

C.N.E.A. Biblioteca	
CORRÓ PUBLICATIONES	
Nº	AÑO
2	1978

06.78.28

CNEA-NT 27/78

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA Y SEGURIDAD
DIVISION PROTECCION HUMANA

RECOPILACION DE TECNICAS DE LABORATORIO

QUINTANS, M.E.; CLEIN, D.A.

BUENOS AIRES

1978

LABORATORIO DE ANALISIS DE EXCRETAS

TECNICAS DE LABORATORIO

RECOPILACION

1978

QUINTANS, M.E.; CLEIN, D.A.

RESUMEN

Se ha efectuado una recopilación de las técnicas que se utilizan en forma rutinaria para el monitoreo de la contaminación interna en el personal profesionalmente expuesto a trabajos con material radiactivo en áreas controladas de la CNEA.

Cada técnica ha sido seleccionada de forma tal que su límite de detección fuera inferior a "el nivel de investigación derivado" para el radionucleído hacia cuya determinación esta dirigida. Con ese criterio se asegura la detección de toda incorporación significativa y una optimización del sistema, ya que no se realiza un monitoreo excesivo.

ABSTRACT

It has been summarized the techniques used in routine monitoring for internal contamination in workers professionally exposed, as a result of their contact with radioactive materials in the so called "controlled areas" of the CNEA.

Each technique has been selected in such a way that its detection levels must be smaller than the corresponding "derived investigation level" of the radionuclide to be determined. In practice this criteria, assures that any significant amount of radionuclide incorporated is detected and besides optimizes the monitoring programs since it allows not to make excessive monitoring.

RESUME

On discute les techniques utilisées par le laboratoire du Control de la contamination interne pour la surveillance du personnel de la "Comision Nacional de Energía Atómica".

Chaque technique a été sélectionnée de façon telle que "la limite de détection" de chaque radionucléide considéré soit inférieur a son "niveau d'investigation dérivé". Ce criterium permet de détecter toute incorporation significative et optimiser le systeme en réduisant la fréquence du control.

INDICE

- A. Determinación Fluorimétrica de Uranio Natural en orina.
- B. Técnica de concentración para dosaje de muy bajos niveles de Uranio por Fluorimetría.
- C. Determinación de creatinina en orina.
- D. Determinación de Tritio en orina por centelleo líquido.
- E. Determinación radioquímica de Plutonio en orina (Pu 239).
- F. Determinación de Plutonio en mucus.
- G. Determinación de la actividad alfa en orina.
- H. Determinación radioquímica de Fósforo (P 32) en orina.

A. DETERMINACION FLUORIMETRICA DE URANIO NATURAL EN ORINA

INTRODUCCION

Debido a la gran toxicidad química del uranio, es necesario contar con un método que lo detecte en cantidades pequeñas (del orden de la milésima de microgramo) y que al mismo tiempo permita procesar gran número de muestras en un tiempo corto.

El análisis fluorimétrico tiene la ventaja de trabajar con volúmenes pequeños y llegar al resultado con procedimientos sencillos y rápidos.

Se basa en la medida de la fluorescencia que emite el uranio ($\lambda=555\text{nm}$) al estar unido con un fundente apropiado (F Na) y excitarse con luz ultravioleta de $\lambda = 365\text{ nm}$. La fluorescencia es lineal respecto de la concentración si las cantidades de U en la cápsula de Pt varían entre $2,5 \times 10^{-3}$ y $5\text{ }\mu\text{g}$.

TECNICA

Materiales

- Cazoletas de Pt de 12.5 mm de diámetro.
- Fluorímetro para sólidos.
- Lámparas infrarrojo.
- Mecheros tipo Fischer grandes.

Reactivos

- Fluoruro de sodio p.a.: con alta sensibilidad para uranio y baja lectura de blanco.
- Solución standard de uranio: se emplea para construir la curva de calibración una solución que tiene $0.05\text{ }\mu\text{g}$ de U/ml.

Procedimiento

- a) Se pipetea 0.1 ml de las muestras de orina homogeneizadas en las cazoletas de Pt.
- b) Se evaporan hasta sequedad bajo lámpara infrarrojo.
- c) Se coloca en cada cazoleta aproximadamente 200 mg. de FNa p.a.
- d) Se ordenan las muestras sobre un enrejado de alambre Kanthal A₁ y se funden sobre mecheros Fischer grandes, durante aproximadamente 2' hasta lograr una fusión completa a una temperatura de 1100°C .
- e) Se dejan enfriar y se efectúa la lectura en un fluorímetro para sólidos.

Cálculo

de la eliminación diaria

Se efectúa lo siguiente:

- a) Divisiones muestra-divisiones blanco=divisiones reales de la muestra.
- b) Divisiones reales muestra x pendiente de la curva de calibración = $\mu\text{g U/litro}$ de la muestra.
- c) Considerando que se eliminan 1400 ml de orina diarios ($\mu\text{g U/litro}$ x 1,4 = $\mu\text{g U/día.}$)

Cálculo

de la eliminación diaria a partir del valor de creatinina:

Se calcula de la siguiente manera:

$$\text{a) } \frac{\mu\text{g U/ml}}{\text{mg creatinina/ml}} = \mu\text{g U/mg creatinina}$$

$$\text{b) } 23,3 \frac{\text{mg creatinina}}{\text{Kg. x día}} \times P (\text{Kg.}) = \text{mg creatinina/día}$$

Siendo: P (Kg.) el peso del individuo en Kilogramos y 23,3 el valor de mg. de creatinina que elimina un individuo normal por Kilogramo de peso en un día.

$$\text{c) } \mu\text{g U/mg creatinina} \times \text{mg creatinina/día} = \mu\text{g U/día}$$

Curva de calibración

Se pipetea 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20 ml de la solución standard de uranio en cazoletas y se agrega 0.100 ml de orina sin contaminación.

Cada punto se realiza por duplicado.

Simultáneamente se pipetea 0.100 ml. de orina sin contaminar para tener valores de blanco.

El procedimiento a seguir es igual que para las muestras de rutina.

Se confecciona un gráfico que representa la concentración de uranio por litro en función de las lecturas, obteniéndose una respuesta lineal. Se calcula la pendiente de la recta.

Las condiciones prácticas para el uso del fluorímetro son las que nos dan una pendiente que oscila entre 0.5 y 1 μg de U/litro x división y blancos que oscilan entre 50 y 60 divisiones.

Esto permite obtener ante pequeñas variaciones en N° de divisiones, valores bien diferenciados en $\mu\text{g U/litro}$.

El límite de detección de este método es de 15 $\mu\text{g U/día}$ y la frecuencia de muestreo es quincenal.

Lavado de las cazoletas de platino.

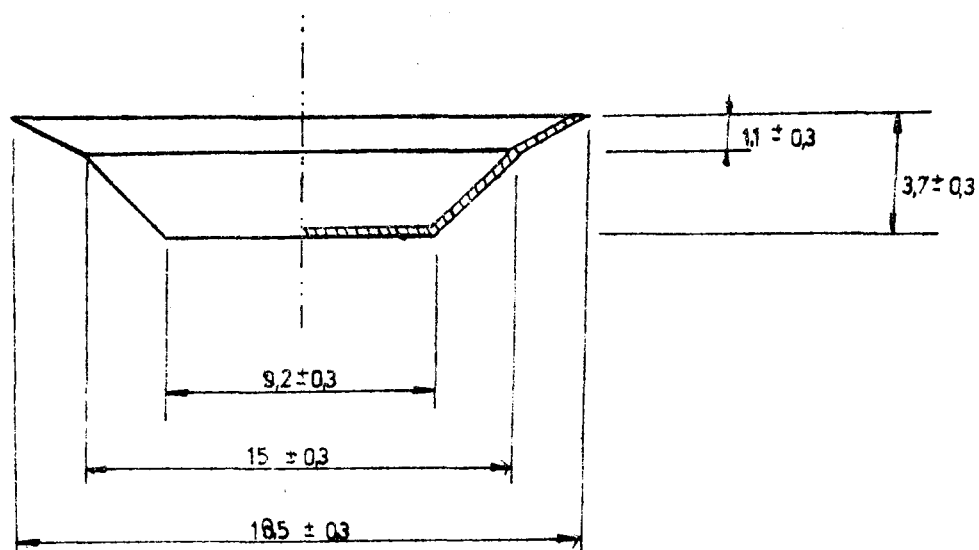
Se lavan inicialmente con agua caliente para disolver las pastillas de FNa. Después de un lavado cuidadoso para eliminar totalmente el fluoruro, se hierven nuevamente con NO_3H diluido 1:2

Las cazoletas se enjuagan luego con agua destilada y se secan sobre mecheros Fischer.

Una vez frías se controlan en el fluorímetro para asegurar la eliminación de toda fluorescencia extraña al platino mismo.

Si hubiera quedado contaminación, se funden con bicarbonato de Sodio y se repiten los lavados anteriores hasta la desaparición de la misma.

ESQUEMA DE LAS CAZOLETAS DE PLATINO.



PESO: $1.60 \pm 0.01\text{g}$

Las medidas se expresan en mm.

B. TECNICA DE CONCENTRACION PARA DOSAJE DE MUY BAJOS NIVELES DE URANIO POR FLUORIMETRIA

INTRODUCCION

Esta técnica permite su aplicación para el control rutinario del personal que trabaja con Uranio enriquecido, ya que como los riesgos radiológicos son mayores, es necesario bajar el límite de detección.

Mientras que la actividad específica del uranio natural es de 1,5 dpm/ug, lo que hace practicamente imposible la medición alfa en orina, al aumentar el grado de enriquecimiento de la mezcla se llega a 99 dpm/ug para uranio enriquecido al 90%. La mayor parte de esa actividad es aportada por el U^{234} .

El método se basa en el enriquecimiento de uranio en la orina, mediante su concentración. Se efectúa la coprecipitación de U como fosfato, mineralización hasta cenizas blancas y ulterior disolución en un volumen menor. Finalmente se aplica el método fluorimétrico que se usa para uranio natural.

El enriquecimiento en uranio de la orina es una ventaja, que puede estar contrarrestada por el aumento simultáneo de otros iones presentes en la orina y que, cuando su concentración, pasa de ciertos límites interfiere en la medición fluorimétrica. Por eso el factor de concentración es de 10 para esta técnica

TECNICA

Reactivos

NO_3H p.a.
 $OHNH_4$ p.a.
 H_2O_2 100 vol. p.a.
 ClH p.a.
 PO_4H Ca p.a.

Soluciones

ClH 5N = 420 ml ClH + H_2O dest. c.s.p. 1000 ml.
 PO_4 HCa 100 mg/ml = 100 g PO_4 H Ca + H_2O c.s.p. 1000 ml.

Procedimiento

- 1) Se someten a digestión 100 ml. de orina con 10 ml. de NO_3H p.a. y 1 ml. de solución de PO_4 HCa (100 mg/ml) en plancha calefactora durante 60 minutos a baja temperatura ($80^\circ C$).
- 2) Se precipitan los fosfatos por agregado de $OHNH_4$ hasta pH=10 con agitador termomagnético.

- 3) Se deja en reposo por lo menos 4 horas y luego se separa el sobrenadante por centrifugación a 2000 rpm durante 10 minutos.
- 4) Se mineraliza el precipitado hasta cenizas blancas sobre plancha calefactora con la mezcla oxidante NO_3H p.a. y H_2O_2 100 vol. p.a.
- 5) Se disuelven las cenizas en 10 ml de ClH 5N.
- 6) Se coloca 0.1 ml de esta solución en una cazoleta de Platino y se procede del mismo modo que con las muestras de uranio natural
- 7) Se preparan conjuntamente dos blancos con orina sin contaminar, una curva de calibración y dos rendimientos.

Cálculo

de la eliminación diaria de Uranio enriquecido

Se procede de la siguiente manera:

- a) Divisiones de la muestra-Divisiones del blanco = divisiones reales de la muestra.
- b) Divisiones reales muestra x pendiente curva = ug Uranio/litro.
- c)
$$\frac{\text{ug U/litro} \times 10 \times 1.4}{R} = \text{ug U/día}$$

donde: 10 = factor de concentración de la orina.

1.4 = factor que permite obtener el resultado en ug U/día considerando que se eliminan 1400 ml. diarios.

R = rendimiento químico del método.

El límite de detección del método es de 2 ug U/día y el rendimiento es del 90%. La frecuencia de muestreo es semanal.

C. DETERMINACION DE CREATININA EN ORINA

INTRODUCCION

En el laboratorio se usa, la medida de creatinina, como índice para conocer el volumen de orina eliminado durante el día.

A diferencia de la excreción urinaria de Na, Cl, Ca, PO_4 , SO_4 y urea, que están sujetos a fluctuaciones, la creatinina tiene un valor prácticamente constante para cada individuo. Esto se debe a que la creatinina (anillo cíclico de la creatina) se produce durante el trabajo muscular. Su excreción no depende en sí de la actividad física, ya que solamente se ve aumentada ligeramente después de un ejercicio violento, pero sí de la masa muscular. Tampoco se ve modificada por cambios en la dieta.

Conociendo la masa muscular del individuo y la cantidad de creatinina eliminada, podemos calcular el volumen de orina de ese día.

El método se basa en la medida colorimétrica del cromógeno rojo que se forma por reacción de la creatinina con el picrato alcalino. La creatinina tiene la propiedad de reducir el ácido pícrico llevándolo a ácido picámico, el cual en solución alcalina toma color rojo anaranjado, cuya intensidad es comparable con testigos de creatinina pura.

TECNICA

Reactivos

ClH p.a.
OHNa p.a.
Acido pícrico p.a.
Creatinina

Soluciones

ClH 0.1N = 8 ml. de ClH p.a + H_2O destilada c.s.p. 1000 ml.

OHNa 10% = 100 g OHNa p.a + H_2O destilada c.s.p. 1000 ml.

Este reactivo debe guardarse en frasco de polietileno.

Solución saturada de ácido pícrico = 14 g. de ácido pícrico + H_2O destilada c.s.p. 1000 ml.

Picrato alcalino = Solución saturada de ácido pícrico	175ml
OHNa 10%,	55ml.
H_2O destilada c.s.p.	1000ml.

Solución standard de creatinina de 100 ug/ml en ClH 0.1N

Creatinina	10 mg.
ClH 0.1N c.s.p.	100 mg.

Esta solución es estable durante un mes si se mantiene en refrigerador. Pueden agregarse unas gotas de tolueno como preservador.

Procedimiento

- a) Se pipetea 2 ml. de orina en un matraz aforado de 100 ml y se llevan a ese volumen con agua destilada.
- b) De esa solución se toma 1 ml. y se coloca en tubo de ensayo.
- c) Se agregan 1 ml. de agua destilada y 5 ml de picrato alcalino, se agita para lograr una homogeneización total.
- d) A los 20 minutos se lee a 520 nm (en espectrofotómetro)
- e) Se emplea como blanco 2 ml de agua destilada y 5 ml. de picrato alcalino.
- f) Se construye una curva de calibración con solución standard de creatinina en el rango de 0 a 100 ug graficando lecturas en función de los ug agregados.
Una vez verificada la linealidad de la función para dicho rango de concentraciones, se interpolan en él las lecturas halladas para las muestras.

Cálculomg de creatinina/ml de orina

Se procede de la manera siguiente:

- 1) Lectura X pendiente de la curva = ug de creatinina/ml. de la solución.
- 2) ug de creatinina/ml. de solución x f = ug de creatinina/ml orina
donde f = 50 y es el factor de dilución de la orina.
- 3) Se lleva el valor a mg creatinina/ml. orina.

mililitros de orina eliminados por día

Sabiendo que:

$$23,3 \frac{\text{mg creatinina}}{\text{Kg. x día}} \times \text{peso del individuo en Kg} = \frac{\text{mg creatinina}}{\text{día}}$$

y conociendo los mg de creatinina/ml. orina podemos calcular:

$$\text{ml de orina/día} = \frac{\text{mg creatinina/día}}{\text{mg creatinina/ml orina}}$$

D. DETERMINACION DE TRITIO EN ORINA POR CENTELLEO LIQUIDO

INTRODUCCION

El método se basa en la aplicación más importante del centelleo líquido: la medición de emisores beta de baja energía.

La orina que se presume contaminada, se pone en íntimo contacto con la solución centelladora. Al mezclar ambas, no sólo disminuye la auto-absorción sino también el escape de partículas. En estos casos, el escape es mínimo, debido a que el volumen de centellador es grande respecto al de muestra.

De este modo se tiene también una mejor geometría y por lo tanto una mayor eficiencia, condiciones esenciales para la medición de tritio, dada su baja energía y poca actividad en orina.

Los emisores beta pierden su energía en el solvente, el que la transforma en energía de excitación. Esta se transfiere al centellador primario que la transforma en energía luminosa de 3500 a 4000 Å.

Como esa longitud de onda cae fuera de la curva de respuesta espectral del fotomultiplicador se agrega un centellador secundario. Este absorbe la energía luminosa del primario y la transforma en otra mayor longitud de onda, entre 4200 y 4800 Å, que corresponde a la respuesta del fotomultiplicador.

Los cuantos luminosos que llegan al fotomultiplicador son acelerados y multiplicados originando una corriente final que se recoge en el ánodo. Esta se convierte en un pulso que puede ser contado. Cada cuenta corresponde a una emisión de una partícula en la muestra.

TECNICA

Material

Viales de vidrio con escaso contenido de K
Equipo para medición por centelleo líquido Beckman o similar

Reactivos

- a) Centellador primario = PPO (2-5 difenil oxazol) grado centelleo.
- b) Centellador secundario = dimetil POPOP (2-2' p. fenilen-bis 4 metil-5 fenil oxazol) grado centelleo.
- c) Solventes = dioxano p.a.
tolueno p.a.
naftaleno p.a.
alcohol absoluto

Soluciones

- a) Solución centelladora:

PPO -----	5 g.
Dimetil POPOP -----	0.05 g.
Naftaleno -----	80 g.
Alcohol absoluto -----	230 ml.
Dioxano -----	385 ml.
Tolueno -----	cps 1000 ml.

b) Solución standard de agua tritiada.

Se prepara a partir de una solución madre de modo tal de tener luego de la dilución aproximadamente 200.000 dpm/ml.

Procedimiento

- Preparación de muestras: Se pipetea dentro de cada vial 10 ml. de solución centelladora y 0.5 ml. de orina.
- Preparación de blancos: Se pipetea en dos viales 10 ml. de solución centelladora y 0.5 ml. de orina blanco.
- Preparación de patrones: Se pipetea también por duplicado 10 ml. de solución centelladora, 0.5 ml. de orina blanco y 0.01 ml. de solución standard de agua tritiada.

Los patrones tienen por finalidad controlar el funcionamiento del equipo.

Se cierran los viales y se agitan para lograr una buena homogeneización. La solución debe quedar transparente, si no ocurriera así, revisar la preparación del centellador y/o el estado de sus componentes.

Se numeran los viales y se colocan para su medición en el equipo de centelleo líquido. Se dejan en oscuridad por lo menos 30 minutos antes de comenzar la medición.

Se mide 10 minutos cada muestra.

Cálculo

eliminación diaria

Para obtener estos resultados se procede de la siguiente manera:

- Se busca para blancos y muestras la eficiencia que les corresponde entrando en la curva de Quenching. (ver más adelante).
- Se calcula para cada una el factor de multiplicación para obtener el resultado de eliminación en nCi/día:

$$E(\text{nCi/día}) = \frac{\text{cpm } M \times 2 \times 1.4 \times 10^3 \times 10^{-3}}{\text{Eficiencia} \times 2.2 \text{ dpm/pCi}}$$

donde

$$E(\text{nCi/día}) = \text{eliminación en nCi/día}$$

cpm M = conteo en cpm de cada muestra. Para el cálculo del blanco se reemplaza cpm M por cpm Bl.

2 = Valor por el que hay que multiplicar para tener la eliminación por ml. ya que se trabaja con 0.5 ml.

1.4×10^3 = Valor que se usa para llevar el resultado a pCi/día considerando que se eliminan 1400 ml. diarios.

10^{-3} = es para llevar el resultado a nCi/día.

Eficiencia = Valor de eficiencia con que se mide cada muestra. Se obtiene de la curva de quenching.

entonces el factor se calcula así:

$$\frac{\text{cpm M} \times 2 \times 1.4 \times 10^3 \times 10^{-3}}{\text{Efic.} \times 2.2} = \text{cpm M} \times \frac{1.4}{\text{Efic.} \times 1.1}$$

donde el factor será $\frac{1.4}{\text{Efic.} \times 1.1}$

c) Se multiplica cada valor de cpm M y cpm Bl por el factor que le corresponde obteniéndose E(nCi/día).

d) Se restan luego los valores:

E_M (nCi/día) - Bl (nCi/día) = E_M (nCi/día) que son los reales valores de eliminación.

El LD del método es de 30 nCi/día. La frecuencia de muestreo es quincenal.

CURVA DE QUENCHING

La diferente coloración de las orinas produce quenching variable, por lo cual cada muestra se mide con una eficiencia distinta.

Los equipos modernos usan para la medición de quenching un sistema que combina el de relación de canales con el del standard externo dando en forma directa el conteo de la muestra y el factor de quenching.

Cuando los equipos no cuentan con sistema de medición automática de quenching, el mismo puede calcularse por métodos sencillos: relación de canales, standard externo o standard interno. Se puede construir una curva de eficiencias en función del factor de quenching de la cual luego se interpola la eficiencia para cada muestra. Dicha curva debe ser controlada por lo menos 1 vez al mes.

Se prepara una serie viales con solución centelladora + H₂O tritiada (300 ml. centellador + H₂O tritiada en cantidad tal que al fraccionar 10 ml por vial quede en cada uno una actividad de aproximadamente 100.000 dpm) y luego se colocan en el equipo para su medición. Se espera 30' y luego se mide 10' cada muestra graficándose eficiencia en función del factor de quenching.

Los viales se preparan de la siguiente forma:

VIAL	CENTELLADOR + Agua Tritiada	Cl ₄ C
1	10 ml.	--
2	10 ml.	0.003 ml.
3	10 ml.	0.005 ml.
4	10 ml.	0.006 ml.
5	10 ml.	0.009 ml.
6	10 ml.	0.010 ml.
7	10 ml.	0.012 ml.
8	10 ml.	0.015 ml.
9	10 ml.	0.018 ml.
10	10 ml.	0.020 ml.
11	10 ml.	0.021 ml.
12	10 ml.	0.024 ml.
13	10 ml.	0.027 ml.
14	10 ml.	0.030 ml.
15	10 ml.	0.033 ml.
16	10 ml.	0.036 ml.
17	10 ml.	0.039 ml.
18	10 ml.	0.040 ml.
19	10 ml.	0.042 ml.
20	10 ml.	0.045 ml.
21	10 ml.	0.048 ml.
22	10 ml.	0.050 ml.
23	10 ml.	0.051 ml.
24	10 ml.	0.060 ml.
25	10 ml.	0.100 ml.
26	10 ml.	0.150 ml.
27	10 ml.	0.200 ml.

E. DETERMINACION RADIOQUIMICA DE PLUTONIO EN ORINA (Pu²³⁹)

INTRODUCCION

El método consiste en la coprecipitación de plutonio, la destrucción de materia orgánica (mediante la evaporación y mineralización de orina) y la separación de ese nucleído de macrocantidades de otros iones inorgánicos por medio de resinas aniónicas (Dowex AG 1 x 2 50 - 100 Mesh, forma cloruro).

La alta especificidad y excelente purificación que se obtiene por la utilización de resinas aniónicas para fijar Pu⁺⁴ (complejado con iones NO₃) hace posible la determinación de trazas de ese elemento en orina.

En medio clorhídrico o nítrico concentrado (7 - 8N) el Pu⁺⁴ forma complejos de tipo Pu (NO₃)₆ = y Pu Cl₆ = que se fijan fuertemente sobre la resina aniónica.

Se trabaja en NO₃H 8N agregándose como paso previo al pasaje por columna de la solución, NO₂Na que libera óxido nítrico el cual actúa como agente oxidorreductor, estabilizando el Pu en la valencia 4, ya que oxida el Pu⁺³ y reduce el Pu⁺⁶ según las siguientes ecuaciones:



Debido al medio fuertemente ácido el equilibrio se encuentra desplazado hacia la derecha.

Se realiza luego un arrastre del exceso de NO₃H con ClH 8N y se eluye con una solución reductora ClH.NH₂OH 0.1N en Cl H 0.2N que lleva a Pu⁺³ que es fácilmente desplazado de la columna.

La fijación en medio NO₃H permite eliminar iones molestos (Fe y U en particular) que no son posibles de separar fijando en medio clorhídrico.

El primer lavado (NO₃H 8N) tiene por finalidad eliminar iones remanentes como Ca, Mg y eventualmente Fe y U.

Los tres primeros tienen una fijación casi nula pero pueden quedar cantidades pequeñas de U, que se eluye con este lavado.

El segundo lavado (ClH 8N) arrastra los iones Th⁺⁴ que pudieran estar presentes y no son eliminados por el NO₃H.

El Fe de la orina no siempre puede ser eliminado y resulta molesto en las etapas finales de la técnica por producir autoabsorción o interferir en la electrodeposición.

El U es necesario eliminarlo para poder detectar trazas de Pu.

TECNICAReactivos

NO_3H p.a.
 H_2O_2 100 Vol. p.a.
 NO_2Na p.a.
 OHNH_4 p.a.
 Cl H p.a.
 $\text{PO}_4 \text{HCa}$ p.a.
 $\text{HO NH}_2 \text{Cl H}$ p.a.

Resina Dowex 1 x 2 50-100 Mesh, forma Cl. (A.G.)

Soluciones

Acido nítrico 8N = 580 ml. NO_3H p.a. + H_2O destilada c.s.p.
1000 ml.

Acido clorhídrico 8N = 660 ml. Cl H p.a. + H_2O c.s.p. 1000 ml.

Clorhidrato de Hidroxilamina 0.1N en ac. clorhídrico 0.2N =
6.95 g. Cl. H OHNH_2 + 17 ml. Cl H p.a.
+ H_2O c.s.p. 1000 ml.

Procedimientoa) Digestión

Se toman 500 ml. de orina, se agrega 10 ml. de NO_3H p.a. y 300 mg. de PO_4HCa p.a. como portador y se coloca en plancha calefactora durante 60 minutos a baja temperatura (80°C).

b) Precipitación de fosfatos

Se agrega OHNH_4 diluido 1:2, gota a gota en constante agitación (agitador magnético termostatzado) hasta llegar a $\text{pH} = 10$. Se deja reposar y enfriar por lo menos cuatro horas en heladera o fuera de ella.

c) Mineralización

Se centrifuga la orina a 2500 r.p.m. durante 10' descartando el sobrenadante y se disuelve el precipitado en una mezcla en partes iguales de NO_3H p.a. y H_2O_2 100 Vol.p.a. Se lleva a plancha calefactora y antes de llegar a sequedad se agregan 300 mg. de $\text{NO}_2 \text{Na}$ p.a., completando la mineralización hasta obtener cenizas blancas.

d) Preparación de la columna

Se emplean columnas de vidrio de 1 cm. de diámetro aproximadamente y 13 cm. de altura. Esto da un volumen de 10 ml. de resina.

Las columnas deben estar perfectamente desengrasadas (lavadas con sulfocrómica y enjuagadas con agua destilada). Se llena la columna con NO_3H 8N eliminando completamente las burbujas de aire. En el extremo inferior se coloca una torunda de lana de vidrio y luego se agregan 10 ml. de resina suspendida en NO_3H 8N (por lo menos desde dos horas antes). Se deja sedimentar evitando que se seque, se formen burbujas o grietas. Se lava repetidas veces con NO_3H 8N en forma lenta hasta obtener reacción negativa de cloruros.

En estas condiciones queda lista para ser usada.

e) Pasaje de la solución

Se disuelven las cenizas blancas en 50 ml. de NO_3H 8N y se pasan por columna con una velocidad de goteo de 0.5 $\text{cm}^3/\text{minuto}$; desechando el líquido que escurre.

f) Lavado de la columna

Se lava con 50 ml. de NO_3H 8N con igual velocidad que el pasaje de muestra descartando el líquido de lavado.

Se lava luego con 50 ml. de ClH 8N a igual velocidad descartando también el líquido del lavado.

g) Elución

Se pasan por columna 30 ml. de hidroxilamina 0.1N en ClH 0.2N con idéntica velocidad de goteo, recogiendo el líquido que eluye en un vaso limpio. Se concentra el eluido en plancha calefactora a 1 o 2 ml.

La velocidad del pasaje de la muestra, de los líquidos de lavado y de la elución es sumamente importante ya que influye notablemente sobre el rendimiento del método.

h) Montaje y medición de la muestra

El montaje se realiza por evaporación de la muestra (por medio de lámpara infrarroja) en vidrios de reloj de 5 cm^2 de diámetro, previamente medidos.

Se añaden los líquidos de lavado con solución acidulada (ClH 0.2N)

Una vez frío, el vidrio de reloj se mide en un contador alfa de bajo fondo sobre una placa centelladora de SZn (Ag).

Los contadores utilizados son del tipo fototubo desnudo. El rendimiento del método es del 80%.

Cálculos

eliminación diaria

Para el cálculo se emplea una planilla como la siguiente:

APELLIDO Y NOMBRE	N°	VOL (ml)	MEDICION						EFICIENCIA			PC Tot	PC/ día	M-BI Pci/día	Q
			MUESTRA		FONDO		M-F		Qui	Equ	Total				
			Cph	Q	cph	Q	cph	Q							

donde Vol (ml) = es el volumen de orina usado expresado en ml.

Eficiencia qui = es la eficiencia química o valor del rendimiento del método obtenido.

Eficiencia equi = es la eficiencia del equipo.

Eficiencia total = eficiencia química x eficiencia del equipo.

Los cálculos se efectúan de la siguiente manera:

$$1) \frac{\text{Cph muestra}}{\text{Eficiencia total}} = \text{dph muestra}$$

$$2) \frac{\text{dph muestra}}{2.2 \times 60'} = \text{pCi muestra}$$

Estos son los pCi tiene el volumen de muestra usado

$$3) \text{pCi/muestra} \times f = \text{pCi/día}$$

donde f = factor que depende del volumen analizado y permite llevar la actividad a pCi/día considerando que se eliminan 1400 ml. de orina diarios.

- 4) Se procesan paralelamente dos orinas blanco y dos rendimientos (orina blanco + una actividad conocida de Pu²³⁹) y se efectúan los siguientes cálculos:

$$a) \frac{\text{Cph blanco}}{\text{Efic. total}} = \text{dph blanco}$$

$$\frac{\text{dph blanco}}{2.2 \times 60'} = \text{pCi blanco}$$

como para blancos se usan siempre 500 ml:
orina pCi blanco x 2.8 = pCi/día del blanco

Se promedia el valor de los dos blancos

$$b) \frac{\text{Cpm rendimiento}}{\text{Efic. equipo}} = \text{dpm rendimiento}$$

$$\frac{\text{dpm contados}}{\text{dpm agregados}} \times 100 = \text{Rendimiento \% obtenido}$$

Se promedian también los resultados de los dos rendimientos obtenidos.

El LD del método es de 0.5 pCi/día y la frecuencia para el control de plutonio transportable es semanal.

CONSIDERACIONES PRACTICAS PARA EL USO DE RESINAS

- 1) Durante el pasaje de la muestra y su lavado posterior es frecuente la formación de burbujas a lo largo de la columna y deben ser eliminadas.

Para quitarlas se emplea una varilla de vidrio cuyo diámetro sea ligeramente inferior al de la columna y se resuspende la resina.

Esta operación puede realizarse en cualquier paso de la técnica. Una vez resuspendida se regula el goteo para continuar el proceso.

- 2) Las burbujas pueden quedar ubicadas en la parte inferior de la columna, entre la llave y la torunda de lana de vidrio y ser suficientemente grandes como para ocupar gran parte de ese espacio, dificultando el paso normal del líquido.

Se eliminan con una jeringa a la cual se le coloca en el pico un trozo de goma latex. El extremo libre de la goma se coloca en la parte inferior de la columna y se insufla aire con lo que se logra desplazar las burbujas. Se suspende la resina, se deja sedimentar y se regula nuevamente el goteo.

- 3) Una de las causas que llevan a la producción de burbujas es el agregado de reactivos recién preparados, los que no se han enfriado convenientemente. Debe tomarse esto en cuenta.

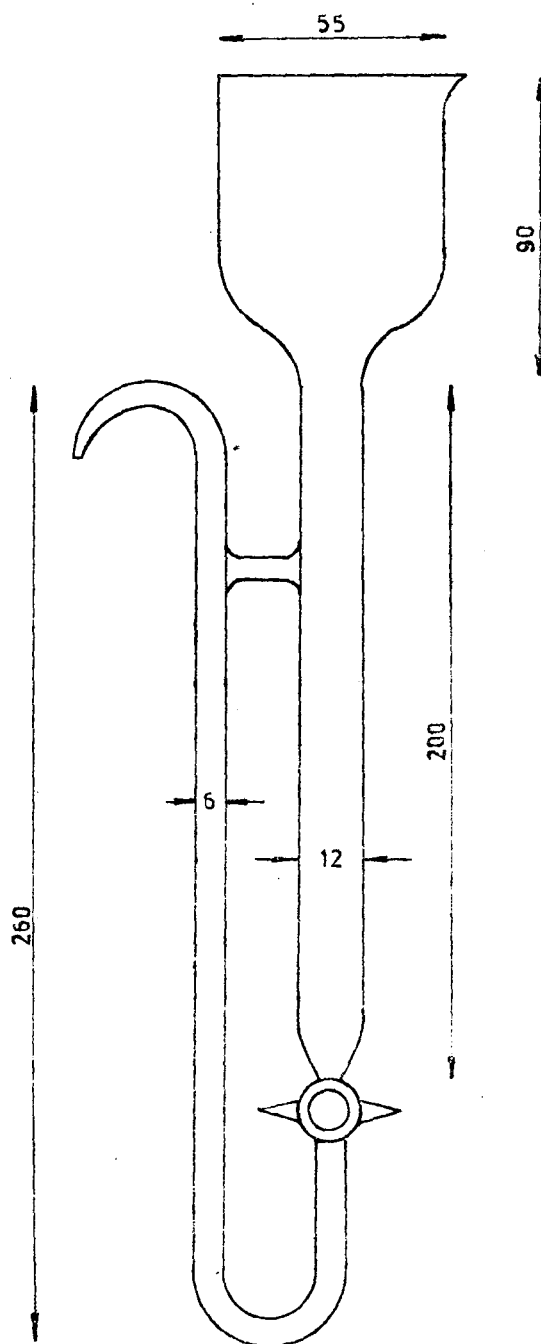
- 4) Se debe evitar que las columnas se sequen para lo cual hay que tener en cuenta:

- a) Colocar la cantidad de resina que indica la técnica y no más.
- b) Verificar que el nivel de la misma sea inferior al de la curvatura del tubito de goteo.
- c) Cuidar que las columnas estén siempre limpias y su llave frecuentemente engrasada.
La grasa de siliconas se ataca con el uso diario de los ácidos y puede obturar el orificio de la llave, impidiendo el paso total o parcial del líquido. En esos casos se quita la llave, se limpia, se seca y se lubrica nuevamente, sin excesos.

- 5) Las columnas en contacto directo con el aire exterior después de un cierto tiempo forman en la parte superior una capita oscura de polvo del ambiente.

Es conveniente en estos casos, vaciar la columna y lavar la resina en un vaso de precipitado. Se suspende primero en $\text{Cl H } 0.2\text{N}$, agitándola y dejándola reposar repetidas veces. Se elimina luego el líquido y se agrega $\text{NO}_3 \text{ H } 8\text{N}$ repitiéndose la operación anterior hasta que quede limpia. Luego se rehacen las columnas.

- 6) Controlar que el rendimiento del método no baje del 50%, si ello ocurre debe realizarse lo siguiente:
- a) Lavar las columnas montadas, repetidas veces, con ácido clorhídrico 0.2N y ácido nítrico 8N en forma lenta y removiendo la resina.
 - b) Si no mejora el rendimiento, se desmontan las columnas y se lava la resina en un vaso de precipitado.
 - c) Si persisten los datos bajos, es conveniente cambiar la resina.

ESQUEMA DE LA COLUMNA EMPLEADA PARA INTERCAMBIO IONICO.

valores en mm.

F. DETERMINACION DE PLUTONIO EN MUCUS

INTRODUCCION

El análisis de Plutonio en soplado nasal tiene importancia cuando existe para el personal riesgo de inhalación y sirve para individualizar las personas afectadas.

Es un análisis solamente orientativo y su objeto es la selección de individuos a los cuales se les debe determinar la incorporación: por orina, materia fecal y/o por medición pulmonar.

Los muestreos se realizan una vez finalizada la jornada de labor. El trabajador sonará la nariz en un pañuelo de papel (previa higienización de manos y cara) lo plegará en dos dobleces y lo ensobrará en una bolsa de polietileno. Cada bolsa llevará un número identificadorio.

TECNICA

Reactivos

NO_3H p.a.

H_2O_2 100 Vol. p.a.

FH p.a.

Soluciones

NO_3H 4N : 288 ml NO_3H p.a. + H_2O destilada c.s.p. 1000 ml.

Procedimiento

- Las muestras se extraen del sobre de polietileno con ayuda de una pinza y son colocadas en un erlenmeyer de 125 ml.
- Se mineralizan sobre plancha calefactora con 10 ml. iniciales de NO_3H p.a. y H_2O_2 p.a. en partes iguales y posteriores agregados de pequeños volúmenes de dicha mezcla. Se lleva a cenizas blancas.
- Se retoma el residuo seco con 2 ml. de NO_3H 4N y 2 gotas de FH p.a. Se evapora 1 ml. en vidrio de reloj, bajo lámpara infrarroja, procediéndose a la medición alfa sobre papel de SZn (Ag.). Se evapora solamente 1 ml. para tener menos residuo en los vidrios de reloj.
- Se efectúan en forma paralela dos blancos y dos rendimientos.

Tiempo de medición

Se mide 1 hora cada muestra. Se elije un tiempo corto de medición debido a que los errores en que se incurre por tiempo son menores que los que provienen de las variaciones individuales de la toma de muestra.

Cálculo

de la actividad de Pu en soplado nasal

$$1) \frac{\text{cph rendimiento} \times 2}{\text{Efic. equipo} \times 60'} = \text{dpm del rendimiento}$$

donde 2 es un factor que se emplea para obtener las cph del total de la muestra.

$$\frac{\text{dpm rendimiento}}{\text{dpm agregados}} \times 100 = \text{rendimiento \% del método}$$

$$2) \frac{\text{cph blanco} \times 2}{\text{Efic. equipo} \times \text{rendim. obtenido}} = \text{dph blanco}$$

$$\frac{\text{dph blanco}}{60' \times 2.2 \text{ dpm/pCi}} = \text{pCi blanco}$$

$$3) \frac{\text{cph muestra} \times 2}{\text{Efic. equipo} \times \text{Rend. obten.}} = \text{dph muestra}$$

$$\frac{\text{dph muestra}}{60' \times 2.2 \text{ dpm/pCi}} = \text{pCi de la muestra}$$

$$4) \text{pCi muestra} - \text{pCi blanco} = \text{pCi reales en la muestra.}$$

El rendimiento del método es del 95%, el LD de 0.45 pCi.

G. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD ALFA TOTAL EN ORINA

INTRODUCCION

Se basa en la adsorción de los actínidos sobre papel de fibra de vidrio, previa destrucción de materia orgánica.

Esta técnica puede ser usada para separar selectivamente una mezcla de Plutonio, Americio y Neptunio mediante la adsorción y desorción diferencial y uso de técnicas redox y de complejación selectiva.

Se describe aquí la técnica para determinación alfa total y se adjunta el trabajo de separación de actínidos.

TECNICA

Reactivos

HNO_3 p.a.
 CaPO_4H p.a.
 $\text{NH}_4 \text{ OH}$ p.a.
 $\text{H}_2 \text{ O}_2$ p.a. 100 Vol.
 $\text{Na}_2 \text{ SO}_3$ p.a.
 HCl p.a.

Soluciones

OHNH_4 10M: 700 ml $\text{NH}_4 \text{ OH}$ p.a. + H_2O dest. c.s.p. 1000 ml.
 HNO_3 1M: 70 ml HNO_3 p.a. + H_2O dest. c.s.p. 1000 ml.
 $\text{Na}_2 \text{ SO}_3$ 1M: 126 g. Na_2SO_3 p.a. + 1000 ml. H_2O dest.
 NH_4OH 1M: 70 ml NH_4OH p.a. + H_2O dest. c.s.p. 1000 ml.
 HCl 6M: 504 ml HCl p.a. + H_2O dest. c.s.p. 1000 ml.

Procedimiento

1) Digestión

tomar 500 ml. de orina, agregar 10 ml. de HNO_3 p.a., 200 mg. de CaPO_4H portador y calentar sobre plancha calefactora durante 60 minutos a 80°C .

2) Precipitación de fosfatos

- Agregar NH_4OH 10M hasta llegar a pH 10, con agitación continua.
- Dejar reposar en heladera durante 2 horas.
- Centrifugar descartando el sobrenadante.

3) Mineralización

- a) Disolver el precipitado en 10 ml de HNO_3 p.a. y 10 ml. de H_2O_2 100 Vol.
- b) Calentar sobre plancha calefactora y llevar a cenizas blancas con pequeños agregados de HNO_3 y H_2O_2 .

4) Hidrolisis de Pirofosfatos

Disolver las cenizas blancas en 100 ml. de HNO_3 1M y calentar a ebullición durante 45 minutos, manteniendo el volumen constante por agregado de HNO_3 1M.

5) Reduccion a Valencia III

Agregar 5 ml. de Na_2SO_3 1M y dejar en reposo durante 5 minutos. De esa forma el Pu y Am pasan a valencia + 3 que es el modo en que se adsorben en el papel de fibra de vidrio.

6) Ajuste de pH

Llevar el volumen a 400 ml. con H_2O destilada y ajustar la solución a pH 6.5; para esto agregar NH_4OH concentrado hasta pH 3 y luego NH_4OH 1M hasta el pH requerido.

El agregado de NH_4OH se hace gota a gota y con agitación constante.

No existen inconvenientes en realizar el ajuste de pH por retorno.

7) Adsorción

- a) Inmediatamente pasar la solución por papel de fibra de vidrio Whatman GF/C, previamente activado*, con ayuda de vacío, a una velocidad aproximada de 15 ml/seg.
- b) Agregar en el mismo vaso 200 ml de H_2O destilada y lavar el papel de fibra de vidrio, descartar la solución resultante.
- c) Se analizan en forma paralela dos blancos con orina sin contaminar y dos rendimientos con una actividad conocida.

8) Medición

- a) Secar el papel bajo lámpara I.R.
- b) Medir directamente en un contador α de bajo fondo con placa centelladora de SZn (Ag) de 5 cm. de diámetro.

Calculos

eliminación alfa total

Los cálculos a efectuar son los mismos que los descritos para la técnica de Pu en orina.

El resultado se expresa para alfa total.

(*) Activación del papel

Colocar el papel de fibra de vidrio en un buchner y lavar con 100 ml. de HCl 6M y luego con 800 ml. de H₂O destilada.

METODO RAPIDO PARA LA SEPARACION Y DETERMINACION RADIOMETRICA DE TRAZAS DE URANIDOS EN ORINA.

TOUZET, R.E.; NOVELLO, E.P.; CLEIN, D.A.

RESUMEN

Se describe una técnica desarrollada en la Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina para la determinación rápida de bajos niveles de actividad de U, Np, Pu y Am en orina.

Se estudió el uso de diversos complejantes y la utilización de técnicas de óxido reducción selectiva de los uránidos para obtener su adsorción diferencial en papel de fibra de vidrio.

La reducción del tiempo de análisis con respecto a los métodos convencionales permite utilizar esta técnica en forma ventajosa en los casos donde se requiere una evaluación rápida del contenido corporal.

INTRODUCCION

En la actualidad los isótopos transuránicos son utilizados cada vez con mayor frecuencia en la industria nuclear. Esta situación trae aparejado un incremento constante de los problemas de contaminación del personal y obliga a los grupos encargados de la radioprotección a desarrollar métodos más sensibles y de mayor rapidez para la evaluación del contenido corporal.

Las técnicas de análisis actualmente en uso se basan en la separación con resinas de intercambio iónico y extracción con solventes (7) y (8). Estos métodos no permiten, en el caso de mezclas complejas, obtener los resultados sino después de varios días de trabajo.

La técnica presentada permite separar una mezcla de Plutonio, Americio y Neptunio en pocas horas de trabajo.

Las características del método permiten además efectuar satisfactoriamente la radiometría por espectrometría α sin necesidad de una electrodeposición previa.

FUNDAMENTOS DEL METODO

Se utiliza el proceso de adsorción y desorción de iones complejos en papel de fibra de vidrio de gran superficie específica.

Para obtener la adsorción y desorción diferencial se han utilizado técnicas redox y de complejación selectiva.

Las etapas de destrucción de materia orgánica, radiometría alfa y determinación de Uranio por fluorimetría se efectúan según técnicas convencionales. (5).

ENSAYOS PREVIOS

Para estos ensayos se utilizó una solución equivalente a orina mineralizada, preparada disolviendo 400 mg. de CaPO_4H en 100 ml. de HNO_3 1M.

a) Elección de la superficie adsorbente:

Las experiencias realizadas con distintos materiales mostraron que la variable de mayor importancia es la superficie específica.

En la tabla siguiente se indican los resultados obtenidos con ^{239}Pu a pH 6.5 y a una velocidad de pasaje de aproximadamente 20 ml/seg.

ADSORBENTE	POROSIDAD	RENDIMIENTO PORCENTUAL
Lana de vidrio compactada	-	4
Vidrio sinterizado	grande	20 $\pm$ 15
Vidrio sinterizado	mediana	25 $\pm$ 18
Papel Whatman GF/B	grande	45 $\pm$ 5
Papel Whatman GF/A	mediana	60 $\pm$ 2
Papel Whatman GF/C	pequeña	94 $\pm$ 5
Idem (5 hojas)	pequeña	94 $\pm$ 5

De acuerdo a estos resultados se decidió utilizar para las experiencias una hoja de papel Whatman GF/C de 5 cm. de diámetro.

b) Velocidad de pasaje:

Se determinó la eficiencia de adsorción, a distintas velocidades de pasaje de la solución, variando el vacío de succión de los buchners.

Se comprobó que incluso a velocidades de pasaje muy altas (50ml/seg) el rendimiento de adsorción permanece invariable.

Se eligió finalmente una velocidad media de aproximadamente 15 ml/seg, en estas condiciones, la probabilidad de rotura del papel de filtro es pequeña.

c) Hidrólisis de pirofosfatos:

Como resultado del proceso de mineralización de la materia orgánica se obtiene un residuo compuesto principalmente por pirofosfatos. Eakins y Gomm (1) han demostrado que la presencia de pirofosfatos inhibe el proceso de adsorción de actínidos sobre el vidrio.

Por otra parte, se realizaron experiencias utilizando soluciones de igual composición a las de la orina mineralizada pero carentes de fosfatos, obteniéndose rendimientos inferiores al 20%.

Teniendo en cuenta estas dos consideraciones, en la técnica de trabajo, se realiza como paso previo a la adsorción, la hidrólisis de los pirofosfatos o el agregado de ortofosfatos en el caso de que no los hubiera.

La hidrólisis se realiza en medio HNO_3 1M a ebullición y manteniendo el volumen inicial constante.

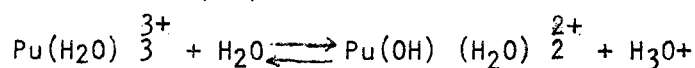
En el gráfico N°1 se presentan los rendimientos de adsorción en función del tiempo de hidrólisis.

d) Influencia del pH:

El mecanismo de adsorción por Benes y Garba (6) consiste en la disociación de los grupos $\equiv\text{SiOH}$ presentes en la superficie del vidrio, haciendo que ésta se cargue negativamente.

Con el aumento del pH aumenta la disociación de estos grupos favoreciéndose a su vez la hidrólisis del adsorbato, produciéndose el desplazamiento de un protón de una molécula de agua y la formación de un hidrox-aquo complejo que sería adsorbible.

La reacción propuesta es:



Al aumentar el pH disminuye la concentración de H_3O^+ y se desplaza el equilibrio hacia la formación del complejo.

Estas consideraciones son aplicables a concentraciones inferiores a 10^{-3} M en las cuales se puede suponer que no se produce adsorción física y que el papel se comporta como una resina de intercambio iónico.

El aumento del pH en las soluciones de fosfato de calcio está limitado por la precipitación de éste en medio alcalino.

La presencia del precipitado, aún en pequeñas cantidades, además de retardar considerablemente el paso de la solución a través del papel de fibra de vidrio, aumenta la autoadsorción de las partículas α y de esta forma se dificulta la radiometría directa sobre el papel.

En el gráfico N°2 se ha representado la retención porcentual en función del pH para el Pu (III).

El pH de adsorción utilizado es de 6.5, al cual se puede llegar prácticamente, por retorno, en el punto de ligera opalescencia. Dado que la solución tiene propiedades de "buffer" ($\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$) el ajuste es relativamente rápido.

UTILIZACION DE LA OXIDO-REDUCCION SELECTIVA

Los estados de oxidación a los cuales corresponden los rendimientos óptimos de adsorción a pH 6.5 son: Np (IV), Pu (III) y Am (III), mientras que, los estados de oxidación más estables en soluciones ácidas son: Np (V), Pu (IV) y Am (III).

Por otra parte, el rendimiento de adsorción del Np (V), en las condiciones de trabajo, es inferior al 10%.

En la técnica que se describe a continuación, mediante el uso de reductores de distintos potenciales, se obtiene la separación del Neptunio.

SEPARACION DE NEPTUNIO DEL PLUTONIO Y AMERICIO

- 1) A la solución resultante de la hidrólisis se agregan 5 ml de solución de Na_2SO_3 1M y se deja reposar 5 minutos. En estas condiciones los estados de oxidación resultantes son Np (V), Pu (III) y Am (III).
- 2) Se lleva a un volumen de 400 ml con agua, se ajusta el pH a 6.5 con NH_4OH y se pasa la solución resultante a través del papel de filtro. En estas condiciones quedan retenidos el Pu y el Am, mientras que el Np no se adsorbe.
- 3) A la solución resultante se le agregan 300 mg de CaPO_4H , 10 ml. de solución de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 80% P/V y se evapora a ebullición hasta un volumen aproximado de 20 ml. En estas condiciones el Np (V) se reduce a Np (IV). Es importante destacar que, tratamientos menos enérgicos no dan resultados satisfactorios, probablemente, debido al volumen de la muestra y a la presencia de iones amonio.

UTILIZACION DE COMPLEJANTES

Es posible en general utilizar reacciones de formación de complejos para modificar los fenómenos de equilibrio entre una superficie intercambiadora de iones y soluciones acuosas.

En el presente trabajo se han ensayado distintos complejantes con el objeto de introducir nuevas posibilidades en la técnica.

Para lograr la separación del Pu y el Am se buscó un complejante orgánico o inorgánico que, en determinadas condiciones de trabajo, formara complejos aniónicos estables con sólo uno de los dos nucleidos. De esta forma, considerando a la superficie del papel de fibra de vidrio como una resina catiónica se podría obtener la retención selectiva.

1) Separación de Pu y Am

A continuación se resumen los resultados obtenidos utilizando ^{239}Pu (III) y ^{241}Am (III) en solución equivalente a orina mineralizada.

- a) Fluoruros: No se pueden utilizar debido a que el pH máximo al cual se puede ajustar la solución, sin precipitación del F_2Ca , es aproximadamente 2.5. Además el ácido fluorhídrico formado ataca el papel de fibra de vidrio, modificando sus propiedades.
- b) Ioduros: El agregado en medio nítrico provoca su oxidación; el agregado en soluciones de pH 5 no modifica la adsorción de ninguno de los dos uránidos.
- c) Tiocianatos: En condiciones normales de trabajo se obtuvieron rendimientos de adsorción muy semejantes. Este hecho indicaría que ambos nucleidos poseen constantes de partición aparentes muy semejantes, lo que no permite su utilización para los fines buscados.

- d) Acido oxálico: A pH 1.5 precipitan las sales cálcicas lo que impide su utilización.
- e) Acido cítrico: Si bien, debido a la complejación del calcio, es posible aumentar el pH sin que precipiten los fosfatos, lo cual es ventajoso en la etapa de adsorción, la fuerte complejación de ambos uránidos inhibe su retención.
- f) E.D.T.A.: Se obtuvieron resultados satisfactorios desorbiendo el Am a pH 2.8 con solución de E.D.T.A. 10^{-3} molar, condición en la cual el Pu queda retenido casi totalmente. En el gráfico N°3 se ha representado el porcentaje de retención en función del pH para los dos uránidos.

II) Separación de Uranio

Considerando que el Uranio, se determina en forma rápida en la muestra inicial de orina, y que su rendimiento de adsorción es inferior al 70%, se decidió separarlo en la etapa previa de precipitación de fosfatos.

De los ensayos realizados surge que el complejante más adecuado para la separación es el carbonato de amonio, con el cual el Uranio forma el complejo estable $(\text{NH}_4)_4 (\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)$ que no precipita con los fosfatos.

En estas condiciones el Pu (IV) y el Am (III) precipitan casi totalmente y el Np (V) lo hace en forma parcial.

En el gráfico N°4 se presentan los rendimientos de precipitación para distintas concentraciones de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

MEDICION RADIOMETRICA

Inicialmente se realizaba la medición luego de la elución de la muestra con un ácido fuerte y evaporación sobre vidrio de reloj. Luego, con el objeto de disminuir el tiempo total de análisis, se efectuaron mediciones directas de papel GF/C.

Los resultados obtenidos utilizando ambas técnicas se detallan en la siguiente tabla:

MUESTRA	MEDICION DIRECTA DE PAPEL GF/C Rendimiento (%)	MEDICION DEL ELUIDO PREVIA EVAPORACION Rendimiento (%)
1	90.4	91.0
2	93.7	92.6
3	95.2	94.8
4	89.8	90.1
5	100.0	99.0
6	91.6	92.0
7	96.5	95.8
8	87.5	88.1
9	91.9	90.6
10	98.6	98.6
Promedio	$93 \pm 4 (*)$	$93 \pm (*)$

(*) Los términos de error consignados corresponden a la desviación standard del promedio.

De estos resultados se puede inferir que no existe diferencia significativa entre las dos técnicas, razón por la cual se adoptó la de medición directa, con lo que se reduce apreciablemente el tiempo total de análisis.

Asimismo se realizaron mediciones por espectrometría α utilizando un detector standard de silicio de barrera superficial. Los resultados obtenidos son muy satisfactorios, dado que, según se puede observar en el gráfico N°5, es posible resolver los picos de ^{239}Pu (5.147 Mev) y ^{241}Am (5.477 Mev). Con el objeto de poder comparar, en el mismo gráfico, se ha representado con línea punteada el espectro obtenido con una muestra electrodepositada.

Se espera que esta nueva técnica de medición dé mayores posibilidades en el campo de los métodos rápidos de análisis de transuránidos.

CONCLUSIONES

El uso del papel Whatman GF/C, en la separación de los uránidos, abre un nuevo campo en el análisis radioquímico cuantitativo.

Se espera que en el futuro el ensayo de otros complejantes, en especial los derivados de ácidos poliamino-policarboxílicos, permita ampliar y mejorar las técnicas de separación.

Con la medición directa del papel por espectrometría α se logra un ahorro considerable de tiempo y obviamente un aumento de la selectividad en las mediciones.

Las técnicas descriptas en los Apéndices N°1 y N°2, han sido ensayadas con resultados satisfactorios, en el Laboratorio de Urinálisis de la Gerencia de Protección Radiológica y Seguridad, de la Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina.

APENDICE N° 1DETERMINACION DE URANIO, PLUTONIO Y AMERICIO EN ORINADETERMINACION DE URANIO

Determinar la concentración de U por fluorimetría (5).

Digestión

Tomar 500 ml de orina, agregar 10 ml de HNO_3 p.a., 200 mg de CaPO_4H portador y calentar sobre plancha calefactora durante 60 minutos a 80°C .

Separación de Uranio

Enfriar a temperatura ambiente, llevar a pH 6 mediante el agregado de NH_4OH 10M y añadir 2.4 gr. de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ p.a.

Precipitación de fosfatos

- a) agregar NH_4OH 10M hasta llegar a pH 10, con agitación continua.
- b) Dejar reposar en heladera durante 2 horas.
- c) Centrifugar descartando el sobrenadante.

Mineralización

- a) Disolver el precipitado en 10 ml de HNO_3 p.a. y 10 ml de H_2O_2 p.a. 30%.
- b) Calentar sobre plancha calefactora hasta cenizas blancas con pequeños agregados de HNO_3 y H_2O_2 .

Hidrolisis de Pirofosfatos

Disolver las cenizas blancas en 100 ml de HNO_3 1M y calentar a ebullición durante 45 minutos, manteniendo el volumen constante por agregado de HNO_3 1M.

Reduccion a Pu (III)

Agregar 5 ml de Na_2SO_3 1M y dejar en reposo durante 5 minutos.

Ajuste de pH

Llevar el volumen a 400 ml con H_2O destilada y ajustar la solución a pH 6.5; para esto agregar NH_4OH concentrado hasta pH 3 y luego NH_4OH 1M hasta el pH requerido.

El agregado de NH_4OH se hace gota a gota y con agitación constante.

No existen inconvenientes en realizar el ajuste de pH por retorno.

Adsorción

- a) Inmediatamente pasar la solución por papel de fibra de vidrio Whatman GF/C, previamente activado*, con ayuda de vacío, a una velocidad aproximada de 15 ml/seg.
- b) Agregar en el mismo vaso 200 ml de H₂O destilada y lavar el papel de fibra de vidrio. Descartar la solución resultante.

Medición

- a) Secar el papel bajo lámpara I.R.
- b) Medir directamente en un contador α de bajo fondo con placa centelladora de SZn de 5 cm de diámetro.

SEPARACION DE AMERICIO Y PLUTONIO

- a) En caso de dar positiva la medición, eluir el Am retenido con 50 ml de una solución de E.D.T.A. 3×10^{-3} M a pH 2.8 y lavar dos veces con 10 ml de agua destilada.
- b) Repetir la Medición.

(*) Activación del papel

Colocar el papel de fibra de vidrio en un buchner y lavar con 100 ml de HCl 6M y luego con 800 ml de H₂O destilada.

APENDICE N° 2DETERMINACION DE NEPTUNIO, PLUTONIO Y AMERICIO EN ORINA

Para la separación de Np, Pu y Am se deben realizar los siguientes pasos, detallados en la técnica descripta en el Apéndice N° 1.

Digestión

Precipitación de Fosfatos

Mineralización

Hidrólisis de pirofosfatos

Reducción a Pu III

Ajuste de pH

Adsorción

Medición

Separación de Am y Pu

Reducción de Neptunio

- a) Agregar a la solución resultante de la adsorción HNO_3 1M hasta pH 1, y 300 mg. de CaPO_4H .
- b) Adicionar 10 ml de una solución de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 80% P/V, evaporando a ebullición hasta un volumen aproximado de 20 ml.
- c) Llevar a 100 ml con HNO_3 1M y repetir los siguientes pasos:

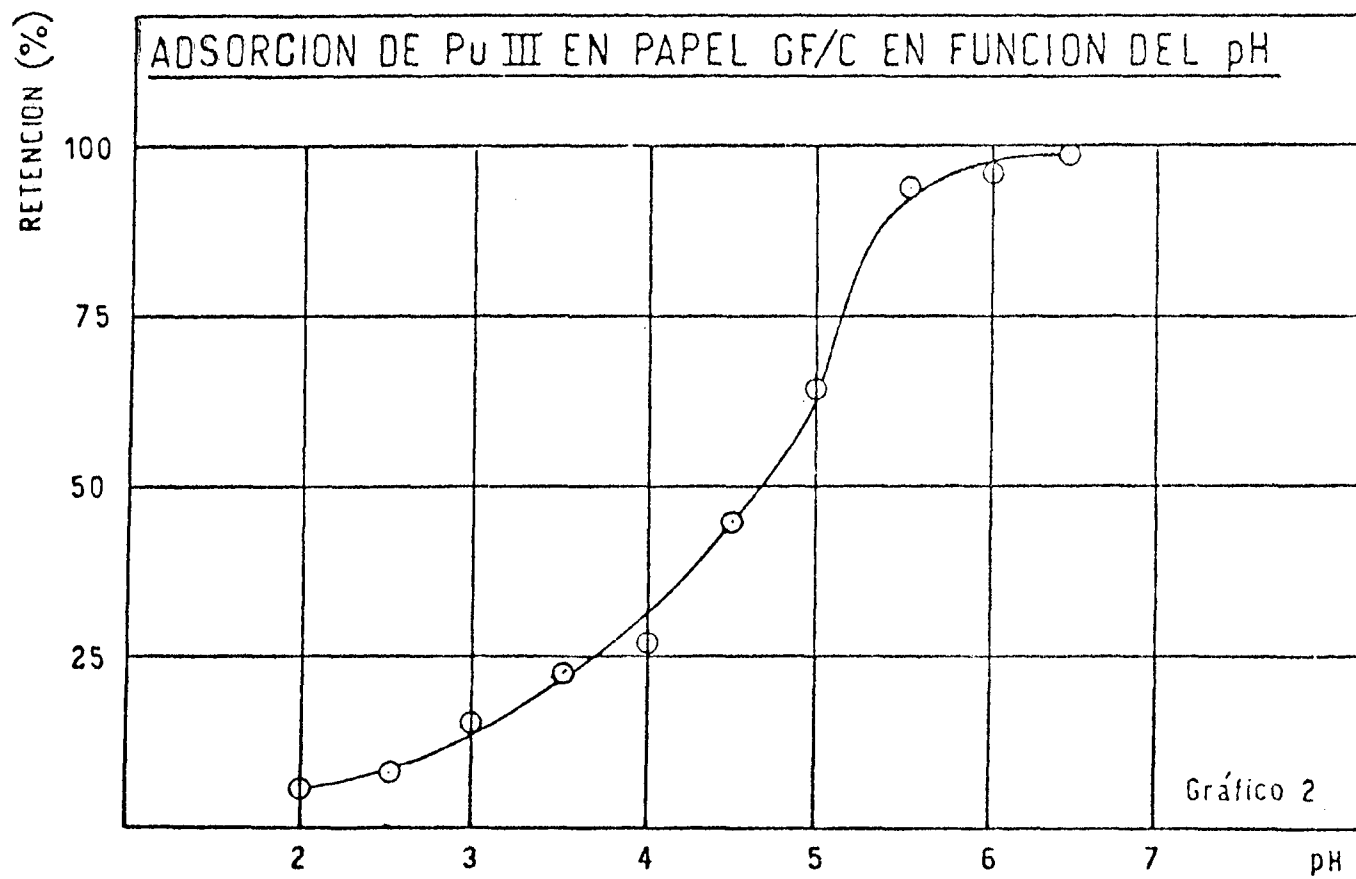
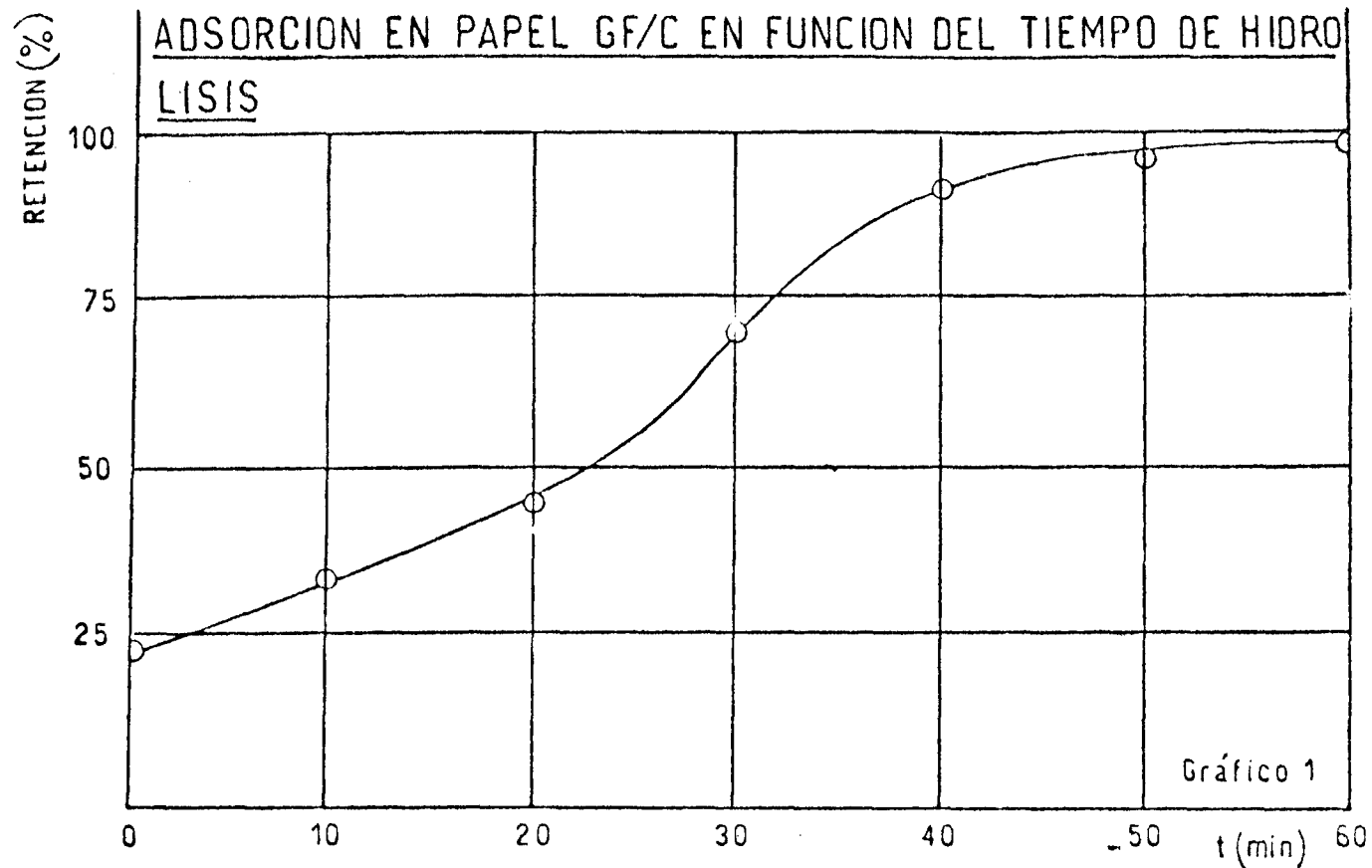
Ajuste de pH

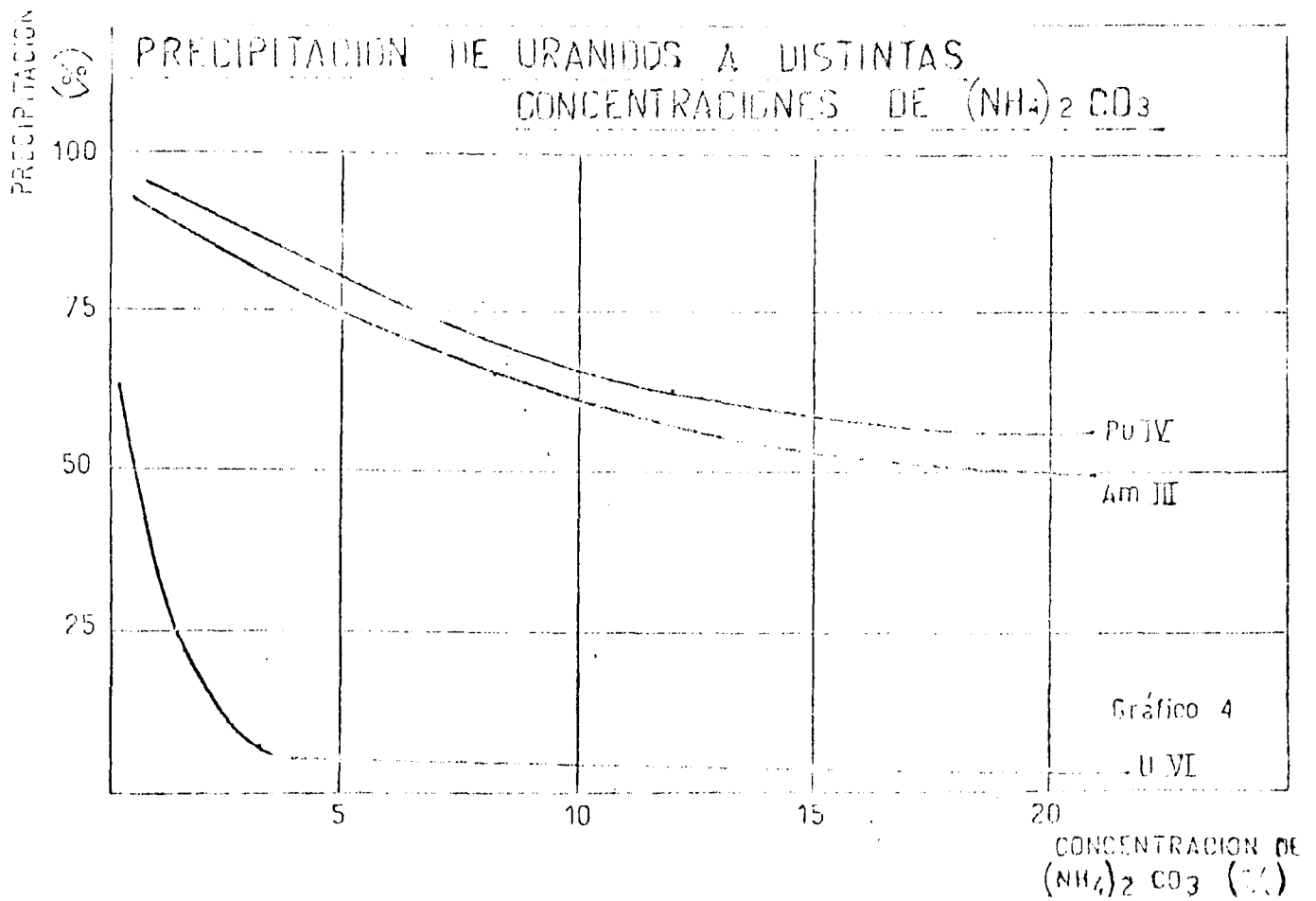
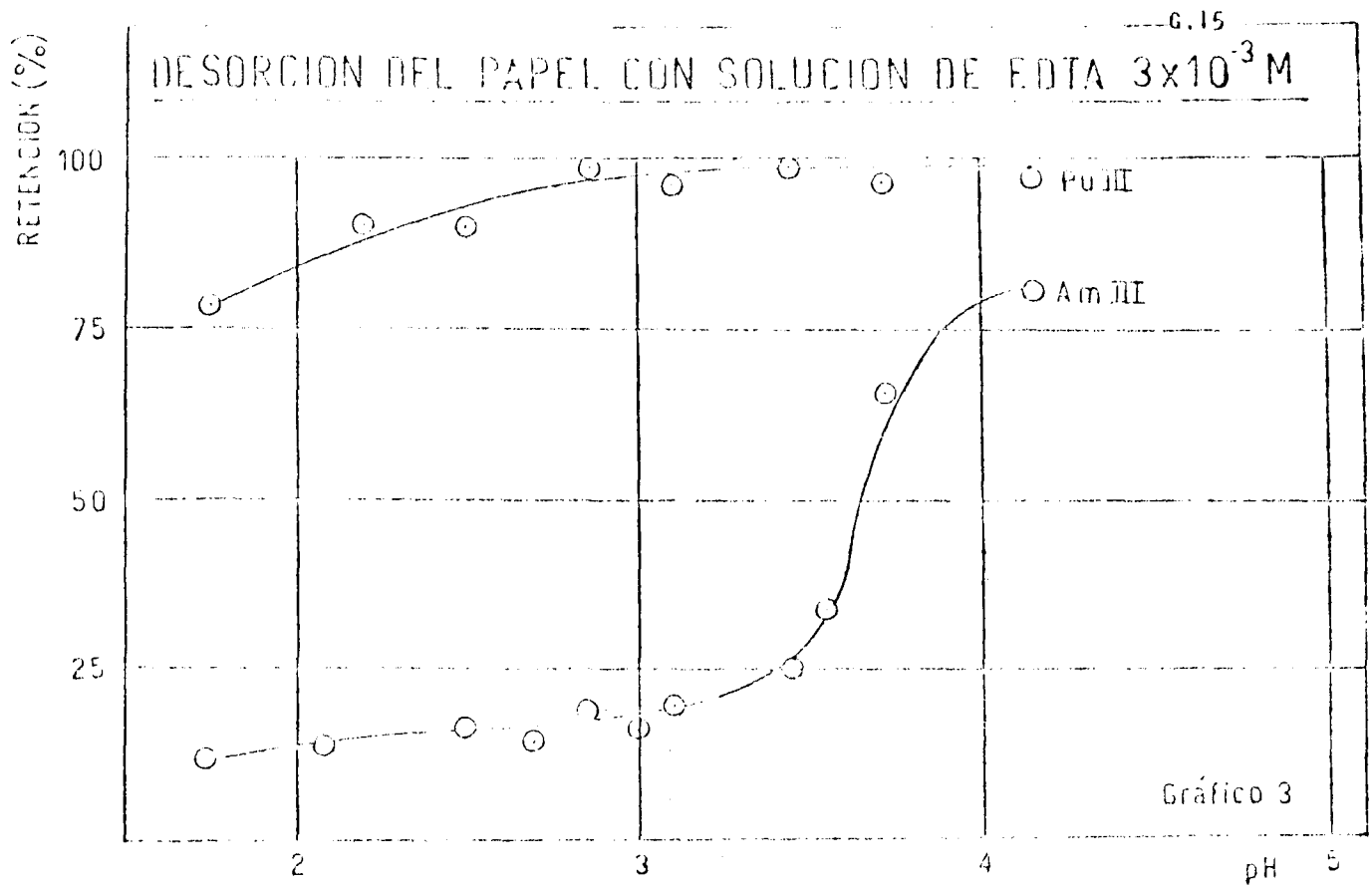
Adsorción

Medición

BIBLIOGRAFIA

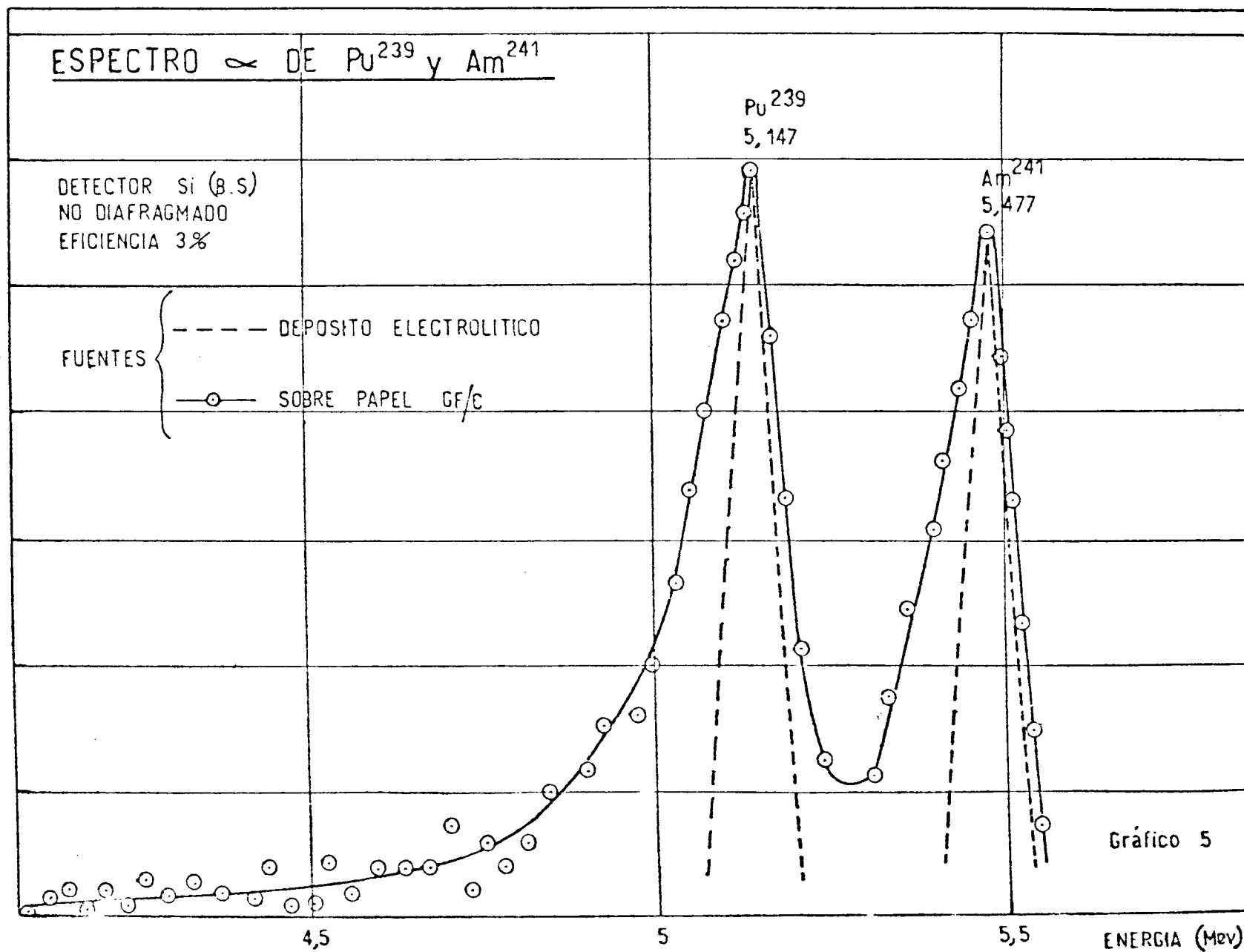
- (1) Eakins, J.D. y Gomm, P.J. The determination of gross alpha activity in urine by adsorption on glass fibre filter paper. Health Physics-Vol. 14-pag. 461-472 (1968).
- (2) Penneman, R.A. y Peenan, T.K. The Radiochemistry of Americium and Curium NAS-NS-3006.
- (3) Coleman, G.H. The Radiochemistry of Plutonium NAS-NS-3058.
- (4) Grindler, J.E. The Radiochemistry of Uranium NAS-NS 3050.
- (5) Health and Safety Laboratory, Manual of Standard Procedures NYO-4700.
- (6) Benes, P. y Garba, A. Radiotracer study of manganese adsorption on glass from very dilute aqueous solutions. Radiochimica Acta 5, 99 (1966).
- (7) Valentin, N.; Weyers, C. y Luysterborg, J. Plutonium and Americium fecal analysis BLG - 408 (1966).
- (8) Kennedy, M.R. Health Physics Manual of Radiochemical and Chemical Analyses and procedures KAPL - A - HP - 3 (1957).
- (9) Seaborg, G.T. y Katz, J.J. The actinide elements
- (10) Helfferich, J. Ion exchange.





CONTAJE RELATIVO

-41-



H. DETERMINACION RADIOQUIMICA DE FOSFORO (P32) EN ORINA

INTRODUCCION

La medición de P32 se realiza en nuestro laboratorio por medio de una técnica sencilla y clásica, la precipitación de fosfatos con mezcla magnesiánica, previa destrucción de la materia orgánica.

TECNICA

Reactivos

NO_3H p.a.
 ClH p.a.
 OHNH_4 p.a.
 H_2O_2 100 vol. p.a.
 $\text{Cl}_2 \text{ Mg } 6 \text{ H}_2\text{O}$ p.a.
 Cl NH_4 p.a.

Soluciones

Mezcla magnesiánica: 55 g. $\text{Cl}_2 \text{ Mg } 6 \text{ H}_2\text{O}$ + 105 g. Cl NH_4 + H_2O dest. csp 1000 ml.

Procedimiento

- a) Destrucción de materia orgánica: Se toman 500 ml. de orina y se colocan en plancha calefactora con partes iguales de NO_3H p.a. y H_2O_2 100 vol. p.a., se dejan sobre la misma (cuidando que no derramen los líquidos) hasta que el volumen se reduzca a unos 5-10 ml.
Se continúa agregando NO_3H p.a. y H_2O_2 100 vol. p.a. gota a gota hasta obtener cenizas blancas.
- b) Precipitación de fosfatos: Se disuelven las cenizas con 1ml. de NO_3H p.a. y 10 ml. de ClH p.a. calentando suavemente sobre plancha calefactora.
Se agregan aproximadamente 20 ml. de agua destilada hasta disolución completa. Se lleva entonces la solución a 200 ml. con agua destilada.
Se agregan 100 ml. de mezcla magnesiánica y se precipitan los fosfatos lentamente, con agitación constante y en caliente, agregando NH_4OH .
Se deja en digestión por lo menos durante 2 horas.
- c) Filtrado: La solución se filtra con papel de filtro SS banda azul, con ayuda de vacío, lavando el precipitado hasta que el agua del lavado quede incolora. Se seca en estufa a 80°C .
- d) Montaje y Medición: El precipitado se transfiere cuantitativamente a una cazoleta tarada, se prensa y se pesa.

- e) Medición: La medición se efectúa en un contador Beta de bajo fondo. Se efectúan paralelamente con las muestras dos rendimientos. Se utiliza orina sin contaminación a la que se le agrega una actividad conocida de P^{32} y se procesa igual que las muestras.

Cálculo de la eliminación diaria

Para efectuar el cálculo se utiliza una planilla como la siguiente:

[illegible]

Index:

Vol (m') = Volumen de muestra usado en ml.

Peso p. p. (mg) = peso del precipitado en mg.

Eficiencia Qui = Eficiencia química o sea valor obtenido de rendimiento del método.

Eficiencia de γ = Eficiencia con que se mide debido al deacimient
radiactivo.

Eficiencia Equ = Eficiencia con que mide el equipo Beta.
 Esta eficiencia se obtiene de la curva de autoabsorción (*) en la
 cual se grafica: Eficiencia % VS (mg. ppdo).
 Conociendo los mg. de ppdo. se interpola en la curva y se obtiene
 la eficiencia para una muestra cualquiera.

Eficiencia total = Resulta de multiplicar:
Eficiencia quim.X Eficiencia decaim.x Efic. Equip.

Los cálculos entonces se efectúan así:

a) $\text{cpm Muestra} - \text{cpm Fondo} = \text{cpm reales de la muestra}$

$$b) \frac{\text{cpm Muestra (reales)}}{\text{Eficiencia total}} = \text{dpm de la muestra}$$
$$c) \frac{\text{dpm Muestra}}{2.2 \cdot \frac{\text{dpm}}{\text{pCi}}} = \text{pCi de la muestra (totales)}$$

sea los pCi que tiene la muestra en el volumen usado para el análisis.

- d) $pCi \text{ totales} \times f = pCi/d\acute{a}a$
 donde f es un factor que depende del volumen de orina usado

Ejemplo:

Para 500 ml., $f = 2.8$ ya que se considera una eliminación diaria de 1400 ml. de orina.

El rendimiento del método es del 90%, el L.D. es de 100 pCi/día y la frecuencia de muestreo es mensual.

DETERMINACION DE LA CURVA DE AUTOABSORCION

INTRODUCCION

La necesidad de determinar el factor de autoabsorción radica en que el precipitado es abundante y absorbe parte de las partículas beta emitidas, reduciendo así la eficiencia de conteo.

TECNICA

Se procesa una muestra de orina marcada con una solución calibrada de fósforo (P32) en la forma descrita en la técnica anterior.

Una vez hecha la precipitación se mide una alícuota de las aguas madres para determinar la actividad que quedó en la solución.

Se fracciona luego la muestra pesando cantidades crecientes de precipitado en cázoleta tarada.

Se mide cada fracción en contador beta de bajo fondo y se calcula la eficiencia de cada una

Sabiendo que:

A_i = actividad inicial de la solución

A_f = actividad final en las aguas madres

tenemos:

$$A_p = A_i - A_f$$

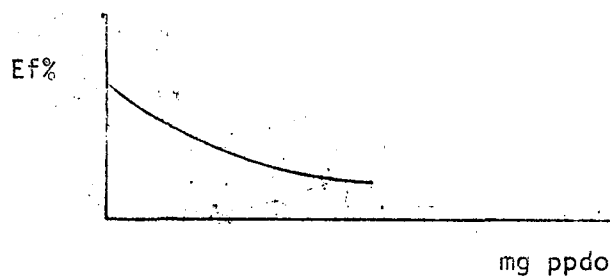
donde A_p = actividad del precipitado

Conociendo A_p y el peso total del ppdo en mg. se calcula la actividad por miligramo (A/mg).

Para cada punto de la curva, (con diferente peso) se calcula la actividad correspondiente y su eficiencia de la siguiente manera:

$$\% \text{ Eficiencia en c/punto} = \frac{\text{cpm obtenidas}}{\text{Actividad de ese ppdo}} \times 100$$

Se construye luego la curva siguiente:



El punto de 0 mg de ppdo se obtiene midiendo en una cazoleta una fracción de la solución de P 32 empleada para esta experiencia.

ESQUEMA DE LA COLUMNA DE FILTRACION

