

AR7800007

ISSN 0325 - 1403

**CNEA 413**  
Informe

**Análisis por Activación de  
Talio en Orina, a partir de la  
Reacción  $^{203}\text{Tl} (n,2n) ^{202}\text{Tl}$**

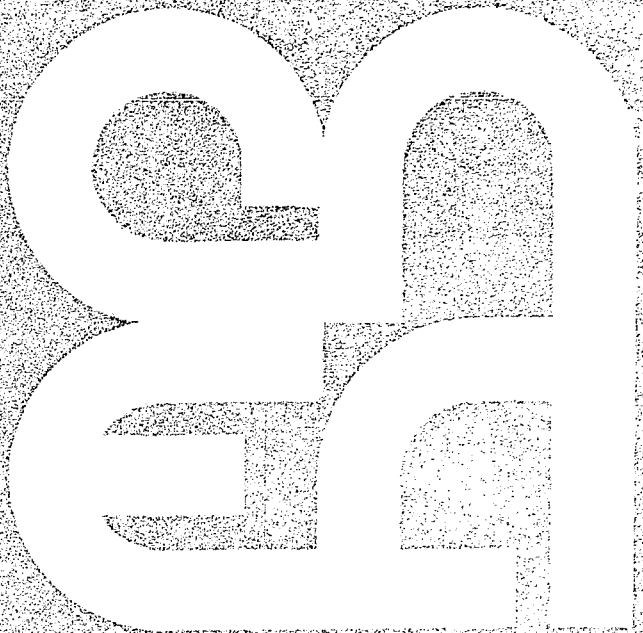
R. O. Korot  
I. M. Cohen

M. Lage  
G. B. Baró

**Comisión  
Nacional  
de Energía  
Atómica**

**República Argentina**

**Buenos Aires, 1976**



**Korob, R.O.**

**Análisis por activación de talio en orina, a partir de la reacción  $^{203}\text{Tl}(n,2n) ^{202}\text{Tl}$ . Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1976.**

**8 p. 26 cm. (CNEA-413)**

**Análisis radioquímico. Cohen, I.M.; Lage, M.; Baro, G.B.**

**543.53**

**Korob, R.O.**

**Análisis por activación de talio en orina, a partir de la reacción  $^{203}\text{Tl}(n,2n) ^{202}\text{Tl}$ . Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1976.**

**8 p. 26 cm. (CNEA-413)**

**Análisis radioquímico. Cohen, I.M.; Lage, M.; Baro, G.B.**

**543.53**

**Korob, R.O.**

**Análisis por activación de talio en orina, a partir de la reacción  $^{203}\text{Tl}(n,2n) ^{202}\text{Tl}$ . Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1976.**

**8 p. 26 cm. (CNEA-413)**

**Análisis radioquímico. Cohen, I.M.; Lage, M.; Baro, G.B.**

**543.53**

**CNEA 413**  
Informe

**Análisis por Activación de  
Talio en Orina, a partir de la  
Reacción  $^{203}\text{Tl} (n,2n) ^{202}\text{Tl}$**

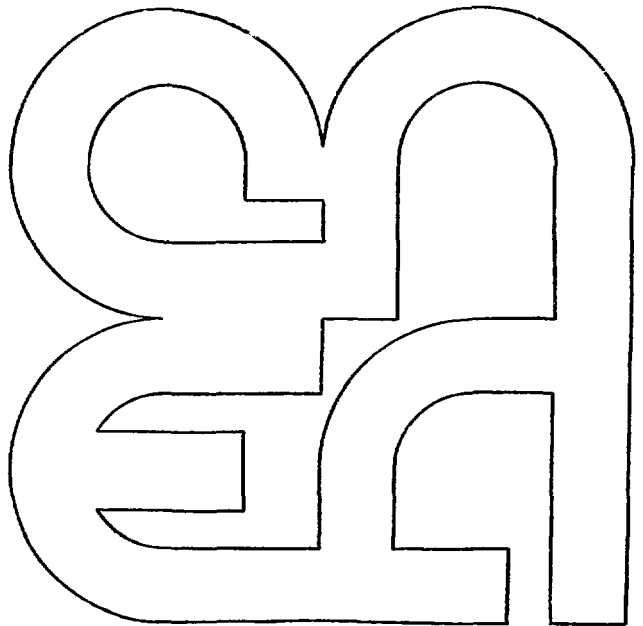
R. O. Korob  
I. M. Cohen

M. Lage  
G. B. Baró

**Comisión  
Nacional  
de Energía  
Atómica**

**República Argentina**

**Buenos Aires, 1976**



**INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS**

**B11**

**ACTIVATION ANALYSIS  
THALLIUM 202  
THALLIUM 203  
URINE  
TOXICITY  
THERMAL REACTOR  
THALLIUM.  
NEUTRON REACTIONS**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACIÓN

**ANALISIS POR ACTIVACION DE TALIO EN ORINA.**

**A PARTIR DE LA REACCION  $^{203}\text{Tl} (n,2n) ^{202}\text{Tl}^*$**

R.O. Korob, I.M. Cohen, M. Lage y G.B. Baro

Aceptado en junio de 1975

**RESUMEN**

Se describe el método desarrollado por los autores para la determinación de talio en orina humana, a partir de la reacción  $^{203}\text{Tl} (n,2n) ^{202}\text{Tl}$  en un reactor nuclear, con separación química y medición posterior, por espectrometría gamma, del  $^{202}\text{Tl}$  producido. Se da cuenta de su aplicación en algunos casos de intoxicación por talio y se discuten las ventajas y limitaciones de la técnica descripta.

**SUMMARY**

*Activation analysis of thallium in urine  
using the  $^{203}\text{Tl} (n,2n) ^{202}\text{Tl}$  reaction*

The method developed by the authors of thallium determination in human urine, based on the  $^{203}\text{Tl} (n,2n) ^{202}\text{Tl}$  reaction followed by chemical separation and measurement of the produced  $^{202}\text{Tl}$  by gamma spectrometry, is described. Its application in some cases of intoxication by thallium is reported. The advantages and limitations of the described technique are discussed.

\* Trabajo presentado en la 3a. Reunión Interamericana de Radioquímica. San Pablo Brasil. Diciembre de 1974.

## INTRODUCCION

La alta toxicidad de las sales de talio usadas habitualmente como venenos para la eliminación de roedores y los accidentes industriales en el manejo de las mismas hacen frecuentes los casos de intoxicación debidos a dicho elemento. Surge de este hecho la necesidad de contar con un método seguro de identificación y determinación de talio en material biológico. Los análisis más frecuentes de talio con fines de diagnóstico se efectúan sobre la orina de los pacientes.

Varios métodos de análisis han sido publicados (1), (2), (3), (4), (5). Los métodos colorimétricos y volumétricos empleados habitualmente, si bien son relativamente sencillos y rápidos, no son lo suficientemente específicos; lo mismo puede decirse de los desarrollados por absorción atómica. Los métodos polarográficos son específicos aunque poco sensibles.

El análisis por activación de talio basado en las reacciones ( $n, \gamma$ ) brinda un método muy sensible, pero no del todo seguro, para la determinación, pues ninguno de los nucleidos producidos emite radiación gamma, exceptuando los rayos X del Hg provenientes del  $^{204}\text{Tl}$ , que son de baja intensidad. El método que hemos desarrollado se basa en la determinación de talio a través de la medición, por espectrometría gamma, del  $^{202}\text{Tl}$  producido por la reacción  $^{203}\text{Tl}(n, 2n)$  en un reactor nuclear. Un estudio previo sobre la reacción y las características del  $^{202}\text{Tl}$  ya fue publicado (6).

### TECNICA EXPERIMENTAL

*Muestra:* Habitualmente se emplean 50 ml de la muestra a analizar.

*Standard:* Se prepara un patrón a partir de talio metálico Spec-Pure (Johnson, Matthey & Co., London) disuelto en la mínima cantidad de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado y llevado a volumen con agua destilada.

Si se tiene idea previa de la concentración de talio presente en la muestra, el *standard* se prepara agregando un volumen conocido de esta solución patrón a una alícuota de la misma, formando así un *standard interno*. Cuando no hay información previa, la solución patrón, en volumen conocido, es incorporada a un volumen de orina normal, esto es, orina en cuyo análisis se hubiera comprobado la ausencia de talio.

*Blanco:* Debido al tratamiento a que se somete la muestra antes de su irradiación se prepara un blanco. Este consiste en un volumen de orina normal igual al de la muestra, en el que se efectúan los mismos procesos que para esta.

La técnica experimental consta de cuatro partes:

*Tratamiento previo:* muestra, standard y blanco son mineralizados por tratamientos repetidos con  $\text{NO}_3\text{H}$  fumante y  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%. La orina es tratada con 20 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  fumante en caliente y luego 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% hasta casi sequedad. Este tratamiento se repite hasta mineralización total de material. El residuo de la mineralización se seca a  $120^\circ\text{C}$ , se enfría y pesa. De dicho residuo se separa y pesa en ampolla de cuarzo una porción para su posterior irradiación. Las fracciones recuperadas son del orden del 95% de la masa total del residuo.

Los ensayos realizados demuestran que el tratamiento de mineralización agrega Sn, As y Sb, entre otros, como impurezas a la muestra, pero no talio. De todas maneras, el blanco es preparado como rutina en toda determinación a efectuarse. Las ampollas son selladas y acondicionadas para su irradiación en capsulas de aluminio. Con el fin de disminuir las actividades inducidas sobre la muestra por neutrones térmicos, las irradiaciones se efectúan bajo cadmio.

*Irradiación:* Las irradiaciones se efectúan en el reactor RA-3 del Centro Atómico Ezeiza. Operando a 4 MW, el flujo de neutrones rápidos en la caja utilizada es de aproximadamente  $0,7 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . En esas condiciones el flujo térmico es igual a  $2,2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  y el flujo epitérmico es  $9,6 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Habitualmente, el tiempo, máximo de irradiación es de 96 h. Un tiempo de enfriamiento de 3-4 días se requiere para poder comenzar la operación sin riesgos para el operador.

*Separación química:* La muestra se disuelve con 10 ml de  $\text{ClH}$  concentrado con agregado de 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 5 ml de portador de talio de aproximadamente 10 mg/ml, preparado a partir de  $\text{CO}_3\text{Ti}_2$  disuelto en  $\text{NO}_3\text{H}$  1:10. Se agrega  $\text{Br}_2$  (2 ó 3 gotas) con el objeto de oxidar el  $\text{Ti(I)}$  a  $\text{Ti(III)}$ . Desaparece así el precipitado de cloruro talioso formado. El exceso de  $\text{Br}_2$  se elimina por calentamiento suave. Se extrae el  $\text{Ti(III)}$  con tres porciones de 20 ml. de éter saturado en  $\text{ClH}$  6N, desechando la capa ácida. Se eliminan así las interferencias más importantes, que son  $^{24}\text{Na}$  y  $^{32}\text{P}$ .  $\text{Tl}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Mo}$  y  $\text{Sn}$  son extraídos en estas condiciones (7). La capa etérea es sometida a un nuevo proceso de extracción con agua. En la capa acuosa, que se desecha, se detecta gran parte de las actividades de  $\text{Sn}$  y  $\text{Mo}$ . Se evapora el éter sobre una mezcla de 5 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado y 10 ml de  $\text{BrH}$ . El calentamiento continúa hasta eliminación de  $\text{BrH}$ . Tres porciones sucesivas de 10 ml de  $\text{BrH}$  son adicionadas, repitiendo el tratamiento anterior. El As y el Sb se eliminan en forma de compuestos volátiles. Luego de eliminando el último agregado de  $\text{BrH}$ , se enfría y se agrega portador de  $\text{Au(III)}$  (aproximadamente 1 mg). Se reducen  $\text{Ti(III)}$  y  $\text{Au(III)}$ , que precipita como  $\text{Au(O)}$  coloidal, por pasaje de  $\text{SO}_2$ , cuyo exceso es eliminado por calentamiento. Se enfría y se agrega agua destilada, neutralizando con solución de  $\text{NaOH}$ . Se lleva la solución a 75 ml, se agregan 2 ml de ácido acético y se filtra en vacío con papel coloidal. Del filtrado re-

sultante se precipita el talio como ioduro talioso, según la técnica convencional (8). El rendimiento de la operación es superior al 80%.

*Medición:* Los picos medidos son los de 0,44 MeV y los rayos X del Hg provenientes del  $^{202}\text{Tl}$ . Una pequeña contribución a la actividad para los rayos X del Hg se origina en el  $^{204}\text{Tl}$ , producido por neutrones epitérmicos. Luego de la separación, las únicas actividades medibles son las de  $^{202}\text{Tl}$  y  $^{204}\text{Tl}$ .

Las mediciones se efectúan en un cristal de  $\text{INa}(\text{Tl})$  de  $3'' \times 3''$ , acoplado a un analizador multicanal de 200 canales. Las áreas de los picos se calculan según el método de Covell (9).

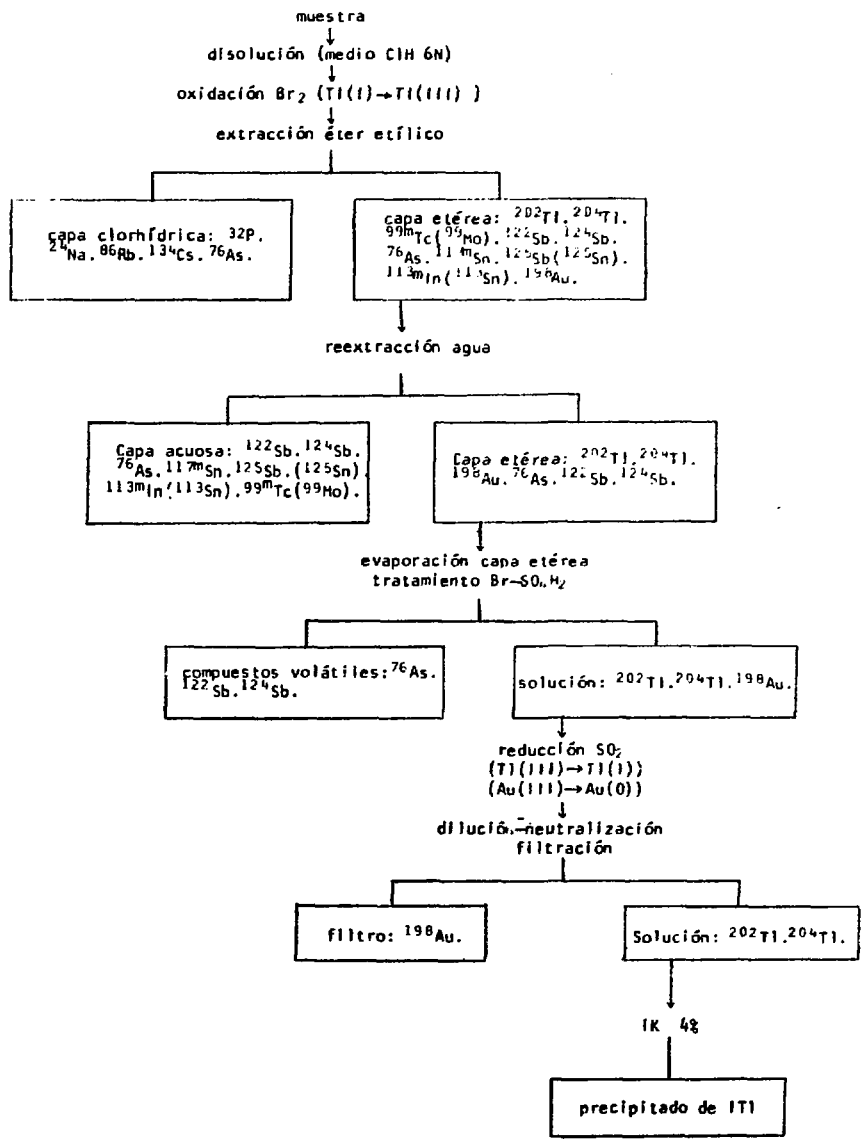
### RESULTADOS Y DISCUSION

La técnica fue ensayada inicialmente con muestras simuladas, que se prepararon agregando cantidades conocidas de talio a orinas normales, para posteriormente encarar el análisis de problemas reales con miras a su aplicación rutinaria. Se han resuelto casos de intoxicaciones por talio provocadas por accidentes, intentos de suicidio o envenenamiento. Debe destacarse que en el análisis de talio interesa especialmente la decisión acerca de la presencia o no de dicho elemento en el material analizado, antes que el resultado cuantitativo posterior, que depende de la cantidad de orina excretada, el momento de la ingestión del veneno y otros factores metabólicos que hacen que el dato de la concentración de talio en la orina del paciente no tenga sentido aislado, si no está acompañado de la sintomatología clínica correspondiente. Podemos citar como ejemplo un caso de presunto doble envenenamiento llegado a nuestro laboratorio, donde el análisis efectuado sobre la orina de una de las dos víctimas dio una concentración de  $4\mu\text{g}/100\text{ ml}$ , mientras que la determinación sobre la orina de la otra dio resultado negativo (esta última había resultado aparentemente positiva en el análisis por colorimetría). La evolución posterior de los pacientes confirmó nuestros resultados. En el análisis de otros casos de intoxicación se encontraron concentraciones tan altas como  $100\text{-}200\mu\text{g}/100\text{ ml}$  de orina, aunque estos resultan infrecuentes. Son en cambio corrientes aquellos casos donde los resultados obtenidos por colorimetría son dudosos y necesitan confirmación posterior.

El límite de detección se estima en  $1\mu\text{g}/100\text{ ml}$  en muestra de 50 ml de orina cuando la determinación se efectúa midiendo el pico correspondiente a los rayos X del Hg, que es el más intenso, siendo algo mayor ( $4\mu\text{g}/100\text{ ml}$ ) para el pico de 0,44 MeV.



ESQUEMA DEL METODO DE SEPARACION DE TALIO



### CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método de análisis específico y sensible para la determinación de talio en orina. Los ensayos realizados confirman su utilidad en la verificación de resultados obtenidos por otras técnicas. Puede señalarse como limitación el hecho de ser éste un método lento y algo costoso. El curso normal del análisis puede hacerse mediante la aplicación de una técnica rápida de determinación y posteriormente utilización del análisis por activación para confirmar el diagnóstico inicial. En esas condiciones el presente método puede recomendarse por la seguridad de sus resultados.

### BIBLIOGRAFIA

- 1) ANDERSON, J.R.A. *Anal. Chem.* 25 (1953) 108.
- 2) DYFUERMAN, A. *Anal. Chim. Acta* 2 (1959) 357.
- 3) ARIEL, M. and BACH, D. *Analyst* 88 (1963) 30.
- 4) BERMAN, E., *At. Absorption Newsllet.* 6 (1967) 58.
- 5) CURRY, A.S., READ, J.F. and KNOTT, A.R., *Analyst* 94 (1969) 744.
- 6) COHEN, I.M.; KOROB, R.O. and BARO, G.B. *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, 26 (1975) 403.
- 7) MORRISON, G.H. and FREISER, H. *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*-John Wiley and Sons, Inc. New York, 1957.
- 8) KOLTHOFF, I.M. and ELVING, P.J. *Treatise on Analytical Chemistry*, Part. II, Vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1962.
- 9) COVELL, D.F. *Anal. Chem.* 31 (1959) 1785.



1941 FEBRUARY - VINO NE OBRUANI