperar um decréscimo no seu valor pelo uso

de meios com maiores índices de refração, e consequentemente uma eficiência de detecção maior, pois algumas partículas agora passam a produzir o efeito Cerenkov, podendo ser detectadas (figura 4). Além disso, como será visto em seguida (equações 6 - 8), o numero de fótons emitidos por uma dada partícula beta é diretamente proporcional ao quadrado do valor do índice de refração, e então, as partículas que já produziam o efeito Cerenkov, passam a fazê-lo com mais produção de fótons, facilitando a detecção.

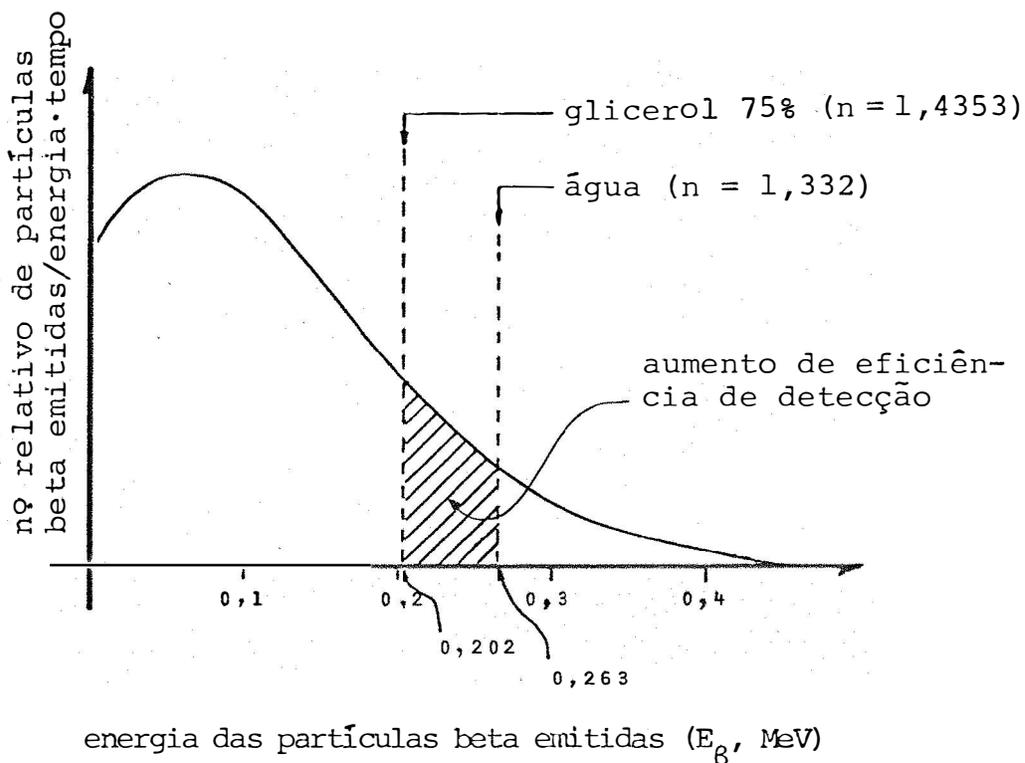


Fig. 4 - Aumento de eficiência de detecção do efeito Cerenkov pela mudança do índice de refração do meio.

Portanto, através da mudança do índice de refração do meio, é de se esperar um aumento relativo de eficiência muito maior para os radioisótopos beta de energia máxima próxima ao limiar do que para aqueles bem acima deste limiar. Isto é demonstrado no trabalho de ROSS (1969), cujos dados estão resumidos no quadro I.

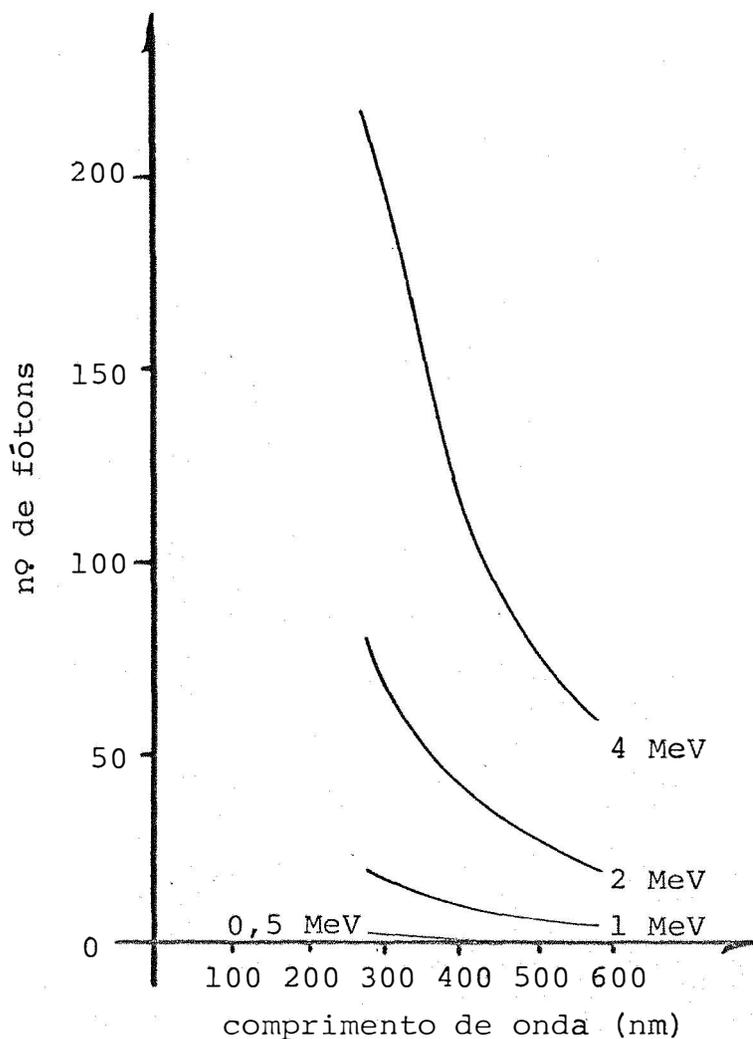


Fig. 5 - Número de fótons produzidos por elétrons na água, em diversos comprimentos de onda, em função da energia da partícula beta, segundo ROSS (1969).

Outro modo de se conseguir um aumento de eficiência é a utilização de compostos capazes de absorver a energia dos fótons ultra-violeta e azuis e reemitir a energia em fótons de energias menores, na região de maior sensibilidade da válvula fotomultiplicadora (estes compostos são chamados, na literatura inglesa, de "wavelength shifter"). Além dessa mudança de comprimento de onda, os fótons emitidos direcionalmente no efeito Cerenkov, são reemitidos isotropicamente por estes compostos, melhorando a geometria de detecção.

É de se esperar que o aumento de eficiência a ser obtido com o emprego de tais compostos seja maior em aparelhos que usam válvulas fotomultiplicadoras sensíveis na faixa espectral 400 a 500 nm, do que nos aparelhos

que usam fotomultiplicadoras sensíveis na faixa ultra-violeta e azul (ELRICK & PARKER, 1968; FRANCOIS, 1973; GOULD *et alli*, 1972; HEIBERG & MARSHALL, 1956; LAUCHLI, 1969; PARKER & ELRICK, 1966 e PARKER & ELRICK, 1970).

3.5. "Quenching" de cor e químico

Como foi visto, a produção de luz pelo efeito Cerenkov depende somente da energia da partícula carregada. Desse modo, se um radioisótopo emissor de partículas beta de alta energia estiver contido em um meio colorido (por exemplo, amarelado) ou que tenha uma faixa ou pico de absorção na região ultra-violeta (ions nitrato e nitrito), os fótons produzidos poderão ser absorvidos por este próprio meio. Isto acarreta uma diminuição da eficiência de detecção ou "quenching" de cor, como normalmente é chamada.

Devido a sua natureza, não há a ocorrência de "quenching" químico no efeito Cerenkov, tão comum em cintilação líquida (CHASE & RABINOWITZ, 1968); NEARLY & BUDD, 1970; PARMENTIER & TEN HAAF, 1969; PENG, 1970; WANG & WILLIS, 1965). Neste caso, a transferência de excitação energética do solvente para o soluto fluorescente é prejudicada pela presença de certos compostos (água, clorofórmio, acetona, ácidos, bases, etc), ocasionando uma diminuição na produção de fótons e conseqüentemente menor eficiência. No efeito Cerenkov tais compostos não ocasionam "quenching" químico, e certos compostos chegam a aumentar a eficiência de detecção em relação a água (CLAUSEN, 1968; ELRICK & PARKER, 1968, 1970; FRANCOIS, 1973; HABERER, 1966; HAVILAND & BIEBER, 1970; JOHNSON, 1969; KAMP & BLANCHARD, 1971; PARKER & ELRICK, 1966; ROBINSON, 1969).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com a intenção de promover a difusão do uso da técnica do efeito Cerenkov, utilizada tão pouco entre nós, foi feita uma revisão bibliográfica não somente para a detecção de ^{32}P , mas também para outros radioisótopos de interesse em biologia.

BELCHER (1953) observando os resultados de pesquisas sobre o aparecimento de uma fraca luminescência em meios líquidos (solventes puros e inclusive água bi-destilada) quando submetidos a irradiação gama e sabendo que a passagem de muons de raios cósmicos em água destilada provoca produção de pulsos de luz pelo efeito Cerenkov, procurou determinar, através de experimento, se o primeiro fenômeno poderia ser atribuído também ao efeito Cerenkov.

Na época em que *BELCHER* apresentou o seu trabalho, a luminescência era atribuída a presença de pequenas quantidades de materiais fluorescentes nos solventes estudados. Porém esta luminescência foi também verificada em plástico acrílico Perspex (Lucite) e soluções aquosas contendo material radioativo. Por outro lado, foi observado que a intensidade deste efeito era quase independente da natureza química e pureza do material utilizado, sugerindo a ocorrência de um outro fenômeno não ligado a níveis de excitação molecular ou de rede cristalina.

Para poder estudar a luminescência em solução aquosa contendo radioisótopo, construiu um conjunto detector formado por uma válvula fotomultiplicadora RCA - 1P21 e um pequeno cilindro de Perspex (funcionando como guia de luz), sobre o qual colocou a solução radioativa, contida em um recipiente cilíndrico (4 cm comprimento, 0,9 cm diâmetro e 2 mm espessura de parede) de Perspex ou Dural (com base de Perspex). O conjunto todo era vedado contra a luz externa, e nitrogênio líquido colocado junto a válvula fotomultiplicadora para diminuir o efeito termoiônico. Os pulsos eletrônicos da válvula, após amplificação de 16.000 vezes, são conduzidos para registro em um escalímetro com discriminador de am

plitude na entrada. Com este conjunto detector obteve uma eficiência de aproximadamente 0,5% para ^{32}P , com radiação de fundo (medida com água destilada) não superior a 240 cpm.

Utilizando-se das equações teóricas de *FRANK & TAMM* sobre o efeito Cerenkov, espectro de energia de partículas beta, distribuição de elétrons secundários, etc, *BELCHER* estimou o número médio de fótons de comprimento de onda entre 300 e 700 nm, e depois realizou medidas experimentais para a emissão beta e gama de vários radioisótopos, comprovando a hipótese.

HEIBERG & MARSHALL (1956), detectando muons dos raios cósmicos pelo efeito Cerenkov, conseguiram aumentar em 30% a amplitude dos pulsos pelo uso de "2-amino-6,8-naphthalene-disulfonic acid, disodium salt" como "wavelength shifter". O detector Cerenkov utilizado consistia, em resumo, de um tubo cilíndrico de Lucite, com 38,1 cm de diâmetro interno e 38,1 cm de altura, fechado nas duas extremidades com placas de 0,64 cm do mesmo material, contendo como radiador uma solução aquosa de 10 mg do "wavelength shifter" por litro, óticamente acoplado ao fotocátodo (5" de diâmetro) de uma válvula fotomultiplicadora DuMont 6364; em seguida, o tubo de Lucite era envolto em folha de alumínio para permitir a reflexão da radiação Cerenkov e finalmente, o conjunto todo, encapsulado em recipiente metálico para evitar luz externa.

LUKENS & LASCH (1964) estudaram a possibilidade de se utilizar o efeito Cerenkov na detecção das partículas beta com energia máxima de 10,4 MeV emitidas pelo ^{16}N (meia-vida 7,4 segundos), produzindo na reação $^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$, e aplicar o método como parte da análise por ativação para oxigênio. O detector Cerenkov era construído de um frasco cilíndrico de vidro (3" diâmetro e 7,6 cm altura; contendo água até uma altura de 5,6 cm) óticamente acoplado ao fotocátodo de uma válvula fotomultiplicadora DuMont, e o conjunto foi vedado contra a luz externa. Os pulsos, devido a radiação Cerenkov, eram registrados em um analisador multicanal (256 canais), após uma amplificação.

Com o auxílio de um sistema pneumático rápido, as amostras colocadas em recipientes de polietileno eram enviadas ao reator e colocadas sob um fluxo de aproximadamente 10^9 neutrons \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ (acima da energia limiar de 9,6 MeV) por 0,25 minutos juntamente com uma amostra por 0,25 minutos juntamente com uma amostra padrão (1,07 gramas de água). Encerrada a irradiação, a amostra era colocada sobre o detector e após um tempo de decaimento de 7,4 segundos, iniciava-se a contagem por 0,25 minutos. Com este método foi possível detectar a presença de até 20 μ g de oxigênio, em amostras livres de interferentes.

RAPKIN (1964) fez uma revisão sobre detecção por cintilação em meio líquido, no período 1957-1963. Cita ali o trabalho não publicado de VOLPI & HORROCKS, em que os autores fazem medidas diretas do ^{56}Mn ($^{56}\text{MnSO}_4$) em solução aquosa, observando a radiação Cerenkov, sem o emprego de solventes ou cintiladores, normalmente usados em cintilação líquida. Neste trabalho conseguiu-se uma eficiência de 90% com uma única válvula fotomultiplicadora e 35% com duas válvulas e circuito de coincidência.

Ainda RAPKIN em sua revisão, entregue para publicação em 24/04/1963, diz textualmente (p.81 - 2): "É surpreendente que não haja mais trabalhos sobre esta técnica, a qual parece oferecer o método mais simples de contagem de emissores beta de alta energia, tal como o ^{32}P (beta negativo 1,71 MeV) e a completa recuperação da amostra".

BRAUNSBURG & GUYVER (1965) compararam três métodos de detecção para os radioisótopos ^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{24}Na e ^{59}Fe em cortes de tecido e soluções aquosas, utilizando o sistema cintilador líquido da Nuclear Chicago, modelo 725.

No primeiro método, a amostra era introduzida em um tubo de vidro de fundo chato (5 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro) e este por sua vez introduzido em um frasco de cintilação líquida (5,6 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro). Como amostra utilizaram 30 a 50 mg de cortes de tecido contendo ^{24}Na difusos em 2 ml de meio inativo, 50 a 100 μ l

de uma solução aquosa de ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{24}Na e ^{59}Fe na forma de cloreto, ^{32}P na forma de ortofosfato dissolvidos em 2 ml de água e soluções de testosterona de bezerro marcada com ^{14}C e ^3H .

No segundo método, foi utilizado o mesmo arranjo, adicionando-se 10 ml de uma solução cintiladora (0,3% p - terfenil + 0,004% POPOP em 1 litro de tolueno) ao frasco externo.

No terceiro método não se utilizou o tubo interno e as amostras, 50 a 100 μl das soluções padrões foram dissolvidas ou suspensas diretamente em 10 ml de solução cintiladora. Sob estas condições, ^3H , ^{14}C , ^{59}Fe , ^{65}Zn e ^{51}Cr foram incapazes de produzir taxas de contagens apreciáveis quando não colocados em contacto direto com a solução cintiladora, apesar do ^{59}Fe e ^{65}Zn poderem ser detectados com baixa eficiência pelos outros dois métodos.

Para o ^{32}P e ^{24}Na , emissores de partículas beta de alta energia, obtiveram altas taxas de contagens no método 1 e valores ainda maiores no método 2. No método 3, com o radioisótopo dissolvido na solução cintiladora, foram atingidas as mais altas taxas de contagem. Segundo os autores, "o mecanismo que produz contagens na ausência de solução cintiladora, não está bem estudado, e pode ser através de (BELCHER, 1953): radiação Cerenkov na solução e nos frascos, processos de excitação diretos dentro da solução e luminescências induzidas nas paredes dos frascos por elétrons que escapam da solução. Em adição a isto, há interação da radiação gama (quando presente) com a válvula fotomultiplicadora produzindo um número pequeno de contagens". O quadro II resume os resultados principais deste trabalho.

QUADRO II - Eficiência e sensibilidade de contagens de ^{32}P , ^{24}Na , ^{65}Zn e ^{59}Fe ; vide texto (BRAUNSBURG & GUYVER, 1965).

| | ^{32}P | | ^{24}Na | | ^{65}Zn | | ^{59}Fe | |
|-------------------------|-----------------|--------|------------------|-------|------------------|------|------------------|------|
| | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 |
| Radiação de fundo (cpm) | 58 | 19 | 58 | 20 | 59 | 50 | 54 | 21 |
| Eficiência (%) | 25,0 | 62,2 | 13,2 | 42,4 | 0,32 | 7,4 | 0,98 | 17,2 |
| Sensibilidade* (nCi) | 0,523 | 0,0688 | 0,990 | 0,106 | 41,5 | 1,52 | 12,4 | 2,75 |

* Definida como a atividade necessária para produzir uma taxa de contagem 5 vezes àquela da radiação de fundo.

NARROG (1965), utilizando o sistema cintilador líquido da Packard Instruments, mediu em urina (após clarificação com NaMnO_4) a radioatividade em ^{90}Sr através da detecção da radiação beta de alta energia do seu descendente ^{90}Y , pelo efeito Cerenkov. O método utiliza 100 ml de urina e o tempo de preparação da amostra (clarificação) é de aproximadamente 70 minutos. Com um tempo de contagem de 10 minutos detectou de 2 a 3 pCi/ml de urina, com radiação de fundo da ordem de 30 cpm. Determinando-se o teor de potássio na urina (1 a 5 mg/ml), a fim de se descontar a atividade devido ao ^{40}K , foi atingido um mínimo detectável da ordem de 1 pCi/ml. O método também é recomendado pelo autor para determinação de ^{32}P em urina, atingindo níveis mínimos próximos ao do ^{90}Sr .

Deve ser ressaltado que NARROG começou o trabalho após um simpósio realizado em Karlsruhe-Leopoldshafen, em 1 e 2 de abril de 1964, sob a coordenação da Gesellschaft Deutscher Chemiker, onde foi discutida a possibilidade de detecção de radioisótopos emissores de partículas beta de energia maiores que 1 MeV pelo efeito Cerenkov.

VOLPI & PORGES (1965) apresentaram um

resumo de suas pesquisas, utilizando-se de um sistema de contagem que comporta frascos com 12 ml de solução, entre 2 válvulas fotomultiplicadoras (EMI 6255 S de baixo ruído, operando em coincidência) e um cristal cintilador sólido de NaI (Tl) de 7,6 cm x 7,6 cm, que possibilita experimentos de coincidência β , γ . Com frascos de paredes finas de vidro ou quartzo conseguiu-se detectar ^{56}Mn pelo efeito Cerenkov com 40% de eficiência quando a solução tem uma concentração desprezível de MnSO_4 /litro e 32% quando na concentração de 300 gramas MnSO_4 /litro, devido ao aparecimento de coloração rosa. Estes resultados foram obtidos utilizando-se uma camada de água ou silicone como agente acoplador entre a amostra e a válvula fotomultiplicadora; a radiação de fundo é aproximadamente 72 cpm, operando o sistema à temperatura ambiente.

Por comparação com o sistema cintilador líquido, os autores encontraram que aproximadamente 7,5% da eficiência total é devido aos raios gama emitidos pelo ^{56}Mn , os quais produzem elétrons Compton e fotoelétrons. Ainda, encontraram para a detecção de ^{56}Mn em 25 μg MnSO_4 , uma eficiência de 40% para o efeito Cerenkov e 99% para a técnica de cintilação líquida (não é dada a composição da solução cintiladora).

HABERER (1966) utilizando o sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3324, fabricado pela Packard Instruments, dotado de 2 válvulas fotomultiplicadoras operando em coincidência e à temperatura de 4°C , estudou a possibilidade de detecção de ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{204}Tl , ^4K , $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, $^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$ e $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$, pelo efeito Cerenkov. Dos radioisótopos estudados, o ^{106}Rh foi o que apresentou eficiência mais alta, próxima a 80%, seguido pelo ^{144}Pr (70%), ^{90}Y (50%), ^4K (20%) e ^{204}Tl e ^{137}Cs com eficiências muito baixas.

Foi notado uma maior eficiência de detecção do efeito Cerenkov quando se utiliza frascos de polietileno em lugar dos de vidro, e além disso os frascos de polietileno podem conter até 26 ml de solução enquanto que os de vidro suportam no máximo 22 ml. A detecção dos radioisótopos em solução de atividade constante em amostras de volume cres-

cente, mostrou um máximo de eficiência ao redor de 15 ml nos frascos de polietileno, enquanto que nos frascos de vidro a eficiência permaneceu constante entre 2 a 10 ml. A radiação de fundo mostrou-se levemente dependente do volume de água utilizado, variando aproximadamente de 14 a 16 cpm para polietileno e 26 a 28 cpm para o vidro, entre os volumes 2 a 24 ml.

É feito neste trabalho uma comparação entre detecção do $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ pelo efeito Cerenkov (em água e solução cintiladora de *BRAY (1960)* sem os solutos fluorescentes) e cintilação líquida (solução cintiladora de Bray). A 19 ml de água, 18 ml de solução cintiladora sem solutos fluorescentes e 18 ml de solução cintiladora, contidos em frascos de cintilação, foram adicionados 2 ml de solução aquosa de $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ e as taxas relativas de contagens obtidas foram as seguintes: em água 100, solução cintiladora sem solutos 115, e solução cintiladora 285. A alta taxa de contagem obtida com a solução cintiladora foi devido aos raios beta de baixa energia do ^{144}Ce , incapazes de produzir o efeito Cerenkov.

Também é feita uma comparação entre o método de detecção pelo efeito Cerenkov e aquele que utiliza um detector de grande área com fluxo a gás, fabricado pela Munchener Gerateban, tipo SPA/211, com janela de aproximadamente 1 mg/cm^2 . Após a detecção de 20 ml de solução radioativa pelo efeito Cerenkov, toda a solução foi transferida para plancheta de 300 cm^2 (resultando em uma camada de água de aproximadamente 70 mg/cm^2) e em seguida levada ao detector de grande área. Após as detecções, evaporou-se a solução com o auxílio de lâmpada infra-vermelho e repetiu as medidas. Considerando como unitárias as taxas de contagens obtidas pelo efeito Cerenkov, os resultados estão contidos no quadro III.

QUADRO III - Taxas relativas de detecção para $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$, pelo efeito Cerenkov e detector de grande área com fluxo a gás (HABERER, 1966).

| Radioisótopo | Taxa relativa de contagem | | |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|
| | Cerenkov | Detector de grande área | |
| | | Direto | Após evaporação |
| ^{137}Cs | 1,00 | 4,00 | 15 |
| $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ | 1,00 | 0,95 | 2,3 |
| ^{40}K | 1,00 | 1,1 | 1,6 |
| $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ | 1,00 | 0,5 | 1,1 |

Deve ser notado que após a evaporação das soluções, as radiações beta de baixa energia emitidas pelo ^{137}Cs , ^{90}Sr e ^{144}Ce são detectadas, e isto foi responsável pela alta taxa relativa de contagem obtida na presença destes radioisótopos.

HABERER ainda no seu trabalho analisou a influência do índice de refração da solução na eficiência de detecção do ^{40}K e $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$. O aumento do índice de refração foi feito por adição de açúcar, e pode ser elevado de 1,33 (água pura) a 1,44 (em solução que contenha 60% de açúcar). Neste intervalo não houve aumento de eficiência para o ^{40}K e somente um insignificante aumento (aproximadamente 7%) para o $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$.

Também analisou a influência da composição da amostra. A presença de NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , NH_4Cl , SrCl_2 , BaCl_2 , ZnCl_2 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em concentrações de 2,5% e 5%, acarretaram pequena variação na eficiência de detecção, o mesmo acontecendo com soluções 1N HCl , 6% H_2SO_4 , 3% CH_3COOH , 30% NaOH e 2+5 NH_3 . Por outro lado, soluções contendo o ion nitrato, 20% NaNO_3 , 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 6,5% HNO_3 , foram detectadas com uma eficiência relativa de 90%, ao passo que soluções coloridas, 10% MnSO_4 , 10% CuSO_4 , 10% CuCl_2 e 10% FeCl_3 , tiveram eficiência relativa de contagem da ordem de

90%, 60%, 35% e 3%, respectivamente, quando 10 ml dessas soluções são detectados.

PARKER & ELRICK (1966) utilizando um sistema cintilador líquido da Tracerlab, modelo LSC-30, equipado com duas válvulas fotomultiplicadoras EMI 9514 (com característica S 13), operando em coincidência, determinaram a eficiência de detecção pelo efeito Cerenkov para vários radioisótopos. As amostras foram preparadas colocando-se 10 ml de solução radioativa em frascos de vidro e obteve-se as seguintes eficiências: ^{204}Tl - 1,3%, ^{36}Cl - 2,3%, ^{137}Cs - 2,1% , ^{198}Au - 5,4%, ^{47}Ca - 7,5%, ^{40}K - 14%, ^{24}Na - 18%, ^{32}P - 25% , $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ - 54%, ^{42}K - 60% e $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ - 70%.

A presença de ácido perclórico na concentração de 6,3 M, provocou uma diminuição na eficiência menor que 1% para o ^{32}P , enquanto que a adição de "2-naphthylamine-6,8-disulphonic acid, sodium potassium salt", como "wavelength shifter", elevou de 25% a 50% a eficiência do ^{32}P pelo efeito Cerenkov. Substituindo o circuito de coincidência pelo de soma ("summation"), conseguiram detectar o ^{32}P com eficiência ainda maior, 70%, contornando a desvantagem do carácter direcional da radiação Cerenkov. Entretanto, a radiação de fundo aumentou assustadoramente (aproximadamente 100 vezes) devido ao ruído das válvulas fotomultiplicadoras.

FRANCOIS (1967) utilizando um sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3314, da Packard Instruments, avaliou em 62% a eficiência de detecção do ^{42}K em solução aquosa (20 ml de solução, em frasco de polietileno) pelo efeito Cerenkov, enquanto que em urina humana a eficiência não ultrapassou 30%. A descoloração da urina através do uso de carvão ativo não foi satisfatória e o mesmo aconteceu com a padronização interna (100 μl solução padrão de ^{42}K em 20 ml da amostra). A mineralização da urina produziu soluções de excelente transmissão ótica, e a recuperação do material radioativo (^{42}K) foi de 98,8% em relação aos padrões tratados da mesma maneira. Com este procedimento conseguiu aumentar a eficiência de detecção e reduzir o volume da amostra (50 ml da urina são mineralizados e o volume levado a 22 - 23 ml).

CAMERA & TANGUY (1968) utilizando o sistema cintilador líquido Mark I, da Nuclear Chicago, procurou melhorar a metodologia de mineralização e detecção de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e ^{32}P em urina. A amostra, em volumes relativamente grandes (500 ml de urina para o $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e 200 ml para o ^{32}P) são mineralizados e o volume levado a 20 ml; a recuperação foi da ordem de 97% a 98%, resultando em eficiência de detecção de 53,5% para o $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e 37% para o ^{32}P , quando se utiliza de frasco de polietileno. Tais resultados foram satisfatórios em virtude das eficiências de detecção do $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e ^{32}P em solução aquosa (20 ml, frascos de polietileno) serem 64% e 46%, respectivamente.

Os autores também pesquisaram o melhor tipo de frasco a ser utilizado na detecção e optaram pelo de polietileno, devido a maior eficiência (64%) para o $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e menor radiação de fundo (14 cpm), em relação aos frascos de quartzo (63% e 16 cpm) e vidro (52% e 25 cpm). Com a melhoria da técnica, determinaram a presença de 20 pCi $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e 70 pCi ^{32}P /litro de urina, níveis estes bem menores do que daqueles obtidos por *NARROG (1965)*.

CLAUSEN (1968) utilizando um sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3314, da Packard, avaliou em 19% a eficiência de detecção para o ^{32}P em 10 ml da solução aquosa (10 mM KH_2PO_4) contida em frasco de vidro. A detecção em amostras de volumes crescentes, preparadas a partir de uma mesma atividade, mostrou que a eficiência máxima é conseguida com 10 ml; a redução de fundo de 20 ml de água em frasco de vidro é apenas 10% a mais daquela do frasco vazio. A presença de altas concentrações de HNO_3 , H_2SO_4 , KOH e NaOH não afetaram a eficiência de contagem, enquanto que NaCl , KCl , HCl e etanol aumentaram um pouco a eficiência.

ELRICK & PARKER (1968) trabalhando ainda com o mesmo sistema cintilador líquido, dão continuidade ao trabalho publicado em 1966 sobre detecção de alguns radioisótopos pelo efeito Cerenkov. A eficiência de detecção destes radioisótopos em solução aquosa (10 ml, frasco de vidro) são

citadas novamente junto a ^{86}Rb , cuja eficiência foi avaliada em 23%; por outro lado, com a adição de 100 mg do "wavelength shifter" "sodium potassium salt of 2-naphthylamine-6,8-disulphonic acid" aos frascos de contagem, as eficiências passaram a ^{204}Tl - 2,6%, ^{36}Cl - 4,7%, ^{47}Ca - 14,8%, ^{40}K - 31%, ^{24}Na - 40%, ^{86}Rb - 46%, ^{32}P - 50%, $^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$ - 75%, ^{42}K - 85% e $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$ - 85%.

Os autores apresentam uma breve discussão sobre descolorização da amostra, padronização interna, padronização por espectrofotometria e padronização por relação de canais. Também sugerem a padronização externa, utilizando-se uma fonte de 10 μCi ^{226}Ra (de forma acicular) colocada na tampa do frasco, e desta maneira, com o aparelho na posição de detecção para ^{204}Tl , a taxa de contagem obtida com um frasco vazio foi aproximadamente 70% daquela obtida com frasco contendo 10 ml de H_2O . Esta fração é dependente da energia dos raios gama da fonte externa, podendo ser diminuída utilizando-se um feixe colimado de raios gama. Ainda, segundo os autores, o método de padronização externa para correção de "quenching" de cor parece ser prático, apesar de ser um tanto inexato, sendo mais sensível para radioisótopos emissores de radiações beta de alta energia.

BUCHANAN (1968) utilizando um sistema cintilador líquido Beckman CPM-100, operando a temperatura ambiente, conseguiu detectar ^{85}Kr em solução aquosa pelo efeito Cerenkov, e concluiu que este método é mais sensível que a detecção por meio de G.M. para líquido, detector para beta de baixa radiação de fundo, e sistema cintilador sólido, com cristal cintilador NaI (Tl) de 10,2 cm x 10,2 cm. A solução aquosa contendo ^{85}Kr foi obtida dissolvendo-se " ^{85}Kr - quinol clathrate" em água deionizada. A eficiência de detecção, utilizando-se frascos de vidro, foi de 2,4%, com radiação de fundo de 25 cpm, e 3,8% em frascos de polietileno (25 ml de solução), com radiação de fundo de 15 cpm.

Notaram que a eficiência de detecção do ^{85}Kr em frasco de polietileno pode atingir um máximo de 4,4% após um tempo de 3 a 4 horas. Isto é explicado pelos auto-

res, através da difusão do ^{85}Kr no polietileno e por ser este material melhor produtor de radiação Cerenkov devido ao seu maior índice de refração (1,51) e menor "threshold" (0,17 MeV) em relação a água. Além disso, apresentam uma discussão sobre a detecção de ^{85}Kr por cintilação líquida, onde a solução aquosa contendo o radioisótopo é dissolvida em solução cintiladora, e citam o trabalho feito por *COHEN (1966)*, com detecção de ^{85}Kr em concentrações ainda mais baixas.

MATTHEWS (1968), utilizando o sistema cintilador líquido Packard, série 3000, determinou a atividade de ^{32}P pelo efeito Cerenkov em substâncias (oligonucleotídeos) eluidas de colunas cromatográficas. Com o auxílio de um coletor de fração, o eluido era recebido diretamente em frascos de vidro ou polietileno, e a eficiência de detecção foi de aproximadamente 23% e 32%, respectivamente.

WHITE & ELLIS (1968) empregando o sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3310, da Packard, funcionando a 4°C , foram dos primeiros a empregar o efeito Cerenkov na determinação de ^{32}P em amostras vegetais. Anteriormente, *HAASBROEK & LOTZ (1967)* determinaram ^{32}P em tecido de planta, após digestão por via úmida e tratamento de descolorização da amostra, enquanto que *WHITE & ELLIS* preferiram a digestão por via seca e determinação de eficiência de detecção pelo método de padronização externa, com fonte de ^{226}Ra .

Em resumo, 1 grama de tecido vegetal foi incinerada pelo método de Peech* e as cinzas dissolvidas em 50 ml 2N HCl, e dessa solução, transferiu-se 20 ml a um frasco de polietileno e levado para a detecção do ^{32}P . As amostras com "quenching" foram obtidas por tratamento de fertilizante superfosfato - ^{32}P com água régia; desta maneira conseguiu-se uma regressão linear (com coeficiente de correlação 0,999) entre a eficiência de detecção e taxa líquida de contagem devido ao padrão externo, na faixa de 40 a 100% de eficiência relativa.

De acordo com os autores, seguindo a metodologia descrita, 90 amostras de tecido de milho apresentaram uma eficiência relativa média de 85%, com extremos de 78%

* JACKSON, M.L. - *Soil chemical analysis*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1958. p. 334-5.

e 89%; aumentando-se para 3 gramas a massa de material a ser incinerada, a eficiência relativa diminuiu para 76%.

Além disso, fez-se uma comparação com o método tradicional da pastilha ("briquette"), de *MACKENZIE & DEAN (1950)*. Neste método, 3 gramas de tecido vegetal são colocadas em um cilindro de 3,2 cm de diâmetro e comprimidas a 844 kg/cm² (12.000 lb/polegada quadrada), e posteriormente levadas a um detector G.M. de janela fina. A metodologia proposta por *WHITE & ELLIS*, utilizando 1 grama de amostra e efeito Cerenkov, mostrou ser mais sensível, obtendo-se uma taxa líquida de contagem aproximadamente 2,3 vezes maior que o método da pastilha.

HÜLSEN & PRENZEL (1968) determinaram a atividade de ³²P em alga verde (*Chlorella*), colocando-se diretamente o filtro de fibra de vidro (contendo o material, previamente seco a 110°C, por 10 minutos) no fundo de frasco de vidro e detectando-se com um sistema cintilador líquido os fótons de luz do efeito Cerenkov produzidos pela radiação beta do ³²P no frasco e no filtro. Com este método, obtiveram eficiência de detecção da ordem de 13% para frasco de vidro e 30% para frasco de polietileno.

STUBBS & JACKSON (1969), utilizando um sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3375, da Packard, estudaram o método de relação de canais para padronização de amostras coloridas, contendo ³²P, detectadas pelo efeito Cerenkov. O "quenching" de cor foi conseguido preparando-se soluções de concentrações variáveis de "naphthol yellow S" e "scarlet R" e de atividade constante em ³²P. O volume de 15 ml dessas soluções era colocado em frascos de polietileno e levados para a detecção. A eficiência de detecção, para amostra sem coloração foi de aproximadamente 40%, e para as amostras coloridas, obtiveram uma única regressão linear entre eficiência de detecção e relação de canais, na faixa de 6 a 40% de eficiência.

ROBINSON (1969) estudou vários aspectos da metodologia de radioisótopos, em particular do ³²P e ³³P, principalmente quanto à detecção com G.M., cintilação líquida e efeito Cerenkov, autoradiografia, meia-vida radioativa, pu-

reza radioisotópica, etc, além de discutir as vantagens e desvantagens de se usar ^{33}P como traçador para fósforo em estudos biológicos, e a possibilidade de se utilizar conjuntamente ^{32}P e ^{33}P para experimentos de dupla marcação para fósforo.

Na detecção do ^{32}P pelo efeito Cerenkov, soluções radioativas contendo 1% de ácido (H_2SO_4), HCl , HCOOH e CH_3COOH) ou base (KOH , NaOH e NH_4Cl) ou 0,1M em sais (NH_4Cl , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 , KCl , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ não mostraram "quenching" químico, tendo eficiências de detecção não diferentes daquela em água pura; já com a presença de HNO_3 , em solução a 1%, a eficiência sofreu uma redução de aproximadamente 7%, enquanto que soluções 0,1M NH_4NO_3 , KNO_3 e NaNO_3 reduziram de 8%; com 0,1M KNO_2 e NaNO_2 a redução foi bem mais drástica, 42%; pelos resultados, observou que os anions nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) são responsáveis pela diminuição da eficiência. Medidas espectrofotométricas sobre a absorção de luz ultra-violeta por estes anions confirmaram: o anion nitrato apresenta um pico estreito de absorção a 300 nm, com absortividade ao redor de $9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e o anion nitrito, uma faixa larga de absorção, com máximo em 350 nm, com absortividade $24 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Concordando com os outros trabalhos, o autor observou que a detecção de ^{32}P pelo efeito Cerenkov em frascos de polietileno é 25% mais eficiente do que em ampola de vidro e a detecção de amostras de volumes crescentes, preparadas a partir de uma mesma atividade, tem um máximo de eficiência a 11 - 12 ml.

"
LAUCHLI (1969), trabalhando com um sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3310, da Packard Instruments, operando a 4°C , com válvulas fotomultiplicadoras EMI 9635 QB (característica S 13), estudou a possibilidade de se detectar diretamente ^{86}Rb em raízes destacadas de cebola. Uma grama de raízes frescas foi colocada no fundo de um frasco de polietileno, seca a 70°C por 2 horas e em seguida, adicionava-se 20 ml de H_2O ao frasco e levava-se para contagem. A eficiência de detecção foi de 33%, podendo atingir 61% pelo uso de 20 ml 2,5 mM ANDA* ao invés de 20 ml de água;

* "7-amino-1,3-naphthalene-disulfonic acid".

um aumento de eficiência também foi conseguido quando se detectou ^{86}Rb em solução, e neste caso, a troca de 15 ml de água por 15 ml 2,5 mM ANDA, modificou a eficiência de 51% para 70%. O mesmo ensaio foi repetido para outros radioisótopos (^{22}Na , ^{36}Cl e ^{42}K) e os resultados de eficiência estão no quadro IV.

QUADRO IV - Eficiência de detecção pelo efeito Cerenkov para alguns radioisótopos, dissolvidos em água e em solução 2,5 ou 5 mM ANDA, e em 1 grama de raízes destacadas de cebola, imersas em água e em 2,5 ou 5 mM ANDA. Para ^{86}Rb e ^{42}K , usou-se 2,5 mM ANDA, e para ^{22}Na e ^{36}Cl , 5 mM ANDA.

| Radioisótopo | Em solução | | Em 1 g raízes | |
|------------------|------------------|------|------------------|------|
| | H ₂ O | ANDA | H ₂ O | ANDA |
| ^{22}Na | 3,5 | 6,7 | 2,5 | 4,5 |
| ^{36}Cl | 7,7 | 23 | 2 | 13 |
| ^{86}Rb | 51 | 70 | 33 | 61 |
| ^{42}K | 82 | 93 | 57 | 79 |

O autor determinou a radiação de fundo em vários tipos de frascos, com volume de água de 15 a 20 ml; os frascos de vidro mostraram radiação de fundo da ordem de 25 a 30 cpm, polietileno e polistireno de 9 a 15 cpm, e nylon de 5 a 7 cpm. No experimento foi utilizado os de polietileno por apresentarem maior eficiência de detecção.

PARMENTIER & TEN HAAF (1969) apresentam uma revisão sobre cintilação líquida a partir de 1963, citando nove trabalhos de detecção pelo efeito Cerenkov. Deve ser salientado que esta revisão foi publicada 5 anos após a de RAPKIN (1964) e na mesma revista.

JOHNSON (1969) utilizando um sistema cintilador líquido Packard, modelo 4312, apresenta dados de eficiência de detecção do ^{32}P pelo efeito Cerenkov em soluções aquosas e não aquosas. Em frascos de vidro e volume de 10 ml a eficiência de detecção foi de 27,0% para a água. Dentre as soluções não aquosas, a de heptano apresentou maior eficiência, 37,2%, seguida pelas de clorofórmio/isopropanol (2/1, v/v) 35,7%, isopropanol/heptano (1/1, v/v) 35,5%, isopropanol 34,9%, clorofórmio/metanol (2,1, v/v) 34,1%, etanol/água (4/1, v/v) 32,1%, isopropanol/água (1/1, v/v) 31,1%, ácido fórmico/butil acetato (5/1, v/v) 27,1% e de ácido fórmico (98%, peso/peso) 25,9%.

Ainda os autores conseguiram com o método de relação de canais, uma curva de calibração para eficiência de detecção do ^{32}P em extratos amarelados de tecido animal em etanol/água (4/1, v/v), na faixa de 13 a 32,1% de eficiência.

ASHCROFT (1969) utilizando um sistema cintilador líquido fabricado pela Isotope Developments, modelo 6012, operando com duas válvulas fotomultiplicadoras EMI 9514S em coincidência, descrevem o uso da radiação Cerenkov produzida pelas partículas beta do ^{36}Cl como fonte de luz para a determinação de concentração de partículas (esferas de latex) e de bactéria (*Escherichia coli*) por extinção luminosa. Segundo o autor, o método pode ser utilizado para *E. coli*, na faixa de $5 \cdot 10^9$ a 10^{12} células/ml, acima daquela do método espectrofotométrico a 610 nm ($5 \cdot 10^8$ a $5 \cdot 10^9$ células/ml).

BROWNELL & LAÜCHLI (1969) continuando o trabalho de LAÜCHLI (1969), estudaram a possibilidade de uso da fonte de ^{226}Ra do sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3310, da Packard Instruments, como padrão externo na determinação de eficiência de detecção de ^{86}Rb em extratos amarelados de plantas. Os extratos, obtidos por via úmida, são transferidos para frascos de polietileno com o auxílio de solução 2,4 N HCl e completado o volume a 15 ou 20 ml. Com soluções padrões (de atividade conhecida) encontram uma alta correlação linear ($r = 0,996$) entre as eficiências relativas de detecção para ^{86}Rb e fonte externa - ^{226}Ra , na faixa de 40 a 100% de eficiência relativa, para amostras de 15 ml.

PALMER (1969) estudou a possibilidade de se avaliar a atividade específica para fósforo em uma única amostra. Primeiramente foi feita a determinação da concentração de ^{31}P através do método colorimétrico de Bartlett* (em resumo, digestão de amostra com ácido perclórico e posterior formação do complexo azulado de molibdato de amonia, com pico de absorção em 830 nm), em seguida, a amostra é descolorida com 0,5 ml 30% H_2O_2 , 1,5 ml 10N NaOH e 0,5 ml 5M NaAsO_4 , transferida para frasco de contagem (onde o volume é levado a 12 ml com água) e a detecção do ^{32}P é feita pelo efeito Cerenkov no sistema cintilador líquido Unilux I, modelo 6850, da Nuclear Chicago. Amostras contendo de 0 a 30 $\mu\text{g P}$, descoloridas por este procedimento, apresentaram uma perda de 2,5% de eficiência em relação àquela em 0,01M Na_2HPO_4 .

JOHNSON & HARTSUCK (1969) trabalhando com ^{42}K , conseguiram detectá-lo pelo efeito Cerenkov com eficiência de aproximadamente 60%, em amostras de 20 ml de volume. Comparando este método com o de cintilação sólida e líquida, verificaram ser o Cerenkov o mais sensível. Os autores obtiveram também uma correlação linear para correção de "quenching", pelo método de relação de canais, podendo ser usada na faixa de 30 a 60% de eficiência.

ROSS (1969) além de discutir teoricamente o assunto já abordado no item 3, apresenta ainda alguns aspectos práticos da metodologia de detecção pelo efeito Cerenkov, obtidos com auxílio de um sistema cintilador líquido Tri Carb, modelo 3000, da Packard Instruments. A detecção de mesma atividade de ^{32}P , ^{36}Cl e ^{185}W em volumes crescentes, de 1 a 20 ml, mostrou um máximo de taxa de contagens aos 8 ml. Os autores também estudaram a detecção de raios gama pelo efeito Cerenkov, produzindo principalmente pelos elétrons-Compton. Para isto, utilizaram o ^{54}Mn , que decai, por captura de elétron, com emissão de raio gama de 0,84 MeV). Para isto uma alíquota contendo ^{54}Mn foi adicionada 7,5 ml de água em frasco de vidro e levado para detecção, obtendo-se eficiência de 5,4%. Pintando-se as paredes do frasco com tinta branca opaca, ora internamente ora externamente, pode-se avaliar que na

* BARTLETT, G.R. - *J. Biol. Chem.*, 234:466, 1959.

eficiência total do efeito Cerenkov, a contribuição do solvente foi de 44%, enquanto que a parede do frasco contribuiu com 39% e o fotocátodo da fotomultiplicadora com 17%.

GIRARDI, CAMERA & SABBIONI (1969) utilizando um sistema cintilador líquido Mark I, da Nuclear Chicago, estudaram a possibilidade de usar o efeito Cerenkov na detecção de radioisótopos formados na ativação com neutrons térmicos. Neste trabalho foi avaliada a eficiência de detecção do ^{60}Co (6,7%), ^{65}Zn (1,3%), $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ (1,19%), ^{124}Sb (18,3%), ^{134}Cs (4,2%) e ^{182}Ta (3,61%), em 20 ml de solução radioativa colocada em frasco de polietileno. *CAMERA* (um dos co-autores deste trabalho) & *TANGUY (1968)*, utilizando o mesmo equipamento, determinaram em 47% a eficiência para ^{32}P e 64% para $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$.

Apesar de não haver citação detalhada sobre sensibilidade, o método é aplicado rotineiramente na determinação da concentração de fósforo em micro-amostras de ácidos nucleicos. Em resumo, após irradiação, a amostra sofre uma mineralização e é recuperada em 7M HNO_3 ; em seguida é passada em coluna de alumina ácida e eluída posteriormente com 20 ml 6M HF, recebendo o eluído diretamente em frasco de cintilação.

AWERBUCH & AVNIMELECH (1970) estudaram a possibilidade de se detectar diretamente o ^{32}P em tecido vegetal através do efeito Cerenkov. Para isto, discos (1 cm de diâmetro) de folha de girassol contendo o radioisótopo, foram colocados diretamente no fundo de frascos de vidro, adicionando-se água ou hexano (índice de refração = 1,375 e limiar = 0,235 MeV), e em seguida leva-se os frascos a um sistema cintilador líquido (neste trabalho foi utilizado o Tri-Carb da Packard Instruments. Usando-se 5 a 10 ml de água, o método apresentou uma taxa de contagem aproximadamente 1,5 vezes maior do que aquela obtida com o detector G.M. de janela fina (1,4 mg/cm²) colocado a 0,5 cm da amostra; quando usou hexano, a relação passou a 2,17.

WIERNIK & AMIEL (1970) utilizaram o efeito Cerenkov para detectar as partículas beta emitidas pelo ^8Li (energia beta máxima = 13 MeV; meia-vida = 0,84 segundos),

formado na reação ${}^7\text{Li} (n, \gamma) {}^8\text{Li}$. Por outro lado, o ${}^6\text{Li}$ sob o mesmo fluxo de neutrons pode sofrer a reação ${}^6\text{Li} (n, \alpha) t$ e este triton liberado pode provocar a reação ${}^18\text{O} (t, \alpha) {}^{17}\text{N}$; o ${}^{17}\text{N}$ (meia-vida = 4,16 segundos) é emissor de neutrons atrasados. Então pela combinação apropriada de um detector Cerenkov e detector de neutrons, pode-se determinar simultaneamente as concentrações naturais de ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$, e conseqüentemente, a relação isotópica do lítio em uma amostra.

O detector Cerenkov foi construído, acoplando-se óticamente um cilindro de Perspex (7,6 cm de altura e 5,2 cm de diâmetro) ao fotocátodo de uma válvula fotomultiplicadora Dumont 6292 e a detecção dos neutrons foi feita com três detectores de trifluoreto de boro - ${}^{10}\text{B}$, colocados dentro de um bloco de parafina coberto com lâminas de cádmio. A amostra a ser analisada é irradiada por 12 segundos em um reator, com fluxo de $5 \cdot 10^{12}$ neutrons lentos e em seguida a amostra é levada por um transportador pneumático rápido ao conjunto detector; este método pode ser empregado em amostras que contenham lítio acima da concentração de 2,7 μg .

BALLANCE & JOHNSON (1970) com o intuito de eliminar a influência da coloração da amostra, sugerem que 2 ml da amostra sejam colocados dentro de um cilindro de polietileno de paredes finas (0,5 mm) e opacas, e o conjunto seja introduzido em frasco de vidro ou de polietileno, contendo um volume apropriado de água ou outro líquido. Deste modo, a radiação Cerenkov produzida na amostra colorida é absorvida pela parede opaca do tubo plástico, e as radiações beta e/ou gama que conseguirem transpor esta parede poderão produzir a radiação Cerenkov, detectável com uma eficiência constante, independentemente do grau de "quenching" de cor da amostra.

Com frasco de vidro, contendo 17,5 ml de água, os autores obtiveram uma eficiência de 17% para ${}^4\text{K}$, 1% para ${}^3\text{P}$ e ${}^2\text{Na}$ e 6% para ${}^2\text{Na}$, utilizando-se um sistema cintilador líquido Tri-Carb, da Parckard. Foi possível aumentar em 5% essas eficiências usando-se frascos de polietileno, e em 15% utilizando-se uma solução aquosa contendo 40 μg de

2-naftol por mililitro, no lugar de água pura, enquanto que o uso de 1 - cloronaftaleno (com índice de refração = 1,63 e densidade específica = 1,19 g/cm³), permitiu a detecção do ⁴²K com 43% de eficiência, 9% ³²P, 12% ²²Na e 19% ²⁴Na. Finalmente, com o uso de uma solução 3% naftaleno em tolueno perdeu-se um pouco de eficiência, mas o custo por amostra tornou-se menor.

Os autores também notaram que ⁴²K em 2 ml de etanol produzia uma taxa de contagem 1,25 vezes maior do que a mesma atividade em 2 ml de água. A interpretação da é que o álcool, com menor densidade (0,75 g/cm³) atenua menos a radiação beta, resultando em uma maior produção do efeito Cerenkov na solução que envolve o tubo plástico. Para os radioisótopos emissores gama (²²Na e ²⁴Na), o acréscimo da densidade da solução envolvente (através da dissolução de compostos com elementos de número atômico alto, por exemplo, KI) resulta em maior eficiência de detecção, devido à maior probabilidade de produção de fotoelétrons e elétrons - Compton.

GENNARO & COLLINS (1970) utilizando um sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3375, da Packard, estudam a possibilidade de se determinar a atividade de ^{80g}Br + ^{80m}Br, na presença de ⁸²Br, em brometos orgânicos marcados. É possível devido a baixa eficiência para o ⁸²Br (1%) em relação a do ^{80g}Br (30%), quando se utiliza frasco de polietileno. Neste método a amostra é dissolvida em 20 ml de solução 5% de acetona em tetracloreto de carbono.

PARKER & ELRICK (1970) fazem uma sinopse de seus trabalhos já publicados (*ELRICK & PARKER, 1968*); (*PARKER & ELRICK, 1966*) e citam 35 referências bibliográficas, sobre a detecção de radioisótopos por meio do efeito Cerenkov. Apresentam também novos resultados sobre o aumento de eficiência de detecção quando se utiliza válvulas de alta eficiência quântica (RCA 4501 - V3) no lugar daquelas com característica S11 (EMI - 9514). Com o sistema cintilador líquido Beckman, modelo LS-200, equipado com válvulas RCA 4501 - V3 conseguiu-se um aumento de eficiência da ordem de 130% para ³⁶Cl, 145% para ⁴⁰K, 73% para ³²P, 10% para ¹⁴⁴Ce + ¹⁴⁴Pr, 27% para ⁴²K,

e 21% para $^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$, em amostras de 10 ml colocadas em frascos de vidro.

ROSS (1970), além de repetir alguns aspectos do efeito Cerenkov já abordados no seu trabalho de 1969 apresenta resultados interessantes, sobre detecção do ^{14}C pelo efeito Cerenkov, em solução de α -bromonaftaleno. Esta substância apresenta um alto índice de refração (1,6582), acarretando em um limiar de 0,13 MeV, permitindo a previsão, através de cálculos a possibilidade de se detectar ^{14}C com uma eficiência de 0,1%; no entanto, observou uma eficiência de 12,3%. O autor explica esta alta eficiência, admitindo que o sistema esteja operando em uma região de dispersão anômala, onde o índice de refração deve ser muito maior que o valor 1,6582.

MOIR (1971) utilizando um sistema cintilador líquido Tri-Carb, modelo 3003, da Packard, equipado com uma fonte radioativa ^{226}Ra , estudou a possibilidade de utilizá-lo no método de padronização externa para determinação de eficiência de detecção do ^{42}K pelo efeito Cerenkov em amostras biológicas (sangue total, urina e plasma), e além disso, compara este método com o de padronização por relação de canais.

A fim de permitir outras análises subsequentes, 6 ml da amostra foram colocados em um tubo de polietileno (6 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro) que por sua vez introduzido em um frasco de vidro de cintilação. Desse modo a eficiência para ^{42}K , na ausência de "quenching" de cor, pode atingir 37%.

O autor obteve uma regressão linear entre a eficiência de detecção e relação de canais, na faixa de 20 a 37%, enquanto que para padronização externa obteve uma correlação não linear, na faixa de 10 a 37% de eficiência. Além disso, são menores os limites de confiança da curva de calibração para relação de canais, levando o autor a preferir o uso desse método de padronização para amostras de alta atividade.

BALLANCE & JOHNSON (1971) tentaram melhorar a técnica já descrita por eles em 1970, utilizando-se uma solução cintiladora (7 g PPO + 600 mg de POPOP + 400 ml ethoxyetanol, completando-se com tolueno o volume de 1 litro)

como solução envolvente. A não ser para o ^{36}Cl , a substituição da solução contendo 1-cloronaftaleno pela solução cintiladora (duas vezes mais dispendioso), não refletiu num marcante aumento de eficiência, que passou a 7% para o ^{36}Cl , 13% ^{32}P , 51% ^{42}K , 22% ^{24}Na e 16% ^{22}Na . Neste trabalho são também dadas as eficiências para a solução envolvente 3% naftaleno ou tolueno: 0,5% ^{36}Cl , 7,3% ^{32}P , 35% ^{42}K , 12,5% ^{24}Na e 5,2% ^{22}Na . Os autores testaram a técnica para filtros de fibra de vidro, colocados no tubo plástico e as eficiências foram de 12% ^{36}Cl , 55% ^{32}P , 82% ^{42}K , 52% ^{24}Na e 22% ^{22}Na , quando se usava 1-cloronaftaleno. As mesmas amostras colocadas a 1 cm abaixo da janela de um detector G.M. de janela fina, resulta em eficiência de aproximadamente 20%, para os quatro radioisótopos.

WIEBE, NOUJAIM & EDISS (1971) utilizando um sistema cintilador líquido Picker Nuclear Liquimat 220, operando a temperatura ambiente, determinaram em 30,5% a eficiência de detecção de ^{32}P pelo efeito Cerenkov, em frasco de vidro contendo 10 ml de água.

Com o intuito de se estudar a variação no espectro de pulsos devido a presença de "quenching" de cor na amostra, colocou um analisador multicanal (Nuclear Chicago, modelo 25601) à saída do amplificador de pulsos do cintilador líquido, e como "quenchers" usou os corantes amarelo ("Cresol red"), verde ("Brilliant green") e vermelho ("Amaranth red"). Os espectros de pulsos obtidos com os corantes foram similares no formato, independentemente da coloração da amostra. A presença de "quenching" faz com que a amplitude do espectro sofra uma redução e se desvie para a esquerda, de maneira análoga a encontrada para o ^3H em solução cintiladora com "quenching" de cor. Os autores também encontraram correlações significativamente diferentes (não lineares) para os diferentes tipos de corantes entre eficiência e relação de canais, na faixa de 11 a 30,5% de eficiência. Dependendo da precisão desejada, recomendam utilizar somente uma curva de calibração.

PLESUMS & BUNCH (1971) utilizando um sistema cintilador líquido Beckman, modelo LSC - 230, e espectro fotômetro Zeiss, estudaram a possibilidade de se determinar a

atividade específica do fósforo em amostras com baixa concentração de ^{31}P . De modo inverso ao de PALMER (1969) preferiram primeiramente determinar a atividade de ^{32}P pelo efeito Cerenkov e depois avaliar a concentração de ^{31}P . Justificam o procedimento devido a algumas vantagens apresentadas: não há perda de atividade do ^{32}P por decaimento, não há problema de descolorização do complexo azul de fosfomolibdato, elimina-se uma transferência de material e as análises de ^{31}P podem ser feitas após o acúmulo de um grande número de amostras. Em resumo, a amostra (complexo sílica-fosfolipídeos obtidas de fosfolipídeos de ratos) sofre uma digestão por via úmida (HClO_4 , 100°C por 20 minutos) e após centrifugação o sobrenadante é colocado em frasco de vidro de cintilação (obtendo-se um volume final de 5,5 ml) e levado para detecção. Após isto, no próprio frasco adicionam-se 0,1 ml 25% molibdato de amônia e 0,25 ml 8% ácido ascórbico, e incuba-se a solução a 100°C por 15 minutos e em seguida é feita a leitura da transmissão ótica a 820 nm.

KAMP & BLANCHARD (1971) utilizando um sistema cintilador líquido Packard, modelo 3380, equipado com fontes externas de ^{226}Ra e ^{241}Am , estudaram a possibilidade de se utilizar o método de padronização por relação de canais e padronização externa por relação de canais, para correção de "quenching" de cor para ^{32}P em solução de diversos solventes.

Neste trabalho, o ^{32}P foi usado em duas formas, inorgânica $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ e orgânica "t-butyl cresol phosphate". Os corantes vermelhos de metila, verde de metila, azul de metileno, bromocresol púrpura e verde de bromocresol (em solução 0,1% em álcool) foram os "quenchers" e água, etanol, acetona, hexano e clorofórmio, foram os solventes. Na ausência de "quenching", conseguiram-se eficiência ao redor de 60%, para os diferentes solventes. Para ^{32}P dissolvido em 10 ml dos solventes água, hexano e clorofórmio contidos em frascos de vidro de cintilação, tendo o vermelho de metila como "quencher" de cor, os autores obtiveram diferentes correlações entre eficiência de detecção e relação de canais. Na padronização externa por relação de canais, foram também utilizados os solventes etanol e acetona, e, com exce

são de água e etanol, as correlações foram todas diferentes.

Por outro lado, para ^{32}P dissolvido em 10 ml de álcool, tendo os corantes, vermelho de metila, verde de metila e verde de bromocresol como "quencher" na padronização por relação de canais, e ainda, azul de metileno e bromocresol púrpura na padronização externa por relação de canais, obtiveram as mesmas correlações, independentemente do "quencher".

Concluíram que o método de relação de canais é mais exato para amostras de alta atividade, devido ao pequeno erro estatístico da relação, enquanto que o método de padronização externa por relação de canais seria aconselhado para amostras de baixa atividade, mas com eficiência de detecção acima de 10%.

Na padronização por relação de canais, a eficiência mostrou ser levemente dependente do volume para uma mesma relação. Assim, o ^{32}P dissolvido em etanol, tendo vermelho de metila como "quencher", mostrou uma correlação inversa entre eficiência e volume de solução (5, 10 e 15 ml); na padronização externa por relação de canais, as amostras com baixo grau de "quenching" (relação entre 0,9 e 1,5; eficiência entre 60 a 30%) mostraram a não dependência entre eficiência e volume, enquanto que as amostras com alto grau de "quenching" (relação acima de 1,7; eficiência abaixo de 20% para 10 ml de solução), uma alta correlação direta entre eficiência e volume.

BROWN (1971) utilizando um sistema cintilador Tri-Carb, modelo 3320, da Packard, equipado com válvulas fotomultiplicadoras EMI 9635 QB, estudou a possibilidade de detecção de ^{32}P e ^{33}P em amostras aquosas. O método baseia-se na detecção do ^{32}P através do efeito Cerenkov e $^{32}\text{P} + ^{33}\text{P}$ por cintilação líquida, utilizando-se a solução cintiladora descrita por Patterson & Greene*. Para detecção, as amostras foram preparadas pipetando 20 a 200 μl da solução aquosa em 9 ml 0,1M H_3PO_4 contidos em frascos de vidro, e em 10 ml de solução cintiladora, contidos em frascos de vidro.

O autor obteve para o efeito Cerenkov uma eficiência de 44,9% para o ^{32}P e menor que 0,01% para ^{33}P ,

* PATTERSON, M.S. & GREENE, R.C. - *Anal. Chem.*, 37:584-7, 1965.

enquanto que na cintilação líquida a eficiência foi de 98,3% para o ^{32}P , não havendo menção para o ^{33}P . Além disso, o método proposto apresenta algumas vantagens em relação ao do absorvedor com detector G.M. e cintilação líquida, apontando a facilidade de se detectar ^{32}P diretamente, quase sem influência do ^{33}P . Deve ser salientado, que mesmo para experimentos em que se utilize somente ^{32}P , é recomendado o uso do efeito Cerenkov, devido a contaminação radioisotópica desse elemento pelo ^{33}P no momento de sua produção a partir do enxofre natural, $^{33}\text{S} (n,p) ^{33}\text{P}$, que pode atingir 0,95% da atividade do ^{32}P no final da irradiação.

SHIGA, SHIGA & KURODA (1971) estudaram a possibilidade de se usar o efeito Cerenkov para detectar ^{32}P em nucleotídeos marcados, adsorvidos em carvão ativo. Para isto, 0,05 μ moles de "cytidine diphosphate ethanolamine - ^{32}P " foram adsorvidos em 15 mg de carvão ativo, em um meio 5% ácido tricloroacético; após a lavagem com água, centrifugação e secagem, o carvão ativo foi transferido para um tubo de polietileno de pequeno diâmetro e paredes finas (0,8 mm), que por sua vez foi introduzido em um frasco de polietileno de cintilação contendo tolueno. Com este método conseguiu uma eficiência de detecção de 40,5%; quando a solução envolvente era água, a eficiência diminuiu para 27,7%, e sem solução, 18,8%. O mesmo material, detectado em plancheta com um sistema detector G.M. e detector com fluxo gasoso com janela de Micro-Mil, apresentou eficiências de 11,5 e 31%, respectivamente.

THOMAS & SCHWEIKERT (1972) estudaram a possibilidade de se utilizar o efeito Cerenkov na detecção de pósitrons de alta energia emitidos por radioisótopos formados por ativação com partículas carregadas, em particular com prótons de 22,5 MeV, obtidos em um cicloton de energia variável. Os detectores Cerenkov, foram construídos pelos autores, de maneira similar ao descrito por WIERNIK & AMIEL (1970) com três diferentes radiadores cilíndricos: Lucite, água contida em recipiente de vidro e plástico acrílico Pilot 425* (índice de refração = 1,49 e densidade = 1,49 g/cm³); cada um destes radiadores foram envoltos com mylar aluminizado (para aumen-

* Pilot Chemical Division, New England Nuclear Corporation.

tar a reflexão interna) e montados na mesma válvula fotomultiplicadora EMI 3, (com característica S 11). A análise dos pulsos foi feita com um analisador multicanal RIDL, Nuclear Chicago, de 400 canais.

Na detecção de partículas beta do ^{32}P e $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, foi obtida com o radiador Pilot 425 uma taxa de contagem aproximadamente 10 vezes maior do que aqueles usando radiadores de água e Lucite. Isto foi explicado pelo fato de entrar "wavelength shifter" na composição do radiador plástico Pilot 425, sendo sensível até 260 nm com reemissão em 425 nm, região de maior sensibilidade da válvula fotomultiplicadora. Assim, com este detector, foi possível avaliar a concentração de 50 μg enxofre/ cm^2 em uma amostra de alumínio, pela detecção de pósitrons de energia máxima de 9,9 MeV, emitidos pelo ^{32}Cl (meia-vida = 0,3 segundos) formado na reação $^{32}\text{S} (\text{p},\text{n}) ^{32}\text{Cl}$.

GOULD, CATHER & WINGET (1972) utilizando um sistema cintilador líquido Tri-Carb, da Packard, modelo 3000, operando a temperatura de 4°C , estudaram a possibilidade de melhorar a eficiência de detecção do ^{32}P (pelo efeito Cerenkov) na técnica radioisotópica de determinação do trifosfato de adenosina (ATP). A eficiência de detecção do ^{32}P foi avaliada em aproximadamente 28% para amostra de 13 ml colocadas em frasco de polietileno (podendo ser elevada para 35 a 40% pelo uso do "wavelength shifter" "7-hydroxy-4-methylcoumarin" na concentração de 100 mg/litro) e em 22,5% para 10 ml em frasco de vidro. Também foi constatado que na detecção de mesma atividade, com volumes crescentes de água, a eficiência máxima para os frascos de vidro foi atingida aos 15 ml, enquanto que para os de polietileno, foi aos 10 ml. Por outro lado, a relação das taxas de contagens obtidas com amostras detectadas pelo efeito Cerenkov (13 ml em frasco de polietileno) e pelo detector G.M. de imersão (tipo M6), foi de aproximadamente 7 vezes.

Com excessão do ferrocianeto de potássio, os compostos normalmente utilizados em pesquisa de fosforilação não causaram efeito "quenching", e mesmo assim, em condições normais de experimentos, a concentração de ferro

cianeto não ultrapassa 0,5 μ moles, resultando em uma desprezível diminuição de eficiência de detecção.

SMITH, ANDERSON & HUXSOLL (1972) utilizando um sistema cintilador Tri-Carb, modelo 3000, da Packard, estudaram a possibilidade de uso do efeito Cerenkov na detecção de ^{32}P em plaquetas de sangue canino marcadas com "diisopropyl phosphorofluoridate - ^{32}P ".

Após isolamento das plaquetas, a partir do sangue de cães que receberam intravenosamente o composto marcado, provocou-se o seu lise com uma solução 0,5N NaOH e transferiu-se o material para frasco de polietileno, os quais permaneceram a -20°C até momentos antes da contagem, quando o volume foi completado a 20 ml com água destilada; a eficiência de detecção foi avaliada em 30% através do método de padronização interna.

KARTSHEV, CHULKIN & SHTAN (1972) estudaram a possibilidade de se determinar a concentração de alguns elementos em solução através da ativação com neutrons térmicos e detecção pelo efeito Cerenkov dos radioisótopos formados. A solução, em fluxo contínuo, passa ao redor de uma fonte de neutrons dando-se a ativação e entra depois em uma célula ópticamente acoplada ao fotocátodo de uma válvula fotomultiplicadora, onde se dá a detecção pelo efeito Cerenkov. Devido a influência da meia-vida na ativação e ser feita em fluxo, o método torna-se prático para radioisótopos de meia-vida curta, alta seção de choque e emissor beta de alta energia. Assim, os autores, para uma fonte de neutrons de $6 \cdot 10^7$ neutrons $\cdot \text{s}^{-1}$, estimaram a sensibilidade, em mg/litro, para alguns elementos: In - 0,7; V - 30; I - 40; Li - 100; Se - 100; F - 400 e Ne - 500.

FARDEAU & JAPPE (1972) com o auxílio de um cintilador líquido, fez a determinação simultânea dos valores A e L do fósforo para solo através do uso de H_3PO_4 - ^{32}P e fertilizante polifosfato de amônia - ^{32}P e azevém como planta teste.

Após os cortes regulares, as plantas foram secas, pesadas e mineralizadas por incineração (550°C) e

recuperadas em ácido nítrico 10%. A dosagem do fósforo foi feita pelo método do fosfovanadomolibdato, enquanto que a atividade do ^{33}P é feita por cintilação líquida com Instagel (Packard) e ^{32}P pelo efeito Cerenkov, utilizando-se o mesmo sistema cintilador líquido. Apesar do autor citar os trabalhos de LAÜCHLI (1969) e ROBINSON (1969), não fornece maiores detalhes sobre a metodologia de detecção.

IAEA (1972) utilizando-se de meia página do seu manual de treinamento para uso de radioisótopos e radiação em pesquisa animal, faz menção à detecção de ^{42}K e ^{32}P pelo efeito Cerenkov em solução aquosa, utilizando-se um sistema cintilador líquido.

FRANCOIS (1972), além de fazer uma revisão sobre detecção de radioisótopos pelo efeito Cerenkov com sistemas cintiladores líquidos entre 1960 e 1970, dá continuidade ao seu trabalho publicado em 1967, apresentando novos dados com o Tri-Carb, modelo 3314, da Packard Instruments, equipado com fotomultiplicadoras EMI 6255B, principalmente para os radioisótopos ^{32}P , ^{86}Rb e ^{42}K , no que se refere a eficiência, "wavelength shifter" e válvulas fotomultiplicadoras.

Na detecção de ^{42}K , ^{32}P e ^{40}K , em solução aquosa, em frasco de polietileno e de vidro, os primeiros mostraram uma maior eficiência entre os volumes de 4 a 20 ml. Além disso, a relação das taxas de contagens obtidas com frascos de polietileno e vidro foi inversamente proporcional à energia média das partículas betas emitidas por aqueles radioisótopos; assim, para 10 ml de solução, a relação para o ^{42}K foi de 1,13, enquanto que para o ^{32}P obteve-se 1,27 e para o ^{40}K 1,45, podendo atingir com 20 ml de solução, os valores 1,21 para ^{42}K , 1,50 para ^{32}P e 1,78 para ^{40}K .

Na detecção de uma mesma atividade, usando-se frascos de polietileno, foi encontrada uma eficiência máxima entre 8 e 10 ml de solução para ^{204}Tl , ^{32}P , ^{89}Sr e ^{90}Sr , enquanto que para ^{40}K , ^{143}Pr , ^{76}As e ^{42}K , entre 12 e 14 ml. Desse modo, utilizando-se 8 - 14 ml de solução em frascos de polietileno, obtiveram-se eficiências de 3% - ^{204}Tl , 6,2% -

^{143}Pr , 6,7% - ^{198}Au , 28,3% - ^{89}Sr , 32,5% - ^{24}Na , 35,1% - ^{32}P , 35,5% - ^{91}Y , 38,4% - ^{40}K , 50,6% - ^{90}Y , 59% - ^{76}As e 70,3% - ^{42}K ; além desses emissores beta puros ou predominantes, foi obtida a eficiência para alguns radioisótopos emissores gama puros ou predominantes: aproximadamente 0% - ^{51}Cr , 0,18% - ^{103}Ru , 1,5% - $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ e 2,9% - ^{59}Fe .

A troca das válvulas fotomultiplicadoras EMI 6255B (característica S11) pelas bi-alcalinas EMI 9635 QB (característica S13), mostrou uma elevação na taxa de contagem para alguns radioisótopos testados. Assim, para volumes de 12 e 20 ml de solução, houve um aumento de 88 e 98 para o ^{204}Tl , 33 e 39 para ^{198}Au , ^{40}K , ^{89}Sr e ^{91}Y , e 15 e 30% para o $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e ^{42}K . O mesmo aconteceu para as amostras detectadas com um sistema cintilador líquido Intertechnique SL 40, equipado com válvulas fotomultiplicadoras bi-alcalinas RCA 4501, mostrando um aumento em relação às EMI 6255B: 93 e 130% para ^{204}Tl , 30 e 54% para ^{198}Au , ^{40}K , ^{89}Sr e ^{91}Y (não há citação para $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ e ^{42}K).

O autor testou 26 produtos como "wavelength shifters" para ^{32}P e ^{42}K em solução aquosa. Destes compostos o "esculin" (5 - 1000 ppm) mostrou ser mais eficiente para detecção de ^{32}P em solução aquosa ácida, aumentando a eficiência em 35 - 50%, seguido pelo "naphthylamine" (5 - 5000 ppm) com 25 - 30%, e " β -naphthoic acid" (5 - 1000 ppm) e "p-terphenyl" (500 - 1000 ppm) com 10 - 20%. Para ^{42}K , os aumentos foram menores, com "esculin" de 12 a 14%, e " β -naphthoic acid" e "p-terphenyl" em 6%.

Com o uso de "esculin" e válvulas 6255B, a eficiência de detecção para ^{32}P em solução aquosa passou de 35 a 54% (aumento de 54%) e para ^{42}K passa de 70 a 82% (aumento de 17%); com válvulas 9635 QB, as eficiências passam de 49 a 61% (aumento de 24%) e de 79 a 82% (aumento de 4%) para ^{32}P e ^{42}K , respectivamente.

Pelos dados obtidos e referências bibliográficas, o autor sugere o uso do efeito Cerenkov para a detecção de radioisótopos emissores de partículas beta de energia

máxima acima de 1 MeV e meia-vida além de algumas horas e nestas condições, há aproximadamente 40 radioisótopos, entre os quais ^{56}Co , ^{89}Sr , ^{91}Sr , ^{97}Zr , ^{99}Mo , ^{111}Ag , ^{122}Sb , ^{132}I , ^{140}La , ^{142}Pr , ^{143}Ce , ^{166}Ho , ^{186}Re e ^{194}Ir , havendo também a possibilidade de se usar o efeito Cerenkov para os emissores de partículas beta de energia máxima entre 0,5 e 1 MeV. Com respeito aos emissores acima de 2 MeV, tais como o ^{56}Mn , ^{188}Re , ^{76}As e ^{90}Y , a utilização do método parece muito vantajosa.

SABBIONI, CHERICI, GIRARDI & CAMPAGNANI(1973)

dando continuidade ao trabalho de *GIRARDI, CAMERA & SABBIONI (1969)*, estudaram o método de determinação de fósforo (na faixa de 0,1 a 200 $\mu\text{g P}$) em ácidos nucleicos, nucleotídeos e glucose - 6 - fosfato, através da análise por ativação neutrônica, utilizando o efeito Cerenkov para a detecção do ^{32}P , formado na reação $^{31}\text{P} (n, \gamma) ^{32}\text{P}$.

Em resumo, o método consiste em se transferir uma alíquota de 0,5 ml da amostra líquida para um pequeno frasco de polietileno, o qual é em seguida fechado por aquecimento; o mesmo procedimento é feito para uma alíquota de solução 0,01M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, servindo de padrão. Os frascos de amostra e padrão são envoltos em folhas de alumínio e colocados em cápsulas de irradiação. Em seguida, tais cápsulas são irradiadas por um tempo não superior a 30 minutos em um fluxo de $5 \cdot 10^{12}$ neutrons $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Após a irradiação, as cápsulas são mantidas por uma semana em um local de armazenamento para permitir o decaimento do ^{24}Na , ^{42}K e outros radioisótopos interferentes de meia-vida curta; passado este tempo são abertas e os frascos são lavados com solução 0,1M HF para remover a contaminação externa, e em seguida estes frascos são montados em suporte de Lucite, e levados diretamente para detecção em um sistema cintilador líquido, de 3 canais de contagem. O conjunto detector apresenta uma radiação de fundo de 7 cpm, e pelo uso adequado dos 3 canais de contagem pode-se detectar a presença de radioisótopos interferentes.

O método é utilizado na determinação da concentração de fósforo em DNA, nas concentrações de 9,58 e

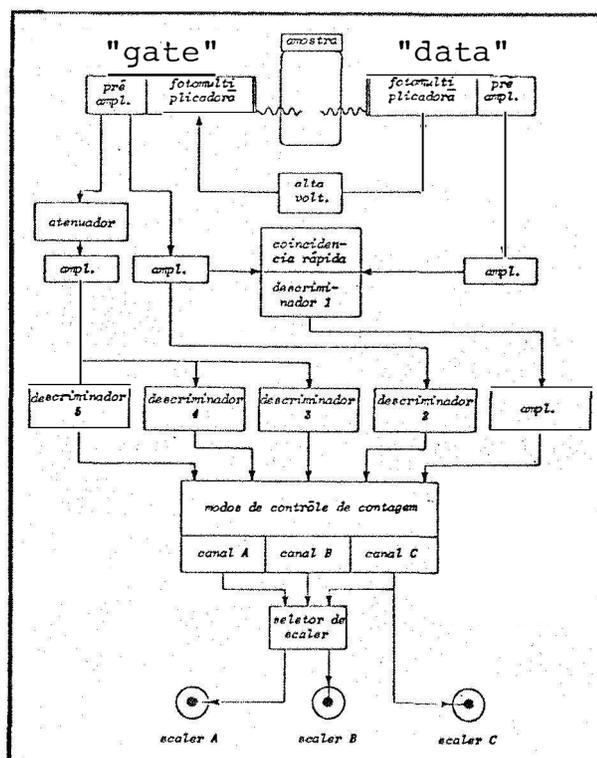
1.450 µg P/ml de solução, e em "nicotinamide adenine dinucleotide" (NDA), na faixa de 0,05 a 210 µg P/ml de solução. No último caso, nas concentrações acima de 1 µg P/ml, o coeficiente de variação para 5 determinações é ao redor de 1-1,5%, elevando-se para 3,5% e 5,7% para amostras com 0,21 e 0,05 µg P/ml, respectivamente.

Devido a baixa concentração de enxofre e cloro nos materiais analisados, as possíveis reações interferentes $^{35}\text{Cl} (n,\alpha) ^{32}\text{P}$ e $^{32}\text{S} (n,p) ^{32}\text{P}$ não chegam a causar preocupação. Pelo mesmo motivo, a interferência ocasionada pela formação de outros radioisótopos capazes de serem detectados pelo Cerenkov (^{198}Au , ^{192}Ir , ^{86}Rb , ^{186}Re , ^{122}Sb , ^{124}Sb e ^{46}Sc) não foi considerada.

5. MATERIAIS

5.1. Equipamentos

5.1.1. Sistema cintilador líquido Nuclear Chicago, modelo 724: equipado com duas válvulas fotomultiplicadoras EMI (característica S 11), pré-amplificador e amplificador fixos, circuito de coincidência e três canais de contagem simultâneos comandados por 5 discriminadores ("levels"). Este sistema é automático com capacidade para 150 amostras e durante o experimento, a temperatura foi mantida a 4°C.



Devido as condições de operação deste sistema cintilador, a alta voltagem da válvula fotomultiplicadora "gate" foi mantida em 1650 volt em todo o trabalho; então, para simplicidade, quando se faz menção à alta voltagem no decorrer do assunto, está se referindo a da válvula fotomultiplicadora "data".

5.1.2. Espectrômetro gama monocanal: formado pelo conjunto detector Harshaw 12 AW 12 - WH/3 - X (com cristal cintilador NaI (Tl), 7,6 cm diâmetro e 7,6 cm altura (tipo poço) e módulos Ortec (modelo 456; divisor de tensão modelo 266; pré-amplificador modelo 113; amplificador modelo 451; analisador monocanal modelo 730; escalímetro modelo 430; marcador de tempo modelo 719. A resolução deste sistema é de 8% para ^{137}Cs (amostra pontual colocada a 10 cm da superfície do cristal cintilador).

5.1.3. Espectrofotômetro Beckman DBG, com lâmpada de tungstênio para a região do visível (320 a 800 nm) e de hidrogênio para a ultra-violeta (200 a 340 nm), com detector válvula fotomultiplicadora 1P 28A; durante o experimento foi usado cubetas "standard silica" (220 - 2.500 nm) Beckman, e a fenda foi ajustada na posição 1.

5.2. Materiais radioativos

5.2.1. ^{32}P nas formas Na_2HPO_4 e H_3PO_4 , em solução livre de carregador, produzido pelo Instituto de Energia Atômica, Cidade Universitária, São Paulo.

5.2.2. ^{60}Co : na forma CoCl_2 , em solução 0,1N HCl, com atividade específica nominal de 12,5 $\mu\text{Ci}/\mu\text{g}$ Co e atividade de 1,5 μCi (12/74) em 5 ml, adquirido da Amersham Searle, Illinois, USA.

5.3. Frascos de cintilação

5.3.1. Frascos de vidro Beckman Value VialTM II, com tampa plástica revestida internamente com cortiça e "foil liner", com 27-28 mm de diâmetro interno e capacidade para 22 ml.

5.3.2. Frascos de vidro Amersham High Quality Spectravials, com tampa plástica revestida internamente com cortiça e "foil liner", com 27-28 mm de diâmetro interno e capaci-

dade para 22 ml.

5.3.3. Frascos de nylon Amershan Nylon Spectraviais, com tampa de nylon, com 22 mm de diâmetro interno e capacidade para 20 ml.

5.3.4. Frascos de polietileno Packard, com tampa de polietileno, com 27-28 mm de diâmetro interno e capacidade para 25 ml.

5.4. Soluções

5.4.1. 0,01% ácido pícrico.

5.4.2. 0,005% ácido pícrico.

5.4.3. 0,1% vermelho de metila, em solução hidroalcoólica (2/3, v/v).

5.4.4. 0,1% vermelho de fenol, em solução hidroalcoólica (4/1, v/v).

5.4.5. 0,1% verde de bromocresol, em solução hidroalcoólica (4/1, v/v).

5.4.6. 0,1% vermelho do Congo, em solução hidroalcoólica (4/1, v/v).

5.4.7. 0,1% alaranjado de metila, em solução hidroalcoólica (4/1, v/v).

5.5. Solos

5.5.1. LR: Latossol Roxo - Série Iracema - Piracicaba.

5.5.2. MVA: Mediterraneo Vermelho Amarelo - série Bairrinho - Piracicaba.

5.5.3. Lit: Litossol fase folhelho argilito - série Lageadinho - Piracicaba.

5.5.4. LVE: Latossol Vermelho Escuro fase arenosa - Piracicaba.

5.5.5. TRE: Terra Roxa Estruturada - Jaboticabal.

5.5.6. Pml: Podzolizado Lins-Marília var. Marília - Piracicaba.

5.5.7. Org: solo orgânico - Curitiba (PR).

5.6. Soluções extratoras de P

5.6.1. Extrator North Carolina: $0,025 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ N HCl}$

5.6.2. Extrator Catani: $0,05 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

5.6.3. Extrator Bray 1: $0,03 \text{ N NH}_4\text{F} + 0,025 \text{ N HCl}$

5.6.4. Extrator Bray 2: $0,03 \text{ N NH}_4\text{F} + 0,1 \text{ N HCl}$

5.6.5. Extrator Olsen: $0,5 \text{ M NaHCO}_3$ (pH 8,5)

5.6.6. Extrator Truog: $0,001 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, contendo 3 gramas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /litro

5.7. Soluções fracionadoras de P (CATANI & BATAGLIA, 1968)

5.7.1. $1 \text{ N NH}_4\text{Cl}$

5.7.2. $0,5 \text{ N NH}_4\text{F}$

5.7.3. $0,1 \text{ N NaOH}$

5.7.4. $0,5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

5.8. Solução cintiladora de BRAY (1960):

4 gramas PPO

0,2 gramas POPOP

60 gramas naftaleno
100 ml álcool metílico
20 ml etileno glicol
completar o volume a 1 litro com dioxano.

6. MÉTODOS

6.1. Condições experimentais

6.1.1. Preparo e espectro de absorção das soluções "quenchers"

As soluções (item 5.4) foram diluídas, adicionando-se em seguida 2 ml 2N NaOH ou HCl, obtendo-se assim uma série de soluções "quenchers":

- Solução 1-a:
0,005% ácido pícrico
- Solução 1-b:
0,03% ácido pícrico
- Solução 1-c:
0,01% ácido pícrico
- Solução 2:
5 ml 0,1% vermelho de metila
2 ml 2N NaOH
35 ml H₂O destilada
- Solução 3:
10 ml 0,1% vermelho de fenol
2 ml 2N HCl
88 ml H₂O destilada
- Solução 4:
10 ml 0,1% verde de bromocresol
2 ml 2N NCl
78 ml H₂O destilada
- Solução 5:
1 ml 0,1% verde bromocresol
3 ml 0,1% vermelho de metila

2 ml 2N NaOH
34 ml H₂O destilada

— Solução 6:

10 ml 0,1% verde de bromocresol
2 ml 2N NaOH
28 ml H₂O destilada

— Solução 7:

10 ml 0,1% vermelho de metila
2 ml 2N HCl
38 ml H₂O destilada

— Solução 8:

10 ml 0,1% vermelho de fenol
2 ml 2N NaOH
33 ml H₂O destilada

— Solução 9:

4 ml 0,1% vermelho do Congo
2 ml 2N NaOH
40 ml H₂O destilada

— Solução 10-a:

3 ml 0,1% alaranjado de metila
1 ml 0,1% verde de bromocresol
2 ml 2N NaOH
44 ml H₂O destilada

— Solução 10-b:

6 ml 0,1% alaranjado de metila
2 ml 0,1% verde de bromocresol
2 ml 2N NaOH
40 ml H₂O destilada

Para a obtenção de espectros de absorção, diluiu-se 1 ml das soluções "quenchers" em 9 ml de água destilada, com exceção das soluções 1 e 10-b; da solução 1 diluiu-se 1,5 ml 0,005% ácido pícrico em 8,5 ml de água destilada; a solução 10-b não foi utilizada devido ao seu espectro de absorção ser similar ao da solução 10-a. Com o auxílio de um espectrofotômetro Beckman DBG e cubetas "standard silica", obteve-se o espectro destas soluções entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

6.1.2. Preparo das soluções radioativas de ^{32}P

Com o intuito de se obter taxas de contagem entre 10.000 e 20.000 cpm na detecção de amostras sem "quenching" de cor, alíquotas apropriadas de soluções radioativas estoque foram diluídas (em recipientes plásticos) em solução Na_2HPO_4 1 ppm P.

6.1.3. Eficiência relativa de detecção do ^{32}P

Durante os experimentos foram feitas muitas soluções radioativas para serem utilizadas em condições diferentes, e portanto, a determinação de eficiência absoluta, de detecção do ^{32}P para cada caso particular seria trabalhosa. Dessa maneira, na apresentação, interpretação e discussão dos dados obtidos, preferiu-se usar a eficiência relativa de detecção, considerando-se como 100% o número de contagens obtido com amostras sem "quenching" e no final, determinar-se a eficiência absoluta de detecção para estas amostras, a fim de permitir as devidas conversões.

6.1.4. Eficiência absoluta de detecção do ^{32}P

A indisponibilidade de soluções padronizadas de ^{32}P no Brasil e o seu alto custo no mercado internacional, faz com que a determinação direta da eficiência abso-

luta de detecção do ^{32}P pelo efeito Cerenkov seja impraticável. Desse modo, há necessidade de se padronizar em laboratório a atividade de uma solução para usá-la posteriormente na avaliação da eficiência de detecção do ^{32}P pelo efeito Cerenkov.

Um dos métodos de se padronizar rapidamente uma solução radioativa de ^{32}P é através do sistema cintilador líquido, onde pode-se aceitar (BROWN, 1971) uma eficiência ao redor de 98%, na ausência de "quenching". Foram adicionados 0,2 ml de uma solução radioativa ^{32}P (1 ppm P) a sete frascos de vidro Beckman, contendo 10 ml de solução cintiladora de Bray (item 5.8) e a outros sete contendo 10 ml de solução 1 ppm P. Em seguida foram levados para detecção no sistema cintilador líquido, posicionado-se em 700 e 975 volt para cintilação líquida e efeito Cerenkov respectivamente.

6.1.5. Obtenção da relação de canais

Devido as características de funcionamento do sistema cintilador líquido utilizado, o canal A (ou integral) foi escolhido de maneira a contar todos os pulsos entre 0,5 e 9,9 volt de amplitude, enquanto que o canal B (ou monitor), os pulsos entre 0,5 volt e uma amplitude ainda a ser escolhida (item 6.2.1), representados na figura 6. A relação de canais é obtida pela divisão entre as contagens do canal A pela do canal B.

6.1.6. Escolha de alta voltagem do sistema detector (para ^{32}P) em função do tipo de frasco, volume e "quenching".

Foram colocados 4, 8, 12 e 16 ml de uma solução contendo ^{32}P em frascos de vidro Beckman (duas repetições) e 4, 8, 12 e 15,2 ml em frascos de nylon Amersham (também 2 repetições). Em seguida adicionou-se água destilada ou solução colorida nº 4 (verde de bromocresol, meio ácido,

item 6.1.1), de acordo com o quadro abaixo, para completar os volumes a 5, 10, 15 e 20 ml nos frascos de vidro, e 5, 10, 15 e 19 ml nos frascos de nylon.

| Frasco nº | V o l u m e (ml) | | |
|-----------|-------------------------|-----------|-----------|
| | Solução ^{32}P | Solução 4 | Água |
| 1a | 4 | 0 | 1 |
| 1b | 4 | 1 | 0 |
| 2a | 8 | 0 | 2 |
| 2b | 8 | 2 | 0 |
| 3a | 12 | 0 | 3 |
| 3b | 12 | 3 | 0 |
| 4a | 15,2 ou 16* | 0 | 3,8 ou 4* |
| 4b | 15,2 ou 16* | 3,8 ou 4* | 0 |

* 15,2 e 3,8 ml para frasco de nylon
16 e 4 ml para frasco de vidro

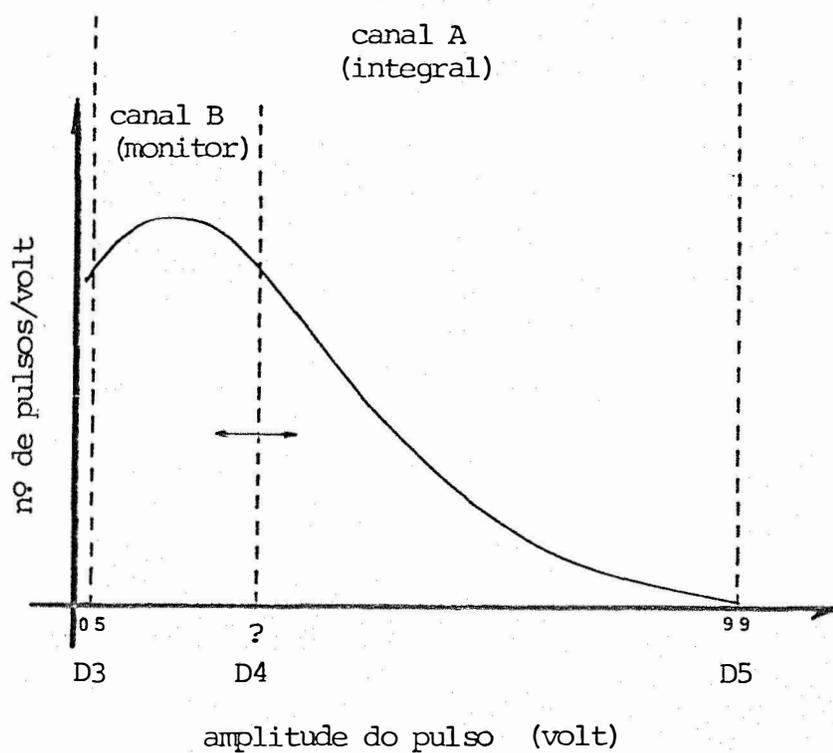


Fig. 6 - Representação esquemática do espectro de pulsos (D = discriminador)

Os frascos foram levados para detecção, fazendo-se a alta voltagem variar entre 700 e 1.400 volts; dependendo da amostra, o tempo de contagem foi de 0,4 a 2 minutos em cada posição.

6.1.7. Variação da taxa de contagem da radiação de fundo e de ^{32}P em função do volume

Em 5 frascos de vidro Beckman, vidro Amersham, nylon e polietileno (num total de 20), foram colocados volumes crescentes de água destilada, e em seguida, determinou-se por 10 minutos a radiação de fundo.

A variação da taxa de contagem de ^{32}P em função do volume foi estudada sob dois aspectos: volumes crescentes de uma mesma solução radioativa e volumes crescentes de água com mesma atividade de ^{32}P em cada frasco. No primeiro caso, em cada tipo de frasco foram colocados volumes crescentes de solução radioativa, de 1 em 1 ml (três repetições cada), e em seguida, fez-se a detecção das amostras por 2 a 4 minutos; no segundo caso, em cada tipo de frasco colocou-se 1 ml de solução radioativa (três repetições), fazendo-se a detecção por 4 minutos; e depois, adicionou-se água destilada, de 1 em 1 ml, fazendo-se detecção por 2 a 4 minutos, após a adição de cada mililitro.

6.2. Relação de canais

6.2.1. Eficiência relativa de detecção para ^{32}P e relação de canais, em função da largura do canal B (monitor)

As amostras foram preparadas de maneira idênticas às aquelas para o experimento anterior (item 5.10). Em seguida os frascos foram levados para detecção, com a alta voltagem em 975 volt. Os discriminadores do canal A foram fixados em 0,5 volt (D3) e 9,9 volt (D5), enquanto que para o ca-

nal B o discriminador inferior foi mantido a 0,5 volt (D3; o mesmo do canal A) e o superior foi variado de 1,4 a 4,2 volt (D4). As amostras foram detectadas por 1 minuto para cada posição do discriminador superior (D4) do canal B.

6.2.2. Variação da relação de canais em função do volume da amostra

Durante a realização das contagens descritas no item 6.1.7, o discriminador 4 (D4) foi mantido em 2,2 volt, possibilitando contagens também no canal B (monitor), de 0,5 a 2,2 volt. Isso possibilitou o estudo de variação da relação de canais em função do volume de duas maneiras diferentes: volumes crescentes de uma mesma solução radioativa e volumes crescentes de água com mesma atividade de ^{32}P .

6.2.3. Variação da relação de canais em função da alta voltagem

As amostras, com e sem "quenching", para frascos de vidro Beckman (5, 10, 15 e 20 ml) e de nylon (5, 10, 15 e 19 ml), foram preparadas de modo idêntico ao descrito no item 5.1.6. Variou-se a alta voltagem de 700 a 1.400 volts, com tempo de detecção de 0,4 a 1 minuto em cada posição, mantendo-se o discriminador 4 (D4) em 2,2 e 2,6 volt, para os frascos de vidro e nylon, respectivamente.

6.3. Padronização externa

6.3.1. Preparo da fonte externa de ^{60}Co

Construiu-se um anel de Lucite com dimensões externas idênticas ao anel plástico existente sob a lâmina metálica refletora do elevador de amostra. Este anel, esquematizado na figura 7, é formado por duas metades, de modo a deixar um vazio entre elas ao se justaporem, onde foi co

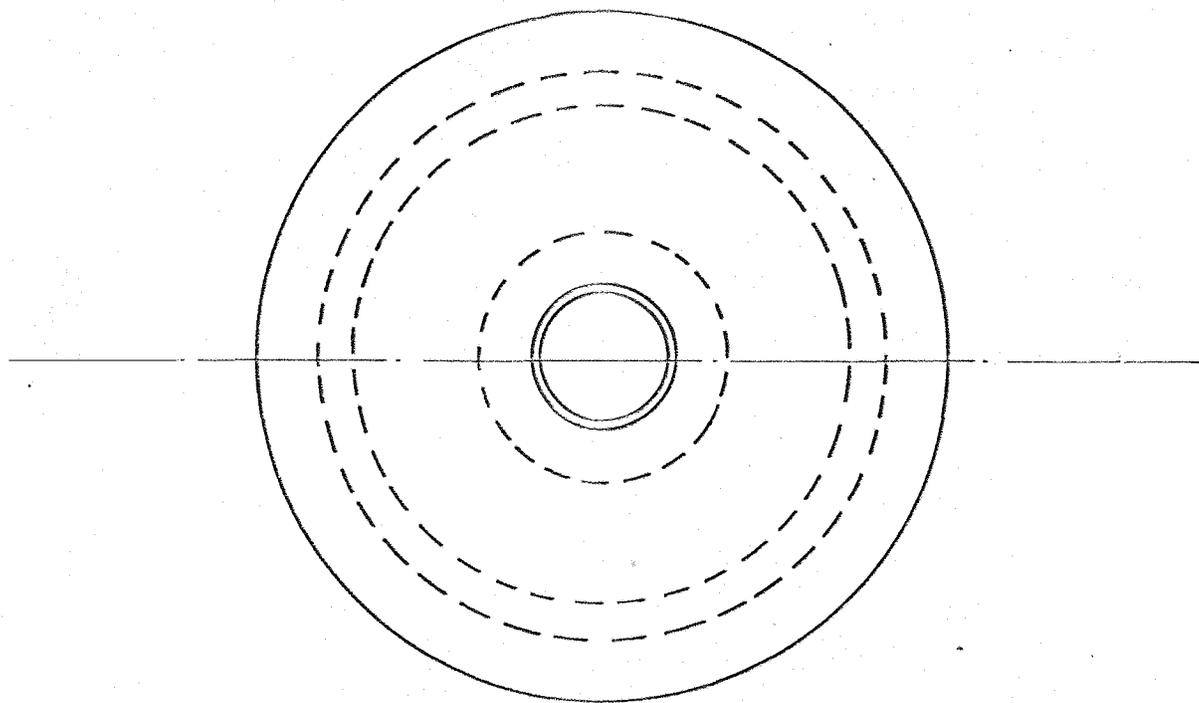
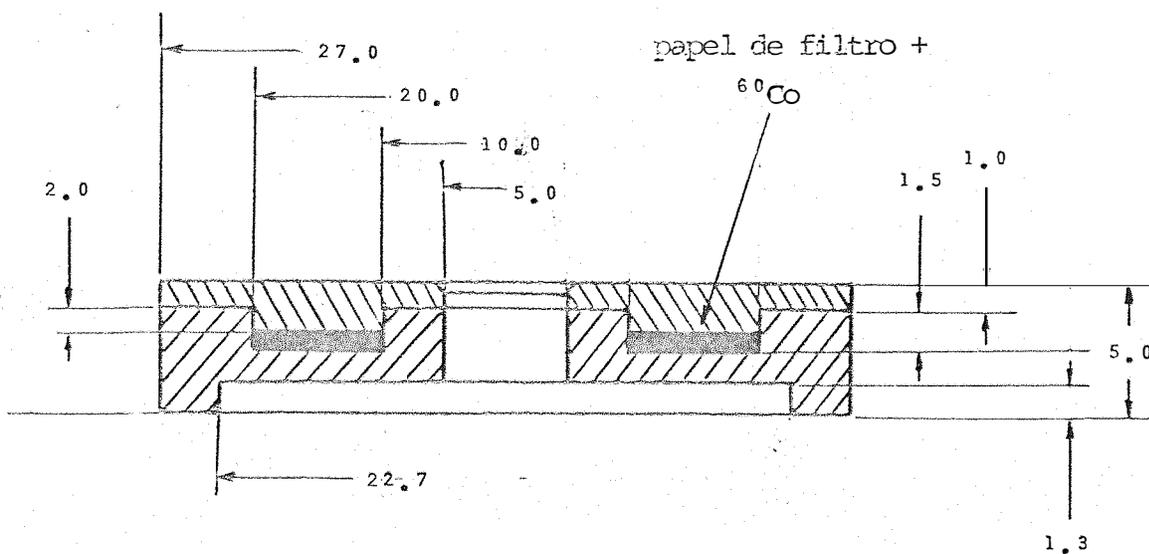


Fig.7-Esquema de construção da fonte externa ^{60}Co (o material é Lucite e as dimensões são dadas em milímetros).

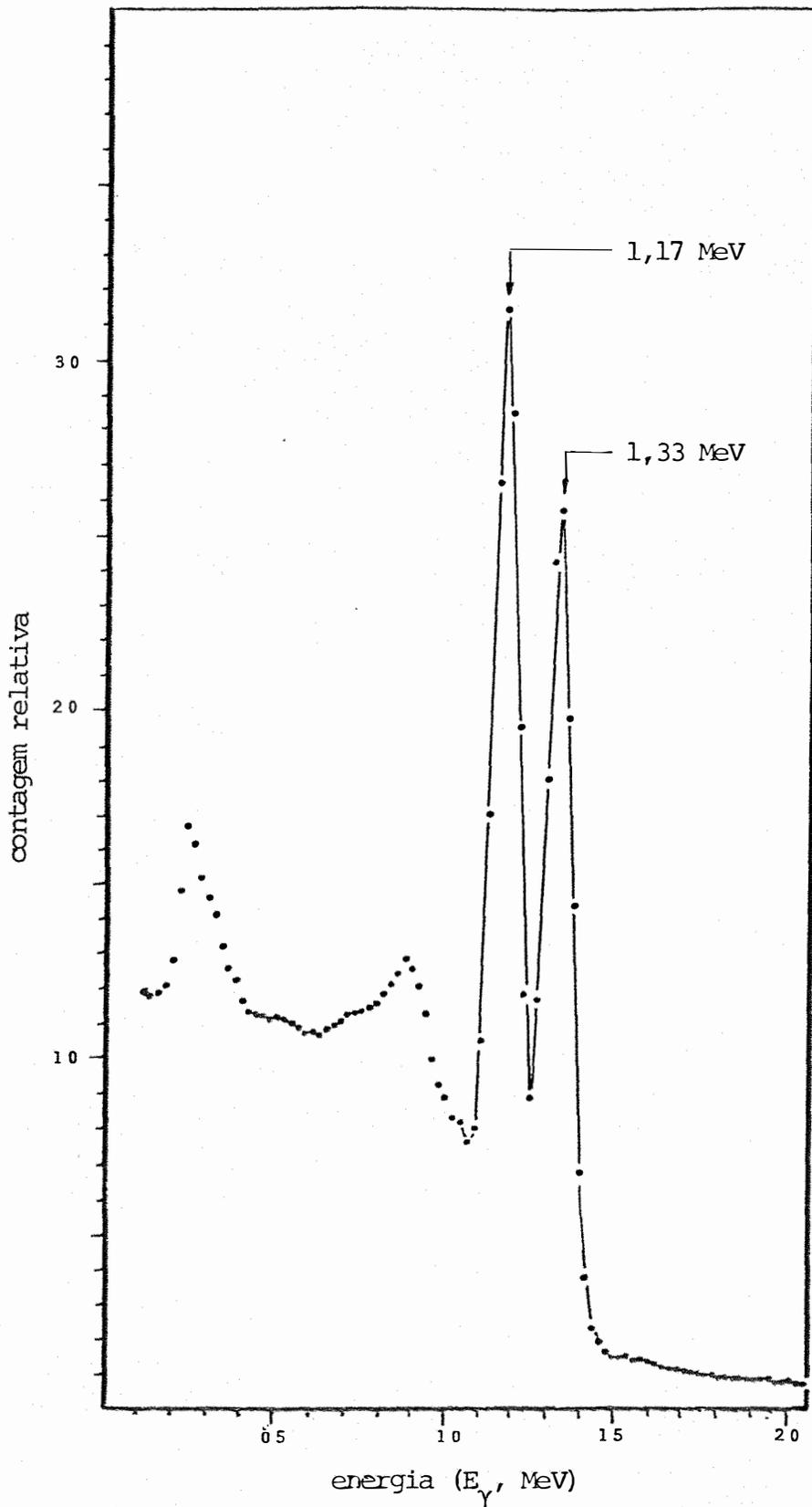


Fig. 8 - Espectro de raios gama da fonte externa-⁶⁰Co obtido com o espectrômetro gama monocanal.

locado um anel de papel de filtro Whatman nº 1. Com o auxílio de uma micropipeta, transferiu-se lentamente (e sob lâmpada infravermelha) para o papel, 1,4 μ Ci (12/1974) solução radioativa de ^{60}Co (item 5.2.2).

Após a transferência da solução, uniu-se as duas metades do anel com adesivo adequado, vedando-se o material radioativo.

O anel tem um furo central, de medidas idênticas ao do anel plástico, para permitir a passagem de um parafuso de fixação no elevador de amostra. Em resumo, para se usar a fonte externa, basta substituir o anel plástico do elevador de amostra pelo anel de Lucite contendo ^{60}Co .

Deve-se ressaltar que além de ser rápida, a substituição não requer cuidados especiais, pois a fonte de ^{60}Co apresenta uma pequena taxa de exposição, da ordem de 0,18 mR/hora a 10 cm de distância, bastando o uso de uma pinça para seu manuseio.

A constatação da pureza radioquímica e radioisotópica da fonte de ^{60}Co foi feita através da obtenção do espectro de raios gama (figura 8) obtido com o auxílio de espectrômetro monocanal, colocando-se a fonte radioativa a 10 cm da superfície do cristal cintilador.

6.3.2. Escolha da alta voltagem de trabalho do sistema detector para a fonte externa, em função do tipo de frasco, volume e "quenching".

De modo idêntico ao descrito no item 6.1.6, porém usando água destilada ao invés de solução radioativa, foram preparadas amostras com 5, 10, 15 e 20 ml, com e sem "quenching", em frasco de vidro Beckman e 5, 10, 15 e 19 ml para frasco de nylon. A alta voltagem foi variada de 700 a 1.400 volts, com tempo de detecção de 1 minuto, em cada posição.

6.3.3. Eficiência relativa de detecção do padrão externo

Em concordância com o descrito no item 6.1.3, a eficiência relativa do padrão externo foi calculada tomando-se como 100% a contagem do padrão externo obtida com as amostras sem "quenching".

6.3.4. Testes preliminares de uso da fonte externa para padronização de eficiência

Em 10 frascos de cada tipo (vidro Beckman, vidro Amersham, nylon e polietileno) foram colocado 8 ml de solução radioativa, e a seguir, adicionou-se água destilada e solução colorida nº 4 (verde de bromocresol, meio ácido, item 6.1.1), de acordo com o quadro abaixo, para completar o volume a 10 ml.

| Frasco nº | Volume (ml) | |
|-----------|-------------|------|
| | Solução 4 | Água |
| 1 | 0 | 2,0 |
| 2 | 0,1 | 1,9 |
| 3 | 0,2 | 1,8 |
| 4 | 0,3 | 1,7 |
| 5 | 0,5 | 1,5 |
| 6 | 0,7 | 1,3 |
| 7 | 1,0 | 1,0 |
| 8 | 1,3 | 0,7 |
| 9 | 1,6 | 0,4 |
| 10 | 2,0 | 0,0 |

Em seguida os frascos foram levados pa-

ra detecção por 1 minuto, com a alta voltagem em 975 volt; após, fixou-se a fonte externa no elevador de amostras e realizou-se outra série de contagens.

6.3.5. Variação da taxa de contagem da fonte externa em função do volume da amostra

Com a fonte externa em sua posição, foram feitas contagens, inicialmente em frascos vazios (5 repetições de cada tipo), pelo tempo de 1 minuto. Em seguida, foi adicionado em cada frasco, água destilada de 2 em 2 ml, realizando-se contagens em cada situação.

6.4. Espectro de pulsos

6.4.1. Espectro integral de pulsos para ^{32}P e ^{60}Co em função do tipo de frasco, volume e "quenching"

Foram colocados 4, 8, 12 e 16 ml de uma solução radioativa de ^{32}P em frascos de vidro Beckman (duas repetições) e 4, 8, 12 e 15 ml em frascos de nylon (também duas repetições). Em seguida, adicionou-se água destilada e solução colorida nº 4, completando-se o volume a 5, 10, 15 e 20 ml nos frascos de vidro e 5, 10, 15 e 19 ml nos de nylon.

Para a fonte externa, utilizou-se água destilada no lugar da solução radioativa, e o procedimento para a preparação das amostras foi idêntico àquele com ^{32}P .

Com a alta voltagem fixada em 975 volt foi inicialmente feito o levantamento do espectro integral de pulsos para ^{32}P em amostras com e sem "quenching". Para isto, o discriminador superior (D5) do canal A de contagem foi mantido em 9,9 volt e o inferior (D3) variado de 0,1 em 0,1 volt, a partir de 0,5 volt, fazendo-se detecções por 0,4 a 1 minuto, em cada posição. Após isto, com a fonte externa de ^{60}Co colocada em seu lugar, repetiu-se o procedimento para as amostras não radioativas.

As taxas de contagens, tanto as de ^{32}P como as de ^{60}Co , foram convertidas para valores relativos, to mando-se como unitárias aquelas obtidas com amostras sem "quenching".

6.4.2. Espectro diferencial de pulsos para ^{32}P

Devido a similaridade dos dados resultantes do item anterior, somente para ^{32}P em frascos de vidro Beckman foram feitos os espectros diferenciais. Estes espectros foram obtidos por processo gráfico, medindo-se nos espectros integrais (figura 27) as diferenças entre duas taxas de contagem sucessivas, ou seja, contagens obtidas com o discriminador inferior em x e $x + 0,1$ volt.

6.4.3. Espectros integral e diferencial de pulsos para ^{32}P em função da variação da alta voltagem

Utilizando-se as amostras com e sem "quenching" de 10 ml contidas em frascos de vidro Beckman (do item 6.4.1) fez-se o levantamento do espectro integral de pulsos para 1025 e 1100 volt, além de 975 volt, já realizado (item 6.4.1). A conversão dos espectros integrais para diferencial foi feita de maneira idêntica ao descrito no item 6.4.2.

6.5. Determinação de eficiência relativa de detecção para ^{32}P

6.5.1. Relação de canais e fonte externa

Em 10 frascos de vidro Beckman foram colocados 4, 8 e 16 ml de solução radioativa e 4, 8 e 15 ml em frascos de nylon; a seguir, adicionou-se água destilada e soluções "quencher" (item 6.1.1) para completar os volumes de 5, 10 e 20 ml para os vidros Beckman e 5, 10 e 19 ml para os de nylon. Os volumes utilizados de água e de solução colori

da foram suficientes para a obtenção de amostras com eficiências relativas para ^{32}P entre 25 e 100%; a título de ilustração, o quadro 5 mostra os volumes utilizados para amostras de 10 ml e para as amostras de 5 e 20 ml, manteve-se a mesma proporcionalidade.

Em seguida, os frascos foram levados para detecção por 2 minutos, com a alta voltagem em 975 volt e o discriminador 4 (D4) mantido em 2,2 volt para frascos de vidro Beckman e 2,6 volt para os de nylon. A seguir, colocou-se a fonte externa ^{60}Co em sua posição e fez-se outra série de medidas por 1 minuto cada.

6.5.2. Variação da calibração em função da alta voltagem

Tendo em vista que o experimento anterior, determinação de eficiência relativa de detecção para ^{32}P (relação de canais e fonte externa) se estendeu por 11 dias, haveria a possibilidade de flutuação eletrônica do equipamento de contagem, o que poderia vir a comprometer os resultados. Devido a isto, repetiu-se o experimento para a solução colorida nº 4 e frasco de vidro Beckman, incluindo-se o volume de 15 ml. A detecção foi feita em 975, 1.000, 1.050 e 1.100 volt. Para permitir o cálculo das eficiências relativas de detecção foram feitas 5 amostras sem "quenching" para cada volume.

6.6. Aplicação em solos

6.6.1. Avaliação dos métodos de padronização para extratos de solo: soluções extratoras de P

Devido ao grande número de soluções extratoras de P do solo, procurou-se utilizar aquelas mais empregadas. Assim, seguindo-se *CABALA R. (1972)*, *CABALA R. & FASSBENDER (1971)*, *CABALA R. & SANTANA (1972)*, *CASTRO BAHIA (1974)*, *CATANI et alii (1957)*, *CATANI & NAKAMURA (1971)*, CA-

QUADRO V - Volumes de água e de soluções "quenchers" utilizados na preparação de amostras de 10 ml, para determinação de eficiência relativa de ^{32}P por relação de canais e fonte externa, sendo a = 0,005%, b = 0,1%, c = 0,03%, d = solução diluída 1:10, e = solução 10-a e f = solução 10-b.

| Frasco nº | H ₂ O sol.1 | H ₂ O sol.2 | H ₂ O sol.3 | H ₂ O sol.4 | H ₂ O sol.5 | H ₂ O sol.6 | H ₂ O sol.7 | H ₂ O sol.8 | H ₂ O sol.9 | H ₂ O sol.10 | H ₂ O | | |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------|--------------------|-----|
| 1 | - | 2,0 | - | 2,0 | - | 2,0 | - | 2,0 | - | 2,0 | - | 2,0 | |
| 2 | 0,1 ^a | 1,9 0,5 ^d | 1,5 0,5 ^{e,d} | 1,5 | 1,5 | |
| 3 | 0,2 ^a | 1,8 1,0 ^d | 1,0 1,0 ^{e,d} | 1,0 | 1,0 | |
| 4 | 0,3 ^a | 1,7 2,0 ^d | - | 2,0 ^d | - | 2,0 ^d | - | 2,0 ^d | - | 2,0 ^d | - | 2,0 ^{e,d} | 0,0 |
| 5 | 0,5 ^a | 1,5 0,3 | 1,7 0,3 | 1,7 0,3 | 1,7 0,3 | 1,7 0,3 | 1,7 0,3 | 1,7 0,3 | 1,7 0,3 | 1,7 0,3 ^e | 1,7 | 1,7 | |
| 6 | 0,7 ^a | 1,3 0,5 | 1,5 0,5 | 1,5 0,5 | 1,5 0,5 | 1,5 0,5 | 1,5 0,5 | 1,5 0,5 | 1,5 0,5 | 1,5 0,5 ^d | 1,5 | 1,5 | |
| 7 | 1,0 ^a | 1,0 0,7 | 1,3 0,7 | 1,3 0,7 | 1,3 0,7 | 1,3 0,7 | 1,3 0,7 | 1,3 0,7 | 1,3 0,7 | 1,3 0,7 ^e | 1,3 | 1,3 | |
| 8 | 1,5 ^a | 0,5 1,0 | 1,0 1,0 | 1,0 1,0 | 1,0 1,0 | 1,0 1,0 | 1,0 1,0 | 1,0 1,0 | 1,0 1,0 | 1,0 1,0 ^e | 1,0 | 1,0 | |
| 9 | 1,5 ^b | 0,5 1,6 | 0,4 1,6 | 0,4 1,4 | 0,6 1,4 | 0,6 1,4 | 0,6 1,4 | 0,6 1,4 | 0,6 1,4 | 0,6 1,6 ^e | 0,4 | 0,4 | |
| 10 | 2,0 ^c | - | 2,0 | - | 2,0 | - | 2,0 | - | 2,0 | - | 1,3 ^f | 0,7 | |

VALCANTI (1974), CENTURION (1974), FERREIRA (1973), GUIMARÃES *et alii* (1970), NEPTUNE (1962), VETTORI (1969), FRIED & BROE-SHART (1967), HESSE (1971), OLSEN & DEAN (1965) e PAYNE & HANNA (1965), foram selecionados os extratores North Carolina, Catani, Bray 1, Bray 2, Olsen e Truog, de composições descritas no item 5.6.

Inicialmente foi feita uma agitação dos solos (item 5.5) com 100 ml das soluções extratoras, conforme as condições experimentais dadas no quadro 6.

QUADRO VI - Condições experimentais (relação solo/solução e tempo de agitação) empregadas para os extratores de fósforo do solo.

| Extrator | Solo/solução (g/ml) | Tempo de agitação (minutos) |
|----------------|------------------------|--------------------------------|
| North Carolina | 10/100 | 5 |
| Catani | 10/100 | 15 |
| Bray 1 | 10/100 | 1 |
| Bray 2 | 10/100 | 0,24 |
| Olsen | 5/100 | 30 |
| Truog | 1/100 | 30 |

Após isto filtrou-se em papel Whatman nº 1 e transferiu-se 50 ml de cada extrato para recipientes plásticos contendo previamente 2 ml de solução radioativa de ^{32}P . Do mesmo modo, com 5 repetições, 50 ml de água destilada foram transferidos para recipientes plásticos com 2 ml de solução radioativa. A contagem média destas amostras serviu como referência para cálculo das eficiências relativas.

De cada solução, 10 ml foram colocados em frascos de vidro Beckman e outros 10 ml em frascos de nylon. Com a alta voltagem fixada em 975 volt, canal A entre 0,5 (D3) e 9,9 volt (D5) e canal B entre 0,5 (D3) e 2,2 volt (D4) para frasco de vidro, e 2,6 volt (D4) para os de nylon, fez-se de-

tecção destas amostras por 2 minutos. Após isto, colocou-se a fonte externa de ^{60}Co em sua posição e repetiu-se a detecção por 1 minuto.

Para obtenção da curva de calibração, preparou-se uma série de padrões, constituída por 5 amostras sem "quenching" e 5 com "quenching" crescentes, para os dois tipos de frascos utilizados. Para isto, em 10 frascos de vidro Beckman e nylon, foram colocados 8 ml de solução radioativa de ^{32}P . Aos 5 primeiros frascos de cada tipo foi adicionado 2 ml de água destilada e aos outros cinco, água destilada e solução colorida nº 4, em proporções idênticas às amostras 2, 4, 6, 8 e 10 do quadro 5, completando-se o volume a 10 ml.

Após a detecção das amostras e padrões, sem e com fonte externa, adicionou-se mais 10 ml de solução de extratos aos frascos correspondentes, e fez-se nova detecção.

Também para este volume foi preparado outra série de padrões, colocando-se 16 e 15 ml de solução radioativa de ^{32}P em 10 frascos de vidro e nylon, respectivamente. Em seguida, o volume foi completado a 20 (vidro Beckman) e 19 ml (nylon), pela adição de água destilada e solução colorida nº 4, nas mesmas proporções usadas anteriormente.

6.6.2. Avaliação dos métodos de padronização para extratos de solo: fracionamento de P

As amostras foram obtidas seguindo-se a metodologia descrita por *CATANI & TAGLIA (1968)* sobre fracionamento de P do solo, utilizando-se 50 ml 1N NH_4Cl , 0,5N NH_4F , 0,5N H_2SO_4 e 0,1N NaOH (item 5.7) como soluções fracionadoras e 1 grama dos solos Latossol Roxo (item 5.5.1) e Podzolizado Lins Marília var. Marília (item 5.5.6).

Do fracionamento, 43 a 44 ml foram transferidos para recipientes plásticos contendo 2 ml de solução radioativa. De modo idêntico ao procedimento anterior, 10 ml dessas soluções foram colocados em frascos de vidro Beckman e outros 10 ml em frascos de nylon, detectados sem e com a

fonte externa. A seguir, adicionou-se mais 10 ml de solução aos frascos correspondentes e fez-se nova detecção.

A detecção para cada tipo de frasco e volume foi feita conjuntamente com a dos padrões preparados para o experimento anterior.

7. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

7.1. Condições experimentais

7.1.1. Espectro de absorção das soluções "quenchers"

Seguindo-se o procedimento descrito no item 6.1.1, obteve-se os espectros de absorção mostrados na figura 9 para as dez soluções coloridas utilizadas como "quenchers". As eficiências relativas para ^{32}P destas amostras são entre 40 e 50%, em frascos de vidro Beckman, com 10 ml de volume (estas amostras correspondem aos frascos de número 8 do quadro 5 do item 6.5.1, com eficiências representadas na figura 27).

Ao lado da grande variação das faixas de absorção nestes espectros, pode-se notar que a absorção em comprimentos de onda acima de 450 nm, não afetam muito a eficiência de detecção (figuras 9f, 9g, 9h, 9i e 9j), ocorrendo o inverso para comprimentos de onda menores. Em outras palavras, apesar de ser subjetivo, soluções de coloração pouco intensas em azul (figura 9f), vermelho (9g), roxo (9h), rosa (figura 9i) e verde (9j), não afetam a eficiência de detecção pelo efeito Cerenkov, enquanto que soluções amareladas, de mesma intensidade (figuras 9a, 9b, 9c e 9d), causam uma apreciável diminuição da eficiência. Assim, em trabalhos de determinação de radioisótopos emissores beta de alta energia em urina, há necessidade de um tratamento de descolorização (CAMERA & TANGUY, 1968; FRANCOIS, 1967 e NARROG, 1965) e por outro lado, a determinação de ^{56}Mn em solução levemente rosea (VOLPI & PORGES, 1965) e ^{32}P em solução azulada (PLESUMS & BUNCH, 1971), parece não afetar a eficiência de detecção.

Isto concorda plenamente com o espectro de emissão eletromagnético do efeito Cerenkov (item 3.4 figura 5), onde há predominância de fótons na região ultravioleta e azul. Portanto, soluções amareladas ou com faixa de absorção no ultra-violeta, devem ser evitadas no efeito Cerenkov. Deve ser lembrado que a presença dos anions nitrato e nitrito afetam a eficiência de detecção, devido as suas absor

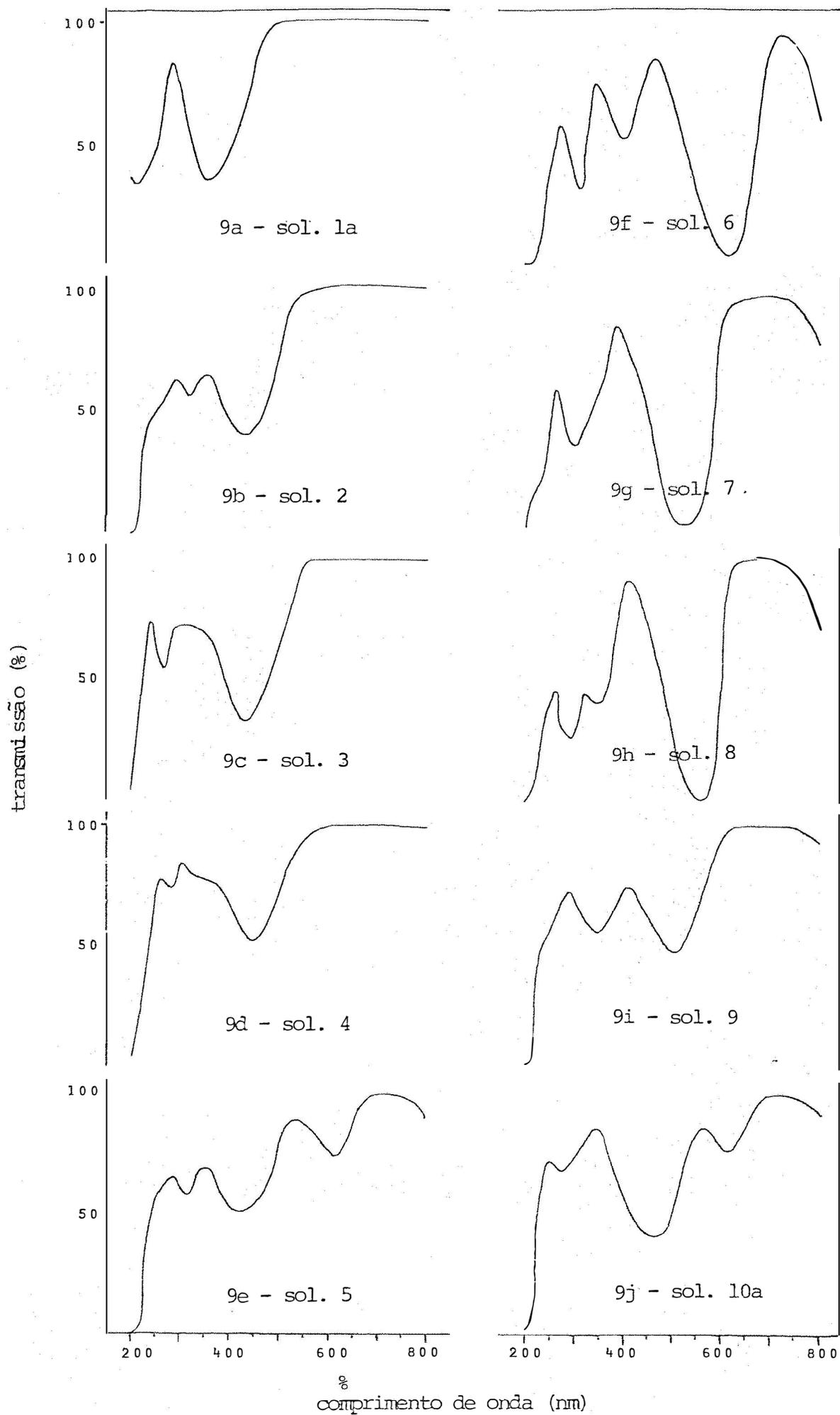


Fig. 9 - Espectro de absorção das soluções coloridas usadas como "quenchers".

ções na região ultra-violeta (BITTENCOURT, 1968; HABERER, 1966; ROBINSON, 1969).

7.1.2. Alta voltagem do sistema detector para ^{32}P em função do tipo de frasco, volume e "quenching"

Os dados obtidos, seguindo-se o procedimento descrito no item 6.1.6, foram convertidos para taxa de contagem e estão representados graficamente na figura 10. Para soluções sem coloração, em todos os volumes analisados, obteve-se um máximo de taxa de contagem em 975 volt, para os frascos de vidro Beckman e em 950 volt para os de nylon, enquanto que para as soluções coloridas o valor máximo foi obtido em 1.000 volt (para amostras de 5 e 10 ml) e 1.050 volt para os frascos de vidro, e em 975 volt para os de nylon. Ainda que pequena a diferença entre as altas voltagens para os dois tipos de frascos, pode-se explicar a necessidade do uso de menor tensão na detecção das amostras contidas em frascos de nylon devido a maior transmissão de suas paredes aos fótons da região do ultra-violeta e consequente produção de um pulso eletrônico de amplitude já adequada.

Apesar de haver esta pequena diferença nas altas voltagens, na maior parte do trabalho foi mantida em 975 volt, uma vez que a taxa de contagem pouco varia quando se desloca a alta voltagem em mais ou menos 25 volts do seu ponto máximo. Para frascos de vidro Amersham e polietileno foram obtidos resultados similares e também para estes, a alta voltagem foi fixada em 975 volt.

Também deve ser notado que apesar das amostras coloridas terem o mesmo grau de "quenching", a perda de eficiência relativa é menor para amostras de 5 ml do que para aquelas de maior volume.

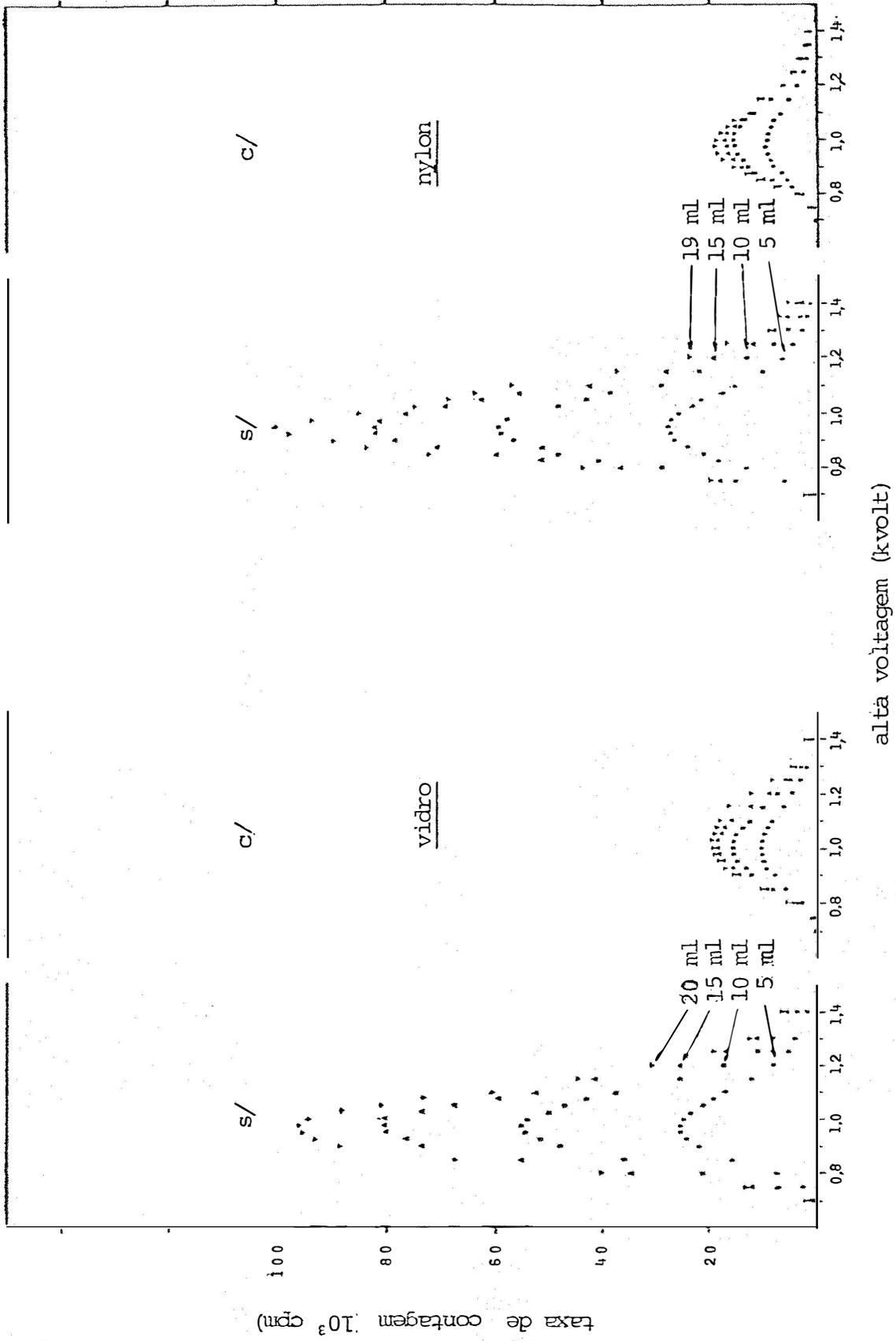


Fig. 10 - Taxa de contagem para ^{32}P em função da alta voltagem para amostras radioativas sem e com "quenching", contida em frascos de vidro Beckman e nylon, em diferentes volumes.

7.1.3. Variação da taxa de contagem da radiação de fundo em função do volume da amostra

Com as contagens obtidas no ensaio descrito no item 6.1.7, calculou-se as taxas de contagem e as médias para cada tipo de frasco. As médias de taxa de contagem da radiação de fundo, em função do volume, encontram-se representadas na figura 11.

Concordando com *HABERER (1966)*, que trabalhou com frascos de vidro e de polietileno, o volume de água parece não alterar a taxa de radiação de fundo, obtida com frascos vazios. Os frascos de nylon apresentaram a menor radiação de fundo (entre 12,22 e 15,42 cpm), seguidos dos de polietileno (13,86 e 21,94 cpm) e dos frascos de vidro. Quanto aos frascos de vidro, notou-se uma diferença entre as médias obtidas com os frascos de fabricação Amersham (entre 19,74 e 21,60 cpm) e os Beckman (entre 14,78 e 29,50 cpm), e ambas as médias não superiores àquelas obtidas com os frascos plásticos, concordando com *LAÜCHLI, 1969*.

Segundo *DALRYMPLE & LANPHERE (1969)*, o radioisótopo natural ^{40}K , emissor beta de alta energia, com uma abundância isotópica de 0,0118% e meia vida de $1,3 \cdot 10^9$ anos, apresenta uma atividade de 165,6 partículas beta por grama de potássio. A sua presença na matéria prima para a fabricação do vidro pode explicar a maior taxa de radiação de fundo destes frascos em relação aos de plástico. De acordo com *ROSS (1970)*, algumas partículas beta emitidas pelo ^{14}C podem produzir o efeito Cerenkov em plásticos, tais como o polietileno e nylon, devido aos valores relativamente altos dos seus índices de refração. Havendo uma atividade de aproximadamente 15,3 partículas beta por grama de carbono natural (*LIBBY, 1967*), e isso poderia explicar a origem da radiação de fundo nos frascos de plásticos.

O fato de ser ínfima a concentração de ^{40}K e ^{14}C em água destilada, pode-se dizer que a maior contribuição da radiação de fundo seja dos próprios frascos e não da água. Ressalte-se que a radiação de fundo acusada pelo

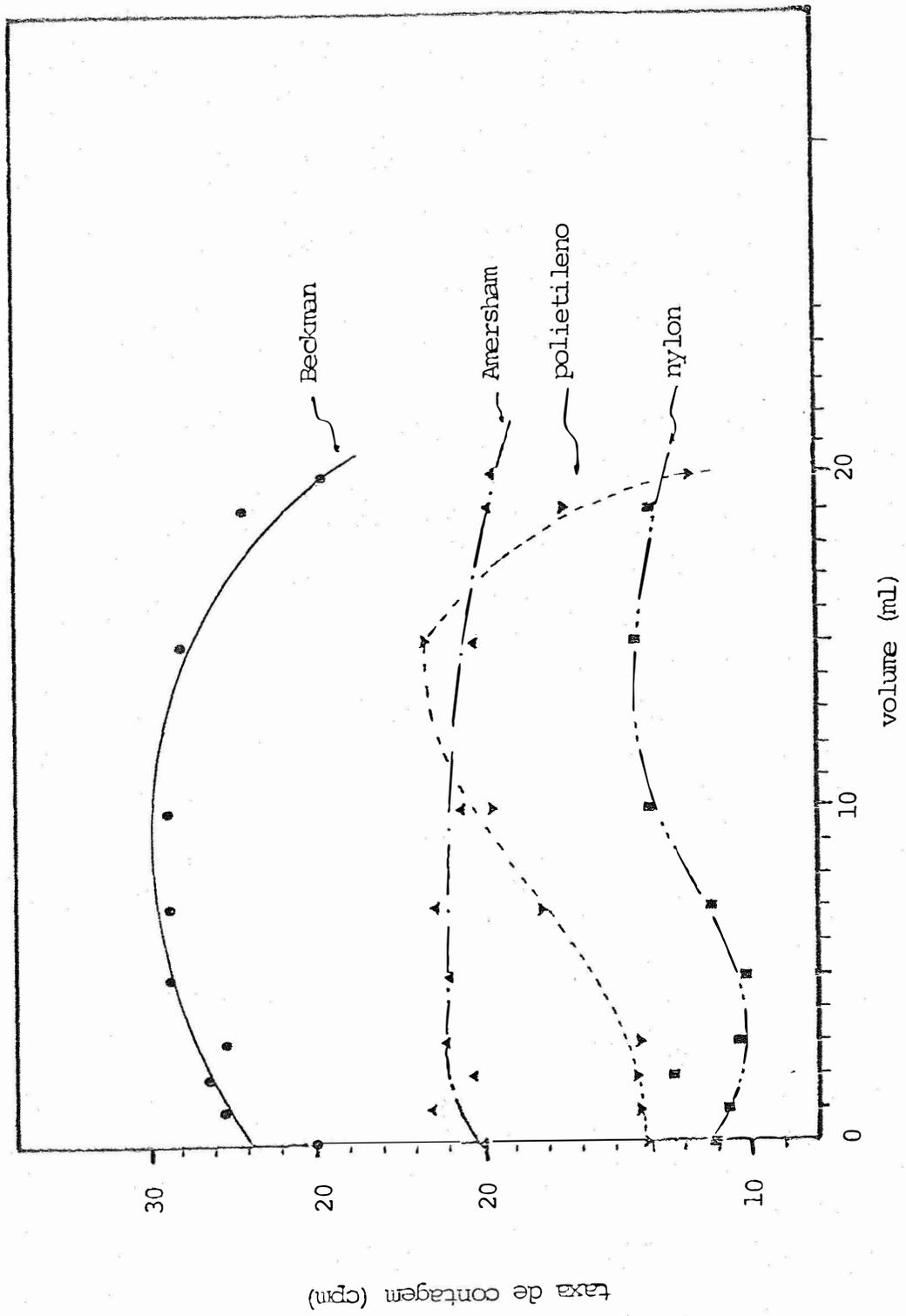


Fig. 11 - Variação da taxa de contagem da radiação de fundo em função do tipo de frasco e volume de água destilada.

equipamento, na ausência de qualquer frasco é da ordem de 8 cpm.

7.1.4. Detecção de ^{32}P em volumes crescentes de solução radioativa

Com as contagens obtidas no experimento 6.1.7, calculou-se a taxa líquida de contagem e a média para cada tipo de frasco utilizado em função do volume, que estão representadas na figura 12-a.

Para os dois tipos de vidro as contagens são aproximadamente iguais e diretamente proporcionais ao volume até 11 ml, após o qual sofre uma redução crescente na proporcionalidade. Os frascos plásticos apresentam sempre uma maior eficiência de detecção, confirmando resultados obtidos no item 6.3.4, concordando com *HABERER (1966)* e uma proporcionalidade direta até 16 ml de solução radioativa.

Tomando-se como referência as médias de contagem dos frascos de vidro Beckman, calculou-se o aumento percentual de contagem que se obtém quando se detecta o mesmo volume de solução radioativa com outro tipo de frasco. Estes aumentos percentuais encontram-se representados na figura 12-b.

Deve ser salientado que os frascos de nylon mostram-se mais eficientes que os de polietileno até 17 ml. O aumento percentual que se tem na eficiência de detecção varia de 43,5 a 56% para os frascos de nylon e 33 a 75% para os de polietileno, dependendo do volume da solução, confirmando os dados de *FRANCOIS (1972)*.

Concordando com *PARKER & ELRICK (1970)*, devido ao não aumento apreciável da radiação de fundo com o volume (item 7.1.3, figura 11), deve-se utilizar o volume máximo possível da amostra, para obtenção de maior sensibilidade.

7.1.5. Detecção de uma mesma atividade de ^{32}P em volumes crescentes de água

As médias de contagens para cada tipo

fig. 12a

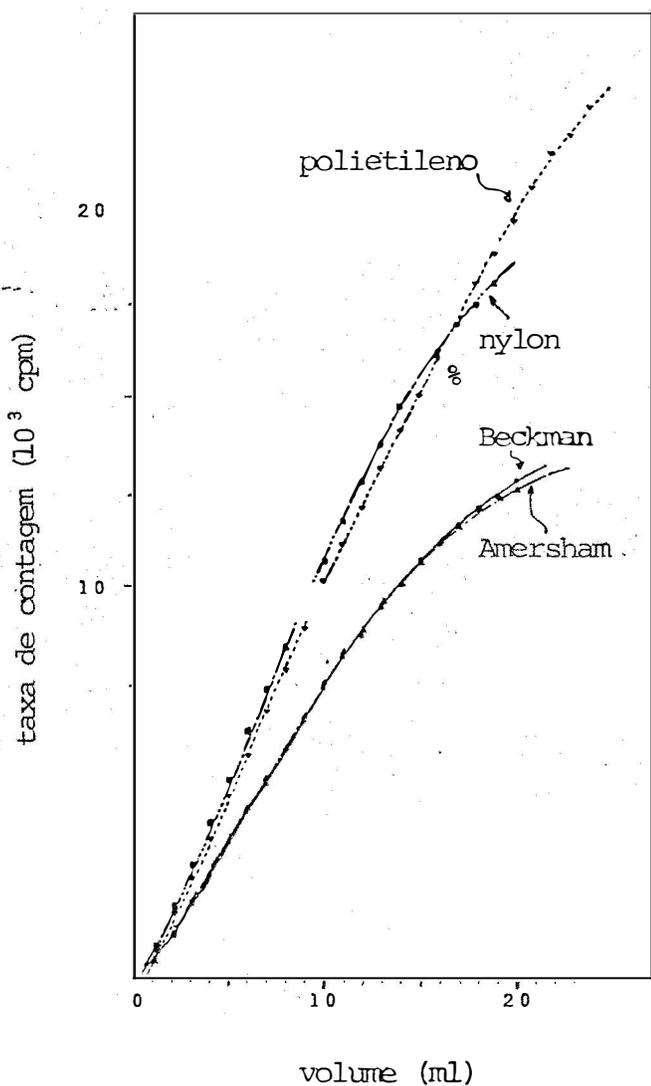


fig. 12b

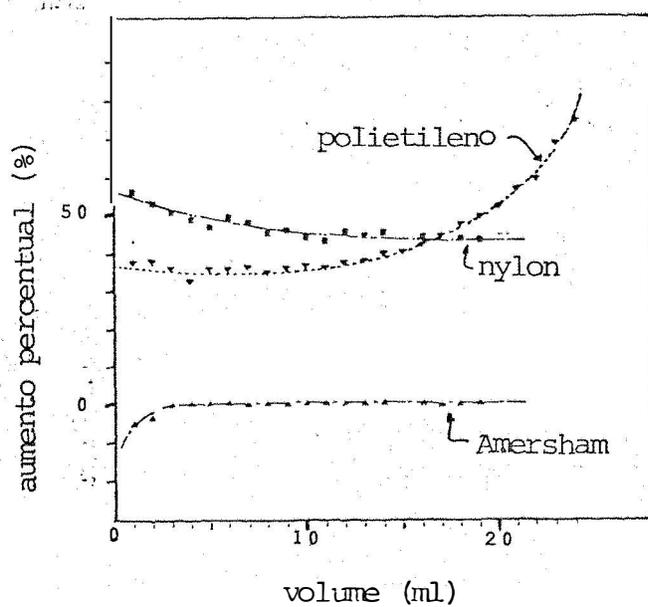


Fig. 12a - Taxa de contagem de ^{32}P em volumes crescentes de solução radioativa, para quatro tipos de frascos.

Fig. 12b - Aumento percentual da taxa de contagem para três tipos de frascos, com referencia aos de vidro Beckman.

de frasco, em função do volume de água adicionada a uma mesma atividade de ^{32}P , encontram na figura 13-a.

Do mesmo modo que o anterior, calculou-se o aumento percentual de contagem com referência aos frascos de vidro Beckman, e os dados estão representados na figura 13-b.

Como era de se esperar pelos resultados do ítem anterior, os dois tipos de vidro comportaram-se de maneira idêntica e os de plástico apresentaram uma maior eficiência de detecção, sendo os de nylon superiores aos de polietileno, até 17 ml de solução radioativa.

Para os frascos de vidro foi obtido um máximo na taxa líquida de contagem aos 10 ml de solução radioativa, com um leve declínio para menores e maiores volumes; assim, em 6 e 14 ml de solução, a diminuição não ultrapassa a 5% do valor máximo obtido.

Aos 9 ml deu-se o máximo para os frascos de nylon, com um leve declive para menores e maiores volumes, de modo idêntico aos de vidro; para os de polietileno há um patamar entre 11 e 15 ml, concordando com *FRANCOIS (1973)*, *GOULD et alii (1972)*, *HABERER (1966)*, *HAVILAND & BIEBER (1970)*, *MATTHEWS (1968)* e *PARKER & ELRICK (1970)*. Os aumentos percentuais em relação aos frascos de vidro Beckman foram aproximadamente os mesmos do experimento anterior, como já era esperado.

7.1.6. Correlação entre eficiência relativa e relação de canais para ^{32}P em função da largura do canal B (monitor)

Pelas taxas de contagem dos canais A (integral) e B (monitor), obtidas de acordo com o procedimento descrito no item 6.2.1, calculou-se as relações de canais (item 6.1.5) e as eficiências relativas de detecção para ^{32}P (item 6.1.3). Estes dados estão representados na figura 14, onde de modo geral, nota-se uma regressão linear entre estas variáveis para os diferentes valores do discriminador 4 (D4).

fig. 13a

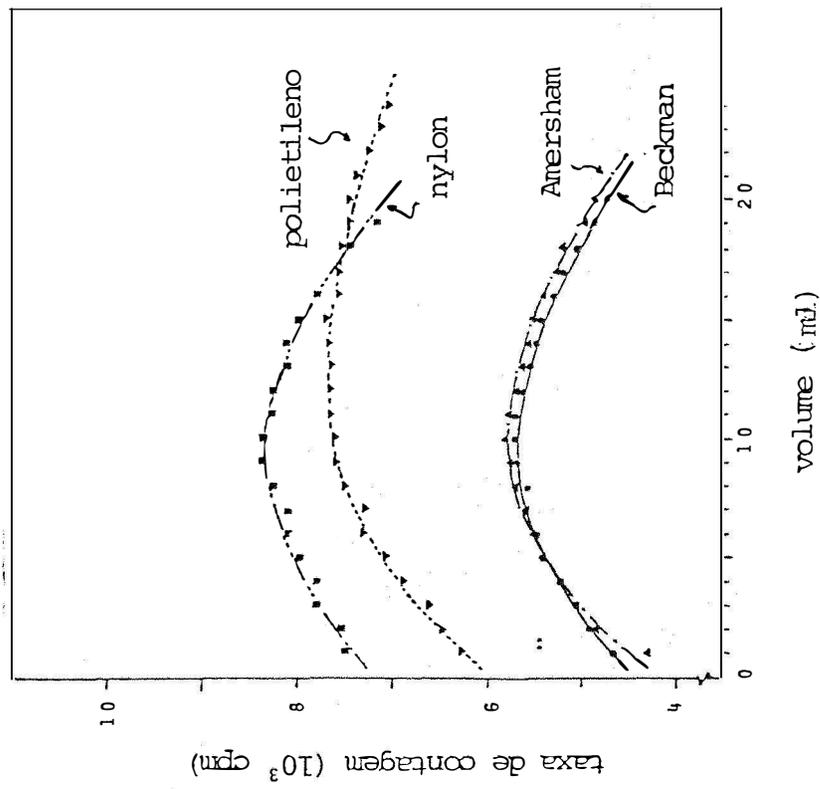


fig. 13b

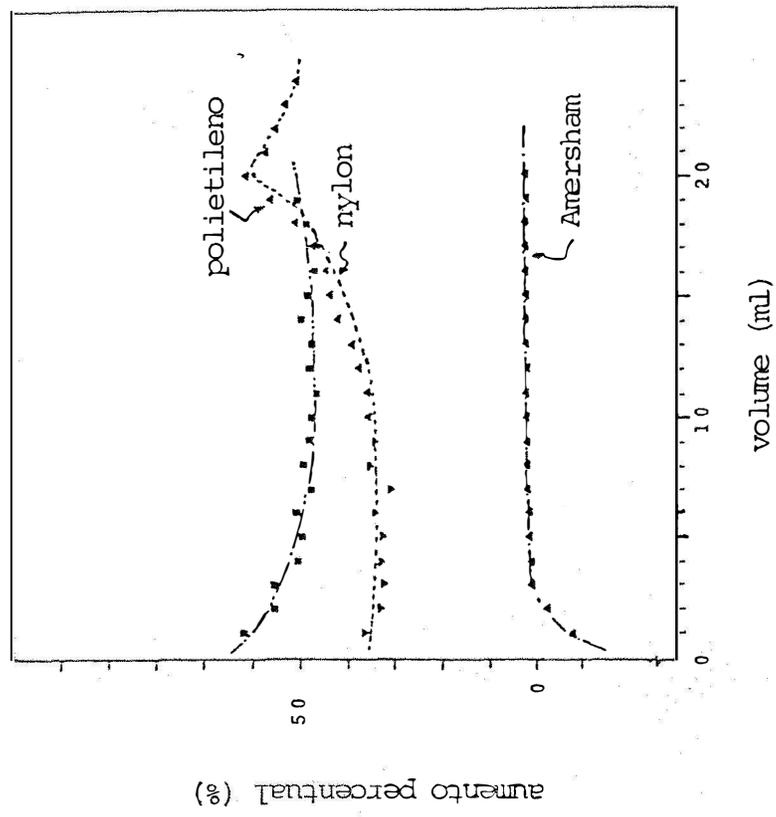


Fig. 13a - Taxa de contagem de mesma atividade de P em volumes crescentes de água, para quatro tipos de frascos.

Fig. 13b - Aumento percentual da taxa de contagem para três tipos de frascos, com referência aos de vidro Beckman.

De acordo com o bom senso, deve-se preferir uma correlação que seja linear e de inclinação adequada, porque oferece facilidade de cálculo e calibração, além de assegurar sensibilidade. Então adotou-se como critério para a escolha do discriminador 4 (D4), e conseqüentemente a largura do canal B (monitor), aquela curva que resulta em valor aproximado de 2,5 para a relação de canais para amostra sem "quenching". Sendo assim, tem-se uma variação de 0,01 a 0,02 unidades no valor da relação de canais para variação de 1% na eficiência relativa para ^{32}P .

Com este critério para os frascos de vidro é aconselhável utilizar-se 2,2 volt como discriminador superior (D4) para o canal B (monitor), enquanto que para os frascos de polietileno e nylon deve-se preferir 2,4 e 2,6 volt respectivamente.

7.1.7. Alta voltagem de trabalho do sistema detector para a fonte externa, em função do tipo de frasco, volume e "quenching"

As taxas de contagens obtidas de acordo com o item 6.3.2, estão representadas nos gráficos da figura 15.

Convém notar que há semelhança destes gráficos com aqueles obtidos para ^{32}P (item 7.1.2. figura 10). Para as soluções sem coloração em frascos de vidro Beckman, o máximo da taxa de contagem foi conseguida a 1.000 volt e para os frascos de nylon, a 950 volt, enquanto que para as soluções coloridas foi obtido em 1.025 volt para o vidro Beckman, e 975 - 1.000 volt para os de nylon. Apesar de se constatar a ocorrência de máximos em pontos pouco diferentes, na maior parte do trabalho a alta voltagem foi mantida em 975 volt, pelo mesmo motivo apontado no item 7.1.2, para ^{32}P .

Para as amostras sem coloração, as taxas máximas de contagens para cada volume e tipo de frasco, concordam com as obtidas no item 7.5.2 (figura 24), mas para as amostras com coloração, os valores máximos diminuem com o

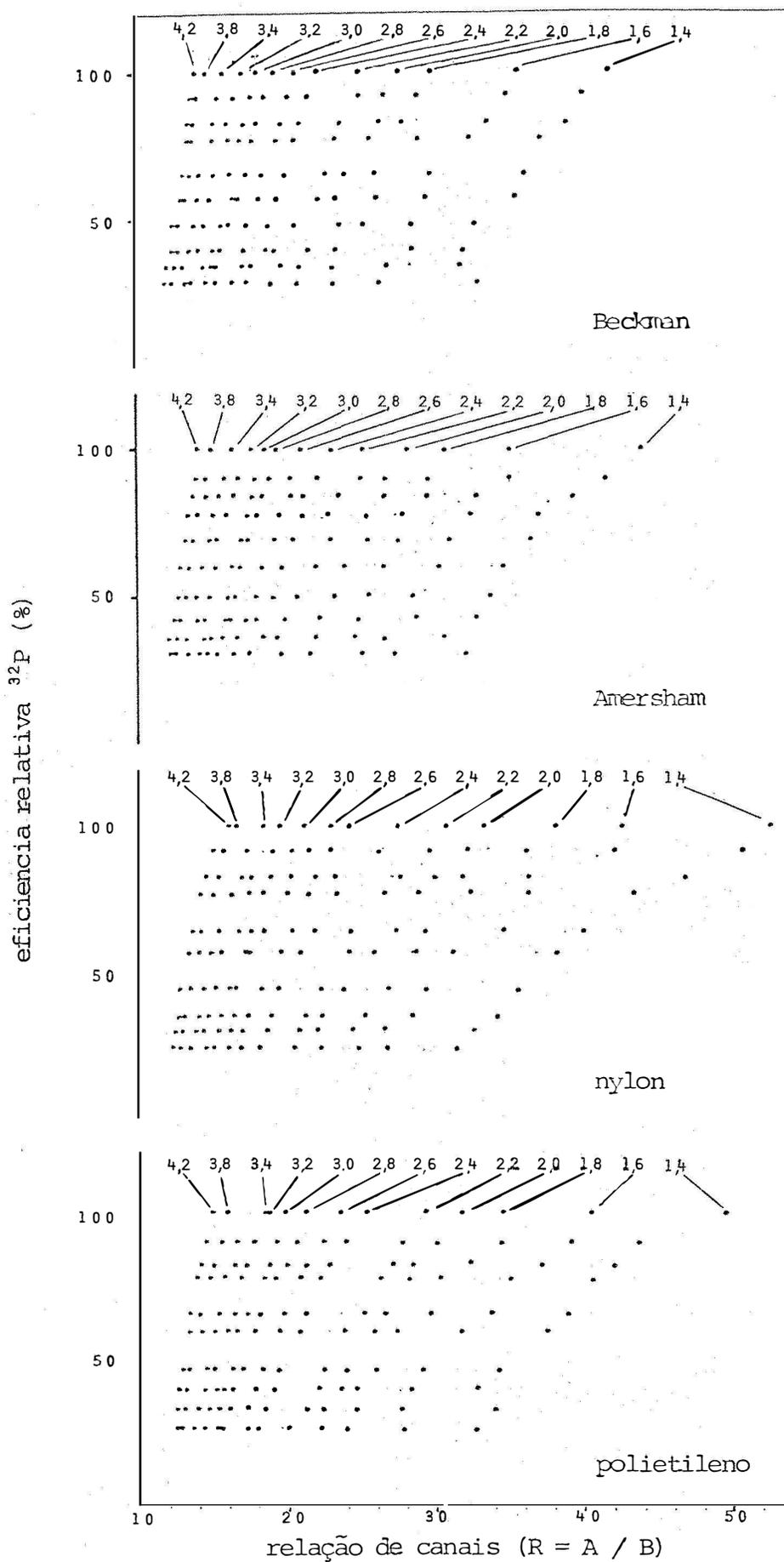


Fig. 14 - Correlação entre eficiencia relativa e relação de canais para ³²P em função da largura do canal B (monitor; entre 0,5 volt e o valor dado sobre as curvas).

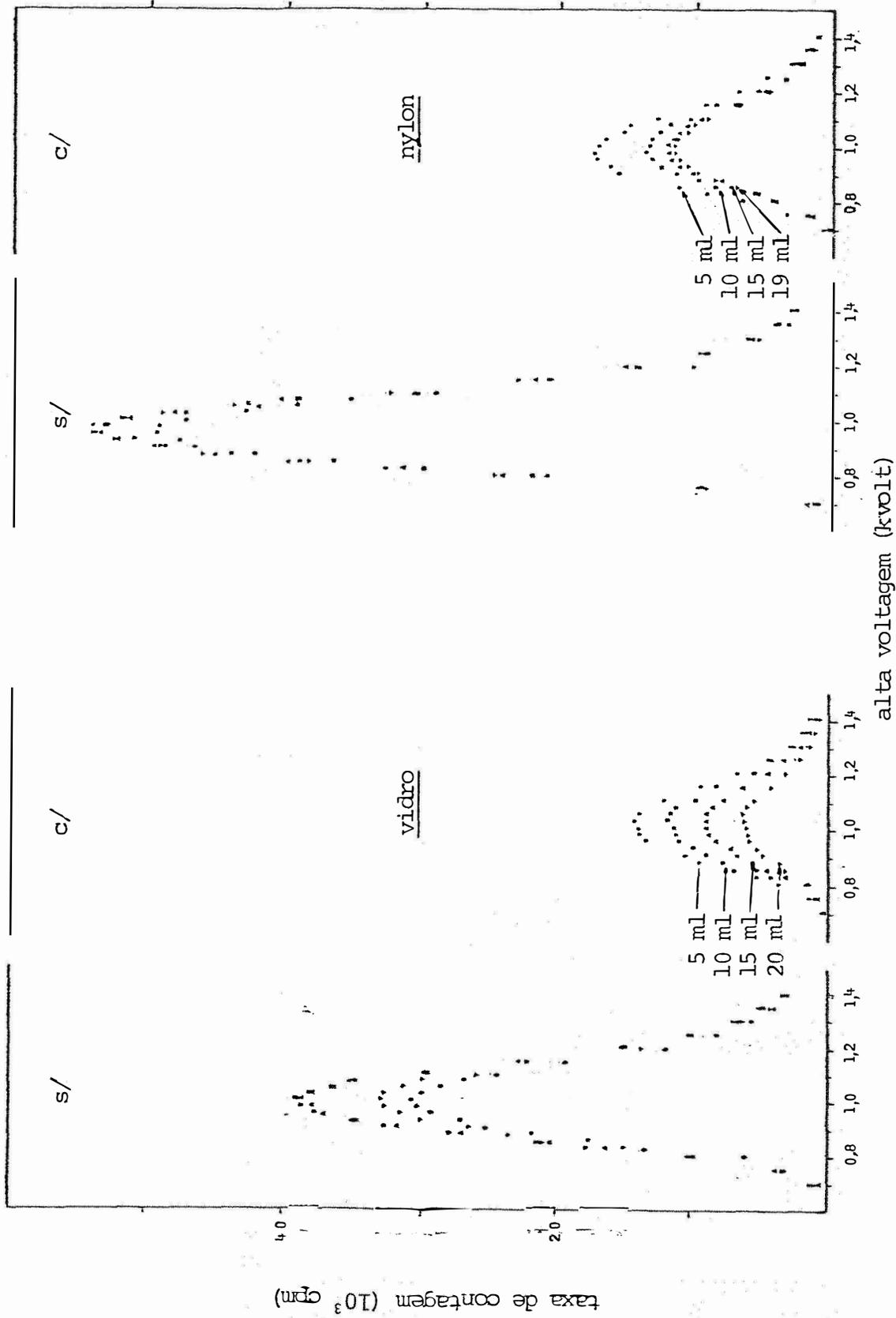


Fig. 15 - Taxa de contagem da fonte externa (⁶⁰Co) em função da alta voltagem para água destilada da sem e com "quenching", contida em frascos de vidro Beckman e nylon, em diferentes volumes.

aumento de volume. Nota-se também que nas amostras coloridas de mesmo grau de "quenching", a perda da eficiência relativa é bem maior para frascos com 19 ml (nylon) ou 20 ml (vidro) em relação a 5 ml, de modo idêntico ao ^{32}P (item 7.1.2).

7.2. Testes preliminares do uso da fonte externa de ^{60}Co para padronização da eficiência de detecção

Pelas taxas líquidas de contagem das amostras, sem e com fonte externa de ^{60}Co , obtidas de acordo com o procedimento descrito no item 6.3.4, calculou-se a taxa de contagem devido à fonte externa. Em seguida, tomando-se a contagem das amostras sem "quenching" como 100%, determinou-se as eficiências relativas para ^{32}P e ^{60}Co nas outras amostras (itens 6.1.3 e 6.3.3), e os valores obtidos são mostrados na figura 16-a e 16-b.

Notou-se altas correlações lineares entre as taxas de contagens ou eficiências relativas para ^{32}P e ^{60}Co , para os diferentes tipos de frascos, podendo-se antever o uso de tal fonte para a avaliação da eficiência de detecção de ^{32}P pelo método de padronização externa.

Por outro lado, confirmando resultados já obtidos (item 7.1.4, figura 11; item 7.1.5, figura 12) percebe-se nitidamente uma maior eficiência de detecção para os frascos plásticos (nylon e polietileno) em relação aos de vidro, contendo 10 ml de solução radioativa (confirmando os resultados dos itens 7.1.4 e 7.1.5).

7.3. Espectros de pulsos

7.3.1. Espectro integral de pulsos para ^{32}P e ^{60}Co em função do tipo de frasco, volume e "quenching"

Os espectros foram obtidos conforme o descrito em 6.4.1 e os resultados aparecem nas figuras 17 a-e.

fig. 16a

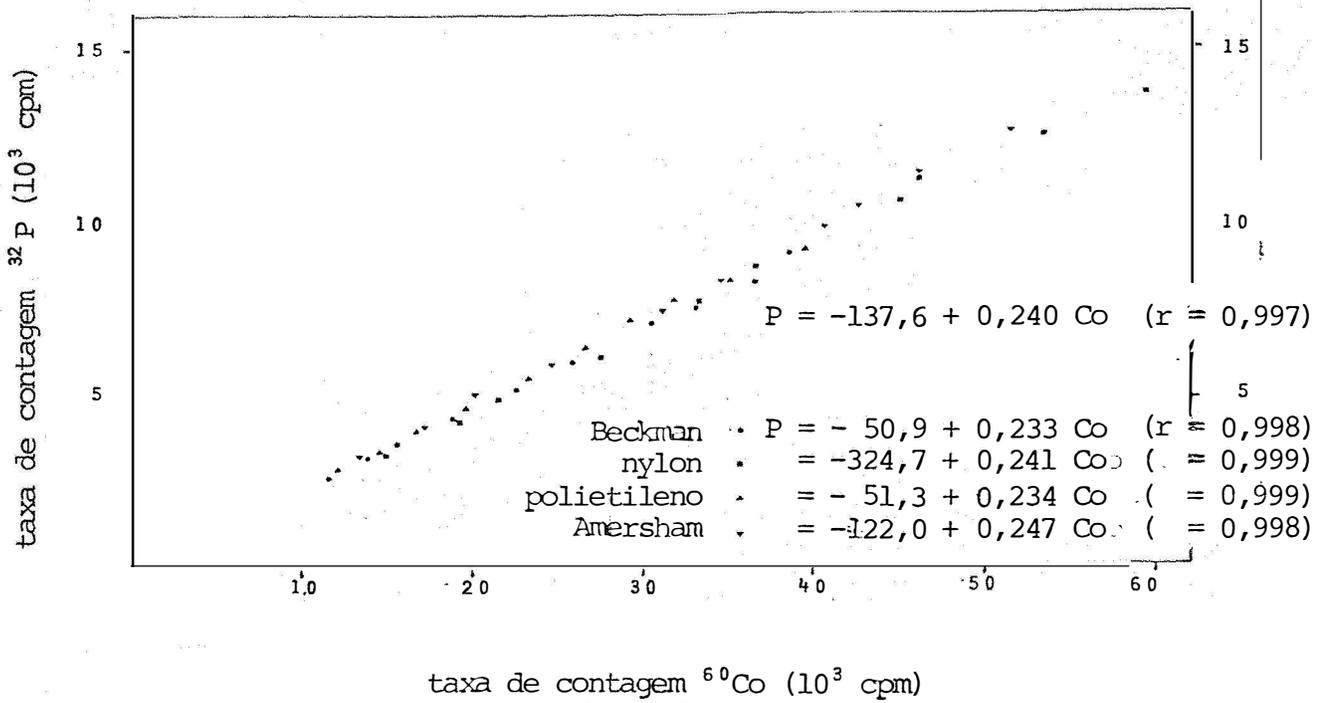


fig.16b

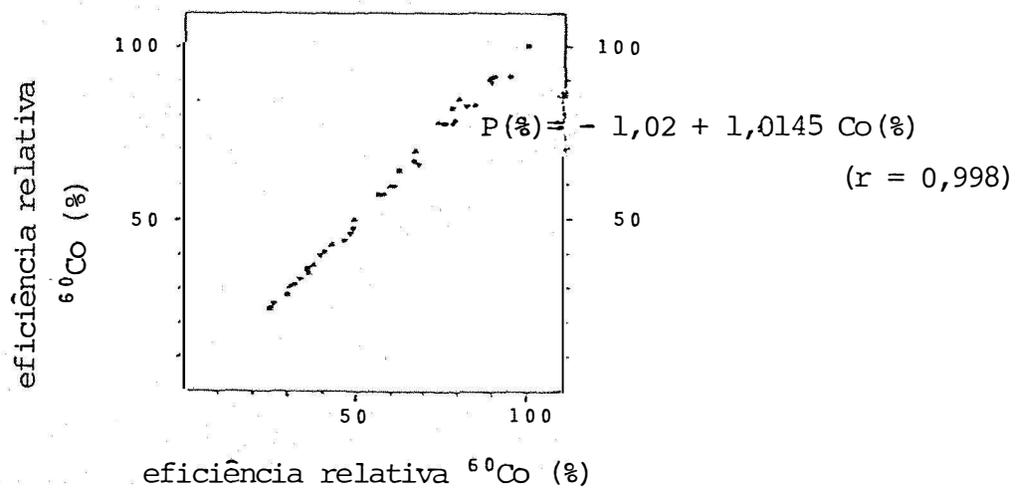


Fig. 16 - Correlação entre taxas de contagens e eficiências relativas de ^{32}P e ^{60}Co , em amostras de 10 ml contidas em quatro tipos de frascos.

A forma do espectro parece não depender do tipo de frasco, volume e radioisótopo (^{32}P ou ^{60}Co), para a alta voltagem de 975 volt. Isto leva a pensar que o espectro de pulsos devido a fonte externa seja predominantemente de elétrons, semelhante ao das partículas beta, ou seja, de elétrons do efeito Compton; de fato, um estudo das probabilidades de interação das radiações gama do ^{60}Co (1,17 e 1,33 MeV) com a água, leva a esta conclusão (JOHNS & LANGHLIN, 1956; WHYTE, 1959). Deve ser notado que nos espectros integrais das soluções sem "quenching" aparecem pulsos até com a amplitude máxima de 9,8 a 9,9 volt (WIEBE *et alii*, 1991). Isto já era esperado, a partir dos dados citados no item 5.1.2 e 7.1.7, onde a taxa máxima de contagem para as amostras com e sem "quenching" foram todas obtidas ao redor de 975 volt.

Quando se compara os espectros integrais para ^{32}P e ^{60}Co de amostra sem "quenching" de mesmo volume de 10 ml (17-e), nota-se uma pequena diferença quanto a inclinação das curvas, na seguinte ordem: vidro - ^{60}Co > vidro - ^{32}P > nylon - ^{60}Co > nylon - ^{32}P , podendo-se afirmar que há uma maior predominância de pequenos pulsos no espectro integral para os frascos de vidro do que nos de nylon, ocorrendo o inverso para pulsos de maior amplitude. A explicação pode ser dada considerando-se que de todos os fótons produzidos por uma dada partícula beta (ou elétron), os da região ultravioleta são mais absorvidos pelo vidro, resultando daí um pulso de amplitude menor, comparativamente ao obtido com o frasco de nylon, nas mesmas condições.

Deve ser ressaltado que apesar dos espectros serem similares, não são idênticos e a pequena variação das curvas para os diferentes volumes confirmam que a relação de canais depende do volume e do tipo de frasco (item 7.5.1).

7.3.2. Espectro diferencial de pulsos para ^{32}P

Os espectros diferenciais foram obtidos segundo o procedimento descrito em 6.4.2. A figura 18

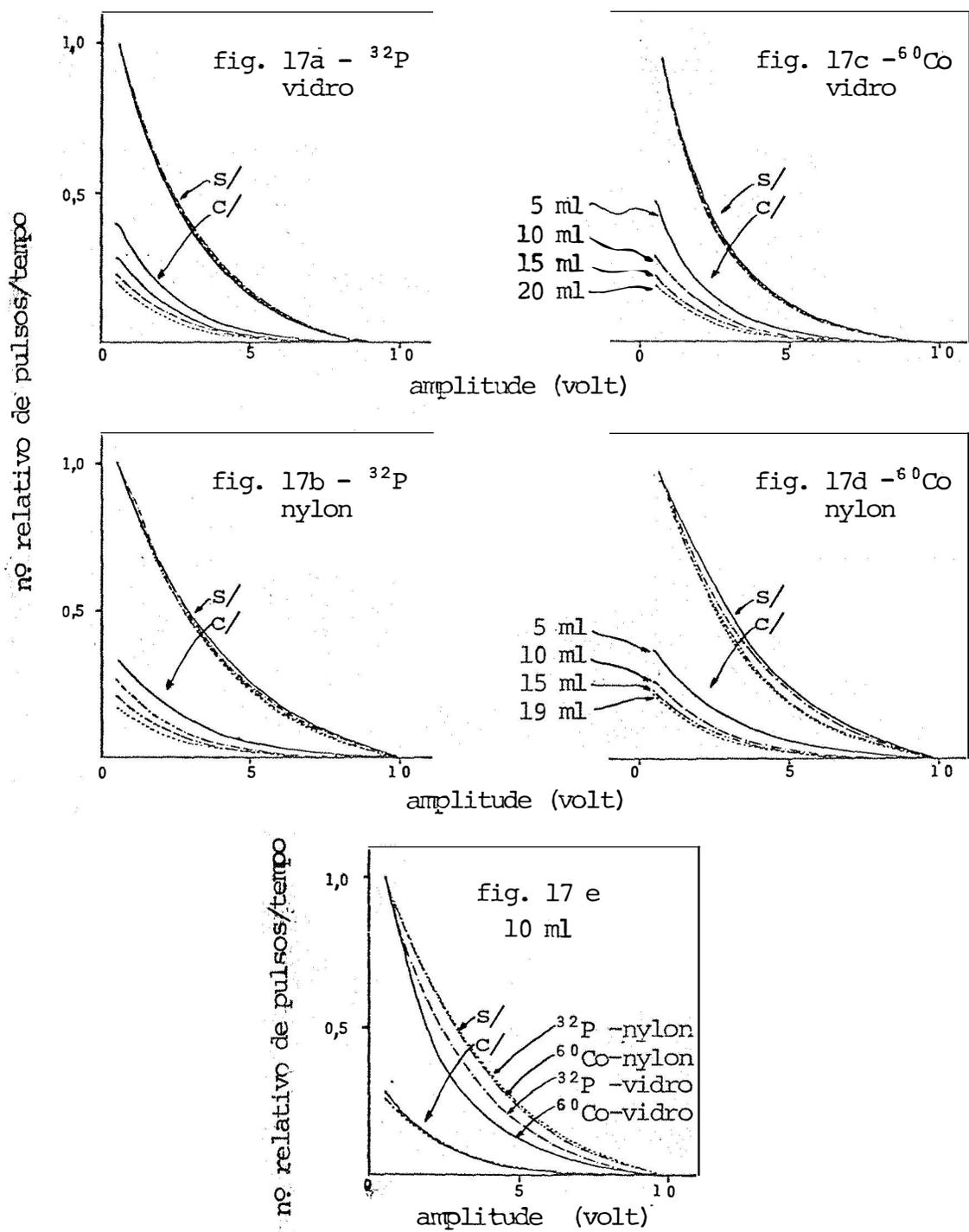


Fig. 17a-d. Espectro integral de pulsos para ^{32}P e ^{60}Co , em função do tipo de frasco, volume e "quenching".

Fig. 17 e. Espectro integral de pulsos para ^{32}P e ^{60}Co , em função do tipo de frasco e "quenching", para amostra de 10 ml.

mostra o espectro integral diferencial obtido para ^{32}P , com e sem "quenching", para volume de 5 ml.

O valor da relação de canais depende do volume da amostra (item 7.5.1) e, portanto, era de se esperar que os espectros diferenciais para amostras sem "quenching" de 5 e 20 ml apresentassem um menor número de pulsos de pequena amplitude do que o espectro de 10 e 15 ml, e consequentemente um número maior de pulsos de alta amplitude. Os espectros diferenciais obtidos não evidenciaram este fato.

7.4. Influência da variação de alta voltagem

7.4.1. Relação de canais

Com as taxas líquidas de contagem dos canais A e B, obtidas de acordo com o procedimento descrito em 6.2.3, calculou-se as relações de canais, mostradas na figura 19.

Como já era esperado pelos resultados do item 7.1.2 (figura 10), as curvas apresentaram a mesma forma para os frascos de vidro e nylon. De modo geral, apesar das relações de canais variarem com a alta voltagem e o volume, pode-se estimar uma variação de 0,015 a 0,018 unidades na relação de canais por volt para amostras sem "quenching" e 0,007 a 0,008 para amostras com "quenching", ao redor de 975 volt.

Como já foi visto no item 7.1.6, uma correlação entre eficiência relativa para ^{32}P e relação de canais, apresentou uma variação de 0,01 a 0,02 unidades na relação de canais para variação de 1% na eficiência. Disto resulta, que a variação de 1 volt na alta voltagem pode produzir uma variação de 1,5 a 3,6% na eficiência relativa para ^{32}P em amostras sem "quenching" e 0,7 a 1,6%, nas com "quenching".

7.4.2. Espectro integral e diferencial de pulsos para ^{32}P

Seguindo-se o procedimento descrito em 6.4.2 e 6.4.3, foram obtidos os espectros integrais e diferenciais para ^{32}P (item 7.3.1 e 7.3.2), representados na figura 20.

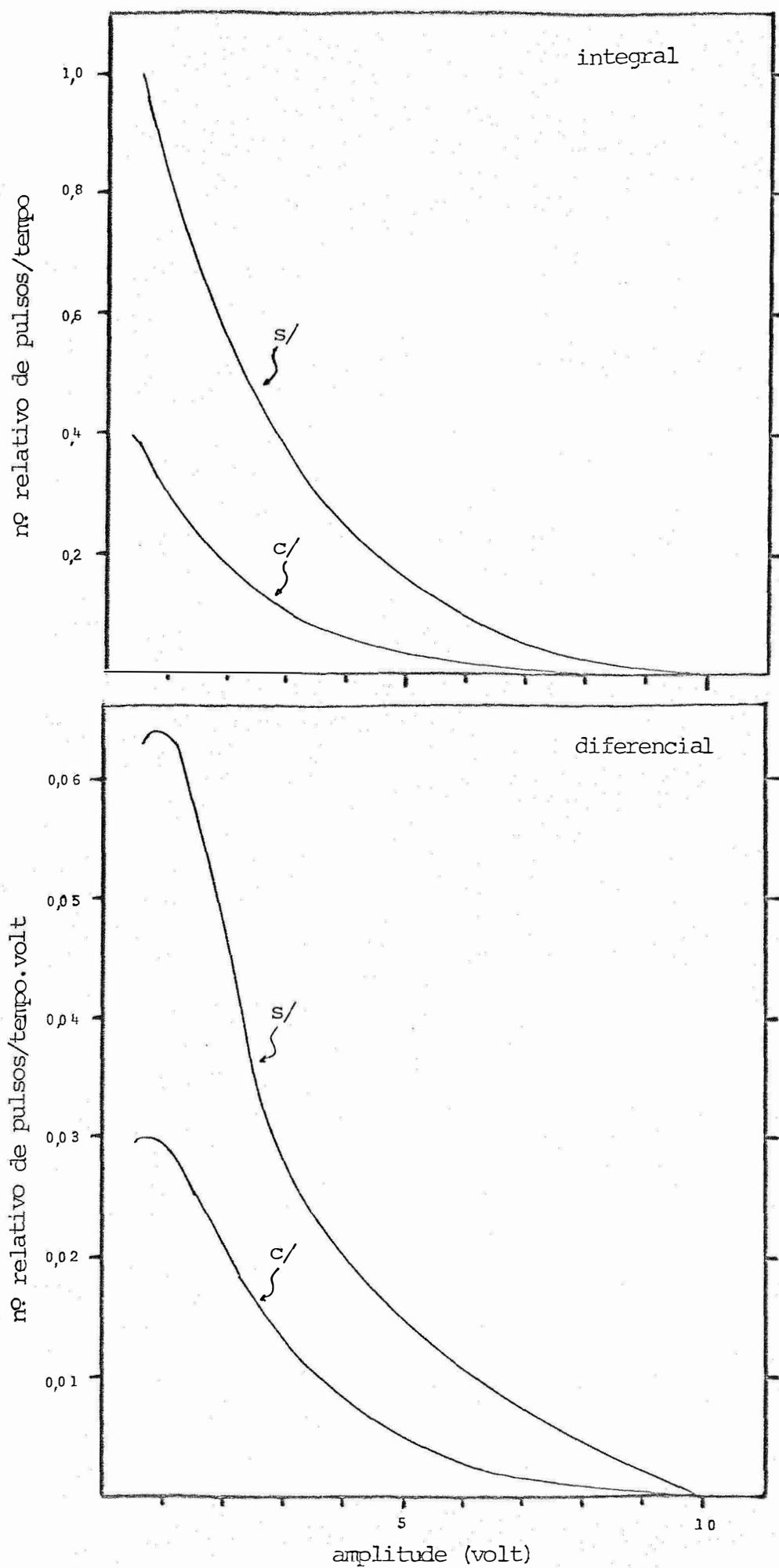


Fig. 18 - Espectros integrais e diferenciais para ^{32}P em solução sem e com "quenching", com volume de 5 ml em frasco de vidro Beckman.

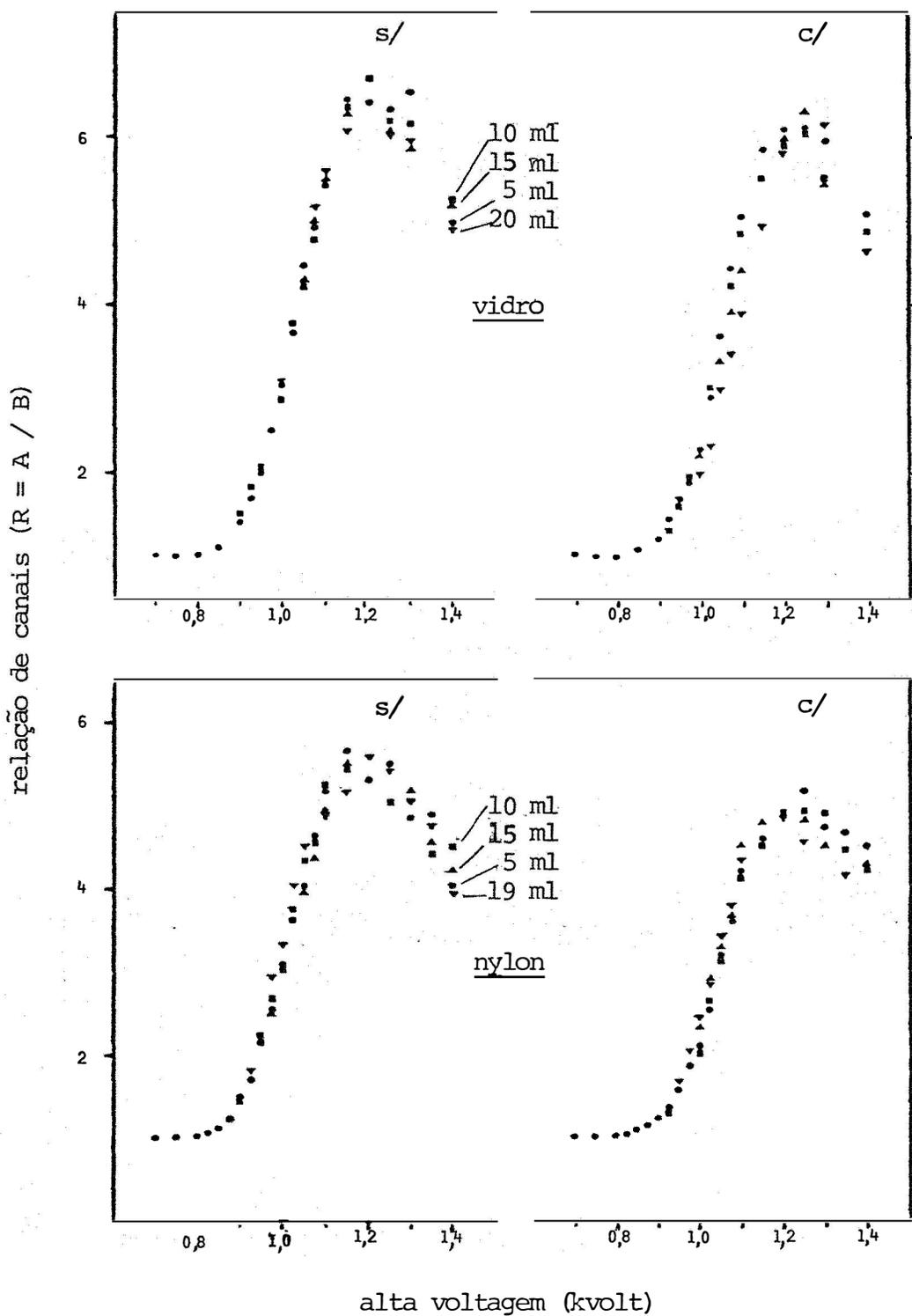


Fig. 19 - Relação de canais em função da alta voltagem para ^{32}P em solução sem e com "quenching", contida em frascos de vidro Beckman, em diferentes volumes.

O aumento da alta voltagem faz com que o fator de multiplicação da válvula fotomultiplicadora se eleve, e conseqüentemente os pulsos passam a ser de maior amplitude. Em outras palavras, um aumento na alta voltagem corresponde a uma modificação no espectro, acarretando um aumento no número de pulsos de maior amplitude e diminuição no número dos de menor amplitude. Isto pode ser constatado nos espectros integrais e mais facilmente nos diferenciais, nas amostras com ou sem "quenching" (figura 20).

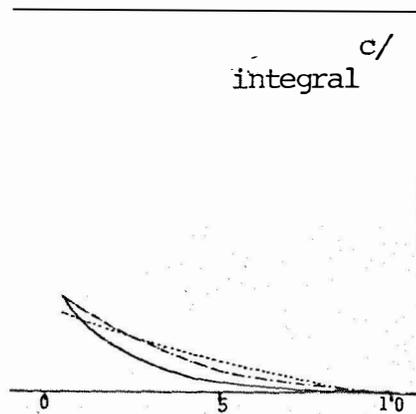
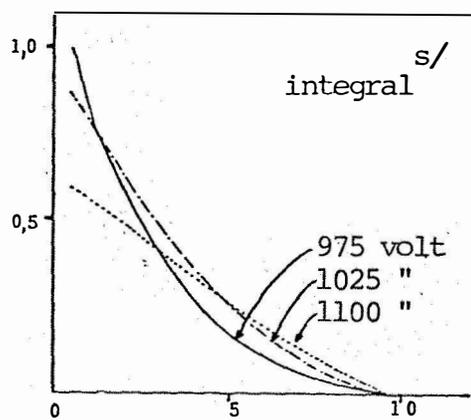
Por outro lado, como já foi visto, a alta voltagem ótima para detecção de amostras de ^{32}P com e sem "quenching" é 975 volt (item 7.1.2), com um canal de contagem para pulsos de 0,5 a 9,9 volt. Um aumento na alta voltagem faz com que alguns pulsos adquiram uma amplitude maior que 9,9 volt, ultrapassando o limite superior do canal de contagem e acarretando uma diminuição de eficiência, devido a perda desses pulsos.

7.4.3. Curvas de padronização (relação de canais e fonte externa)

As eficiências relativas de detecção para ^{32}P (item 6.1.3) e ^{60}Co (item 6.3.3) foram calculadas tomando-se como 100% a contagem média das 5 amostras sem "quenching" obtidas a 975 volt. As correlações da eficiência relativa para ^{32}P com relação de canais e padronização externa para 975 volt estão mostradas na figura 21. Para comparação com outras altas voltagens, estas correlações são apresentadas junto com as de 1.000, 1.050 e 1.100 volt.

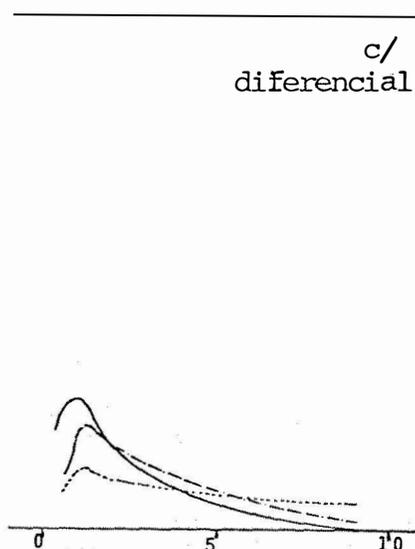
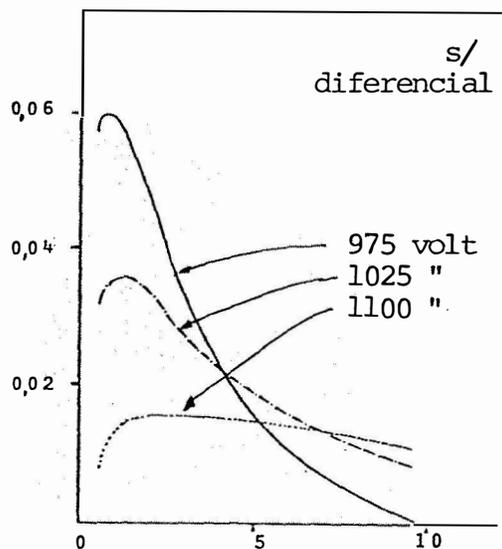
A alteração da alta tensão de 975 para 1.000 volt, não resulta em modificação apreciável na curva de calibração de eficiência relativa para ^{32}P e ^{60}Co , enquanto a de eficiência relativa para ^{32}P e relação de canais sofre um forte deslocamento para a direita e torna-se menos inclinada (figura 21). Para as altas voltagens de 1.050 e 1.100 volt, há uma diminuição das eficiências relativas para ^{32}P e

nº relativo de pulsos/tempo



amplitude (volt)

nº relativo de pulsos/tempo.volt



amplitude (volt)

Fig. 20 - Espectros integrais e diferenciais para ^{32}P em função da alta voltagem, para amostra de 10 ml em frasco de vidro Beckman.

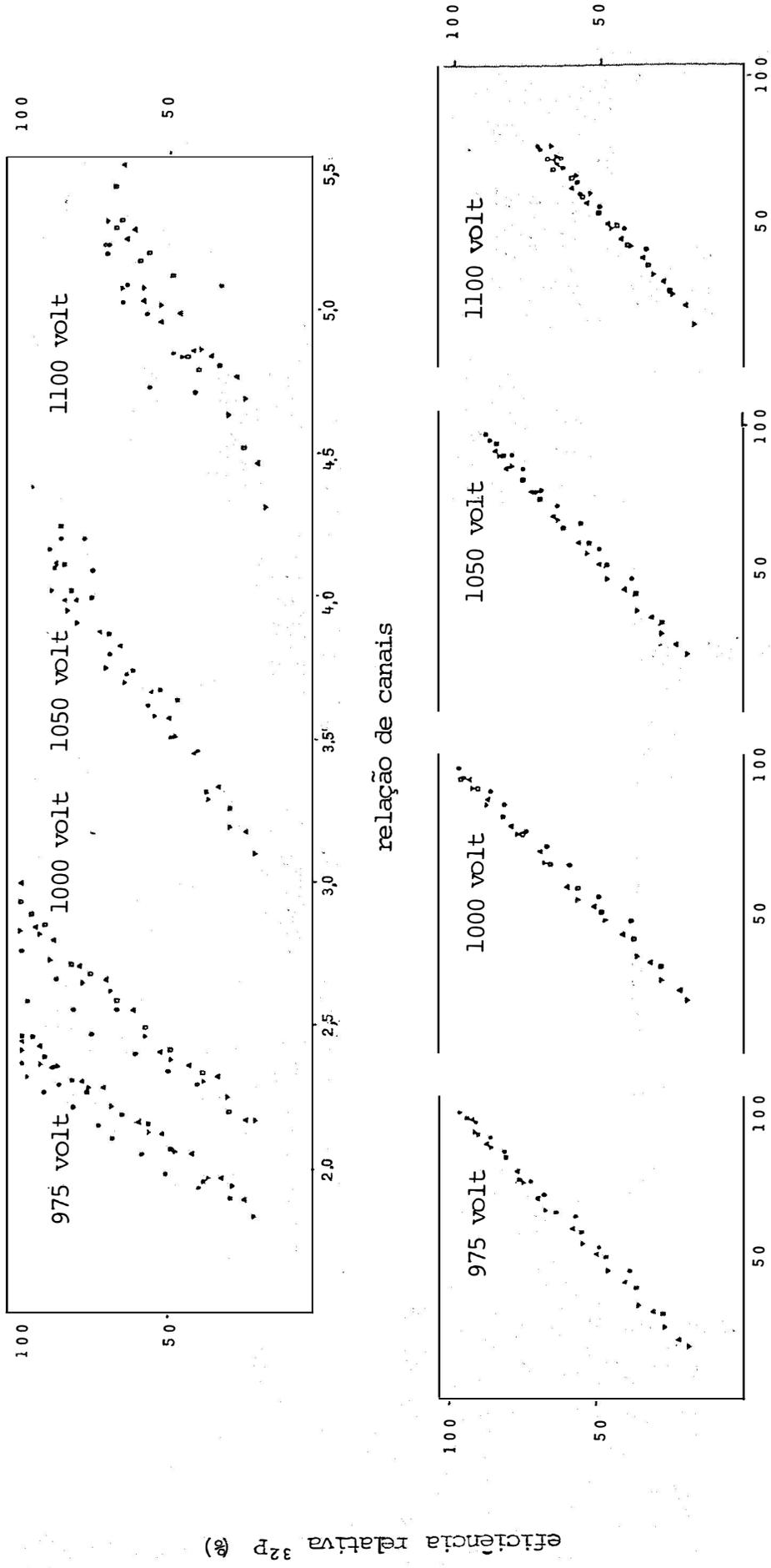


Fig. 21 - Influência da variação da alta voltagem nas curvas de calibração.

^{60}Co , apesar de não se modificarem demasiadamente as correlações. Na correlação de eficiência relativa de ^{32}P e relação de canais, acentua-se ainda mais o deslocamento para a direita e menor inclinação.

7.5. Influência da variação do volume

7.5.1. Relação de canais

Com as taxas líquidas de contagem dos canais A e B, obtidas durante a realização do item 6.1.7, calculou-se as relações de canais, mostradas na figura 22 a-b.

Em cintilação líquida, uma das vantagens apontadas na padronização por relação de canais é a independência para com o volume das amostras, ou em outras palavras, a relação das contagens obtidas em dois canais permanece invariável com o volume da amostra, o que era de se esperar também para o efeito Cerenkov.

Pelos dados mostrados na figura 22, nota-se uma proporcionalidade direta entre relações de canais e volume da amostra, na faixa de 1 a 10 - 11 ml, para os quatro tipos de frascos, e uma proporcionalidade inversa após os 16 ml, passando-se por um vale entre 10 - 11 ml e 16 ml.

7.5.2. Taxa de contagem da fonte externa em função do volume da amostra

Com as taxas líquidas de contagem obtidas no ensaio 6.3.5, calculou-se as médias para cada tipo de frasco e os valores estão apresentados na figura 23a-b; também nesta figura estão representados os aumentos percentuais de contagem para os três tipos de frascos com referência nos de vidro Beckman.

Mesmo para os vazios foi observado uma taxa de contagem da ordem de 12.000 cpm para os frascos de vidro, 18.000 cpm para polietileno e 30.500 cpm para nylon.

fig. 22a

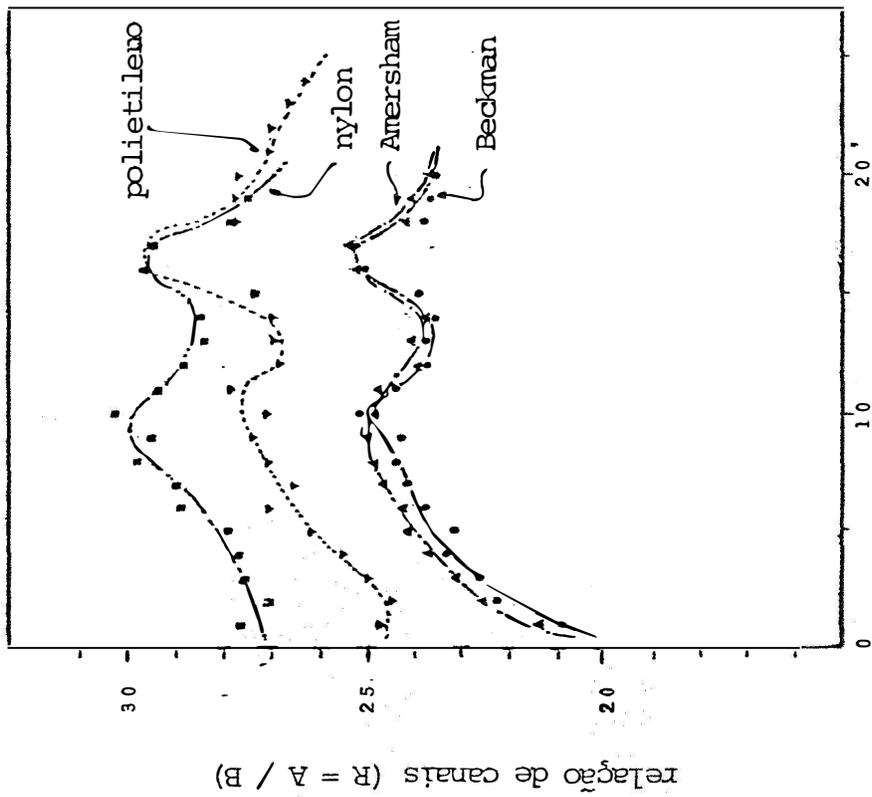


fig. 22b

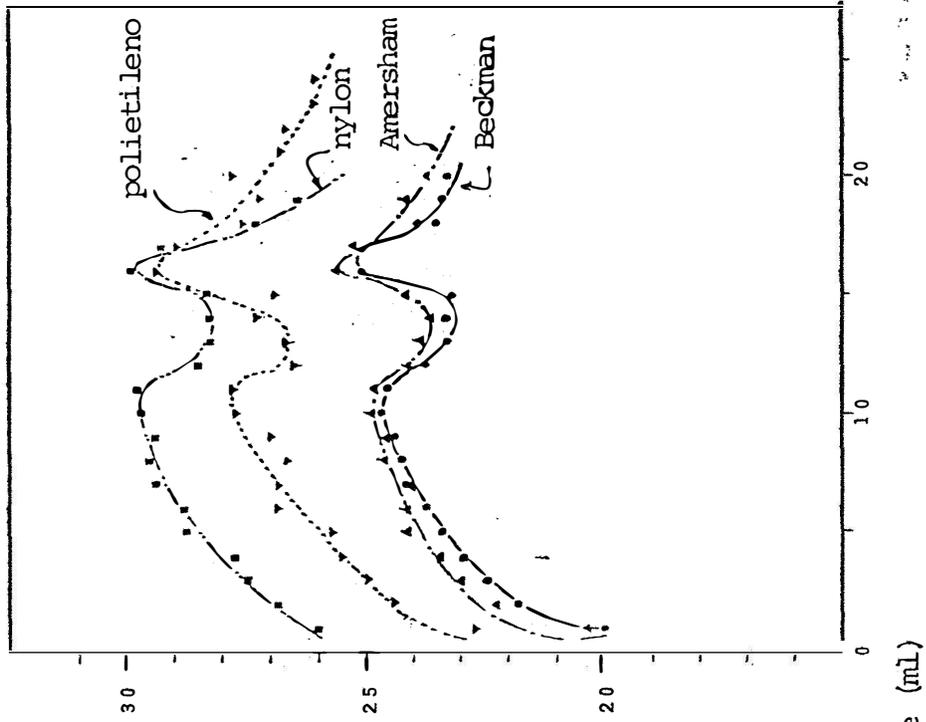


Fig. 22a - Variação da relação de canais com o volume de uma mesma solução radioativa de ^{32}P , para quatro tipos de frascos.

Fig. 22b - Variação da relação de canais com o volume de uma amostra de mesma atividade de ^{32}P , para quatro tipos de frascos.

Em parte isto pode ser atribuído aos elétrons do efeito fotoelétrico e Compton, produzidos pela interação da radiação gama com o frasco (causando o aparecimento da radiação Cerenkov nas paredes e na base dos frascos) e a excitação do material pelos raios gama. Devido as prováveis variações das espessuras da parede e fundo dos frascos, é importante o conhecimento da contribuição do frasco para a taxa de contagem da fonte externa (*HIGASHIMURA et alii, 1962*).

Os frascos de nylon produzem uma maior taxa de contagem para a fonte externa, em quase toda a faixa de volume, devendo ser salientado que para 15 ml, a água contribui com aproximadamente 50%, enquanto que para os outros frascos é ao redor de 70%.

Por outro lado, há uma dependência entre a taxa de contagem e volume da amostra até 10-12 ml. Apesar de não ser aconselhável detectar-se amostras com 5 ml de solução, deve-se notar que a dependência nessa região é de 2.500 cpm/ml, para os frascos de vidro e nylon, e 3.700 cpm/ml para polietileno, e daí, um erro de 4% na pipetagem da amostra representa um erro de 1 a 2% na taxa de contagem da fonte externa. Transportando para a figura 23 os resultados do item 7.1.7 (figura 15) obtidos com amostras com "quenching", em frascos de vidro Beckman e nylon, nota-se que a coloração da amostra produz uma menor taxa de contagem da fonte externa (em todos os volumes) em relação àquela obtida com o frasco vazio; a não ser para 5 ml, acontece o mesmo efeito para os frascos de vidro Beckman. Apesar de haver um aumento do número de fótons com o volume, estes são absorvidos pela coloração da amostra, resultando taxas inferiores àquelas dos frascos vazios.

A ocorrência deste efeito faz com que o intervalo de taxa de contagem utilizável para padronização seja mais amplo do que parece ser a primeira vista (ou seja, diferença de taxa de contagem entre a obtida com um certo volume de solução e aquele com o frasco vazio).

fig. 13a

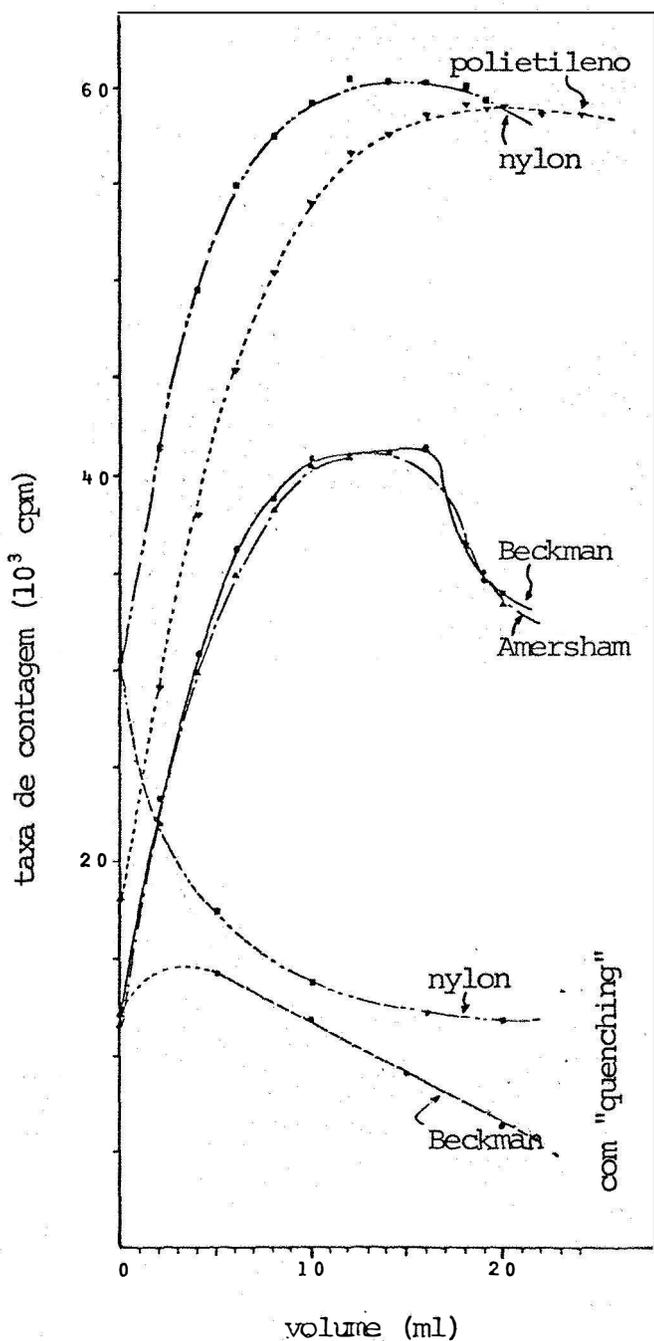


fig. 13b

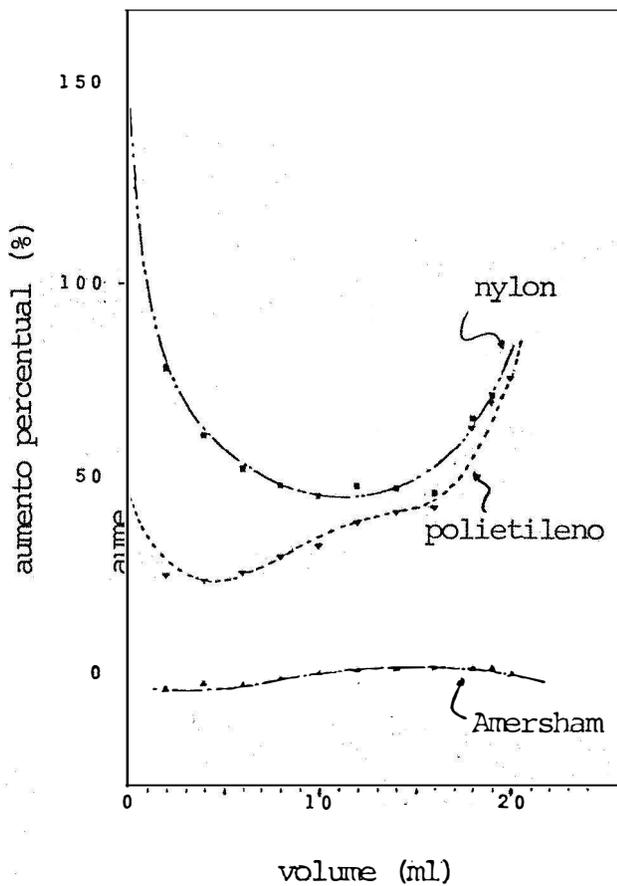


Fig. 23a - Taxa de contagem da fonte externa (^{60}Co) em função do volume da amostra, para quatro tipos de frascos.

Fig. 23b - Aumento percentual da taxa de contagem para três tipos de frascos, com referencia aos de vidro Beckman.

7.5.3. Eficiência relativa de detecção de ^{32}P

Como já foi discutido no item 7.1.3 (figura 10), a eficiência relativa de detecção de ^{32}P depende do volume da amostra de mesmo grau de "quenching", havendo uma correlação negativa entre eficiência e volume. Isto pode ser notado na figura 24, obtida a partir de dados do ensaio 6.1.2 e discutidos em 7.1.2 (figura 10).

Este efeito pode ser explicado através da lei de Lambert-Beer, sobre a transmissão de fótons em função do percurso. Assim, em volumes maiores, o percurso dos fótons é aumentado e conseqüentemente pode ocorrer absorção dos fótons produzidos e perda de eficiência relativa.

7.6. Curvas de calibração: relação de canais e fonte externa

Dos dados obtidos no ensaio 6.5.1, calculou-se a relação de canais (item 6.1.5) e a eficiência relativa de detecção do ^{32}P , tomando-se como 100% a média das 10 contagens líquidas das amostras sem "quenching" (item 6.1.3). De modo similar obteve-se a eficiência relativa de detecção da fonte externa, tomando-se como 100% a média das 10 taxas líquidas de contagem para ^{60}Co das amostras sem "quenching" (item 6.3.3). As taxas líquidas da contagem para ^{60}Co foram obtidas por diferença entre as taxas líquidas de contagem da primeira (^{32}P) e segunda ($^{32}\text{P} + ^{60}\text{Co}$) detecções. As correlações entre eficiência relativa para ^{32}P e relação de canais e fonte externa, estão visualizadas nas figuras 25 a 30.

Nestas figuras nota-se um menor intervalo de confiança nas correlações entre eficiências relativas para ^{32}P e ^{60}Co , comparativamente àquelas entre eficiências relativas para ^{32}P e relação de canais. Além disso, as correlações ^{32}P vs ^{60}Co podem ser tomadas como lineares e de tendências iguais para os dois tipos de frascos e volumes em estudo, muito se aproximando de uma relação unitária; já para as correlações ^{32}P vs A/B, pode ser assumida como lineares

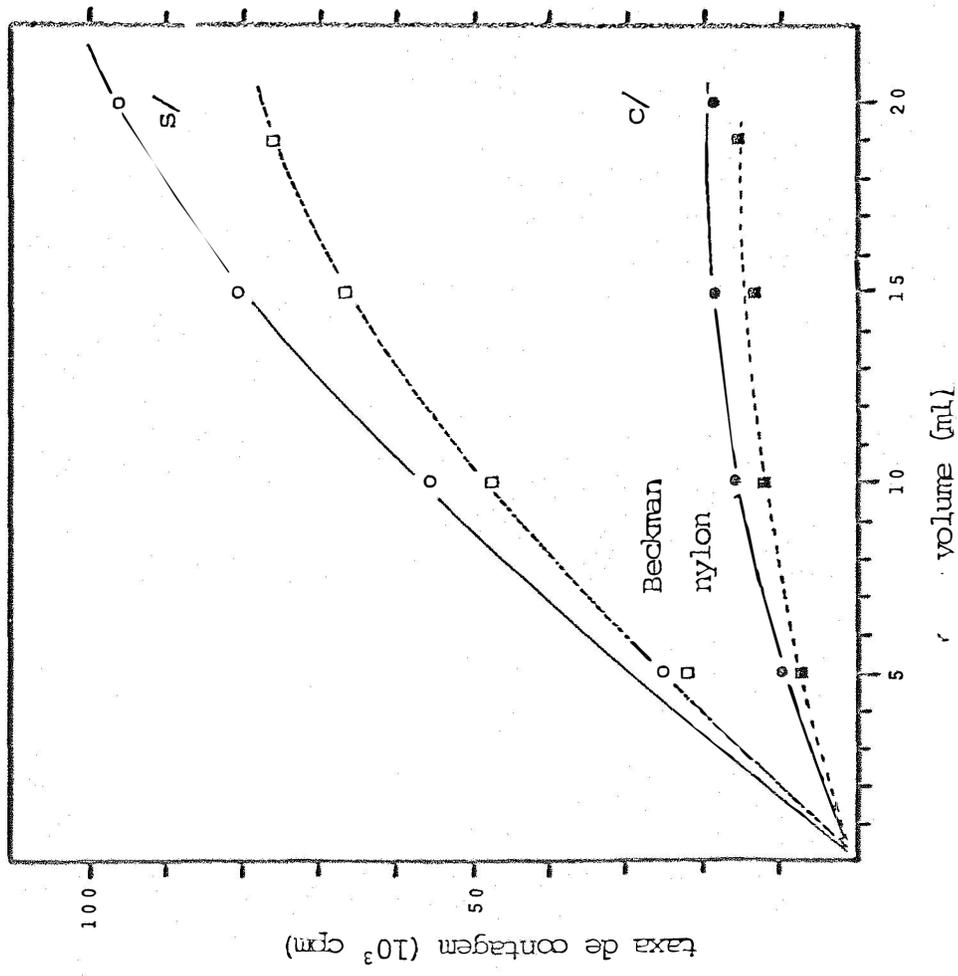
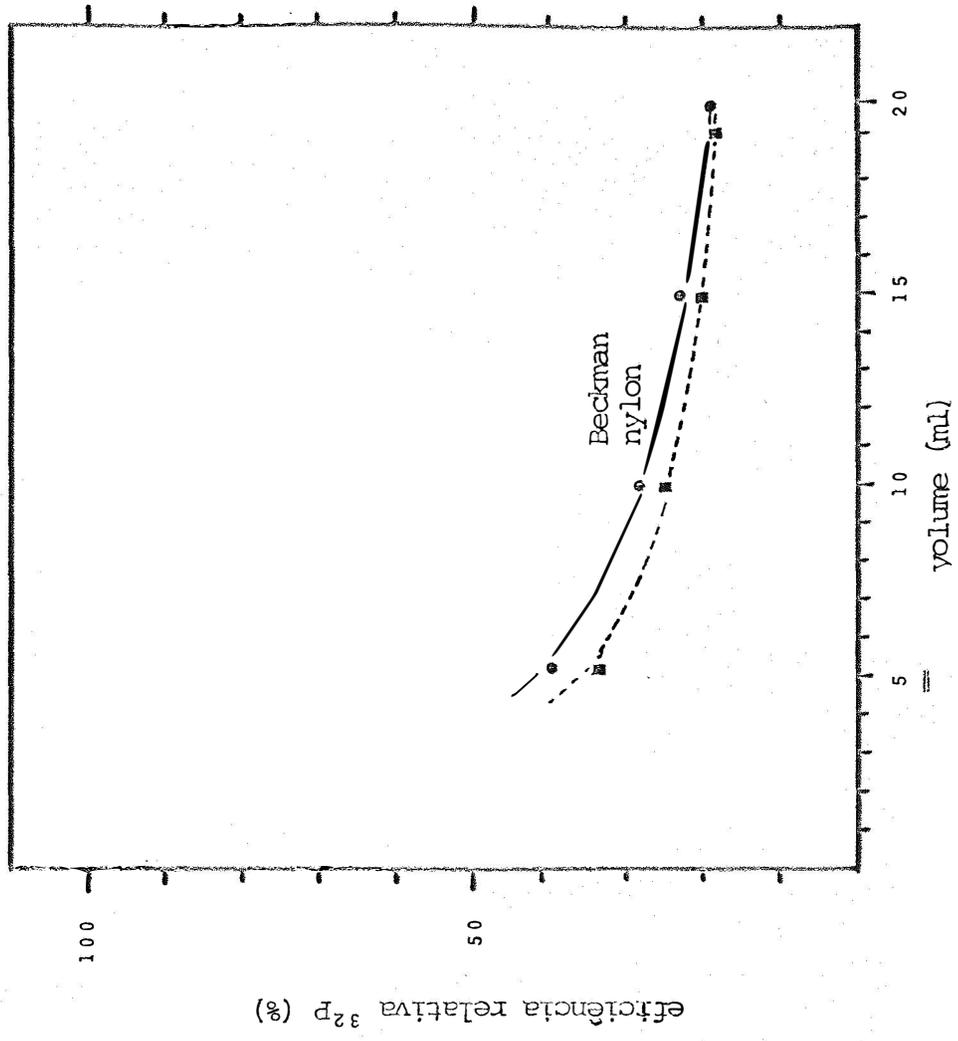


Fig. 24 - Variação da taxa de contagem e eficiência relativa de ^{32}P para amostra sem e com "quenching" em função do volume, para dois tipos de frascos.

para 5 e 10 ml em frascos de vidro, e quadráticas para casos restantes, levando ainda a desvantagem de serem dependentes do volume da amostra, principalmente os frascos de nylon (figura 22).

Com referência a eficiência para amostras com o mesmo grau de "quenching" em função do volume, assunto já abordado nos itens 7.1.2 e 7.1.7, há uma perda maior da eficiência relativa para ^{32}P e ^{60}Co a medida que se eleva o volume da amostra. Assim, as curvas ^{32}P vs ^{60}Co , mostram mínimos da ordem de 30% para ^{32}P em volumes de 5 ml e 10% para 20 ml, tanto para frascos de vidro como para os de nylon.

7.7. Aplicação dos métodos relação de canais e fonte externa para extratos do solo

7.7.1. Extração de P

Com as taxas líquidas de contagem para ^{32}P e ^{60}Co , obtidas no ensaio 6.6.1, calculou-se as relações de canais e eficiências relativas. O resultado para frascos de vidro Beckman - 10 ml, nylon - 10 ml, vidro - 20 ml e nylon - 20 ml, estão representados nas figuras 31, 32, 33 e 34, respectivamente.

As correlações entre eficiências relativas para ^{32}P e fonte externa (^{60}Co) para as amostras de extratos de solo, para 10 e 20 ml, contidas em frascos de vidro e nylon, concordam com aquela das amostras padrões (solução 4, item 6.1.1) e também com a correlação obtida para as 10 diferentes soluções "quenchers", feita anteriormente no item 7.6 (figuras 25 a 30).

As correlações entre eficiência relativa para ^{32}P e relação de canais para as amostras de extrato de solo, parecem não diferir daquela dos padrões (solução 4). Comparando-se estas correlações com as já obtidas anteriormente no item 7.6 (figuras 25 a 30), nota-se que aquelas para frascos de vidro sofreram um deslocamento para a esquerda, o mesmo ocorrendo para amostras de 10 ml em frascos de nylon, em menor intensidade.

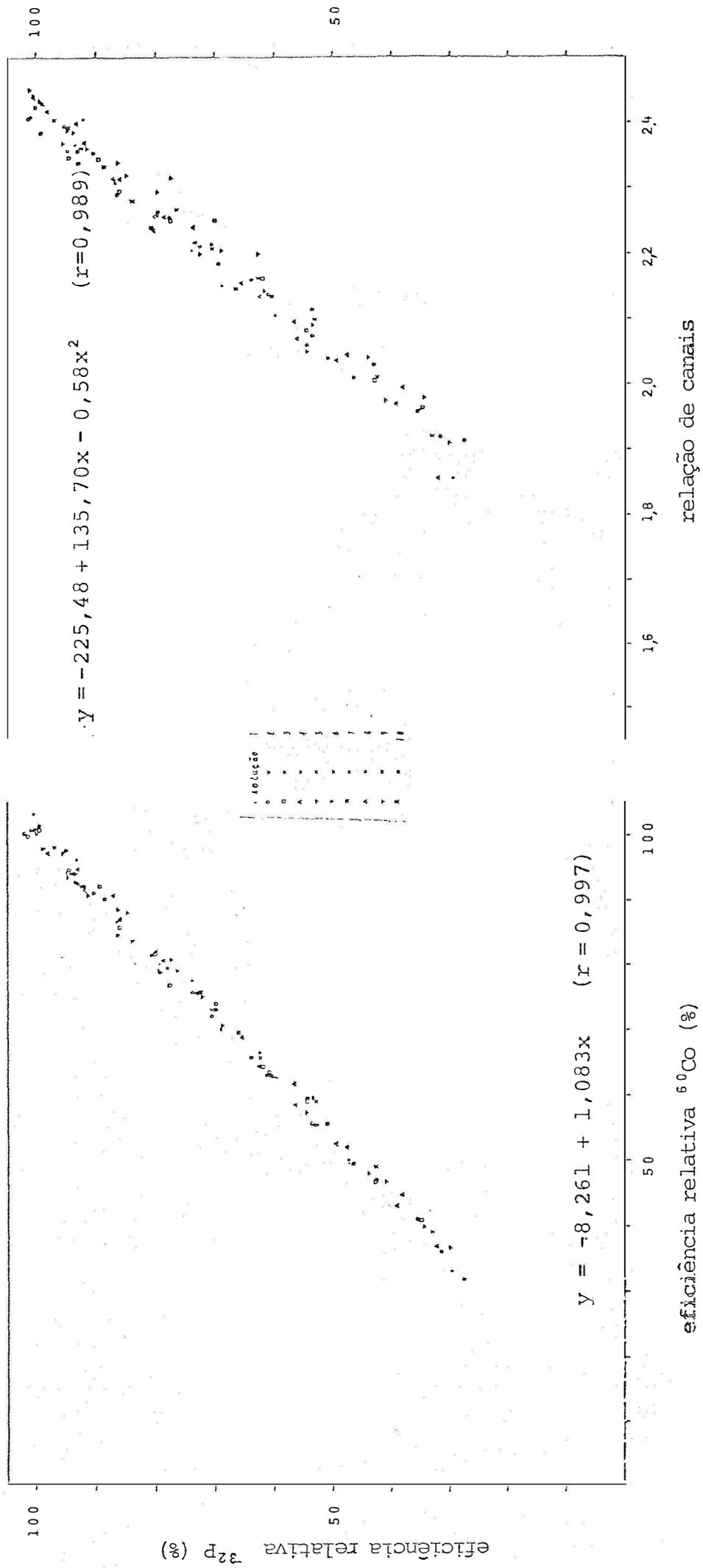


Fig. 25 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 5 ml em frascos de vidro Beckman.

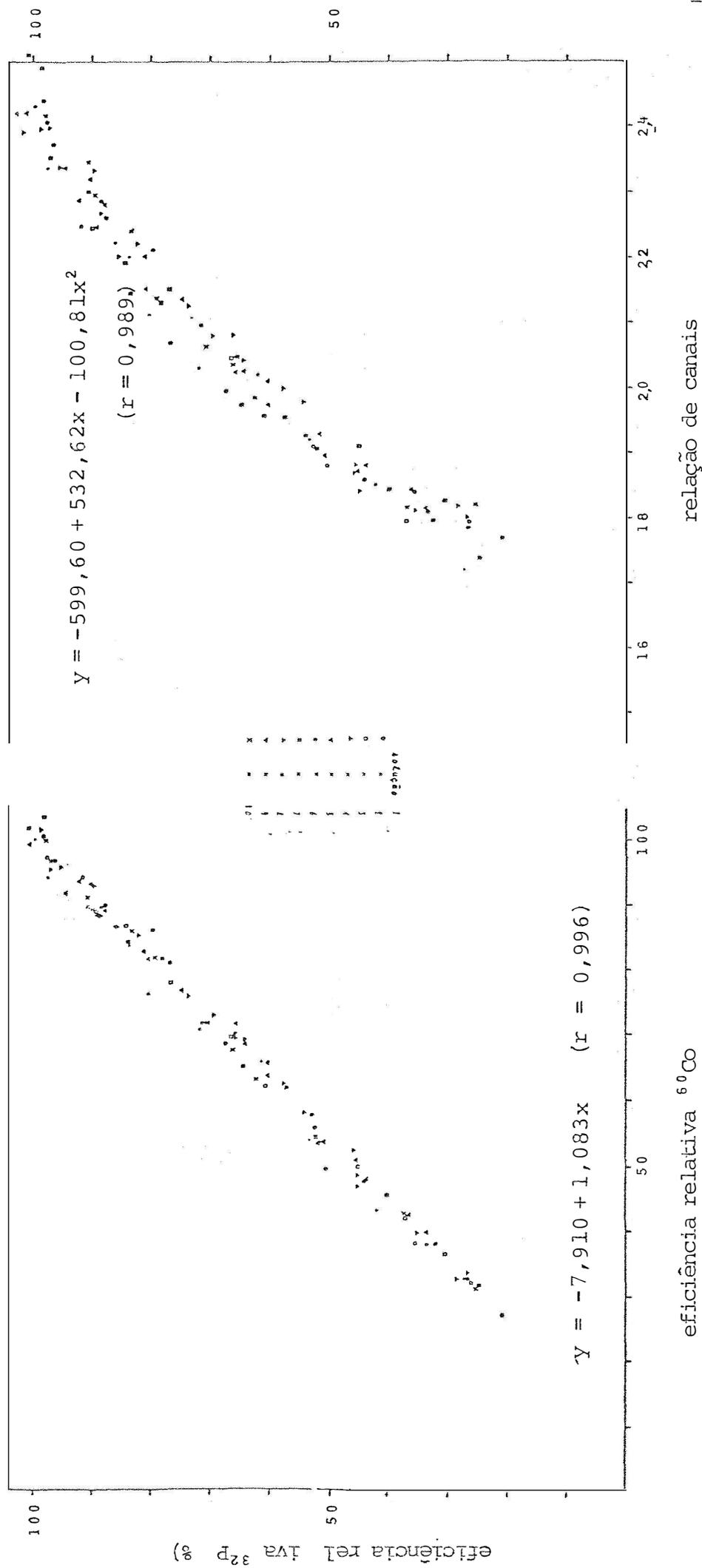


Fig. 26 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 5 ml em frascos de nylon.

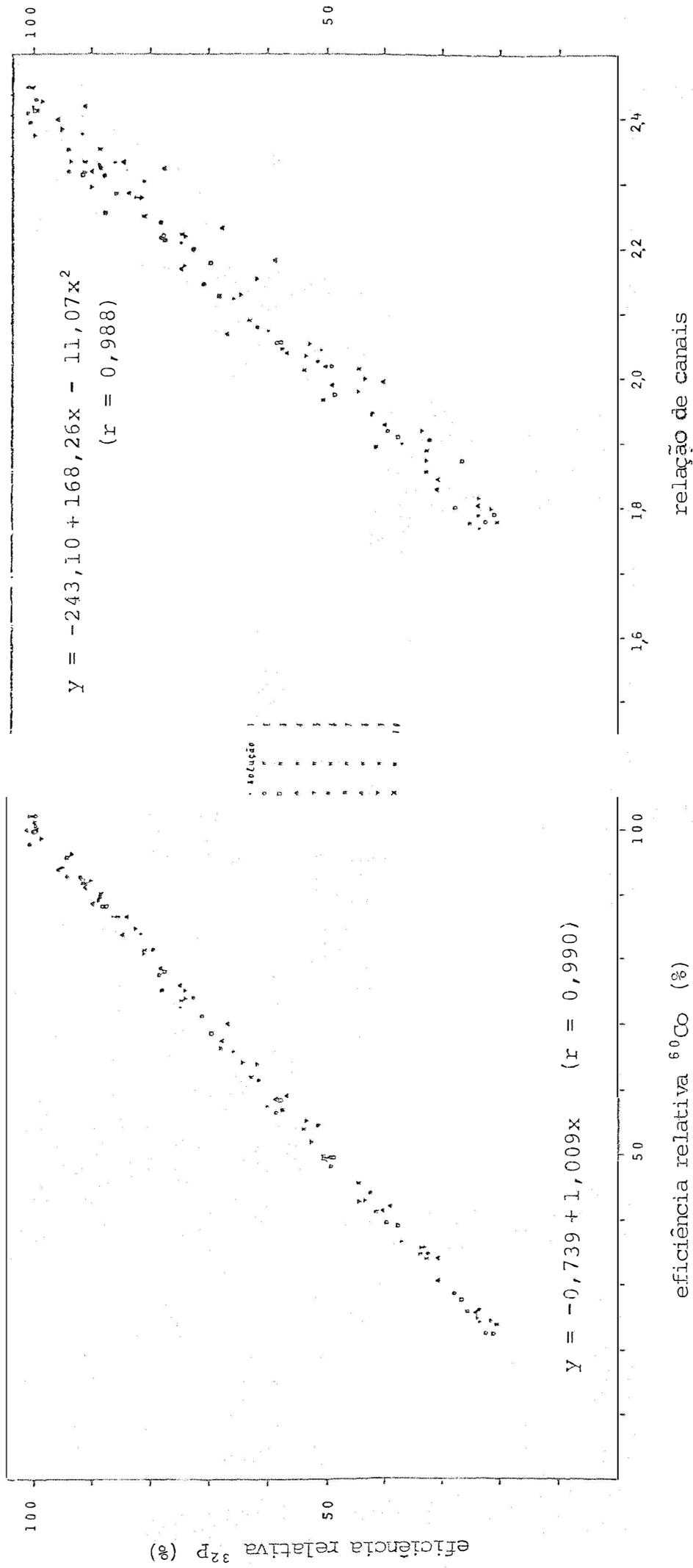


Fig. 27 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 10 ml em frascos de vidro Beckman.

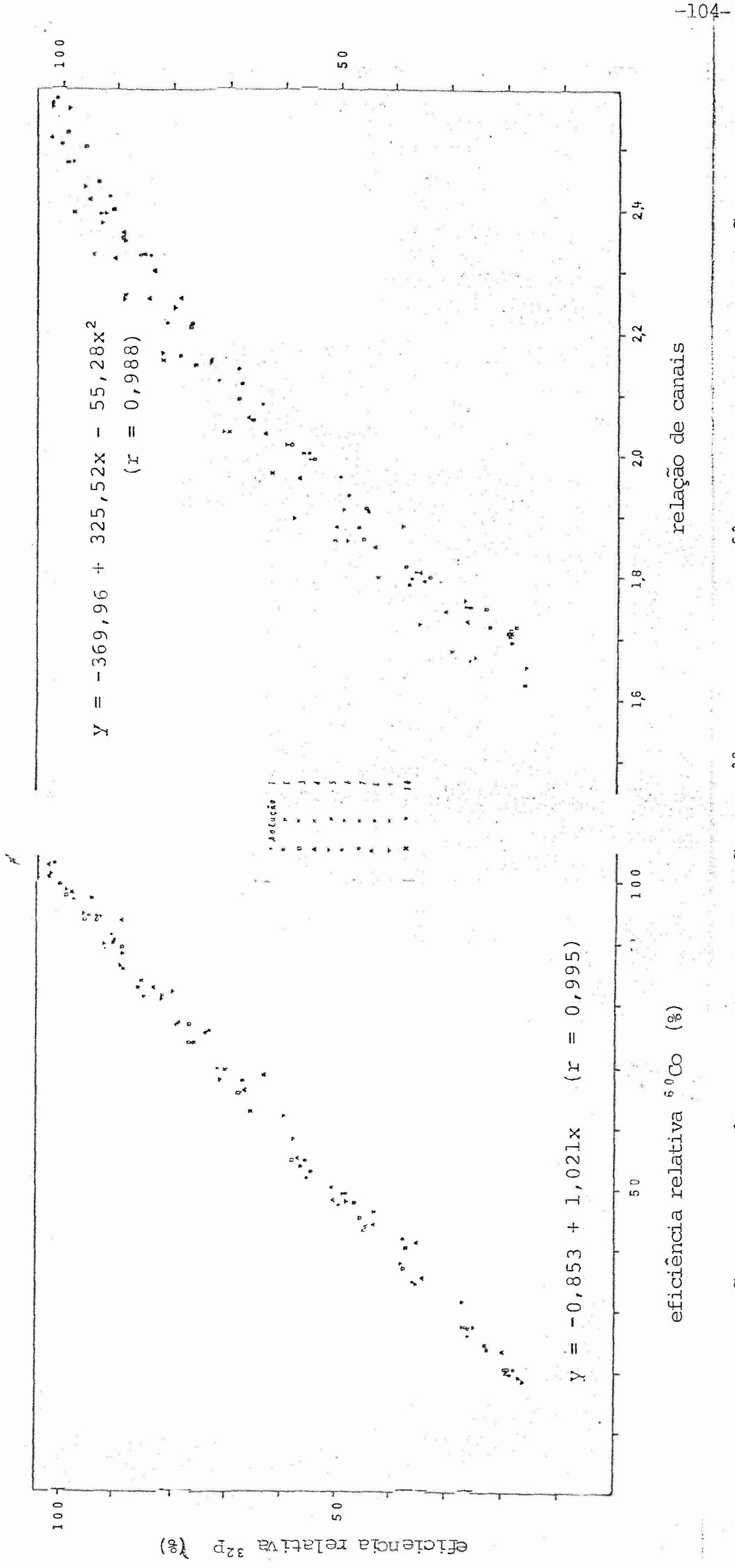


Fig. 28 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 10 ml em frascos de nylon.

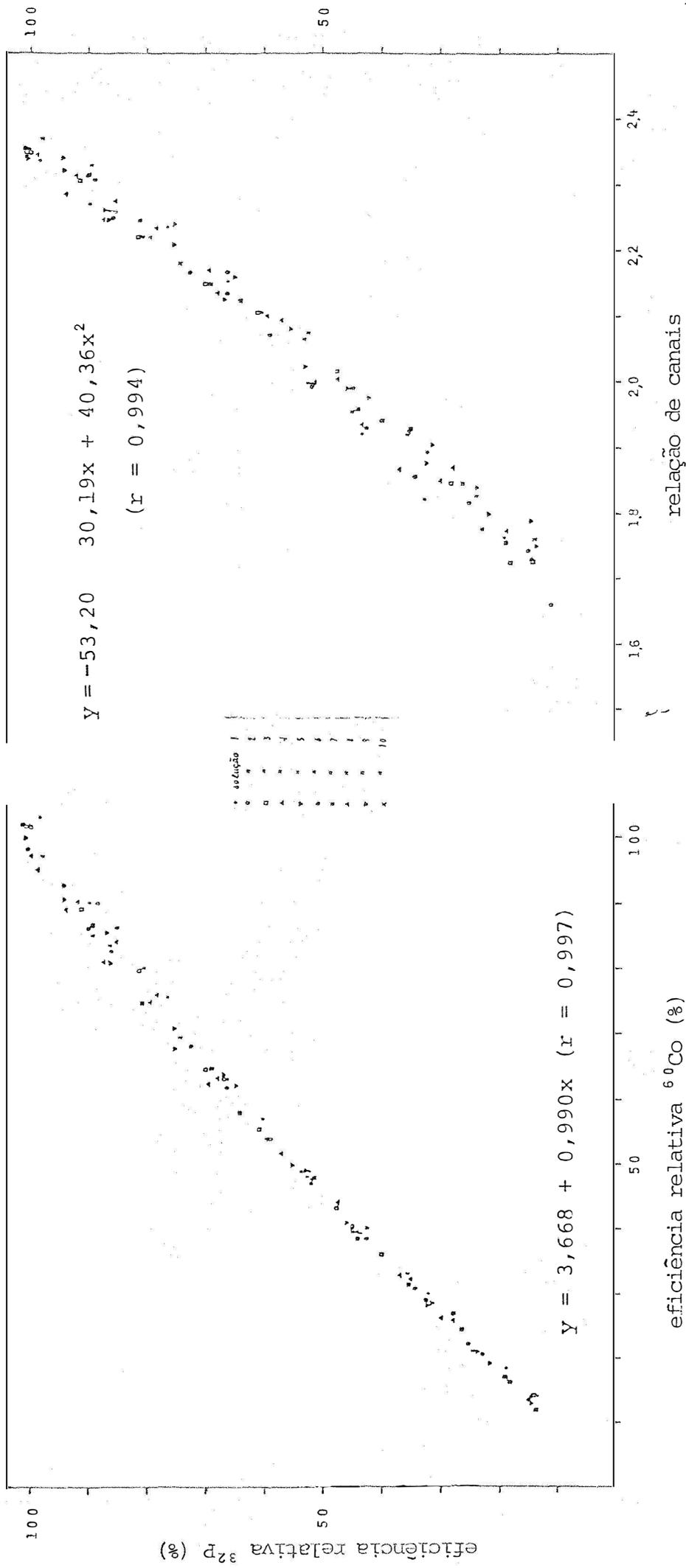


Fig. 29 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 20 ml em frascos de vidro Beckman.

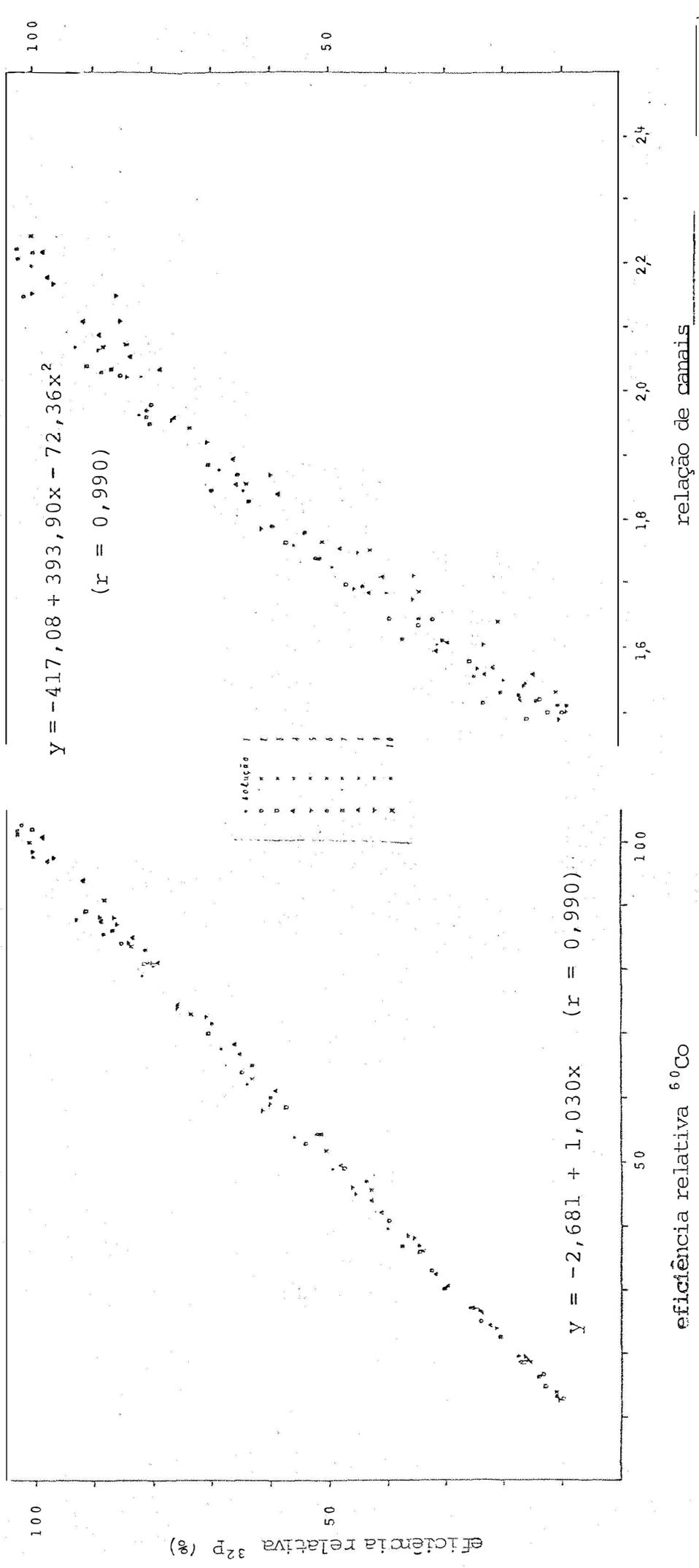


Fig. 30 - Correlação entre eficiências relativas de detecção para ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito) para amostras de 20 ml em frascos de nylon.

A similaridade de detecção do ^{32}P e da fonte externa (^{60}Co), faz com que as eficiências relativas man tenham-se constantes, independentes das prováveis flutuações do sistema detector. Sendo o método de padronização por relação de canais baseado somente nos pulsos devido as radiações beta emitidas pelo ^{32}P , uma flutuação da alta voltagem, pré-amplificador ou em outra parte do sistema eletrônico, pode resultar em alteração nas curvas, obrigando a se fazer calibrações para cada dia ou semana de trabalho.

A título de ilustração, na figura 35 estão representadas as eficiências relativas de detecção para ^{32}P para as amostras de diferentes solos e soluções extratoras de P, em 10 ml contidos em frascos de vidro Beckman.

7.7.2. Fracionamento de P

Com as taxas líquidas de contagem para ^{32}P e ^{60}Co obtidas no ensaio 6.6.2, calculou-se as relações de canais e eficiências relativas. Os dados para frascos de vidro Beckman - 10 ml, nylon - 10 ml, vidro - 20 ml e nylon - 20 ml, estão representados nas figuras 36, 37, 38 e 39, respectivamente.

Do mesmo modo que o experimento anterior, as curvas de calibração por padronização externa, para amostras e padrões, concordam com as já obtidas (item 7.6, figuras 25 a 30; item 7.7.1, figuras 30 a 33). Nas curvas de calibração por relação de canais não há concordância entre as amostras e padrões para volumes de 10 e 20 ml, apesar das detecções deste experimento serem feitas junto com as do experimento anterior (onde há concordância entre amostras e padrões).

A título de ilustração, na figura 40 estão representadas as eficiências relativas de detecção para ^{32}P para amostras de diferentes solos e soluções fracionadoras de P, em 10 ml contidos em frascos de nylon.

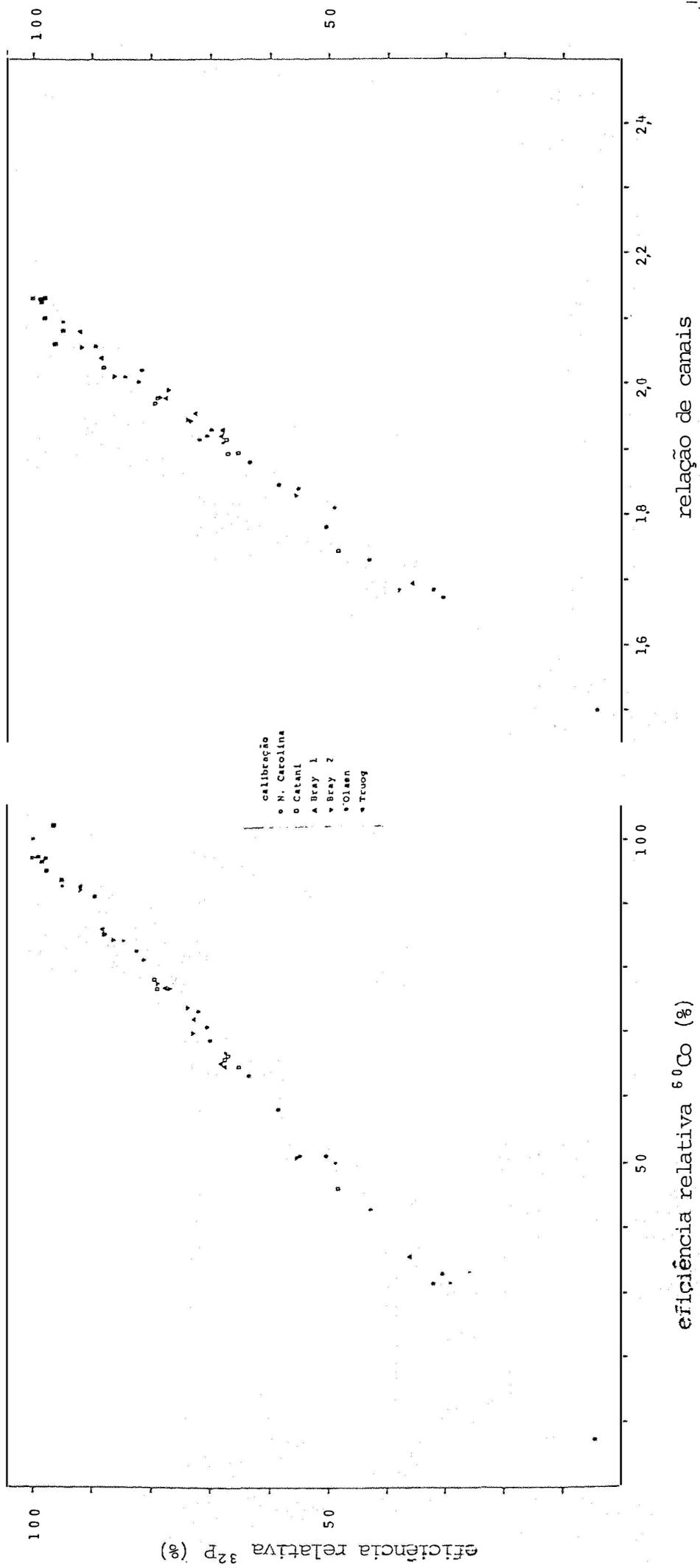


Fig. 31 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 10 ml de extrato de solo (solução extratora de P) em frasco de vidro Beckman.

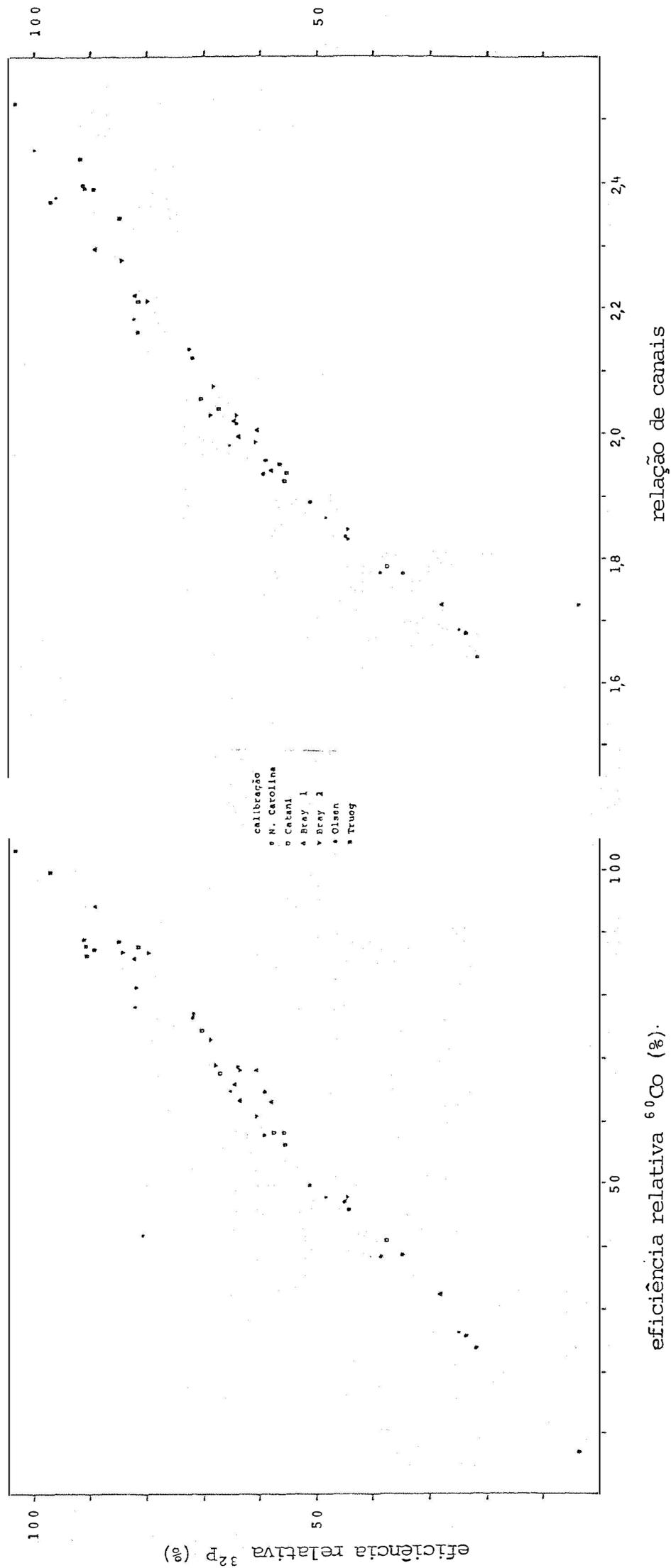


Fig. 32 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 10 ml de extrato de solo (solução extratora de P) em frascos de nylon.

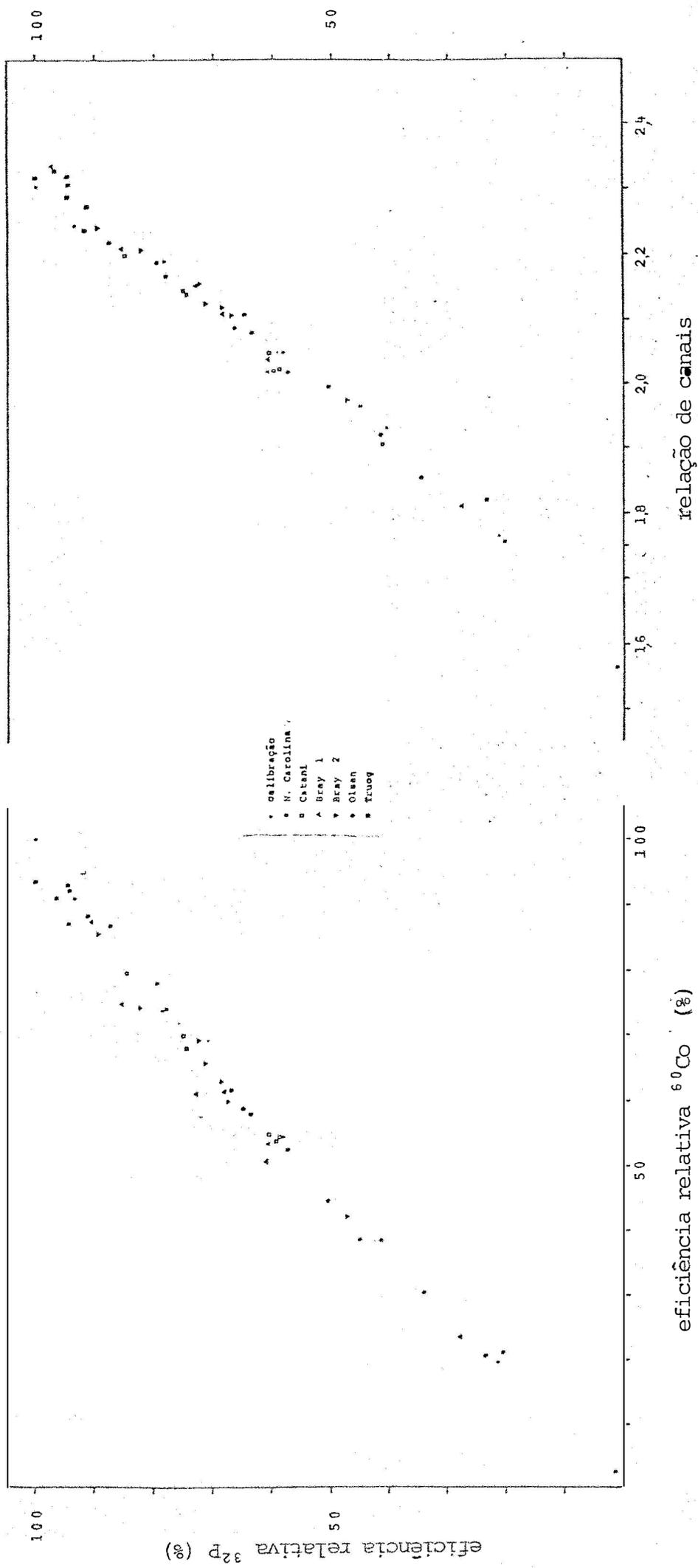


Fig. 33 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 20 ml de extrato de solo (solução extratora de P) em frascos de vidro Beckman.

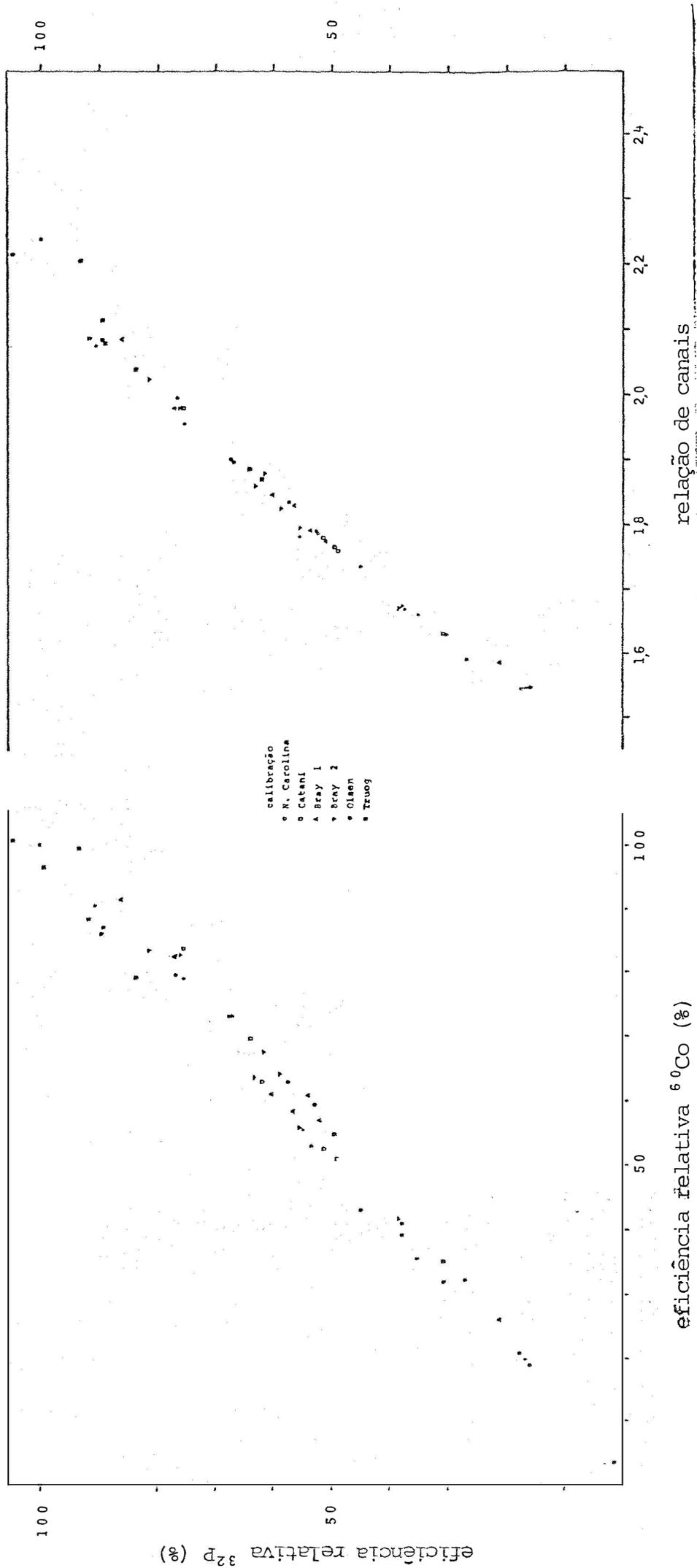


Fig. 34 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 20 ml de extrato de solo (solução extratora de P) em frascos de nylon.

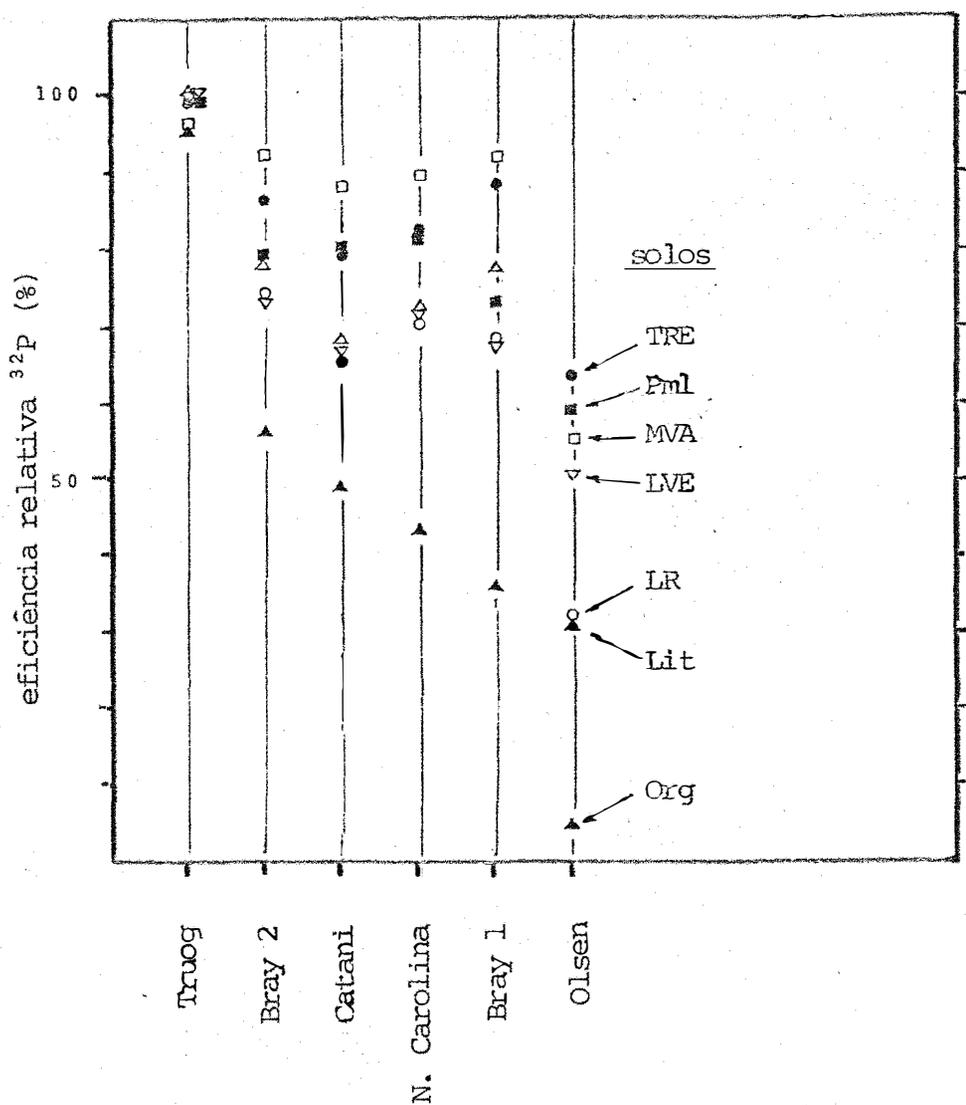


Fig. 31 - Eficiências relativas de detecção de ^{32}P para amostras de diferentes solos e soluções extratoras, em 10 ml contidos em frasco de vidro Beckman.

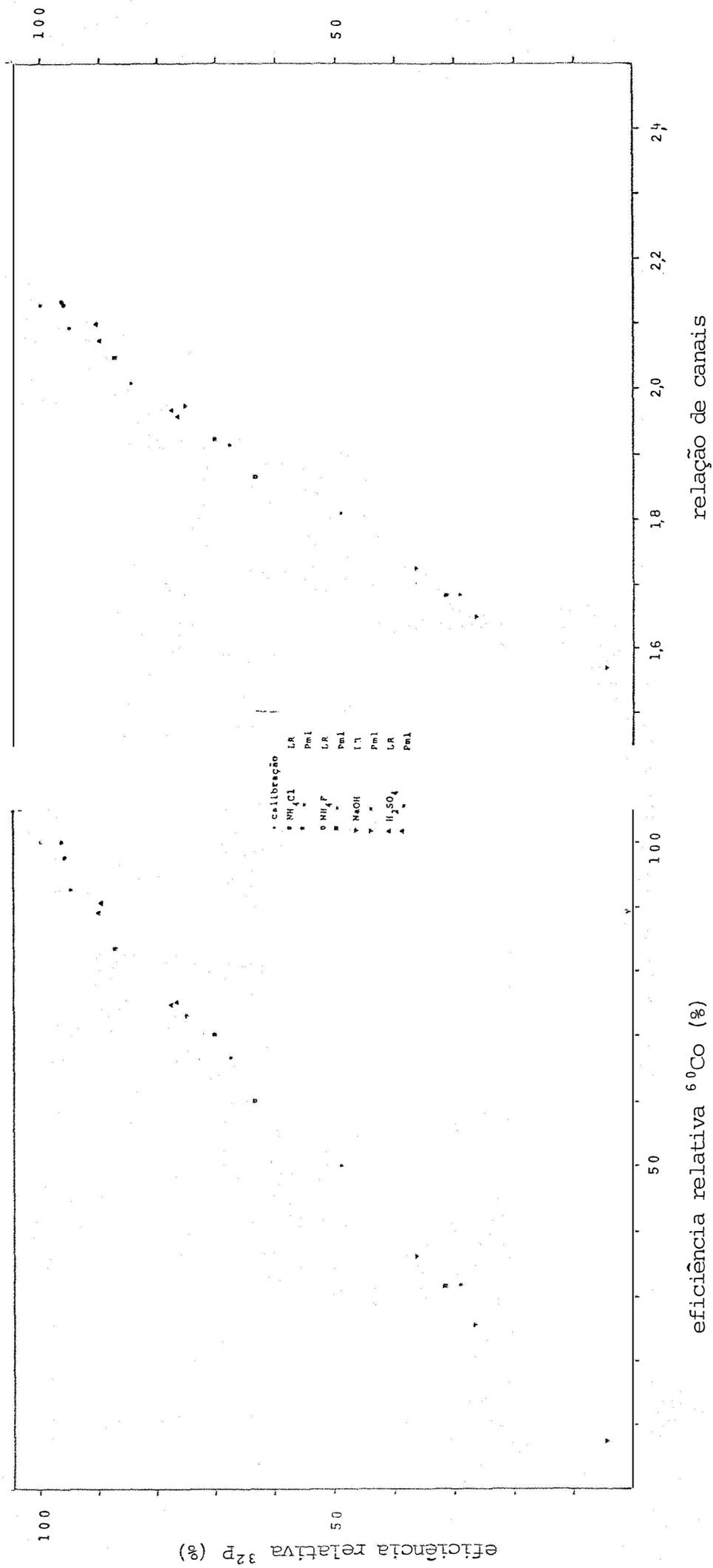


Fig. 36 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 10 ml de extrato de solo (solução fracionadora de P) em frascos de vidro Beckman.

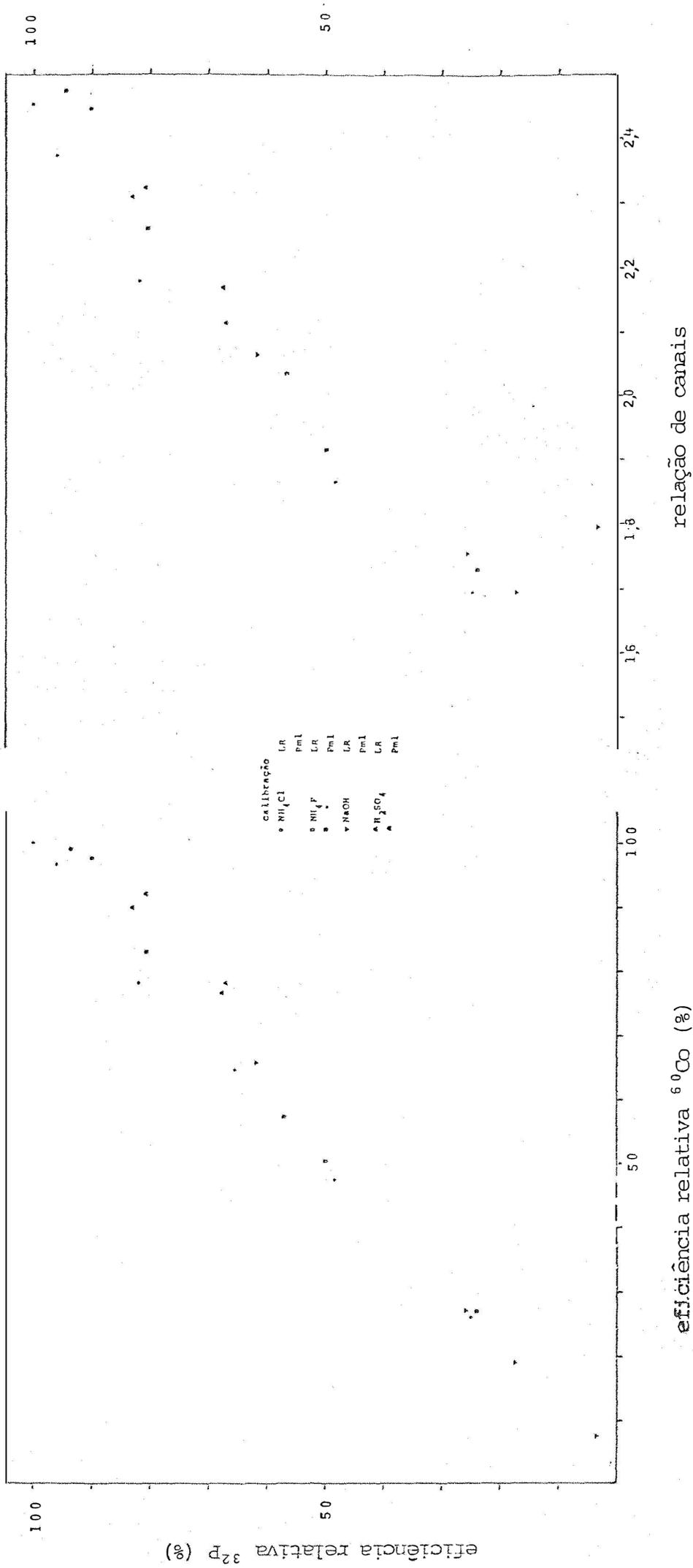


Fig. 37 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 10 ml de extrato de solo (solução fracionadora de P) em frascos de nylon.

100

50

100

50

eficiência relativa ^{32}P (%)

calibração

| | | |
|---|-------------------------|-----|
| □ | NH_4Cl | GR |
| ○ | NH_4P | PR1 |
| ● | NaOH | LR |
| ▽ | H_2SO_4 | PR1 |
| △ | | LR |
| ◇ | | PR1 |
| × | | LR |
| + | | PR1 |
| · | | LR |
| ◊ | | PR1 |
| ◐ | | LR |
| ◑ | | PR1 |
| ◒ | | LR |
| ◅ | | PR1 |

100 50 100 50 1,6 1,8 2,0 2,2 2,4

Fig. 38 - Correlação entre eficiências de detecção de ^{32}P e fonte externa ^{60}Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 20 ml de extrato de solo (solução fracionadora de P) em frascos de vidro Beckman.

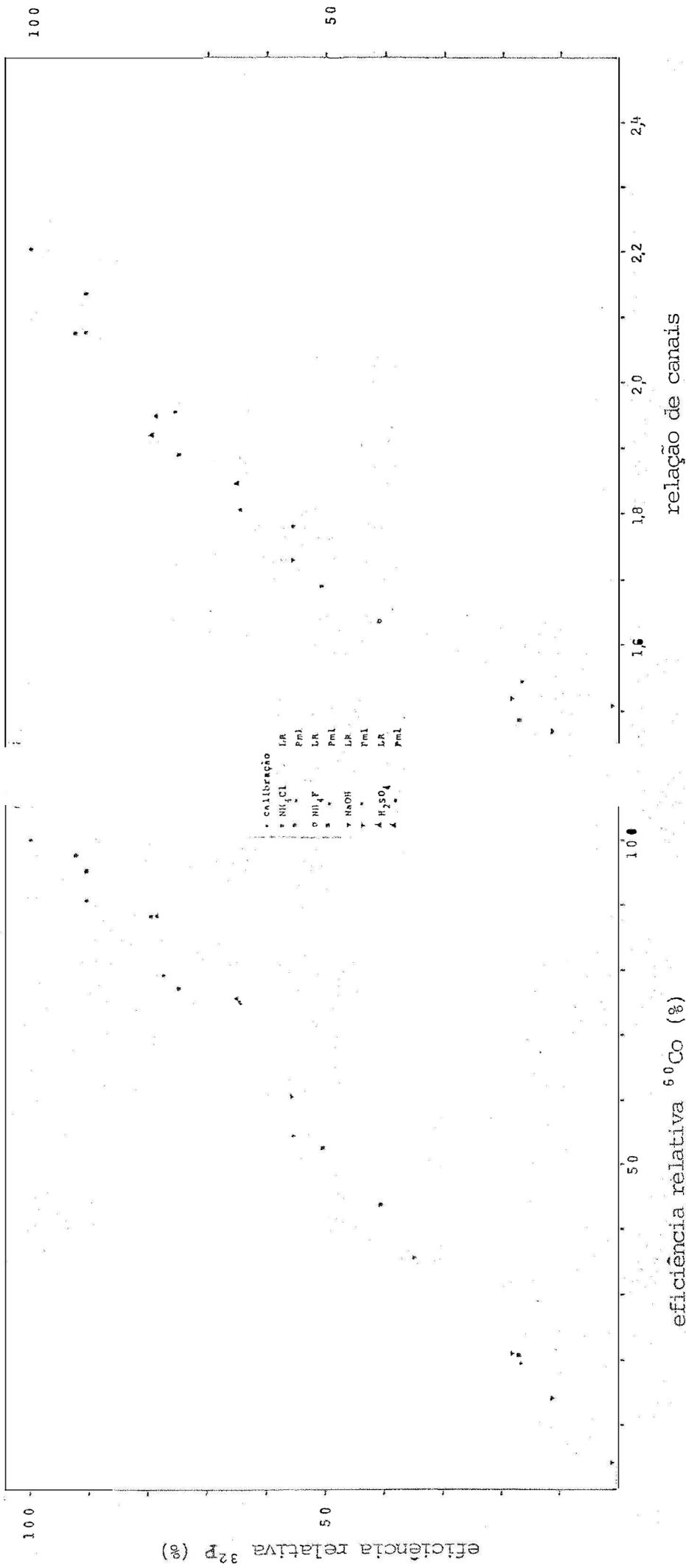


Fig. 39 - Correlação entre eficiências relativas de detecção de ³²P e fonte externa ⁶⁰Co (lado esquerdo) e relação de canais (lado direito), para amostras de 20 ml de extrato de solo (solução fracionadora de P) em frascos de nylon.

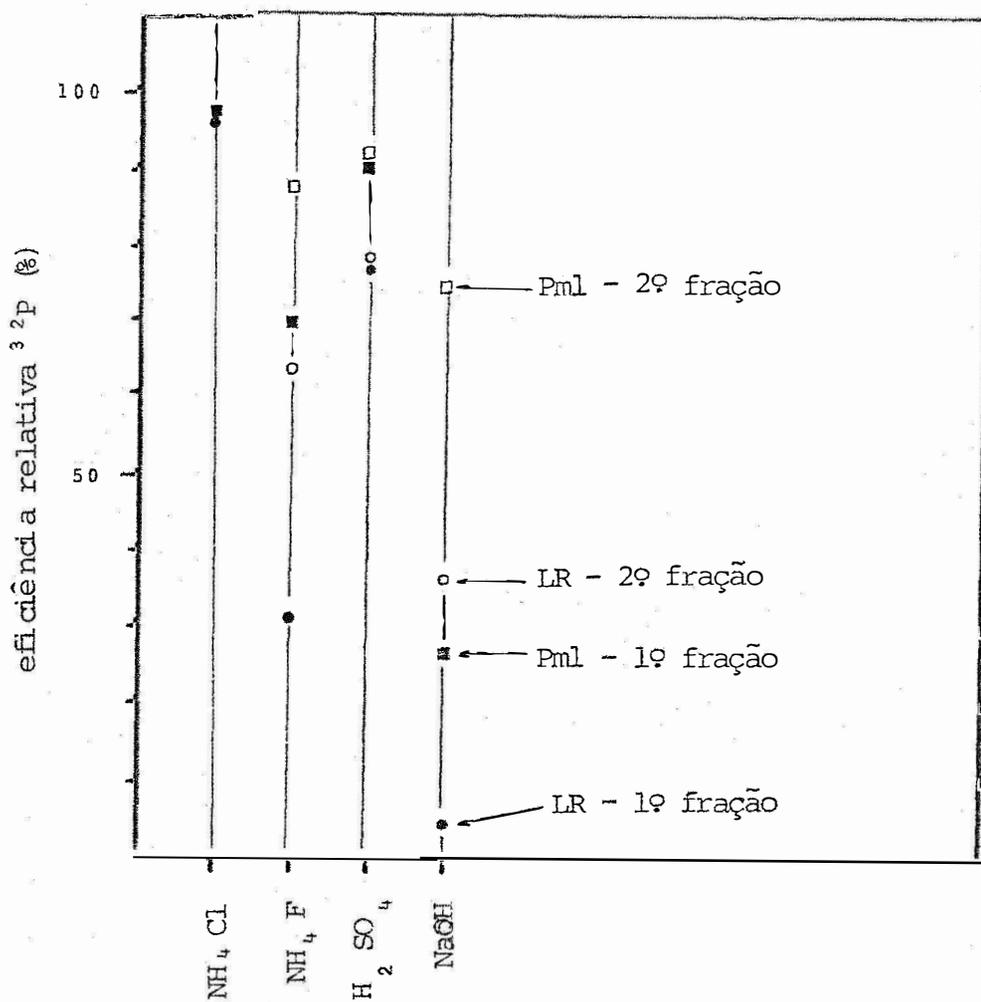


Fig. 40 - Eficiências relativas de detecção de ³²P para amostras de diferentes solos e soluções fracionadoras, em 10 ml contidos em frascos de vidro Beckman.

7.8. Eficiência absoluta de detecção de ^{32}P pelo efeito Cerenkov

Seguindo-se o procedimento descrito no item 6.1.4, obteve-se uma taxa líquida de contagem de $144115,0 \pm 3294,6$ cpm (2,28%) para os frascos contendo ^{32}P em solução cintiladora e $39279,7 \pm 921,9$ cpm (2,34%) para efeito Cerenkov. Assumindo-se uma eficiência de detecção de 98% para o primeiro caso, tem-se $26,71 \pm 0,152\%$ (3,27%) para o efeito Cerenkov, para amostras de 10 ml. A eficiência de detecção de ^{32}P pelo efeito Cerenkov, para outros frascos e volumes pode ser obtida através do exame dos dados apresentados na figura 12. Os valores de eficiência para 5, 9, 10, 15, 19, 20 e 24 ml são mostrados no quadro VII.

QUADRO VII- Eficiência absoluta de detecção de ^{32}P pelo efeito Cerenkov em água em percentagem, para vários tipos de frascos e volumes, na ausência de "quenching" (alta voltagem: 975 volt; canal A = 0,5 a 9,9 volt).

| Tipo de frasco | Volume (ml) | | | | | | | |
|----------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 5 | 9 | 10 | 15 | 19 | 20 | 24 | |
| Vidro Beckman | 25,31 | 26,77 | 26,71 | 25,50 | 22,73 | 21,99 | --- | |
| Vidro Amersham | 25,42 | 27,00 | 27,16 | 25,76 | 23,23 | 22,34 | --- | |
| Nylon | 37,32 | 39,19 | 38,84 | 37,42 | 33,60 | --- | --- | |
| Polietileno | 33,25 | 35,75 | 35,71 | 36,05 | 35,03 | 35,05 | 33,03 | |

Desse modo, em amostras de grande volume, pode-se detectar, com erro de 1%, aproximadamente 2 pCi/ml, em solução aquosa sem "quenching", em um tempo total de 1.000 minutos (WATT & RAMSDEN, 1964; NASCIMENTO, 1972). Com o mesmo tempo total de contagem, com o sistema GM (com contagem de 2 ml em plancheta) somente detectaria com erro de 1% se a atividade fosse da ordem de 70 pCi/ml. Por outro lado, esse mé

todo de detecção para ^{32}P pode ser ainda melhorado na sua sensibilidade pelo emprego de extração por solventes, com determinação direta da radioatividade por efeito Cerenkov no próprio solvente.

Além disso, com a existência do limiar, há a possibilidade de uso conjunto com ^{33}P , ^{35}S ou ^{45}Ca , com detecção do ^{32}P sem interferência. Também, devido a baixa eficiência para raios gama de baixa energia, poderia se pensar em usá-lo conjuntamente com radioisótopos que decaem por captura de elétron e pósitron (com emissão ou não) de raios gama de baixa energia (^{21}Na , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{56}Co , ^{57}Co , ^{85}Sr) e mesmo com aqueles que decaem por desintegração beta de baixa energia e emissão de raios gama (^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{203}Hg).

Finalmente, com auxílio de circuitos de discriminadores de pulsos, poder-se-ia pensar na detecção conjunta de $^{32}\text{P} + ^{42}\text{K}$ ou $^{86}\text{Rb} + ^{42}\text{K}$ por efeito Cerenkov.

8. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

1) o método de padronização externa (^{60}Co) para determinação de eficiência de detecção de ^{32}P pelo efeito Cerenkov apresentou maior precisão do que o de relação de canais;

2) o método de padronização externa mostrou-se menos influenciável pela variação da alta voltagem, volume da amostra e tipo de frasco utilizado, do que o de relação de canais;

3) com o uso da fonte externa, não há necessidade de ajustes periódicos do discriminador superior do canal B (monitor), e conseqüente obtenção de novas curvas de calibração;

4) é viável e conveniente a adaptação de uma fonte externa de ^{60}Co nos sistemas cintiladores líquidos comerciais;

5) amostras radioativas de grande volume devem ser detectadas na capacidade máxima dos frascos, pois verificou-se que a radiação de fundo independe do volume da amostra;

6) amostras radioativas de pequeno volume (menor que 9 ml) devem ser transferidas totalmente para os frascos e os volumes completados a 9 ml nos de nylon, 10 ml nos de vidro e 11 a 14 ml nos de polietileno;

7) os frascos de plástico mostraram-se mais eficientes na detecção de ^{32}P do que os de vidro;

8) os frascos de nylon mostraram-se mais eficientes que os de polietileno, até o volume de 17 ml;

9) a eficiência relativa de detecção de ^{32}P para amostra de mesmo grau de "quenching" de cor, diminui com o aumento de volume.

10) o método de padronização externa com ^{60}Co é recomendável para trabalhos com amostras com "quenching" de cor, como por exemplo, extrato de solo (extração e fracionamento de P).

9. RESUMO

A detecção de ^{32}P em extratos aquosos, normalmente é feita com auxílio do detector Geiger-Muller, de janela fina, e amostra em plancheta. Atualmente, vem-se desenvolvendo a técnica de detecção de radioisótopos emissores de partículas beta de alta energia (^{32}P , ^{42}K , ^{86}Rb) pelo efeito Cerenkov, utilizando-se sistema cintilador líquido comercial.

Esta técnica, apesar de ser aproximadamente 30 vezes mais sensível, tem o inconveniente da variação da eficiência de detecção, principalmente para amostras que tenham coloração (extratos de solo, por exemplo). Daí surge a necessidade de se determinar para cada amostra, a eficiência de detecção.

Os métodos de padronização interna e relação de canais apresentam uma série de desvantagens, principalmente quanto a não reutilização das amostras (1º método) e incerteza estatística para amostras de baixa atividade (2º método). A eliminação destas desvantagens pode ser feita com o emprego do método de padronização externa. A utilização das fontes radioativas normalmente encontradas nos sistemas cintiladores líquidos (^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{241}Am) não se prestam para o efeito Cerenkov, devido a existência do limiar de energia. Além disso, o sistema cintilador utilizado neste trabalho, não possui nenhuma fonte externa.

Adaptou-se então uma fonte de ^{60}Co , de atividade de 1,4 μCi , ao elevador de amostras do sistema detector e fez-se a comparação com o método de relação de canais na determinação da eficiência de detecção de ^{32}P em extratos de solo (extração e fracionamento de P). O método de padronização externa mostrou-se mais preciso, além de ser menos influenciado pela variação da alta voltagem, volume da amostra e tipo de frasco.

Também foram estudados alguns aspectos da metodologia por efeito Cerenkov. Para amostras de grande volume é aconselhado a detecção em frascos em sua capacidade máxima; amostras de pequeno volume, deve-se transferir todo o volume para o frasco e completar o volume a 9 ml para fras-

cos de nylon, 10 ml para os de vidro e 11 a 14 ml para os de polietileno. Por outro lado, os frascos de plástico apresentaram maiores eficiências de detecção que os de vidro. Quanto a radiação de fundo, as menores taxas foram apresentadas pelos frascos de nylon e as maiores pelos de vidro Beckman.

10. SUMMARY

The detection of ^{32}P in aqueous extracts is usually made with the aid of a Geiger-Muller detector, with thin window and sample on a planchet. Presently the technique is being developed of detection of high energy beta particles emitters (^{32}P , ^{42}K , ^{86}Rb) through the Cerenkov effect, using a commercial liquid scintillation system.

This technique, despite being approximately 30 times more sensitive, has the inconvenience of varying the detection efficiency, mainly for color samples (soil extracts, for instance). From this stems the need for determining the detection efficiency for each sample.

The internal standardization and channels ratio methods show a series of drawbacks, mainly the non-reutilization of the samples (1st method) and statistical uncertainty for low activity samples (2nd method). The elimination of these drawbacks can be achieved through the utilization of the external standardization method. The radioactive sources regularly found in liquid scintillation systems (^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{241}Am) cannot be used for Cerenkov effect, due to the existence of the energy threshold. In addition, the scintillation system utilized in this work has no external source.

Thus a ^{60}Co source with 1,4 μCi activity has been adapted to the sample elevator of the detector system, and a comparison was made with the channels ratio method to evaluate the efficiency of ^{32}P detection in soil extracts (P extraction and fractionation). The external standardization method showed to be more accurate, besides being influenced to a lesser degree by high voltage variation, sample volume and vial types.

Some aspects of the methodology for Cerenkov effect have also been studied. In the case of large samples, it is advisable to carry out detection in vials filled up to their full capacity; in the case of small samples, the whole volume should be transferred to the vials and

completed up to 9 ml for nylon vials, 10 ml for glass vials and 11 to 14 ml for polyethylene vials. On the other hand, plastic vials showed higher detection efficiency than glass ones. As to background radiation, the lowest rates were given by nylon vials and the highest by Beckman glass vials.

11. BIBLIOGRAFIA

- 01) ASHCROFT, J. Determination of particle concentration by extinction of Cerenkov radiation. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 20:555-7, 1969.
- 02) AWERBUCH, T. & AVNIMELECH, Y. Counting of ^{32}P in plant tissues using Cerenkov effect. *Plant & Soil*, 33:260-4, 1970.
- 03) BAILLIE, L.A. Determination of liquid scintillation counting efficiency by pulse height shift. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 8:1-7, 1960.
- 04) BALLANCE, P.E. & JOHNSON, S. A procedure for the Cerenkov counting of high energy β and γ emitting radionuclides in coloured plant extracts. *Planta*, 91:364-8, 1970.
- 05) _____ The use of "Cherenkov inserts" for counting high-energy β and γ contamination samples. *Health Physics*, 20:447-8, 1971.
- 06) BECKMAN INSTRUMENTS INCORPORATION LS-330 and LS-230 liquid scintillation systems operating manual. Fullerton, 1974, 32 p.
- 07) BELCHER, E.H. The luminescence of irradiated transparent media and the Cerenkov effect. I. The luminescence of aqueous solutions of radioactive isotopes. *Proc. Royal Soc.*, 216A:90-102, 1953.
- 08) BITTENCOURT, V.C. A determinação do nitrato pelo método de absorção no ultra-violeta. Piracicaba, 1968, 113 p. [Livre Docencia - ESALQ].
- 09) BRAUNSBURG, H. & GUYVER, A. Automatic liquid scintillation counting of high energy β emitters in tissue slices and aqueous solutions in the absence of organic scintillator. *Anal. Biochem.*, 10:86-95, 1965.

- 10) BRAY, G.A. A simple efficient liquid scintillation method for counting aqueous solutions in a liquid scintillation counter. *Anal. Biochem.* 1:279 - 85, 1960.
- 11) BROWN, L.C. Determination of phosphorus-32 and -33 in aqueous solution. *Anal. Chem.* 43:1326 - 8, 1971.
- 12) BROWNELL, J.R. & LAÜCHLI, A. Measurement of β emitters in plant material with Cerenkov radiation: correction of color quenching. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 20:797 - 8, 1969.
- 13) BUCHANAN, J.D. Determination of ^{85}Kr on aqueous solutions by Cerenkov counting in water and polyethylene. *Radiochim. Acta*, 9:218 - 20, 1968.
- 14) BUSH, E.T. General applicability of the channels ratio method of measuring liquid scintillation counting efficiencies. *Anal. Chem.*, 35:1024 - 8, 1963.
- 15) ————— How to determine efficiency automatically in liquid scintillation counting. Des Plaines, Illinois, 1964, Nuclear Chicago, 3 p. (Technical Bulletin n°13).
- 16) ————— A double ratio technique as an aid to selection of sample preparation procedures in liquid scintillation counting. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 19:447 - 52, 1968.
- 17) CABALA, R.P. A disponibilidade de fósforo e o uso de extratores químicos no Brasil. Itabuna, Centro de Pesquisas do Cacau, 1972. 27 p.
- 18) ————— & FASSBENDER, H.W. Efecto del encalado en las formas y disponibilidad de fosfatos en suelos de la região cacaoletera. Bahia, Brasil. *Turrialba*, 21: 39 - 46, 1971.
- 19) ————— & SANTANA, M.B.M. Comparação de extratores químicos de P em solos do Sul da Bahia. *Turrialba*, 22: 19 - 26, 1972.

- 20) CAMERA, V & TANGUY, H. Utilisation de l'effect Cerenkov pour la recherche et le dosage de radio-nuclides émetteurs bêta dans les échantillons biologiques. Bruxelles, EURATOM, 1968. 8 p. (EUR 4084 f.).
- 21) CARR, T.E.F. & PARSONS, B.J. The scintillation counting of calcium-45. In: RADIOISOTOPE SAMPLE MEASUREMENT TECHNIQUES IN MEDICINE AND BIOLOGY. Vienna, 1965. *Anais*. Vienna, IAEA, 1965. p. 457 - 69.
- 22) CASTRO BAHIA, Fº, A.F. Fósforo em Latossolos do Estado de Minas Gerais: intensidade, capacidade tampão e quantidade de P. P "disponível" e crescimento vegetal. Viçosa, 1974. 68 p. [Mestrado - UFV].
- 23) CATANI, R.A.; GALLO, J.R.; GARGANTINI, H. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônômico, 1955. 21 p. (Boletim nº 69).
- 24) ————— & BATAGLIA, O.C. Formas de ocorrência de fósforo no solo Latossólico Roxo. *Anais ESALQ*, 25:99 - 119, 1968.
- 25) ————— & NAKAMURA, P.N. Extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo com várias soluções. *Anais ESALQ*, 28:297 - 312, 1971.
- 26) CAVALCANTI, F.J.A. Alguns aspectos da fixação do fósforo por solos da região de Piracicaba. Piracicaba, 1974, 62 p. [Mestrado - ESALQ].
- 27) CENTURION, M.C.A. Estudos sobre fixação de fosfatos em alguns solos do Paraguay. Piracicaba, 1974. 79 p. [Mestrado - ESALQ].
- 28) CHASE, G.D. & RABINOWITZ, J.L. Scintillation techniques and nuclear emulsions. In: —————. *Principles in radioisotopes methodology*. Minneapolis, Burgess Publishing, 1968. cap. 6, p. 283 - 323.

- 29) CLAUSEN, T. Measurement of ^{32}P activity in a liquid scintillation counter without the use of scintillator. *Anal. Biochem.*, 22:70 - 3, 1968.
- 30) COHEN, J.B.; SETSER, J.L.; KELLEY, W.D.; SHEARER, S.D. Determination of ^{85}Kr and ^3H in aqueous samples by liquid scintillation counting. *Talanta*, 15:233 - 5, 1968.
- 31) DALRYMPLE, G.B. & LANPHERE, M.A. *Potassium-argon dating*. San Francisco, W.H. Freeman, 1969. 258 p.
- 32) DAVIES, J.W. & HALL, T.C. Liquid scintillation counting methods for accurate assay of beta radioactivity in biological experiments. *Anal. Biochem.*, 27:77 - 90, 1969.
- 33) ELRICK, R.H. & PARKER, R.P. The use of Cerenkov radiation in the measurement of β -emitting radionuclides. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 19:263 - 71, 1968.
- 34) FARDEAU, J.C. & JAPPE, J. Determination simultanee des valeurs A et L du phosphore d'un sol a l'aid du ^{32}P et du ^{33}P . In: SYMPOSIUM ON THE USE OF ISOTOPES AND RADIATION IN RESEARCH ON SOIL-PLANT RELATIONSHIPS INCLUDING APPLICATIONS IN FORESTRY. Vienna, 1971. *Anais*. Vienna, IAEA, 1972. p. 499 - 506.
- 35) FERREIRA, M.E. Estudos sobre a fixação de fosfato nos Latossolos Roxo e Vermelho Escuro - fase arenosa de Jaboticabal. Jaboticabal, 1973. 165 p. [Doutoramento, FMUAJ].
- 36) FRANCOIS, B. La detection du potassium-42 par l'effet Cerenkov. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 18:525 - 31, 1967.
- 37) ———— Detection of hard β -emitting radionuclides in aqueous solutions using Cerenkov radiation: a review article. *Int. J. Nuclear Med. Biol.* 1:1 - 14, 1973.

- 38) FRIED, M. & BROESHART, H. Determination of soil nutrient supply. In: _____. *The soil-plant system in relation to inorganic nutrition*. New York, Academic Press, 1969. cap. 6, p. 150 - 219.
- 39) GENNARO, G.P. & COLLINS, K.E. Solutions phase Cerenkov counting of ^{80g}Br and ^{80m}Br in the presence of ^{82}Br . *J. Radioanal. Chem.*, 5:387 - 9, 1970.
- 40) GIRARDI, F.; CAMERA, V.; SABBIONI, E. Cerenkov counting of aqueous solutions in activation analysis. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 2:195 - 202, 1969.
- 41) GOULD, J.M.; CATHER, R.; WINGET, G.D. Advantages of the use of Cerenkov counting for determination of ^{32}P in photophosphorylation research. *Anal. Biochem.*, 50: 540 - 8, 1972.
- 42) GUIMARÃES, G.A.; BASTOS, J.B.; LOPES, E.C. Métodos de análise física, química e instrumental de solos. Belém, 1970. Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Norte (Série Química de Solos v. 1) 108 p.
- 43) HAASBROEK, F.J. & LOTZ, E.V.D.S. Assay of ^{32}P in biological materials using a Cerenkov counter. *South Afric. J. Agr. Sci.* 10:285 - 8, 1967.
- 44) HABERER, von K. Measurement of beta activities in aqueous samples utilizing Cerenkov radiation. Downers Grove, Illinois, 1966. Packard Instruments. 14 p. (Technical Bulletin, nº 16).
- 45) HANSEN, D.L. & CARROL, C.O. Computerized assay of doubly labeled liquid scintillation samples. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 22:677 - 85, 1971.
- 46) HAVILAND, R.T. & BIEBER, L.L. Scintillation counting of ^{32}P without added scintillator in aqueous solutions and organic solvents and on dry chromatographic media. *Anal. Biochem.*, 33:323 - 4, 1970.

- 47) HAYES, F.N. Liquid scintillators: attributes and applications. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 1:46 - 56, 1956.
- 48) HEATH, R.L. Table of isotopes. In: WEAST, R.C., ed. *Handbook of chemistry and physics*. 53a. ed. Cleveland, The Chemical Rubber, 1972, p. 245 - 541.
- 49) HEIBERG, E. & MARSHALL, J. Light shifter for Cerenkov radiation. *R. Sci. Instr.*, 27:618 - 9, 1956.
- 50) HENDEE, W.R.; IBBOTT, G.S.; CRUSHA, K.L. ^3H -toluene, ^3H -water and ^3H -hexadecane as internal standards for toluene- and dioxane-based liquid scintillation cocktails. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 23:90 - 5, 1972.
- 51) HERBERG, R.J. Statistical aspects of liquid scintillation counting by internal standard technique. Single isotope. *Anal. Chem.*, 35:786 - 91, 1963.
- 52) HESSE, P.R. Phosphorus. In: _____. *A textbook of soil chemical analysis*. London, John Murray, 1971. cap. 12, p. 255.
- 53) HETENYI Jr., G. & REYNOLDS, J. A simple procedure for counting doubly labelled quenched samples by liquid scintillation spectrometry. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 18:331 - 2, 1967.
- 54) HIGASHIMURA, T.; YAMADA, O.; NOHARA, N.; SHIDEI, T. External standard method for the determination of the efficiency in liquid scintillation counting. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 13:308 - 9, 1962.
- 55) HÜLSEN, W. & PRENZEL, U. "Dry" counting of ^{32}P in liquid scintillation counters. *Anal. Biochem.*, 26:483 - 4, 1968.
- 56) HUTCHINSON, G.W. Cerenkov detectors. In: FRISCH, O.R. ed. *Nuclear physics*. London, Pergamon Press, 1960. v. 8, cap. 5, p. 195 - 236.

- 57) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Cerenkov counting in a liquid scintillation counter. In: _____ LABORATORY TRAINING MANUAL ON THE USE OF RADIONUCLIDES AND RADIATION IN ANIMAL RESEARCH, 3a. ed. Vienna, 1972. p. 63. (Technical reports series, 60).
- 58) IWAKURA, T. & KASIDA, Y. Carbon-14 and hydrogen-3 measurement by means of a liquid scintillation spectrometer: colour quenching. In: RADIOISOTOPE SAMPLE MEASUREMENT TECHNIQUES IN MEDICINE AND BIOLOGY. Vienna, 1965. *Anais*. Vienna, IAEA, 1965, p. 447 - 55.
- 59) JELLEY, J.V. Cerenkov radiation. In: FRISCH, O.R., ed. *Progress in Nuclear Physics*. London, Pergamon Press, 1953, v. 3, cap. 4, p. 84 - 130.
- 60) _____ *Cerenkov radiation and its applications*. London, Pergamon Press, 1958. 304 p.
- 61) _____ Heaviside-Mallet radiation? *Nature*, 247: 400, 1974.
- 62) JOHNS, H.E. & LANGHLIN, J.S. Interaction of radiation with matter. In: HINE, G.J. & BROWNELL, G.L. ed. *Radiation dosimetry*. New York, Academic Press, 1956. cap. 2, p. 49 - 123.
- 63) JOHNSON, J.E. & HARTSUCK, J.M. Counting of ^{42}K by Cerenkov radiation. *Health Physics*, 26:755, 1969.
- 64) JOHNSON, M.K. Counting of Cerenkov radiation from ^{32}P in nonaqueous media. *Anal. Biochem.*, 29:348 - 50, 1969.
- 65) KAISER, T.R. Heaviside radiation. *Nature*, 247:400 - 1, 1974.
- 66) KAMP, A.J. & BLANCHARD, F.A. Quench correction in Cerenkov counting: channels ratio and external source channels ratio methods. *Anal. Biochem.*, 44:369 - 80, 1971.

- 67) KARTASHEV, E.R.; CHULKIN, V.L.; SHTAN, A.S. Continuous activation analysis of solutions using the Cerenkov counter. *Radiochem. Radionucl. Lett.*, 12:277 - 81, 1972.
- 68) KOGAN, A.M. Efeito do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) na absorção do fósforo ^{32}P pelo trigo (*Triticum aestivum*, L.) e a sua distribuição na planta. Piracicaba, 1971. 45 p. [Mestrado - ESALQ].
- 69) LAÜCHLI, A. Radioassay for β -emitters in biological materials using Cerenkov radiation. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 20:265 - 70, 1969.
- 70) LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M.H.; PERLMAN, I. *Table of isotopes*. 6a. ed. New York, John Wiley, 1967. 594 p.
- 71) LIBBY, W.F. History of radiocarbon dating. In: RADIOACTIVE DATING AND METHODS OF LOW-LEVEL COUNTING. Monaco, 1967. *Anais*. Vienna, IAEA, 1967. p. 3 - 25.
- 72) LOBÃO, A.O. Distribuição de fósforo radioativo ^{32}P em tecidos de ovinos. Piracicaba, 1973. 66 p. [Mestrado - ESALQ].
- 73) LUKENS, H.R. & LASCH, J.E. Use of the Cerenkov counter in the determination of oxygen by neutron activation analysis. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 15:759 - - 63, 1964.
- 74) MACKENZIE, A.J. & DEAN, L.A. Measurement of ^{32}P in plant material by use of briquets. *Anal. Chem.*, 22:289 - - 90, 1950.
- 75) MARSHALL, J. *Phys. Rev.* 86:685, 1952.
- 76) MATTEWS, H.R. The application of Cerenkov counting to column chromatography of ^{32}P labelled substances. *J. Chromatog.*, 36:302 - 8, 1968.
- 77) MOIR, A.T.B. Channels ratio quench correction using Cerenkov radiation for the assay of ^{42}K in biological samples. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 22:213-6, 1971.

- 78) MOYER, B.J. A survey of Cerenkov counter technique. In: SNELL, A.H., ed. *Nuclear instruments and their uses*. New York, John Wiley, 1962. v. 1, cap. 3, p. 166 - 93.
- 79) NARROG, J. Detection of beta-emitting nuclides of energy > 1 MeV in urine after an accident by means of measurement of the Cerenkov effect in a liquid scintillation counting system. In: PERSONNEL DOSIMETRY FOR ACCIDENTS. Vienna, 1965. *Anais*. Vienna, IAEA, 1965. p. 427 - 35.
- 80) NASCIMENTO Fº, V.F. Determinação de ^{32}P em amostras biológicas utilizando-se o efeito Cerenkov. In: CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA. Relatório 1971. Piracicaba, 1972.
- 81) ————— Determinação de ^{32}P em amostras biológicas utilizando-se o efeito Cerenkov. In: CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA. Relatório 1972. Piracicaba, 1973.
- 82) —————; WIENDL, F.M. Possibilidade de substituição do sistema detector Geiger-Muller pelo cintilador líquido, na medida da radioatividade da abelha africana *Apis mellifera adansonii* (L), marcada com ^{32}P . Piracicaba, CENA, 1972. 38 p. (Boletim Técnico nº 1).
- 83) NEARLY, M.P. & BUDD, A.L. Color and chemical quench. In: BRANSOME Jr., E.D., ed. *The current status of liquid scintillation counting*. New York, Grune & Stratton, 1970. cap. 28, p. 273 - 282.
- 84) NEPTUNE, A.M.L. Fertilidade de Solo. Parte 1. Fundamentos de sua avaliação. Piracicaba, ESALQ, 54 p. (apostila mimeografada), 1962.
- 85) NUCLEAR CHICAGO CORPORATION Liquid scintillation systems 724 and 725. Des Plainnes, Illinois, 1965. 136 p.

- 86) OLSEN, S.R. & DEAN, L.A. Phosphorus. In: BLACK, C.A. ed. *Methods of soil analysis. Part 2. chemical and microbiological properties.* Madison, American Society of Agronomy, 1965. cap. 73, p. 1035 - 49. (Séries Agronomy, nº 9).
- 87) PAYNE, H. & HANNA, W.J. Phosphorus availability: correlations among soil phosphorus fractions, extractable phosphorus, and plant content of phosphorus. *Agric. Food Chem.*, 13:322 - 6, 1965.
- 88) PALMER, F.B. Measurement of ^{32}P following colorimetric phosphorus analysis. *Anal. Biochem.*, 31:493 - 501, 1969.
- 89) PARKER, R.P. & ELRICH, R.H. The assay of β -emitting radioisotopes using Cerenkov counting. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 17:61 - 2, 1966.
- 90) ————— Cerenkov counting as means of assaying β -emitting radionuclides. In: BRANSONE JR., E.D., ed. *The current status of liquid scintillation counting.* New York, Grune & Stratton, 1970. cap. 9, p. 110 - 22.
- 91) PARMENTIER, J.H. & TEN HAAF, F.E.L. Developments in liquid scintillation counting since 1963. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 20:305 - 34, 1969.
- 92) PENG, C.T. Computation of channels ratio in liquid scintillation counting. A theoretical consideration. *Anal. Chem.*, 41:16 - 21, 1969.
- 93) ————— A review of methods of quench correction in liquid scintillation counting. In: BRANSONE Jr., E.D., ed. *The current status of liquid scintillation counting.* New York, Grune & Stratton, 1970. cap. 29, p. 283 - 292.

- 94) PLESUMS, J. & BUNCH, W.H. Measurement of phosphorus following ^{32}P Cerenkov counting. *Anal. Biochem.* 42: 360 - 2, 1971.
- 95) RAPKIN, E. Liquid scintillation counting 1957 - 63: a review. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 15:69 - 87, 1964.
- 96) ————— Developments of the modern liquid scintillation counter. In: BRANSOME Jr., E.D., ed. *The current status of liquid scintillation counting*. New York, Grune & Stratton, 1970. cap. 4, p. 45 - 68.
- 97) ROBINSON, J.R. ^{33}P : a superior radiotracer for phosphorus? *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 20:531 - 4, 1969.
- 98) ROGERS, A.W. & MORAN, J.F. Evaluation of quench correction in liquid scintillation counting by internal, automatic external, and channels ratio standardization methods. *Anal. Biochem.* 16:206 - 19, 1966.
- 99) ROSS, H.H. Measurement of β -emitting nuclides using Cerenkov radiation. *Anal. Chem.* 41:1260 - 5, 1969.
- 100) ————— Cerenkov radiation: photon yield application to ^{14}C assay. In: BRANSOME Jr., E.D., ed. *The current status of liquid scintillation counting*. New York, Grune & Stratton, 1970. cap. 10, p. 123 - 6.
- 101) SABBIONI, E.; CHERICI, L.; GIRARDI, F.; CAMPAGNARI, F. Non-destructive analysis of phosphorus by neutron activation analysis in biochemical products. *J. Radioanal. Chem.*, 14:159 - 69, 1973.
- 102) SADLER, J.M. & BETTANY, J.R. Liquid scintillation: assay of ^{35}S , ^{33}P , and ^{32}P in single or dual labelled aqueous plant digests or soil extracts. In: RENNIE, D.A. & PAUL, E.A., ed. *Isotope methodology and techniques in soil-plant nutrition and plant physiology*. Saskatoon, Saskatchewan Institute of Pedology, 1971. cap. 6, p. 6 - 18. (Publication n $^{\circ}$ 76).

- 103) SCHNEIDER, P.B. Determination of specific activity of ^{32}P -labelled compounds using Cerenkov counting. *J. Nucl. Med.*, 12:14 - 6, 1971.
- 104) SHEPPARD, G. & MARLOW, C.G. The simultaneous measurement of ^{51}Cr and ^{14}C by liquid scintillation counting. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 22:125 - 7, 1971.
- 105) SHIGA, T.; SHIGA, K.; KURODA, M. Direct counting of nucleotide ^{32}P adsorbed in charcoal using a scintillation spectrometer. *Anal. Biochem.* 44:297 - 8, 1971.
- 106) SMITH, R.D.; ANDERSON, J.J.B.; HUXSOLL, D.L. The use of Cerenkov radiation in ^{32}P labeled platelet survival studies. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 23:513 - 7, 1972.
- 107) STUBBS, R.D. Liquid scintillation counting. In: FAIRES, R.A. & PARKS, B.H. ed. *Radioisotope laboratory techniques*. 3a. ed., London, Butterworth 1973. cap. 17, p. 209 - 31.
- 108) ————— & JACKSON, A. Channels ratio colour quenching correction in Cerenkov counting. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 18:857 - 8, 1969.
- 109) THOMAS, J.P. & SCHWEIKERT, E.A. Application of a Cerenkov detector in charged particle activation analysis. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 9:155 - 68, 1972.
- 110) VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro. Ministério de Agricultura. 1969. 24 p. (Boletim Técnico nº 7).
- 111) VOLPI, A. & PORGES, K.G.A. Cerenkov counting of aqueous solutions. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 16:496 - 8, 1965.

- 112) WANG, C.H. & WILLIS, D.L. Measurement of radioactivity by the liquid (internal sample) scintillation method. In: _____. *Radiotracer methodology in biology science*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1965. cap. 6, p. 104 - 43.
- 113) WATT, D.E. & RAMSDEN, D. Counting parameters. In: _____. *High sensitivity counting techniques*. New York, MacMillan, cap. 1, p. 1 - 9.
- 114) WHITE, R.P. & ELLIS, B.G. Routine counting of ^{32}P in colored solutions from dry ashed plant samples utilizing Cerenkov radiation. *Proc. Soil Sci. America*, 32:740 - 1, 1968.
- 115) WHYTE, G.N. The interactions of radiation with matter. In: _____. *Principles of radiation dosimetry*. New York, John Wiley, 1959. cap. 2, p. 8 - 43.
- 116) WIEBE, L.I.; NOUJAIM, A.A. & EDISS, C. Some aspects of the measurement of ^{32}P Cerenkov radiation in water by a liquid scintillation spectrometer. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 22:463 - 7, 1971.
- 117) WIERNIK, M. & AMIEL, S. Determination of lithium and its isotopic composition by activation analysis and measurement of ^8Li and ^{17}N . *J. Radioanal. Chem.* 5: 123 - 31, 1970.

A P E N D I C E I

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE EFICIÊNCIA
DE DETECÇÃO POR CINTILAÇÃO LÍQUIDA E
EFEITO CERENKOV

I.1. Padronização interna

Neste primeiro método, após a contagem da amostra, adiciona-se uma alíquota (50 - 100 μ l, aproximadamente) de uma solução padronizada contendo o radioisótopo, com a atividade de 0,5 a 1 μ Ci/ml, e em seguida reconta-se a amostra. Admitindo-se que a eficiência de detecção seja a mesma antes e depois da adição da alíquota da solução padrão, pode-se determiná-la pela seguinte equação:

$$E_i = \frac{\text{cpm}_{i,1} - \text{cpm}_{i,2}}{D_p} \quad \dots \text{ (I.1)}$$

onde:

E_i = eficiência de detecção, em percentagem.

$\text{cpm}_{i,1}$ = atividade da amostra antes da adição da alíquota da solução padrão, em cpm.

$\text{cpm}_{i,2}$ = atividade da amostra após a adição da alíquota da solução padrão, em cpm.

D_p = atividade contida na alíquota adicionada, em dpm.

I.2. Relação de canais

Baseia-se no fato de que a presença de "quencher" na amostra ocasiona uma mudança no espectro de pulsos. Esta mudança de espectro de pulsos pode ser utilizada para avaliar a presença de "quencher" na amostra e sendo o "quencher" responsável pela diminuição da eficiência, pode-se determiná-la.

Assim, neste método, utiliza-se dois canais de contagens (selecionados pelo uso adequado de discrimi

nadores) onde são registrados os pulsos devido as radiações emitidas em um intervalo de tempo e a relação das contagens acumuladas nestes canais terá valores diferentes dependendo da eficiência de detecção.

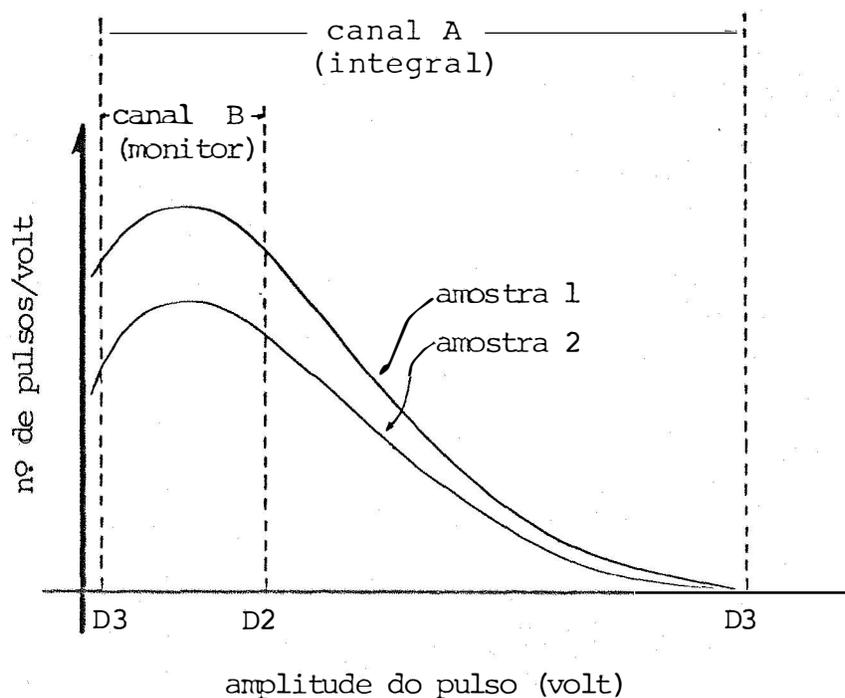


Fig. I.1 - Espectro de pulsos para duas amostras com diferentes graus de "quenching" (D = discriminador).

As figuras I.1 e I.2 esquematizam o método: a amostra 2, apesar de ter a mesma atividade que a amostra 1, devido o seu maior grau de "quenching" tem o seu espectro de pulsos modificado em relação à amostra 1. Os canais de contagem são selecionados pelo uso dos discriminadores D1, D2 e D3 , ou melhor:

canal A → D1 - D3

canal B → D1 - D2 permitindo a obtenção da relação:

$$R_i = \frac{\text{cpm}_i \text{ (canal A)}}{\text{cpm}_i \text{ (canal B)}} \dots \text{ (I.2)}$$

cujo valor dependerá do grau de "quenching" ou da eficiência de detecção da amostra, que por sua vez é determinada por:

$$E_i = \frac{\text{cpm}_i \text{ (canal A)}}{\text{dpm}} \cdot 100 \quad \dots \text{ (I.3)}$$

onde:

R_i = relação de canais da amostra.

cpm_i (canal A) = atividade devido a amostra, registrada no canal A, em cpm.

cpm_i (canal B) = atividade devido a amostra, registrada no canal B, em cpm.

E_i = eficiência de detecção da amostra, em porcentagem.

dpm = atividade contida na amostra, em desintegrações por minuto (dpm).

O procedimento experimental para este método é o seguinte: prepara-se amostras (a partir de soluções padrões de mesma atividade) com "quenching" crescentes e estas amostras são detectadas através do uso de dois canais de contagens, e obtém-se para cada amostra, a relação de canais (R_i) e a eficiência de detecção (E_i) de acordo com as equações anteriormente descritas. De posse dos valores de R_i e E_i pode-se obter em gráfico E_i vs R_i e/ou uma função que correlaciona estas duas variáveis (figura I.2).

Em seguida, detecta-se do mesmo modo as amostras de eficiências desconhecidas e a partir das relações de canais (R_i) determina-se grafica ou analiticamente os valores das eficiências (E_i) dessas amostras. Devido as características de utilização, os canais A e B são chamados de canal integral e monitor, respectivamente.

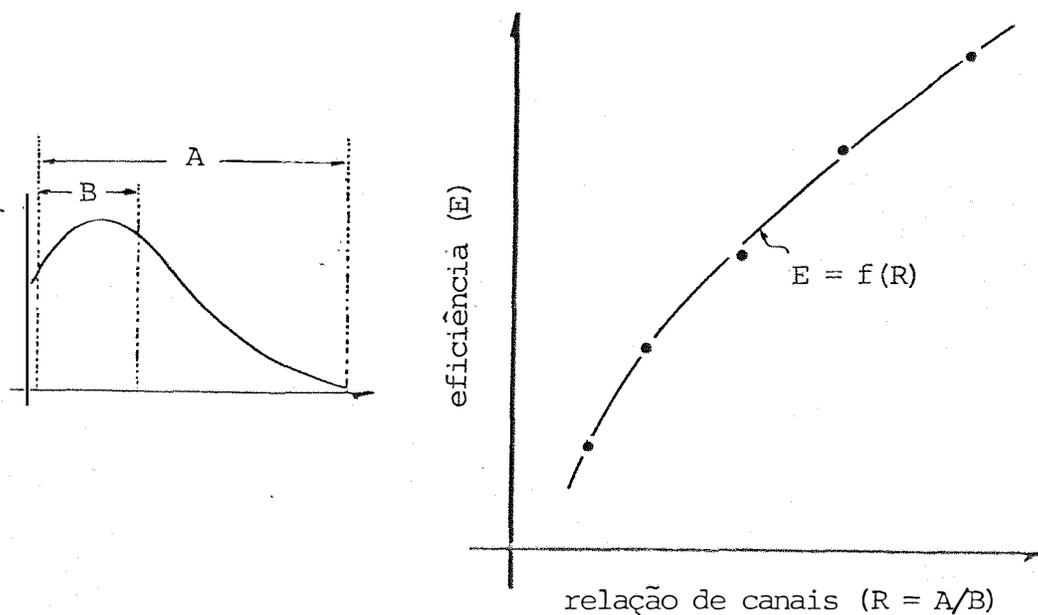


Fig. I.2 - Representação esquemática do método padronização por relação de canais.

I.3. Padronização externa

O terceiro método baseia-se no fato de que a eficiência de detecção do radioisótopo seja diretamente proporcional a eficiência de detecção de fotoelétrons e elétrons-Comptons originados pelo bombardeamento da amostra com raios gama de uma fonte radioativa externa, colocada mecanicamente junto à amostra.

Assim, o procedimento experimental para este método é o seguinte: prepara-se amostras (a partir de uma solução padrão de mesma atividade) com "quenching" crescentes. Após a detecção de cada uma destas amostras, uma fonte radioativa emissora de raios gama de energia e atividade conveniente é colocada próxima a amostra e novamente detectada. A eficiência (em percentagem) de detecção para as amostras padrões é determinada pela equação clássica:

$$E_i = \frac{\text{cpm}_i}{\text{dpm}} \cdot 100 \quad \dots \text{ (I.4)}$$

e esta eficiência pode ser correlacionada tanto com as contagens (cpm) devido ao padrão externo como com as eficiências relativas do padrão externo (tomando-se como eficiência do padrão externo igual a 100% àquela contagem do padrão externo na amostra sem "quenching"):

$$E_i (PE) = \frac{cpm_i (a + PE) - cpm_i (a)}{cpm_i (PE)} \cdot 100 \quad \dots (I.5)$$

onde:

$cpm_i (PE)$ = atividade devido ao padrão externo, em cpm.

$cpm_i (a + PE)$ = atividade devido a amostra e padrão externo, em cpm.

$cpm_i (a)$ = atividade devido a amostra, em cpm.

$E_i (PE)$ = eficiência relativa de detecção do padrão externo, em percentagem.

$cpm_i (PE)$ = atividade devido ao padrão externo obtida em amostra sem "quenching", em cpm.

De posse dos valores E_i e $cpm_i (PE)$ ou $E_i (PE)$ pode-se obter um gráfico E_i vs $cpm_i (PE)$ ou vs $E_i (PE)$, ou melhor ainda, na função se correlacione as variáveis (figura I.3).

Em seguida detecta-se do mesmo modo as amostras de eficiências desconhecidas, e a partir das contagens devido ao padrão externo - $cpm_i (PE)$ ou das eficiências relativas do padrão externo - $E_i (PE)$ - determina-se gráfica ou analiticamente os valores das eficiências - E_i - dessas amostras.

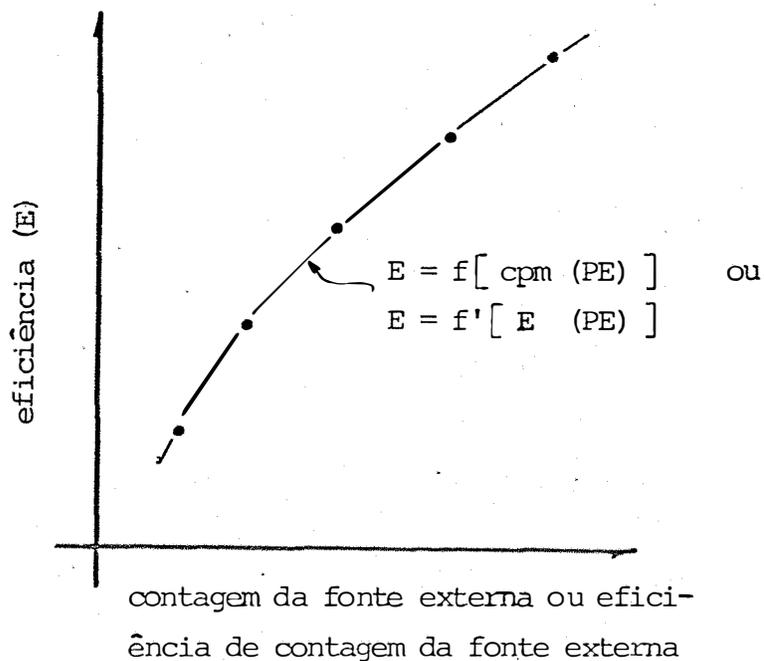


Fig. I.3 - Representação esquemática do método padronização externa.

I.4. Padronização externa por relação de canais

O quarto método é muito similar ao terceiro método já descrito, pois utiliza também uma fonte radioativa emissora de raios gama. Em resumo é uma reunião do segundo e terceiro métodos, havendo aqui a necessidade de se detectar o padrão externo em dois canais de contagens, canal A' e B' (figura I.4). O procedimento experimental também envolve a preparação de amostras padrões (a partir de uma solução padrão de mesma atividade) com "quenching" crescente e após a detecção de cada uma destas amostras, uma fonte radioativa emissora de raios gama de energia e atividade conveniente é colocada próxima a amostra, e novamente detectada.

A eficiência (em porcentagem) para as amostras padrões é determinada pela equação:

$$E_i = \frac{\text{cpm}_i (a, \text{canal A})}{\text{dpm da amostra}} \cdot 100 \quad \dots (I.7)$$

que pode ser correlacionada com as relações de canais do padrão externo obtidas pela equação:

$$R_i (PE) = \frac{\text{cpm}_i (a+PE, \text{canal A}') - \text{cpm}_i (a, \text{canal A}')}{\text{cpm}_i (a+PE, \text{canal B}') - \text{cpm}_i (a, \text{canal B}')} \quad (I.8)$$

onde:

$\text{cpm}_i (a, \text{canal A}')$ = atividade devido a amostra no canal A', em cpm.

$R_i (PE)$ = relações de canais do padrão externo.

$\text{cpm}_i (a+PE, \text{canal A}')$ = atividade devido a amostra e padrão externo registrada no canal A', em cpm.

$\text{cpm}_i (a+PE, \text{canal B}')$ = atividade devido a amostra e padrão externo registrada no canal B', em cpm.

$\text{cpm}_i (a, \text{canal B}')$ = atividade devido a amostra no canal B', em cpm.

$\text{cpm}_i (a, \text{canal A}')$ = atividade devido a amostra registrada no canal A', em cpm.

Da mesma maneira que no segundo e terceiro método, pode-se obter em gráfico E_i vs $R_i (PE)$, ou melhor ainda na função que correlacione estas 2 variáveis (figura I.4).

Normalmente, o instrumento detecta primeiramente a fonte externa da amostra por um tempo de 1 minuto, e a amostra por 0,2 minutos. Em seguida, calcula automaticamente a taxa de contagem da amostra e resolve a equação I.8, memorizando o resultado. Após isto, a amostra é definitivamente detectada pelo tempo desejado e no final, o instrumento imprime o número de contagens da amostra (total ou por

minuto) e o valor da relação de canais do padrão externo, além do número da amostra e tempo de detecção.

Em seguida, detecta-se do mesmo modo as amostras de eficiências desconhecidas e a partir da relação de canais do padrão externo R_i (PE) - determina-se gráfica ou analiticamente os valores da eficiência - E_i - dessas amostras.

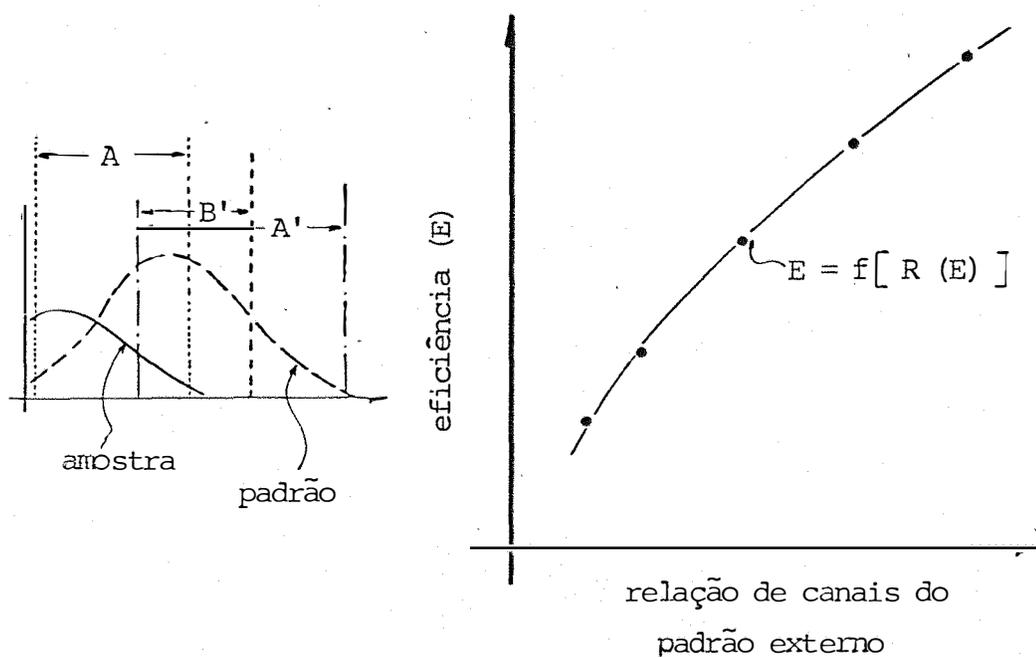


Fig. I.4 - Representação esquemática do método padronização externa por relação de canais.

I.5. Discussão

Cada um dos quatro métodos descritos apresenta as suas vantagens e desvantagens. Assim, o primeiro método, padronização interna, é de muita utilidade quando se tem amostras com alto grau de "quenching" (baixa eficiência) mas tem a desvantagem de ser um método um tanto demorado e cansativo quando se tem algumas dezenas de amostras e se o sistema detector opera à baixa temperatura, além de não permitir uma recontagem da amostra em caso de dúvida da primeira contagem e deixar as amostras com uma atividade relativamente

alta, dificultando a descontaminação e reutilização dos frascos de contagem.

O segundo método, relação de canais, além de permitir reaproveitamento e recontagem das amostras, não necessita de um tempo extra para padronização, mas é inoperante para amostras fracas e/ou com alto grau de "quenching" (baixa eficiência) devido a incerteza estatística da relação de canais. Tem também a desvantagem de necessitar de dois canais de contagens, três discriminadores (pelo menos) e dois escalímetros.

O terceiro método, padronização externa, como o primeiro método, necessita somente de um canal de contagem, mas tem a desvantagem de necessitar de duas contagens (sem e com a fonte externa), apesar de que o tempo de contagem com a fonte externa possa ser pequeno (0,5 a 1 minuto) dependendo de sua atividade. Tem a grande vantagem de não alterar a composição das amostras, ser simples, permitir reaproveitamento e recontagem da amostra em caso de dúvida, e pode ser usado em amostras com grau de "quenching" não muito alto, funcionando melhor em baixo e médio grau de "quenching", e atividade não muito alta.

O quarto método além de necessitar de dois outros canais de contagens há a necessidade de duas contagens, ainda que o tempo de contagem da amostra com o padrão externo seja razoavelmente pequeno (1 minuto). Além de acumular as vantagens do segundo e terceiro método, é ainda não dependente do volume da amostra, desvantagem encontrada no método anterior, e além disso, a relação de canais é determinada com alta precisão estatística; como no segundo método, tem a desvantagem de utilizar dois outros canais de contagens.

APÊNDICE II - Características físicas dos radioisótopos citados.

Os dados apresentados no quadro VIII, sobre as principais características físicas dos radioisótopos citados no presente trabalho, foram extraídos de *HEATH (1972)* na quase sua totalidade, e em alguns casos, de *LADERER, HOLLANDER & PERLMAN (1967)*.

Neste quadro, na segunda coluna, a meia-vida é dada em segundos (s), minutos (min), horas (h), dias (d) ou anos (a). O tipo de decaimento, 3a. coluna, é representado por α , emissão de partículas alfa; β^- , partículas beta negativas; β^+ , partículas beta positivas; n, neutrons atrasados; CE, captura de elétron e TI, transição isomérica. Das radiações emitidas, somente há interesse neste trabalho nas partículas betas e raios gama; desse modo, são dadas as energias máximas da partícula beta emitidas (4a. coluna) e a sua percentagem de decaimento (5a. coluna), e também, a energia dos raios gama (6a. coluna) e suas percentagens de decaimento (7a. coluna).

Admitindo-se que para estudos agrônômicos, o radioisótopo deva ter meia-vida física superior a pelo menos 12 horas e inferior a 1 ano, pode-se concluir que ^{47}Ca , ^{76}As , ^{99}Mo , ^{131}I e ^{198}Au , além de ^{24}Na , ^{32}P , ^{42}K e ^{86}Rb podem ser detectados pelo efeito Cerenkov. Ainda este efeito pode ser utilizado na detecção de ^{36}Cl , ^{40}K e $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, que devido as suas meias-vidas longas, requerem cuidados especiais de trabalho.

Quadro VIII- Principais características físicas dos radioisótopos citados no presente trabalho, com destaque à emissão de partículas beta negativas e raios gama (ver texto)

| Isótopo | Meia vida | Decaimento | Partícula beta | | Raio gama | | Isótopo | Meia vida | Decaimento | Partícula beta | | Raio gama | | |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------|-------------|---------------|-------------------|------------------|-----------|--------------------------------------|----------------|-------------|---------------|------------------|------|
| | | | Energia (MeV) | Porcentagem | Energia (MeV) | Porcentagem | | | | Energia (MeV) | Porcentagem | Energia (MeV) | Porcentagem | |
| ³ H | 12,26 a | β ⁻ | 0,0186 | 100 | | | ⁶⁰ Co | 77 d | β ⁻ , CE | | | 0,847 | 100 | |
| ¹¹³ Bi | 0,85 s | β ⁻ , α | 13 | | | | | | | | | 1,038 | 14 | |
| ¹⁴ C | 5730 a | β ⁻ | 0,156 | 100 | | | | | | | | 1,238 | 64 | |
| ¹⁵ N | 7,2 s | β ⁻ | 10,44 | 26 | 6,129 | 100 ⁺ | | | | | | 1,771 | 14 | |
| | | | 4,27 | 68 | 7,117 | 7 | | | | | | 2,035 | 6,6 | |
| ¹⁷ N | 4,16 s | β ⁻ , n | 8,7 | 1,6 | 0,870 | 7 ⁺ | | | | | | 2,598 | 14 | |
| | | | 7,8 | 2,6 | 2,190 | 1 | | | | | | 3,254 | 7,2 | |
| | | | 4,12 | 45 | | | ⁶⁰ Co | 270 d | CE | | | 0,014 | 8,4 | |
| | | | 3,3 | 45 | | | | | | | | 0,122 | 85 | |
| | | | 2,7 | 5 | | | | | | | | 0,137 | 11 | |
| ¹⁸ F | 11,4 s | β ⁻ | | 5,41 | 1,63 | 100 | ⁶⁰ Co | 71,3 d | β ⁺ , CE | | | 0,810 | 100 ⁺ | |
| ²¹ Ne | 37,6 s | β ⁻ | 4,38 | 67 | 0,440 | 1000 ⁺ | | | | | | 0,864 | 1,38 | |
| | | | 3,95 | 32 | 1,630 | 28 | ⁶⁰ Co | 5,26 a | β | 0,315 | 99,87 | 1,173 | 99,88 | |
| | | | 2,4 | 1,0 | | | | | 1,488 | 0,12 | 1,332 | 100 | | |
| ²² Na | 2,6 a | β ⁺ | | | | | ⁶¹ Ni | 92 a | β | 0,067 | 100 | | | |
| | | | | | 1,274 | | ⁶⁴ Cu | 12,9 h | β ⁻ , β ⁺ , CE | 0,573 | 39,6 | | | |
| ²⁴ Na | 15,0 h | β ⁻ | 1,389 | 99 | 1,368 | 100 | | | | | | 1,348 | 0,6 | |
| | | | | | 2,754 | 100 | ⁶⁶ Zn | 243,6 d | β ⁺ , CE | | | | 1,115 | 50,6 |
| | | | | | 3,850 | 0,09 | ⁶⁷ Zn | 58 m | β ⁻ | 0,925 | 100 | | | |
| ³² P | 14,3 d | β ⁻ | 1,710 | 100 | | | ⁷⁴ As | 26,5 h | β | 0,35 | | 0,510 | 0,5 ⁺ | |
| ³³ P | 25 d | β ⁻ | 0,249 | 100 | | | | | 1,20 | 6 | 0,559 | 100 | | |
| ³⁵ S | 88 d | β ⁻ | 0,167 | 100 | | | | | 1,75 | 6 | 0,563 | 1 | | |
| ³⁷ Cl | 0,31 s | β ⁺ , α | 9,500 | 50 | | | | | 2,40 | 32 | 0,657 | 15 | | |
| | | | | | 2,210 | 70 | | | 2,96 | 53 | 0,740 | 0,5 | | |
| | | | | | 4,270 | 7 | | | | | 1,216 | 10 | | |
| | | | | | 4,770 | 14 | | | | | 1,220 | 2 | | |
| ³⁷ Cl | 3,1 ⁺ ·10 ³ a | β ⁻ , β ⁺ , CE | 0,714 | 98,1 | | | | | | | 1,229 | 2,3 | | |
| | | | | | | | | | | | 1,439 | 1,2 | | |
| ³⁹ Cl | 37,3 s | β ⁻ | 4,81 | 53 | 1,600 | 85 ⁺ | | | | | 1,453 | 0,54 | | |
| | | | 2,77 | 16 | 2,168 | 100 | | | | | 1,790 | 0,77 | | |
| | | | 1,11 | 31 | | | | | | | 2,097 | 1,3 | | |
| ⁴⁰ K | 1,3·10 ⁹ a | β ⁻ , β ⁺ | 1,350 | 1,35 | | | | | | | 2,111 | 0,73 | | |
| | | | | | 1,460 | 11 | ⁷⁶ Se | 120,4 d | β ⁻ | 0,293 | 0,1 | 0,066 | 1,6 ⁺ | |
| ⁴² K | 12,4 h | β ⁻ | 3,52 | 82 | 0,310 | 1,1 ⁺ | | | 0,465 | 94 | 0,097 | 5,6 | | |
| | | | 1,97 | 18 | 1,524 | 100 | | | 0,625 | 2 | 0,121 | 28,0 | | |
| | | | | | | | | | 0,601 | 3 | 0,136 | 96,0 | | |
| ⁴³ K | 22,4 h | β | 1,81 | 1,3 | 0,220 | | | | | | 0,199 | 2,4 | | |
| | | | 1,24 | 3,5 | 0,373 | 85 | | | | | 0,265 | 100 | | |
| | | | 0,84 | 87 | 0,397 | 11 | | | | | 0,280 | 42,0 | | |
| | | | 0,46 | 8 | 0,593 | 13 | | | | | 0,304 | 2,3 | | |
| | | | | | 0,617 | 81 | | | | | 0,401 | 20,0 | | |
| ⁴⁵ Ca | 165 d | β ⁻ | 0,258 | 100 | | | ⁷⁷ Se | 18,6 m | β | 0,74 | | 0,270 | 0,3 | |
| ⁴⁷ Ca | 4,53 d | β ⁻ | 1,979 | 16 | 0,490 | 5 | | | 1,01 | 2 | 0,276 | 2,0 | | |
| | | | 1,48 | 2 | 0,810 | 5 | | | 1,51 | 93 | 0,290 | 1,3 | | |
| | | | 0,67 | 82 | 1,290 | 71 | | | | | 0,561 | 0,3 | | |
| | | | | | | | | | | | 0,565 | 1 | | |
| ⁴⁸ Sc | 83,8 d | β | 1,48 | 0,004 | 0,889 | 100 | | | | | 0,836 | 1 | | |
| | | | 0,357 | 100 | 1,120 | 100 | ⁸⁰ Br | 4,4 h | TI | | | | | |
| ⁵² V | 3,76 m | β | 2,470 | | 0,935 | 0,14 | ⁸² Br | 17,6 m | β ⁻ , β ⁺ , CE | 0,70 | 0,2 | 0,616 | 7,2 | |
| | | | | | 1,331 | 0,9 | | | 0,76 | 0,30 | 0,639 | 0,23 | | |
| | | | | | 1,433 | 100 | | | 1,38 | 6,8 | 0,666 | 1,1 | | |
| | | | | | 1,531 | 0,16 | | | 2,05 | 83,6 | 0,704 | 0,2 | | |
| ⁵³ Cr | 27,8 d | CE | | | 0,320 | 9 | | | | | 1,257 | 0,08 | | |
| ⁵⁴ Mn | 303 d | CE | | | 0,835 | 100 | ⁸² Br | 35,5 | β ⁻ | 0,257 | 2 | 0,092 | 0,4 | |
| ⁵⁶ Mn | 2,58 h | | 2,84 | 47 | 0,847 | 100 ⁺ | | | 0,440 | 98 | 0,221 | 2,3 | | |
| | | | 1,03 | 34 | 1,811 | 30 | | | | | 0,273 | 1,2 | | |
| | | | 0,72 | 18 | 2,113 | 15,3 | | | | | 0,554 | 73 | | |
| | | | 0,30 | 1 | 2,522 | 1,2 | | | | | 0,619 | 43 | | |
| | | | | | 2,657 | 0,7 | | | | | 0,698 | 27 | | |
| | | | | | 2,960 | 0,4 | | | | | 0,776 | 83 | | |
| | | | | | 3,367 | 0,21 | | | | | 1,044 | 29 | | |
| ⁵⁹ Fe | 2,6 a | CE | | | | | | | | | 1,317 | 28 | | |
| | | | | | | | | | | | 1,475 | 17 | | |
| ⁵⁹ Fe | 45,1 d | | 1,573 | 0,3 | 0,192 | 2,5 | | | | | 1,650 | 0,8 | | |
| | | | 0,473 | 51 | 1,099 | 56 | | | | | 1,778 | 0,12 | | |
| | | | 0,273 | 48 | 1,292 | 44 | ⁸⁴ Kr | 10,76 a | β ⁻ | 0,67 | | 0,514 | 0,41 | |

* intensidade relativa

(Cont.)

| Isótopo | Meia vida | Decaimento | Partícula beta | | Raio gama | | Isótopo | Meia vida | Decaimento | Partícula beta | | Raio gama | |
|--------------------|--------------------------|------------------------|---|---|--|---|-------------------|-----------|------------------------|--|--|---|--|
| | | | Energia (MeV) | Porcentagem | Energia (MeV) | Porcentagem | | | | Energia (MeV) | Porcentagem | Energia (MeV) | Porcentagem |
| ⁸⁸ Rb | 18,66 d | β^- | 0,71 1,78 | 8,8 91,2 | 1,078 | 8,8 | ¹³² I | 25,08 m | β^-, β^+, CE | 1,13 1,67 2,12 | 1,6 13 79 | 0,443 0,527 0,743 0,969 | 17 1,8 0,3 0,3 |
| ⁸⁶ Sr | 64 d | CE | | | 0,513 | 100 | ¹³¹ I | 8,07 d | β^- | 0,257 0,333 0,487 0,606 0,806 | 1,6 6,9 0,5 90,4 0,6 | 0,080 0,177 0,274 0,326 0,364 0,503 0,637 0,643 0,723 | 2,6 0,3 5,9 0,24 89 0,35 6,7 0,2 1,8 |
| ⁸⁷ Sr | 52 d | β^- | 1,463 0,55 | 99 0,01 | 0,910 | 0,01 | ¹³¹ I | 2,3 h | β^- | 0,72 0,80 0,91 0,98 1,16 1,60 1,75 2,12 | 16 8 5 18 20 9 6 18 | 0,147 0,255 0,263 0,506 0,522 0,547 0,621 0,630 0,650 0,727 0,772 0,812 0,955 | 5+ 2 8,42 7,87 24,55 1,70 2,49 15,44 2,80 4,96 59,77 4,19 9,72 |
| ⁹⁰ Sr | 28,1 a | β^- | 0,546 | 100 | | | ¹³⁴ Cs | 2,05 a | β^- | 0,089 0,410 0,662 | 28 1 71 | 0,475 0,563 0,569 0,605 0,796 0,802 1,168 1,365 | 15,00 8,00 14,00 98,00 88,00 9,00 1,90 3,40 |
| ⁹⁰ Y | 64 h | β^- | 2,273 | 100 | 1,734 | 0,4 | ¹³⁷ Cs | 30,23 a | β^- | 0,511 1,176 | 94 6 | 0,662 | 84,8 |
| ⁹¹ Y | 58,8 d | β^- | 1,545 0,33 | 99,7 0,3 | 1,21 | 0,3 | ¹³³ Ba | 10,7 d | CE | | | 0,053 0,080 0,081 0,161 0,223 0,276 0,303 0,356 0,384 | 3,68+ 4,9 55,3 1,01 0,75 11,6 29,9 100 14,9 |
| ⁹² Zr | 65 d | β^- | 0,360 0,396 0,890 1,130 | 43 55 2 0,4 | 0,724 0,757 | 49 49 | ¹³⁸ Ba | 10,7 d | CE | | | | |
| ⁹² Zr | 17 h | β^- | 0,46 1,91 | | | | ¹³⁸ Ba | 10,7 d | β^- | 0,47 0,58 0,89 1,01 1,02 | 34 11 3 33 19 | 0,030 0,133 0,163 0,305 0,424 0,438 0,537 | 30 1,7 8 7 3 5 29 |
| ⁹³ Nb | 35,15 d | β^- | 0,160 0,924 | 100 0,07 | 0,766 | 100 | ¹³⁸ La | 40,22 h | β^- | 1,25 1,36 1,42 1,69 2,17 | 15 35 4 18 27 | 0,131 0,131 0,242 0,266 0,329 0,432 0,487 0,752 0,816 0,868 0,920 0,925 0,951 1,085 1,596 2,348 2,522 | 0,45 0,45 0,5 21 3,00 46 24 5,7 2,5 6,7 0,6 1 97 0,8 3,2 |
| ⁹³ Mo | 66,69 h | β^- | 0,26 0,45 0,86 1,19 | 0,3 17 1 82 | 0,041 0,181 0,366 0,739 0,778 | 1+ 7 1,8 15 4 | ¹³⁹ Ce | 33 h | β^- | 0,28 0,50 0,72 1,09 1,38 | 1 3 16 42 38 | 0,057 0,232 0,293 0,351 0,374 0,490 | 11,5 2 43 3 0,4 2 |
| ^{93m} Tc | 6 h | TI | | | 0,143 | 100 | | | | | | | |
| ^{93m} Tc | 2,12 · 10 ⁵ a | β^- | 0,292 | | | | | | | | | | |
| ¹⁰⁴ Ru | 367 d | β^- | 0,039 | 100 | | | | | | | | | |
| ¹⁰⁴ Rh | 130 s | β^- | 2,0 2,4 3,1 3,53 | 3 12 11 68 | 0,512 0,616 0,622 1,050 1,130 | 100+ 45 6 6,8 2,3 | | | | | | | |
| ¹¹⁰ Ag | 24,4 s | β^- | 1,40 2,14 2,87 | 0,05 12 88 | 0,658 1,476 | 12 0,02 | | | | | | | |
| ^{110m} Ag | 253 d | β^-, TI | 0,087 0,529 1,5 | 61 36 0,6 | 0,658 0,677 0,687 0,707 0,764 0,818 0,884 0,937 1,384 1,476 1,505 1,562 | 100+ 10 7 10 24 8 74 33 22 4 11 1,2 | | | | | | | |
| ¹¹¹ Ag | 7,5 d | β^- | 0,69 0,79 1,04 | 6 1 93 | 0,247 0,342 | 1 6 | | | | | | | |
| ¹¹⁴ Ind | 14 s | β^- | 3,3 | 99 | 0,434 0,950 1,293 2,200 | 0,12 0,1 1,2 0,01 | | | | | | | |
| ¹²² Sb | 2,8 d | β^-, β^+, CE | 0,74 1,40 1,97 | 4 63 30 | 0,564 0,686 1,137 1,258 | 70 3,5 0,7 0,7 | | | | | | | |
| ¹²⁴ Sb | 60,3 d | β^- | 0,06 0,23 0,621 0,950 1,01 1,49 1,67 2,317 | 2 11 50 5 1 5 3 22 | 0,603 0,646 0,714 0,968 1,045 1,326 1,489 1,526 1,580 1,691 2,091 | 100+ 7,5 4 2,5 2,4 2 2,1 1,1 0,6 51 7,0 | | | | | | | |

(Cont.)

| Isótopo | Meia vida | Decaimento | Partícula beta | | Raio gama | | Isótopo | Meia vida | Decaimento | Partícula beta | | Raio gama | | | | | |
|-------------------|-----------|------------|----------------|-------------|---------------|-------------|-------------------|-----------|------------------------|----------------|-------------|------------------|------------------|------|-----|-------|----|
| | | | Energia (MeV) | Porcentagem | Energia (MeV) | Porcentagem | | | | Energia (MeV) | Porcentagem | Energia (MeV) | Porcentagem | | | | |
| ¹³⁷ Ce | 33 h | β^- | | | 0,587 | 0,5 | ¹³⁸ Ra | 16,7 h | β | 0,41 | 0,14 | 0,155 | 3 | | | | |
| | | | | | 0,665 | 5,5 | | | | 0,71 | 0,35 | 0,478 | 0,27 | | | | |
| | | | | | 0,722 | 6 | | | | 1,09 | 0,5 | 0,633 | 0,27 | | | | |
| | | | | | 0,880 | 1 | | | | 1,54 | 1,2 | 0,829 | 0,08 | | | | |
| | | | | | 1,110 | 0,4 | | | | 1,96 | 18 | 0,932 | 0,1 | | | | |
| | | | | | | 2,116 | 80 | | | | | | | | | | |
| ¹³⁴ Ce | 284,9 d | β^- | 0,175 | 24 | 0,133 | 11 | ¹³⁹ Ir | 74 d | β^-, β^+, CE | 0,24 | 8 | 0,296 | 30,6 | | | | |
| | | | 0,24 | 4,5 | | | | | | 0,536 | 41 | 0,308 | 31,40 | | | | |
| | | | 0,309 | 76 | | | | | | 0,672 | 46 | 0,316 | 85 | | | | |
| ¹³² Px | 19,2 h | β^- | 0,64 | 4 | 1,575 | 4 | | | | | 0,468 | 51 | | | | | |
| | | | 2,15 | 96 | | | | | | | 0,485 | 3,4 | | | | | |
| ¹³³ Pr | 13,7 d | β^- | 0,933 | 100 | | | | | | | 0,589 | 4,2 | | | | | |
| ¹³⁴ Pr | 17,3 m | β^- | 2,99 | 98 | 0,696 | 1,5 | ¹³⁷ Ir | 17,4 h | β^- | 0,98 | 2,0 | 0,029 | 6,5 ⁺ | | | | |
| | | | 0,80 | 1 | | | | | | 1,489 | 0,35 | | | 1,62 | 1,2 | 0,328 | 33 |
| | | | 2,29 | 1,2 | | | | | | 2,185 | 0,9 | | | 1,92 | 5 | | |
| | | | | 2,24 | 89 | | | | | | | | | | | | |
| ¹⁸⁶ Ho | 26,9 h | β^- | 0,18 | 0,3 | 0,675 | 0,02 | ¹⁹⁹ Au | 2,69 d | β^- | 0,28 | 1,1 | 0,412 | 99 | | | | |
| | | | 0,38 | 1 | | | | | | 1,379 | 0,93 | | | | | 0,676 | |
| | | | 1,76 | 47 | | | | | | 1,582 | 0,181 | | | | | | |
| | | | 1,84 | 52 | | | | | | 1,662 | 0,116 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | 1,750 | 0,025 | | | | | | |
| | | | | 0,961 | 98,9 | | | | | | | | | | | | |
| ¹⁸⁷ Ta | 115 d | β^- | 0,17 | 29 | 0,068 | 8 | | | | | | | | | | | |
| | | | 0,23 | 3 | | | 0,085 | 3,34 | | | | | | | | | |
| | | | 0,35 | 2,2 | | | 0,100 | 41 | 1,374 | 0,025 | | | | | | | |
| | | | 0,37 | 2 | | | 0,114 | 1,8 | | | | | | | | | |
| | | | 0,43 | 42 | | | 0,116 | 0,4 | | | | | | | | | |
| | | | 0,50 | 0,9 | | | 0,152 | 57 | | | | | | | | | |
| | | | 1,48 | 0,24 | | | 0,156 | 72 | | | | | | | | | |
| | | | 1,71 | 0,05 | | | 0,179 | 33 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,222 | 97 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,229 | 3,6 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0,264 | 24 | | | | | | | | | |
| | | 0,928 | 0,6 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,002 | 2,8 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,113 | 0,6 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,121 | 35,6 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,157 | 1,04 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,189 | 16,5 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,221 | 27,9 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,231 | 11,4 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,257 | 1,56 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,274 | 0,67 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,289 | 1,44 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,343 | 0,27 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,374 | 0,24 | | | | | | | | | | | | | | |
| ¹⁸⁸ W | 75,8 d | β^- | 0,432 | 100 | | | | | | | | | | | | | |
| ¹⁸⁶ Re | 90 h | β^- | 0,30 | 0,1 | | | | | | | 0,186 | 100 ⁺ | | | | | |
| | | | 0,933 | 21 | | | | | 0,260 | 0,29 | | | | | | | |
| | | | 1,071 | 74 | | | | | 0,420 | 0,02 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | 0,450 | 0,09 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | 0,610 | 0,033 | | | | | | |
| ²⁴¹ Am | 458 a | α | | | | | | | | | 0,026 | 2,5 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 0,033 | 0,17 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | 0,043 | 0,07 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | 0,059 | 36 | | | | |