

Cálculo da dose absorvida na água por dosimetria química fricke

Adenilson Paiva Rodrigues¹, Ramiro Conceição Meireles²

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ / Fundação do câncer, Rio de Janeiro, Brasil

adenilson-fisica@hotmail.com.br

Resumo: Este trabalho é resultante de uma atividade laboratorial realizada no Laboratório de Ciências Radiológicas (LCR), vinculado à Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Esta prática teve como propósito determinar a dose absorvida na água, por intermédio do método de calibração primária denominada dosimetria fricke, que consiste na transformação de íons ferrosos (Fe^{+2}) em férricos (Fe^{+3}), gerados pelos produtos da radiólise da água, que é a modificação estrutural da molécula de água causada pela radiação ionizante. Um espectrofotômetro foi utilizado para se extrair dados para análise nos comprimentos de onda (λ) 304 e 224 nm, com função de medir as absorbâncias, utilizando frascos com a solução Fricke irradiada e não irradiada.

Palavras-chave: radiação ionizante, dosimetria fricke, calibração primária.

Abstract: This work is the result of a laboratory activity performed in Radiological Sciences Laboratory (CRL), linked to the State University of Rio de Janeiro (UERJ). This practice aimed to determine the absorbed dose to water, through the primary calibration method called dosimetry Fricke, which consists of ferrous ions ($\text{Fe} + 2$) to ferric ($\text{Fe} + 3$), generated by water radiolysis products which is the structural change of water molecule caused by ionizing radiation. A spectrophotometer was used to extract data for analysis at a wavelength (λ) 304 and 224 nm with function of measuring the absorbance using bottles with irradiated and nonirradiated Fricke solution.

Keywords: Ionizing radiation, fricke dosimetry, primary calibration.

1. INTRODUÇÃO

A dosimetria Fricke é um método químico de determinação da dose absorvida na água (D_w), de forma primária, através da irradiação de uma solução contendo íons ferrosos (Fe^{+2}) – a *solução Fricke*. A oxidação dos íons ferrosos em férricos (Fe^{+3}), promovida pelos produtos da radiólise da água, ocorre de forma

proporcional à intensidade do feixe de radiação. [1]

A solução Fricke é preparada a partir de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado e de ácido sulfúrico, de modo a resultar em uma solução aquosa com concentração 0,001 molar (M) em íons ferrosos e 0,4 M em ácido sulfúrico. A água e todos os reagentes empregados devem

ser de alta pureza. Ainda assim, é comum a adição de cloreto de sódio, de modo a resultar em uma concentração final de 0,001 M, com a finalidade de reduzir os efeitos das possíveis impurezas presentes. Também é usual a pré-irradiação da mistura ácido-água com cerca de 10 Gy para reduzir as interferências de impurezas presentes no ácido sulfúrico. A descrição acima corresponde à formulação padrão da solução Fricke, mas existem outras formulações tais como a solução Super Fricke e o Fricke Gel. Na figura 1, são mostrados equipamentos empregados no trabalho com a dosimetria Fricke no LCR para evitar a interferência de contaminantes. Uma vez que os íons Fe^{+2} são instáveis, deve-se tomar muito cuidado para que a oxidação destes íons presentes na solução Fricke ocorra somente devido à ação dos produtos da radiólise da água.

A faixa de dose em que é possível trabalhar com a solução Fricke padrão é de 5 a 400 Gy, podendo ser alcançada uma precisão de 0,1 % (1σ) [2]. Atualmente estão sendo realizadas pesquisas com o objetivo de introduzir esta técnica como padronização primária da grandeza D_w para fontes de Ir-192 de alta taxa de dose usadas em braquiterapia e para feixes externos de elétrons. [3, 4 e 5] A dosimetria Fricke também pode ser empregada como padrão secundário, sendo, neste caso, calibrada através de outros métodos dosimétricos.

A dose absorvida na solução Fricke (D_F) é dada pela equação (1):

$$D_F = \frac{\Delta OD}{G(Fe^{+3}) \cdot \rho \cdot \epsilon \cdot l} \quad (1)$$

Onde ΔOD é a diferença de densidade óptica (absorbância determinada por espectrofotometria) entre a solução irradiada e a solução não irradiada, $G(Fe^{+3})$ é o rendimento químico da conversão de Fe^{+2} em Fe^{+3} , ρ é a massa específica da solução Fricke, ϵ é o coeficiente de extinção molar para o Fe^{+3} no comprimento de onda empregado e l é o caminho óptico dentro da cubeta na qual as absorbâncias das soluções irradiadas e não irradiada são lidas. O rendimento químico, $G(Fe^{+3})$, apresenta acentuada dependência energética para feixes de fótons em baixas energias, conforme é mostrado no gráfico da figura 1.

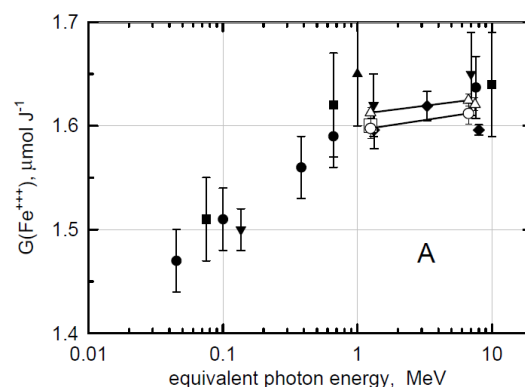


Figura 1 - Dependência energética de $G(Fe+3)$ para feixes de fótons (Retirado da referência 6).

A temperatura de referência para a dosimetria Fricke é 25°C. Se as temperaturas de irradiação (T_i) e de leitura da absorbância (T_r) forem diferentes de 25 °C, os valores de absorbância devem ser corrigidos segundo a equação (2):

$$\Delta OD = (A_i - A_b) \cdot [1 + 0,0012(25 - T_i)] \cdot [1 + 0,0069(25 - T_r)] \quad (2)$$

Onde A_i e A_b são, respectivamente, as absorbâncias da solução irradiada e da solução não irradiada (branco ou controle). Uma vez que o espectrofotômetro do LCR possui controle eletrônico da temperatura no compartimento onde são colocadas as cubetas para a leitura, o termo da equação (3) referente à T_r pode ser desprezado.

Para obtermos a dose absorvida na água (D_w) a partir do valor de D_F , temos que conhecer o fator que converte a dose absorvida na solução Fricke para a grandeza de interesse ($f_{w,F}$), bem como fatores que corrijam outros efeitos experimentais indesejados (por exemplo, o fator que corrige o efeito devido às paredes do frasco de irradiação – k_{wall}). Estes fatores tem que ser determinados numericamente, pelo método de Monte Carlo, mas, muitas vezes, dependendo do arranjo experimental, alguns deles são muito próximos da unidade e podem ser desconsiderados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A água do tipo MilliQ utilizada no preparo da solução fricke, foi gerada no equipamento ilustrado na figura 2. Para as leituras de absorbâncias foram utilizados frascos com a solução Fricke irradiada e não irradiada acondicionadas em uma cubeta de quartzo (figura 3), manipuladas na Cabine de fluxo laminar horizontal (figura 4) cujas absorbâncias foram medidas no espectrofotômetro Varian Cary 50

Bio do LCR (figura 5) nos comprimentos de onda (λ) 304 e 224 nm e pipetas paster para se extrair a solução.



Figura 2 - Equipamento para gerar água tipo MilliQ, usada no preparo da solução Fricke.



Figura 3 - Frasco de irradiação do LCR.



Figura 4 - Cabine de fluxo laminar horizontal (ambiente isento de poeira) com o funil de separação contendo a solução Fricke.



Figura 5 - Espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio do LCR.

As leituras das absorvâncias foram obtidas com os seguintes procedimentos:

No aplicativo “Simple Reads” do espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio, colocar no “Setup” o comprimento de onda de 304 nm e clicar em “Zero”.

Rinsar a cubeta com a solução não irradiada e, em seguida, preenchê-la com a solução não irradiada;

Colocar a cubeta no “holder” do espectrofotômetro e aguardar 5 min para a estabilização térmica da solução;

Fazer três leituras consecutivas da absorvância e anotar o valor médio na Tabela 1 referente à 1ª alíquota;

Retirar a cubeta do holder, alterar o comprimento de onda em “Setup” para 224 nm, recolocar a cubeta no holder e fazer três leituras consecutivas;

Rinsar novamente a cubeta e preenchê-la com a 2ª alíquota. Colocar a cubeta no “holder”, aguradar 5 min antes de fazer as leituras para os comprimentos de onda de 224 e 304 nm, da mesma forma que foi feito para a 1ª alíquota;

Repetir o procedimento acima para fazer a leitura das absorvâncias de duas alíquotas da solução irradiada, anotando também os valores na Tabela 1.

Tabela 1. Grandezas e fatores usados no cálculo da dose absorvida.

	Valor	Incerteza relativa (%)
T_i (Celcius)	20	0
$G(Fe^{+3})$ p/ 150 kV (Emed = 69 keV) (mol/J)	$1,45 \times 10^{-6}$	$\pm 0,8$
ρ (kg/cm ³)	$1,02 \times 10^{-3}$	$\pm 0,5$
$\epsilon_{304 \text{ nm}}$ (cm ² /mol)	$2,17 \times 10^6$	$\pm 0,35$
$\epsilon_{224 \text{ nm}}$ (cm ² /mol)	$4,57 \times 10^6$	$\pm 0,35$
l (cm)	1	$\pm 0,05$
$f_{w,F}$	1,003	$\pm 0,2$
k_{wall}	0,989	$\pm 0,2$

A temperatura de irradiação (T_i) das amostras disponibilizadas foi de 20°C.

O cálculo de D_w para os comprimentos de onda de 304 e 224 nm pode ser feito em 3 etapas:

Valores das grandezas e dos fatores a serem empregados: Os valores a serem empregados nos cálculos, retirados de publicações e de trabalhos realizados pelo setor de Dosimetria Química do LCR, são dados na tabela 1, juntamente com a incerteza de cada valor ($k = 1$)

Tabela 2. Solução fricke não irradiada para medida de absorbância.

Sol. Não irradiada (A_b)		
λ	304 nm	224 nm
1ª Alíquota	$6,94 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-1}$
	$6,94 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-1}$
	$6,94 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-1}$
2ª Alíquota	$6,99 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-1}$
	$7,0 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-1}$
	$6,99 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-1}$
Média	$6,97 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-1}$

Desv. pad da média	$1,20 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$
--------------------	-----------------------	-----------------------

Tabela 3. Solução fricke irradiada para medida de absorbância.

Sol. Irradiada (A_i)		
λ	304 nm	224 nm
1ª Alíquota	$1,81 \times 10^{-1}$	$3,66 \times 10^{-1}$
	$1,81 \times 10^{-1}$	$3,66 \times 10^{-1}$
	$1,81 \times 10^{-1}$	$3,66 \times 10^{-1}$
2ª Alíquota	$1,81 \times 10^{-1}$	$3,70 \times 10^{-1}$
	$1,81 \times 10^{-1}$	$3,70 \times 10^{-1}$
	$1,81 \times 10^{-1}$	$3,69 \times 10^{-1}$
Média	$1,81 \times 10^{-1}$	$3,68 \times 10^{-1}$
Desv. Pad. da média	$4,47 \times 10^{-5}$	$7,16 \times 10^{-4}$

O cálculo de ΔOD foi realizado com a equação 2 simplificada sem o termo referente a T_i :

$$\Delta OD = (A_i - A_b) \cdot [1 + 0,0012(25 - T_i)]$$

E a incerteza associada à diferença é:

$$Incerteza = [1 + 0,0012(25 - T_i)] \sqrt{\sigma_{A_i}^2 + \sigma_{A_b}^2}$$

(3)

Tabela 4. Cálculo da absorvância corrigida.

	ΔOD	Incerteza
λ_{304}	$1,12 \times 10^{-1}$	$1,29 \times 10^{-4}$
λ_{224}	$2,32 \times 10^{-1}$	$7,52 \times 10^{-4}$

Cálculo de D_f utilizando a equação (1):

Tabela 5. Cálculo de D_f .

	D_f (Gy)	Incerteza
λ_{304}	$3,47 \times 10^1$	$3,52 \times 10^{-1}$
λ_{224}	$3,43 \times 10^1$	$3,63 \times 10^{-1}$

Nesta etapa a incerteza foi calculada através da seguinte expressão:

$$\Delta(D_f) = D_f \times \sqrt{\frac{\Delta(\Delta OD)^2}{(\Delta OD)^2} + \sqrt{(0,008)^2} +$$

$$\sqrt{(0,005)^2} + \sqrt{(0,0035)^2} + \sqrt{(0,0005)^2} \quad (4)$$

Cálculo de D_w : empregando os valores dos fatores fornecidos:

$$D_w = D_f \cdot f_{w,F} \cdot k_{wall} \quad (5)$$

Com a incerteza combinada:

$$\Delta(D_w) = D_w \left(\sqrt{\left(\frac{\Delta(D_f)}{D_f}\right)^2 + (0,002)^2 + (0,002)^2} \right) \quad (6)$$

Tabela 6. Cálculo de D_w .

D_w (Gy)	Incerteza

λ_{304}	$3,44 \times 10^1$	$3,62 \times 10^{-1}$
λ_{224}	$3,40 \times 10^1$	$3,72 \times 10^{-1}$

Esses resultados levam em consideração as incertezas de tipo A devido às medições (Análise estatístico); além disso, é levado em consideração as incertezas de tipo B devido às grandezas e os fatores de correção (Tabela 1); obtendo assim, uma incerteza total chamada de incerteza combinada da dose absorvida na água.

3. DISCUSSÃO

No procedimento primário não se faz uma medida de dose absorvida na água, essa dose não se faz antes, se faz com o procedimento primário, que é feito a partir da medida da grandeza conforme a definição da grandeza, sem que se tenha medida por outro procedimento, a diferença também está na escala de incerteza, onde, na primária devemos ter incerteza baixa, enquanto que a secundária se tem incerteza alta.

Ter uma água de qualidade, uma alta qualidade nos reagentes, manter uma limpeza das paredes da cubeta, evitar a ação de contaminantes, como por exemplo, abrir o saquinho com a solução fricke com uma tesoura revestida de cerâmica para que não ocorra processo de contaminação por reações químicas. Se não irradiar a uma temperatura de 25°C, temos que corrigir o ΔOD que é a diferença de densidade óptica.

A maior vantagem é que a técnica tem uma alta eficiência da dose absorvida na água,

pois a medida da dose ocorre de forma proporcional à intensidade do feixe de radiação.

Tem como desvantagens os aspectos em que, é uma técnica que tem mecânica relativamente complicada de se trabalhar e o equipamento de trabalho é caro.

Atualmente tem como limitação, o fato de que, é uma prática difícil de ser trabalhada com energias mais altas.

4. CONCLUSÃO

O preparo da solução fricke, precisa ser feito de uma maneira bem detalhada e reduzir ao máximo qualquer fonte de incerteza associada. Além disso, é possível fazer medições de absorvância nas alíquotas de solução irradiada e não irradiada, obtendo diferentes valores médios de absorvância.

Considerando finalmente a média desses valores para os dois comprimentos de onda, onde se encontrou os máximos valores de resposta. Finalmente, foi possível calcular a dose absorvida na água com uma incerteza muito pequena (condição de padrão primário); mas, devido não se possuir um valor de referência, o que acontece com os padrões primários é fazer uma intercomparação com outros laboratórios que usam a mesma técnica, para assim, estimar a sua validade e confiabilidade no resultado.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ICRU Report 80. Dosimetry Systems for Use in Radiation Processing. Vol. 8 N° 2 (2008).

2. Olszanski, A; Klassen, N.; Ross, C. and Shortt, R. The IRS Fricke Dosimetry System. PIRS-0815 – NRC (2002).
3. El Gamal, I; Cojocar, C.; Mainegra-Hing, E and McEwen, M. The Fricke dosimeter as na absorbed dose to water primary standard for Ir-192 brachytherapy. Phys. Med. Biol. 60 (2015) 4481-4495.
4. deAlmeida, C. E.; Ochoa, R.; Lima, M.; David, M.; Pires, E.; Peixoto, J. G.; Salata, C. and Bernal, M. A Feasibility Study of Fricke Dosimetry as an Absorbed Dose to Water Standard for ¹⁹²Ir HDR Sources. PloS ONE 9 (12) (2014).
5. Stucki, G. Muench, W. and Quintel, H. The METAS Absorbed Dose to Water Calibration Service for High Energy Photon and Electron Beam Radiotherapy. International Symposium on Standards and Codes of Practice in Medical Radiation Dosimetry. Vol. 1 IAEA, Vienna (2003) 103-113.
6. Klassen, N., Shortt, K., Seuntjens, J. and Ross, C. Fricke dosimetry: the difference between $G(\text{Fe}+3)$ for ⁶⁰Co γ -rays and high-energy x-rays. Phys. Med. Biol. 44 (1999) 1609-1624.