

00576



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

1  
y leg.

DETERMINACION DE PLUTONIO EN MUESTRAS  
BIOLOGICAS A NIVEL DE TRAZAS

EJEMPLAR UNICO

T E S I S

que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS  
QUÍMICA NUCLEAR

p r e s e n t a :

MARGARITA ELENA SKERTCHLY BAIGEN

México, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A la memoria de mi madre

A mi esposo

A mis hijos:

Gustavo  
Ricardo y  
Gabriela

A mis maestros .

A mis compañeros de generación.

Al Honorable Jurado.

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Radiactividad Ambiental del Instituto Nacional de Energía Nuclear.

Agradezco a dicho Instituto, las facilidades que me otorgó para realizar este trabajo y en especial a la M en C Rebeca M de Nulman por su valiosa ayuda.

INTRODUCCION

ANTECEDENTES

Capítulo I

GENERALIDADES

1. Plutonio, historia, características e isótopos
2. Metabolismo y toxicología - Normas Profesionales

Capítulo II

PARTE EXPERIMENTAL

1. Discusión del método
2. Descripción de la técnica empleada
3. Cálculos y resultados

Capítulo III

CONCLUSIONES

Capítulo IV

BIBLIOGRAFIA

## I N T R O D U C C I O N

La evaluación de la contaminación interna provocada por el plutonio-239, es muy importante debido a su gran radiotoxicidad, ya que es un radioelemento emisor alfa de vida media muy larga. Este radioisótopo se deposita en el sistema óseo, de donde se elimina lentamente. Sólo puede evaluarse, efectuando frecuentes análisis de productos de excreción (principalmente análisis de orina).

Es difícil determinar la cantidad de plutonio excretada, ya que sólo una mínima parte de ésta es eliminada diariamente por el organismo. La detección es más importante y precisa durante las primeras semanas que siguen a la contaminación (1), por lo cual la técnica empleada debe ser lo suficientemente sensible para poder localizar en una muestra de orina de 24 horas una actividad mínima del orden de 1 dpm. Por consiguiente se tiene que buscar un método fácil, rápido y de gran sensibilidad, para ser aplicado al análisis de rutina.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## A N T E C E D E N T E S

Se sabía que las sustancias radiactivas naturales podían actuar como temibles venenos; los obreros de las minas de uranio de Bohemia y las personas ocupacionalmente expuestas a pinturas luminiscentes a base de radio se habían visto afectadas. Pero el crecimiento de la energía atómica y sus aplicaciones ha venido a añadir una gran variedad de radioisótopos artificiales: Plutonio extraído de los reactores nucleares, productos de fisión ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), desechos de laboratorios químicos y productos de activación ( $^{198}\text{Au}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{32}\text{P}$ ), utilizados en medicina y agricultura.

La ciencia médica se encuentra frente a un nuevo peligro: el de la intoxicación por sustancias radiactivas y cada día, al de la exposición eventual de un gran número de personas a los efectos nocivos de la radiación.

De hecho los radioelementos ofrecen un doble riesgo: el de la exposición a la radiación y el de la contaminación radiactiva.



Este último se presenta bajo dos formas: la externa o cutánea y la interna, siendo esta última la que se controla por medio de los análisis toxicológicos.

En el caso del plutonio, como se vio anteriormente, por su peligrosidad y su lenta eliminación en el organismo, éste trae como consecuencia un riesgo grave de acumulación que justifica plenamente la rigidez de control en las instalaciones y en las personas. En lo que concierne a la vigilancia individual importa asegurarse que la cantidad de plutonio fijado por el organismo quede bastante inferrior a  $4 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}$  (0.64  $\mu\text{g}$ ), valor máximo admisible establecido en 1955 por la Comisión Internacional de Protección contra las Radiaciones (2). Sólo efectuando frecuentes análisis de productos de excreción urinaria en particular, es posible evaluar la contaminación interna debida al plutonio.

Pero su determinación se vuelve difícil por el hecho de que un ínfimo porcentaje de la cantidad fijada en el organismo es excretada diariamente, ya que el período biológico de eliminación es solamente 0.0015% o sea  $6 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}$  (3), para la cantidad considerada como máximo admisible en el organismo.

Capítulo 1

GENERALIDADES

## HISTORIA DEL PLUTONIO

En la naturaleza existen los isótopos radiactivos pertenecientes a las series del Torio, Uranio y Actinio, los cuales tienen períodos de desintegración del mismo orden de magnitud que la edad estimada de la tierra, y ello explica el que todavía existan cantidades apreciables de los tres isótopos anteriores, cabezas de sus respectivas series, así como de todos sus descendientes.

En la naturaleza existen también otros isótopos radiactivos con períodos más cortos como por ejemplo el tritio, el cual se forma continuamente en las capas altas de la atmósfera por la radiación cósmica. Se debe distinguir entre los isótopos radiactivos con  $Z \geq 83$ , pertenecientes a las tres series radiactivas antes mencionadas y que existen en la tierra desde que ésta se formó, y aquellos con  $Z < 83$  que, por uno u otro mecanismo se han estado formando continuamente y desapareciendo también en forma mas o menos rápida, según sean sus períodos respectivos.

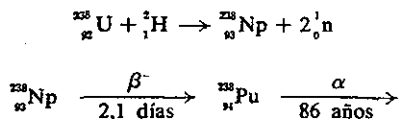
Los elementos con  $Z > 93$  denominados transuránidos entre los cuales está el Plutonio, son todos ellos radiactivos y sus períodos son siempre muy inferiores a la edad actual de la tierra, por lo que hace ya largo tiempo que han desaparecido de la misma las cantidades que de ellos existieron inicialmente.

Como los elementos transuránidos no se forman en la naturaleza a través de ningún mecanismo en cantidades apreciables; las existencias que actualmente poseen diversos países se han logrado en forma artificial, mediante reacciones producidas en reactores nucleares y aceleradores.

El plutonio fue descubierto el 14 de diciembre de 1940 por G.T. Seaborg y sus colaboradores, y las primeras cantidades ponderables del mismo en estado químicamente puro (en concreto 2.77  $\mu\text{g}$ ) fueron obtenidas por B. B. Cunningham y L.B. Werner, en septiembre de 1942.

Este elemento químico posee un isótopo, el 239, el cual según palabras de G. T. Seaborg ("The Transuranium Elements", Addison Wesley, New Heaven, 1958). Posee propiedades nucleares especiales que le confieren una importancia decisiva en los asuntos humanos.

Las primeras cantidades de este elemento que a pesar de ser submicroscópicas sirvieron para estudiar sus propiedades y determinar que éstas eran muy similares a las del uranio y el neptunio, fueron obtenidas en Berkeley, U.S.A., utilizando un haz de deuterones de 16 MeV producido en el ciclotrón y con el cual se irradió uranio. La reacción ocurrida es la siguiente:



Los métodos para obtener plutonio son esencialmente tres. El primero sirve para obtener los isótopos del plutonio con número de masas bajo, ( $A < 241$ ) y consiste en bombardear núcleos de uranio con partículas alfa y deuterones. Este método, debido al alto costo del plutonio producido solo se emplea en pequeña escala y con fines de investigación. Las reacciones nucleares que ocurren pueden verse en la figura No. 1.

El segundo método para obtener isótopos de plutonio, y el único que se usa en escala industrial, consiste en emplear las reacciones producidas por neutrones térmicos en los reactores nucleares. Se obtienen así los isótopos del plutonio con número de masa medio, que son por otra parte, los de mayores interés en tecnología nuclear. El conjunto de reacciones nucleares que ocurren en el uranio del reactor y en el neptunio, plutonio y americio en él producidos se indican con todo detalle en el esquema adjunto. Figura No. 1.

El tercer método para obtener plutonio, empleado fundamentalmente para producir sus isótopos de mayor masa consiste en utilizar el alto flujo de neutrones que se produce en una explosión nuclear para conseguir estos isótopos por sucesivas absorciones de neutrones en el uranio. Se forman así inicialmente átomos con número excesivo de neutrones para la estabilidad, pero a ésta se aproximan por sucesivas emisiones  $\beta^-$ , que conducen finalmente a los isótopos del plutonio buscados.

**TESIS CON  
FALTA DE ORIGEN**

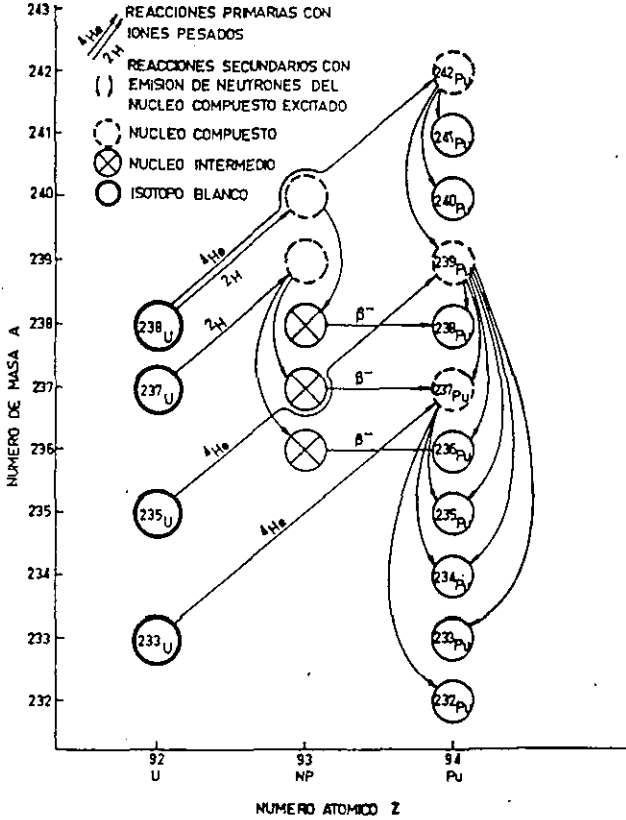


Figura No 1

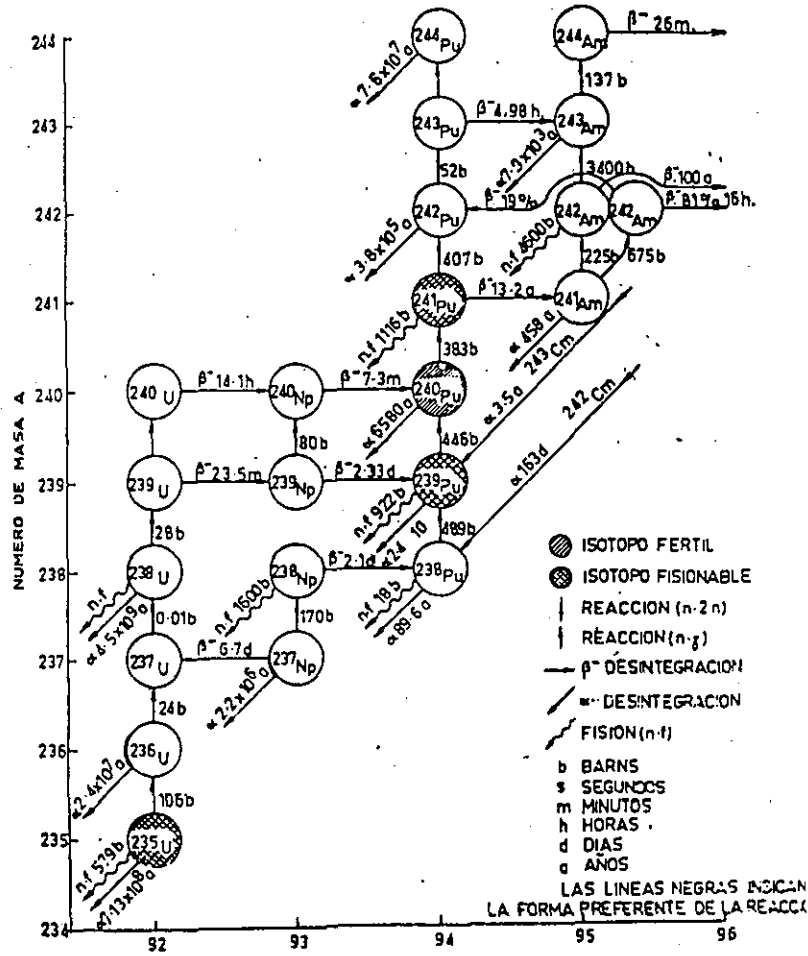


Figura No 1 a

El método que aquí nos interesa es el segundo, por ocurrir en mayor o menor escala en todos los reactores nucleares que utilicen uranio, que son prácticamente todos los reactores de potencia actuales y por referirse a la formación de los isótopos de más interés en la tecnología nuclear.

La producción de plutonio de reactores térmicos en los 3 tipos de mayor importancia se indica en la tabla No.1, en la cual se ven las producciones por MWe instalado y por tonelada de uranio natural consumida. Esta producción depende del grado de quemado del combustible y de la clase de reactor.

TABLE 1  
Producción de plutonio en los reactores térmicos

TIPO DE REACTOR		Uranio natural grafito CO <sub>2</sub>	Uranio natural, agua pesada CO <sub>2</sub>	Uranio enriquecido, agua ligera
<i>Irradiación MWD/t</i>		3.000	10.000	15.000
Producción de plutonio por MWe instalado y por año (gr)	Total	610	450	450
	Fisionable (239 a 241)	470	280	350
Producción de plutonio por tonelada de uranio natural consumida (kg)	Total	1,9 <sup>1</sup>	4,5	2,15 <sup>2</sup>
	Fisionable (239 a 241)	1,47 <sup>1</sup>	2,8	1,67 <sup>2</sup>
<sup>1</sup> La EDF admite una producción media de 2,2 kg por ton, de los cuales 1,6 kg son de isótopos fisionables. <sup>2</sup> Para un uranio empobrecido al 0,25 % en las colas de las plantas de difusión.				

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## METABOLISMO Y TOXICOLOGIA DEL PLUTONIO

### Riesgos de manipulación del Plutonio-239.

- a) Irradiación Externa. Este riesgo es mínimo. Las partículas alfa tienen en efecto, una trayectoria muy corta en el tejido (del orden de 40 micras). Por otra parte las emisiones X y  $\gamma$  del plutonio 239 son muy débiles en energía o en cantidad para provocar un riesgo de irradiación externa general. La dosis recibida en la piel de las manos de personas que están en contacto con el plutonio metálico es del orden de 1 R/hora. A través de guantes gruesos de neopreno la dosis es de 400 mR/h. En cuanto a la irradiación por emisión neutrónica ésta es generalmente despreciable. Por otra parte si no se trata de plutonio puro, sino del plutonio producido en la irradiación del uranio en un reactor, entonces como ya se ha visto, estarán presentes los isótopos del plutonio hasta el 242, así como los descendientes de éstos, en particular el Am-241 y el U-237, los cuales emiten fotones  $\gamma$  de poca energía acompañando a todas las desintegraciones,  $\alpha$  (Am-241) y  $\beta^-$  (U-237) que experimenten.

Finalmente es preciso tener en cuenta que los isótopos pares del plutonio (240-242) experimentan fisión espontánea con la consiguiente emisión de neutrones, si bien sus períodos son muy largos  $1.2 \times 10^{11}$  y  $7.1 \times 10^{10}$  años, lo que significa que sus actividades específicas son muy pequeñas, y no obstante dado el peligro de las radiaciones neutrónicas, este factor debe tomarse en consideración.





Pero a pesar de todo lo expuesto, siempre que el plutonio esté en el exterior del cuerpo humano, su peligro por radiactividad es mínimo, ya que la radiación puede detenerse mediante un espesor de 0.6 mm.

b) Irradiación por contaminación interna.

Es un riesgo muy serio. La introducción del plutonio al organismo representa un riesgo potencial debido a sus propiedades radiactivas (emisor  $\alpha$  de vida media muy larga) y metabólicas (elementos de eliminación lenta que se depositan en los huesos).

La cantidad de plutonio retenido por el organismo depende de la forma en que haya entrado en él y de si éste estaba en el aire, en el alimento o en el agua, siendo aproximadamente retenido el 20% en el primer caso y el 0.01% en los dos últimos.

El peligro del plutonio reside en el hecho de que la cantidad que el organismo humano pueda tolerar sin daños, al menos observables, es muy pequeña, pues la experiencia ha demostrado que el plutonio es mucho más tóxico que el radio. La cantidad de plutonio en todo el organismo que puede admitirse como permisible (U.S.A. 1945) es 1.0  $\mu\text{g}$ , lo que equivale aproximadamente a 0.063  $\mu\text{ci}$ .

Pero en algunas plantas, como las de Hanford, esta dosis admisible se reduce a la mitad en vista de que trabajan exclusivamente con plutonio, siendo la dosis

generalmente admitida en el resto del mundo  $0.64 \mu\text{g}$ , lo que equivale a  $0.04 \mu\text{ci}$ .

El órgano crítico depende de la manera en la que el plutonio haya penetrado en el organismo, y de la forma química en que se encuentre. Así, por ejemplo, tratándose de plutonio insoluble que entró por inhalación el órgano crítico son los pulmones. Si la penetración tuvo lugar por vía oral el órgano crítico es el intestino grueso. En el caso de heridas éstas se convierten en el órgano crítico. Si se trata de Pu disuelto y la penetración tuvo lugar por vía oral o al respirar, y la absorción fue en forma lenta, durante un período relativamente largo, entonces el órgano crítico son los huesos.

Basándose en las cantidades de plutonio admisibles anteriormente descritas, puede calcularse la concentración máxima admisible del plutonio en el aire. Para ello basta suponer que el 25% del plutonio respirado se fija en los huesos y determinar su concentración en el aire de manera que la cantidad total de plutonio que entre por este medio y que posteriormente se fije en el cuerpo durante un período de 30 años, en jornadas de trabajo de 8 horas siendo 300 los días laborales, alcance el nivel antes señalado de  $0.04 \mu\text{ci}$ .

Se obtiene:

$$0.04 \mu\text{Ci.}$$

---

$$0.25 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{l.} \times 10 \text{ l./min.} \times 60 \text{ min/h.} \times 8 \text{ h/día} \times 300 \text{ d.} \times 30 \text{ años}$$

$$= 3.2 \times 10^{-12} \mu\text{Ci/cm}^3$$

que será la concentración máxima admisible de plutonio en el aire.

El máximo contenido de plutonio admisible en el agua potable calculado en una forma análoga teniendo en cuenta que el coeficiente de retención en este caso es mucho menor, del orden de 0.003%, resulta  $0.5 \times 10^{-4} \mu\text{Ci/cm}^3$  que es como se ve, mucho más elevado.

El contenido máximo admisible de plutonio en la atmósfera se calcula como el caso anterior, suponiendo 24 horas diarias y 365 días al año, en vez de 8 horas y 300 días como en el caso anterior, y resulta ser  $2 \times 10^{-12} \mu\text{Ci/cm}^3$  ó sea, aproximadamente  $3.2 \times 10^{-11} \mu\text{Ci/cm}^3$ .

La cantidad total de plutonio en el organismo puede deducirse de la que esté presente en la orina, ya que el plutonio es eliminado del organismo preferentemente por esta vía.

También puede determinarse la cantidad de plutonio en el organismo y por medición en un contador de cuerpo entero.

La profilaxis, actualmente en vfa de desarrollo, tiende principalmente a lograr medios que eviten que el plutonio se acumule en el organismo y la terapia, evidentemente consistirá en conseguir eliminarlo, cuando haya entrado, de la forma más rápida posible. Se ha encontrado, por ejemplo que la administración de ciertos compuestos de circonio permiten una eliminación sustancial de la cantidad total presente en el organismo. Pero el camino a recorrer en este aspecto es largo y difícil.

c) Accidentes de criticidad

Pasemos ahora al siguiente aspecto, o sea, al del peligro de criticidad del plutonio. En la Tabla No. 2 se indican las masas críticas del U-235 y del Pu-239 en estado metálico y en solución acuosa, siendo menores en ambos casos las del plutonio, debido a sus mejores propiedades nucleares ya dichas. La masa crítica en solución acuosa es particularmente pequeña y ello obliga en consecuencia a precauciones muy serias, siendo éstas, entre otras, la adopción de geometría (seguras en todos los recipientes, las cuales son, como se sabe, aquellas cuyo cociente de superficie a volumen es tan elevado que las consiguientes fugas de neutrones son tan importantes que impiden la criticidad. Se trata de un grave peligro pero por otra parte es algo fácil de evitar adoptando las medidas adecuadas.

Debe señalarse el peligro de incendio del plutonio, ya que éste, en forma de polvo es muy pirofórico en presencia del aire. La forma más sencilla de evitar este riesgo es trabajar en un recinto en atmósfera de argón.

El mayor problema es la prevención de la contaminación interna. La detección y su evaluación es igualmente difícil. Para ello es necesario conocer las propiedades metabólicas del plutonio 239.

T A B L A 2

Masas críticas del uranio 235 y del plutonio 239 (Kg)

	En estado metálico	En solución acuosa
Uranio-235	22.8	0.82
Plutonio-239	5.6	0.51

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Las propiedades metabólicas del plutonio pueden dividirse en tres partes:

- Absorción
- Repartición
- Excreción

1. **ABSORCION.** Las tres formas principales de absorción son:

a) Ingestión. Una fracción muy pequeña del plutonio ingerido pasa del tracto gastro-intestinal (T.G.I.) a la sangre.

En el transcurso de la experimentación sobre ingestión crónica, efectuada en ratas, la fracción resultó ser de  $2.8 \times 10^{-5}$ .

La Comisión Internacional de Protección contra las Radiaciones (C.I.P.R.), fija un valor de  $3 \times 10^{-5}$  para esta fracción (3). Sin embargo, la tasa de absorción puede aumentarse ya que los iones de plutonio pueden estar acomplejados por el citrato.

b) Inhalación. Este fenómeno es muy complejo ya que influyen muchos parámetros (dimensión de las partículas inhaladas, su densidad, concentración, ritmo respiratorio, etc.) que juegan un papel muy importante en el proceso de depósito y repartición en el aparato respiratorio. La absorción, es decir la fracción que pasa de los alvéolos pulmonares a la corriente sanguínea, depende de la naturaleza fisicoquímica del compuesto.

En ausencia de especificaciones dadas, la C.I.P.R. recomienda los valores generales siguientes en relación a la cantidad inhalada.

cantidad exhalada:	25%
cantidad depositada en las vías respiratorias superiores	50%
cantidad depositada en el pulmón	25%

Se admite que en caso de compuestos solubles esta última fracción es enteramente absorbida y pasa al organismo. Si se trata de compuestos insolubles la mitad del depósito o sea un 12.5% de la cantidad inhalada es eliminada por el tracto gastrointestinal. Los 12.5% restantes del plutonio absorbido por los pulmones tienen una vida media biológica de un año.

Se ha demostrado tanto en el caso de inhalación como en el de inyección subcutánea o intramuscular que la tasa de absorción de los compuestos solubles, en ausencia de iones complejantes depende de la valencia del plutonio. Se cree que el orden PuIV, Pu III y Pu V, está en relación probable con la solubilidad del compuesto formado por hidrólisis al pH de los tejidos.

- c) Absorción por la Piel. La piel intacta constituye una excelente barrera contra la penetración del plutonio. Se demostró en ratas que el porcentaje de

plutonio absorbido a través de la piel depende únicamente de la acidez de la solución en que esté el plutonio aplicado. En 5 días varía de 0.3% en solución nítrica 0.1 N, a 2% en ácido 10 N. Tratándose del hombre cuya piel es notablemente diferente a la de la rata, con una acidez de 10 N no puede hablarse de piel intacta. En lo que al hombre se refiere se ha notado una tasa de absorción de 0.02%/hora al aplicar sobre la palma de la mano, durante 8 horas, una solución conteniendo 10 ug de plutonio en solución nítrica 0.4 N.

Cuando el revestimiento cutáneo está lesionado debido a una herida la absorción es netamente más importante.

## 2. REPARTICION.

- a) Concentración de Plutonio en la Sangre. Haciendo experimentos con perros, Stover y colaboradores ( 4 ) observaron que un minuto después de la inyección de Pu IV en solución, el 85% de la dosis inyectada se encontraba en el torrente sanguíneo. Entre 1 minuto y 10 horas la concentración disminuía en un factor de 2 y entre 10 horas y 3 semanas en un factor de 250. El decremento se hace cada vez más lento y al principio del cuarto año la concentración es todavía un cuarto del valor que tenía a las 3 semanas.

En el caso del hombre es interesante comparar estas cifras con las encontradas por Langham ( 3 ) en las mismas condiciones (Pu IV en solución cítrica.)



En la siguiente tabla se muestran dichas cifras:

Tiempo después de la inyección	% de Pu en la sangre (Volumen total)
4 horas	36
1 día	16
2 días	10
3 días	8.6
6 días	3.4
10 días	1.2
15 días	0.7
25 días	0.4

Se ve que la desaparición del plutonio contenido en la sangre y su fijación en el tejido son más rápidos durante las primeras 24 horas en el caso del hombre.

Cualquiera que sea la valencia del plutonio en el momento de absorción ésta pasa rápidamente (en algunas horas) a la valencia IV.

- b) Repartición en el organismo. La fracción del plutonio absorbido en el organismo, es decir la fracción que haya pasado a la corriente sanguínea, es la misma sea cual sea la fuente de entrada o la valencia del plutonio. La mayor parte del plutonio absorbido se encuentra en el esqueleto y la mayor parte del resto quedã en el hígado.

c) Distribución en el esqueleto.

La distribución en el esqueleto es heterogénea. Los valores más elevados están en las vértebras torácicas y lumbares, los medianos en el fémur y los más bajos en las costillas, el cráneo y los maxilares (1)

Contrariamente a las conclusiones a que se había llegado en los primeros trabajos, el plutonio no parece depositarse en la matriz orgánica del hueso, sino sobre las superficies óseas calcificadas que tienen una irrigación sanguínea, principalmente las que están alrededor de la cavidad medular. (5)

d) Repartición del plutonio después de la inhalación

Después de la inhalación de aerosoles de  $\text{PuO}_2$  se vió la retención en los pulmones y su concentración importante en los ganglios. (3).

Parece ser, que la fracción variable y generalmente pequeña de  $\text{PuO}_2$  absorbida por vía sanguínea, se reparte uniformemente en los tejidos de hígado, bazo, riñón y músculo.

De manera general el estudio del metabolismo del plutonio inhalado es un problema muy importante puesto que la inhalación constituye el modo de contaminación más frecuente en las personas profesionalmente expuestas.

Se posee desgraciadamente muy poca información. A continuación Foreman y Colaboradores (6) describen un caso muy interesante:

Se trata de un empleado del laboratorio de Los Alamos muerto a los 38 años debido a un accidente de criticidad, y que no tenía anteriormente ninguna contaminación por el plutonio. De los 11.5 años que duró su empleo, durante 6 años había ocupado un puesto ocupacionalmente expuesto a contaminación con plutonio.

Este período de exposición comprende dos partes:

- Una de junio de 1946 a enero de 1949 (operaciones químicas relacionadas con soluciones de nitrato de plutonio, oxalato y ocasionalmente fluoración de plutonio).

- La otra parte de junio de 1955 a diciembre de 1958 (extracción líquido - líquido de plutonio en condiciones de trabajo muy mejoradas). En la autopsia después de que varios órganos fueron extraídos para dosificar el plutonio resultó que:

La carga corporal total fue de  $1.8 \times 10^{-2}$  de lo que sin lugar a dudas mostraba que se debía a una exposición crónica por inhalación.

La actividad se repartía de la manera siguiente:

hígado	49 %
esqueleto	36 %
pulmones	10.5 %
gánglios linfáticos	3.2 %

El resto en músculos, bazo y riñón.

El estudio de la concentración de pesos en estos tejidos y órganos muy diferentes es particularmente interesante.

Ganglios linfáticos pulmonares	125 ±	57	d.p.m./g.
hígado	9.9 ±	1.4	"
pulmones	4.8 ±	0.6	"
vértebras	2.1 ±	0.6	"
esqueleto total (promedio)	1.4 ±	0.7	d.p.m./g.

Estas observaciones aunque obtenidas en un sólo caso revelan cierto número de problemas relacionados con la elección del órgano crítico en caso de inhalación crónica, del volumen de tejido crítico, de la radiosensibilidad relativa de diferentes tejidos a la irradiación crónica y de la repercusión del deterioro eventual sobre el buen funcionamiento del organismo.

#### ELIMINACION Y RETENCION

a) Excreción: La excreción del plutonio 239 ha sido objeto de estudios detallados, tanto en los animales, como en el hombre. Se presentan variaciones muy importantes de una especie a otra pero la tasa de excreción, es siempre muy baja. La eliminación del plutonio después de la inyección intravenosa se efectúa por vía renal o intestinal y varía con el tiempo.

En caso de la rata ( 2 ), un mes después de la inyección, la excreción urinaria (U) es el 0.013% de la dosis inyectada y la excreción fecal (F) es el 0.22% siendo la relación F/U = 16 valor muy elevado en comparación con el obtenido para el perro que es de (1.4) y con la del hombre que es (1), para el mismo lapso de tiempo.

W. H. Langham estableció ecuaciones que expresan la excreción diaria en caso del hombre (inyección única de plutonio IV en medio ceftrico) ( 7 ).

Según W. H. Langham cerca del 0.8% de la dosis inyectada es excretada durante el primer día. Las eliminaciones urinarias y fecales varían continuamente con el tiempo y no pueden ser representadas por simples exponenciales, ya que éstas son válidas sólo para períodos de tiempo limitado. En efecto la excreción del plutonio queda mejor representada por una ecuación en función del tiempo, del tipo:

$$y = a t^{-c}$$

Las curvas de excreción observadas durante 138 días son representadas por las funciones siguientes:

$$- Y_u = 2.3 \times 10^{-3} t^{-0.77} \dots\dots\dots(1)$$

$$- Y_f = 6.3 \times 10^{-3} t^{-1.09} \dots\dots\dots(2)$$

$$- Y_{u+f} = 7.9 \times 10^{-3} t^{-0.94} \dots\dots\dots(3)$$

Donde  $Y_u$ ,  $Y_f$  y  $Y_{u+f}$  son las fracciones urinarias, fecales y totales de la dosis inyectada excretados por día para  $t$  ( $> 1$ ).

Los coeficientes de eliminación, es decir las fracciones de la dosis retenida ( $R_t$ ), excretadas por día al tiempo  $t$ , son:

$$\frac{Y_u}{R_t} = 2.3 \times 10^{-3} t^{-0.76} \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{Y_f}{R_t} = 6.2 \times 10^{-3} t^{-1.08} \dots\dots\dots(5)$$

La relación entre la eliminación urinaria y la fecal puede obtenerse dividiendo la ecuación (4) por la ecuación (5)

$$\frac{Y_u}{Y_f} = 0.37 t^{0.32} \dots\dots\dots(6)$$

Esta relación al principio es igual a 1 y superior a 1 al empezar la tercera semana.

Estudiando los casos de exposición profesional en LOS ALAMOS, LANGHAM W.H. ha extendido este período de observación cerca de 5 años y expresado las excreciones urinaria y total por la ecuaciones siguientes:

$$Y_u = 2 \times 10^{-3} t^{-0.74} \dots\dots\dots(7)$$

$$Y_{u+f} = 2 \times 10^{-3} t^{-0.74} + 6 \times 10^{-3} t^{-1.09} \dots\dots(8)$$

La ecuación (7) es válida para un período de al menos 12 años. Como se muestra en las expresiones anteriores la tasa de excreción del plutonio es muy débil y disminuye con el tiempo.

De acuerdo con la ecuación (7), la eliminación urinaria es igual a  $2 \times 10^{-3}$  cuando  $t = 1$ , se reduce a  $3.6 \times 10^{-4}$  para  $t = 10$  días,  $10^{-4}$  para  $t = 2$  meses, y  $2.5 \times 10^{-4}$  para  $t = 1$  año.

b) Retención: La fracción de la dosis inyectada retenida en el tiempo  $t$  ( $R_t$ ) puede obtenerse substrayendo de la unidad, la fracción eliminada durante el período  $x = t$  e integrando de 0.5 a  $x + 0.5$  la ecuación de excreción total (0.5 es escogido arbitrariamente como límite inferior de integración).

Utilizando la ecuación (3) se obtiene:

$$R_t = 1 - 7.9 \times 10^{-3} \int_{0.5}^{x+0.5} t^{-0.94} dt$$

$$R_t = 1 - 0.132 (x + 0.5)^{0.06} + 0.132 (0.5)^{0.06} \dots (9)$$

La retención del plutonio ha sido igualmente representada por una función del tiempo:

$$R_t = 0.99 t^{-0.01} \dots (10) \text{ donde } t \geq 1 \text{ (t en días).}$$

Por derivación se obtiene:

$$\frac{dR_t}{dt} = -0.99 \times 0.01 t^{-(0.01 + 1)} = -9.9 \times 10^{-3} t^{-1.01}$$

$$Y = \frac{-dR_t}{dt} = 9.9 \times 10^{-3} t^{-1.01} \dots\dots\dots(11)$$

Siendo ésta la fracción de la cantidad de plutonio inyectada eliminada por día.

El coeficiente de eliminación total es igual a:

$$\frac{Y}{R_t} = \frac{9.9 \times 10^{-3} t^{-1.01}}{0.99 t^{-0.01}} = 0.01 t^{-1} \dots\dots\dots(12)$$

La C.I.P.R. ha estudiado la posibilidad de aplicar la función de retención del tipo  $R_t = A t^{-n}$  a ciertos radionúclidos que se depositan en los huesos, entre los cuales está el plutonio para el que la C.I.P.R. ha fijado los valores de A y n. Al mismo tiempo que reconoce la validez de esta función la C.I.P.R. hace notar que su significado metabólico queda inexplicable y que parece que no es deseable extrapolar una fórmula empírica más allá del campo en el que ésta ha sido verificada experimentalmente.

En vista de que en principio, la retención puede representarse por una curva multiexponencial, la C.I.P.R. prefiere usar la componente y atribuir un valor bastante grande a la fracción absorbida.



La C.I.P.R. recomienda una vida media efectiva para el  $^{239}\text{Pu}$  (vecina a la vida media biológica) igual a  $6.4 \times 10^4$  días en el organismo entero y  $7.2 \times 10^4$  días (200 años) en el hueso.

## TOXICOLOGIA - NORMAS PROFESIONALES

### TOXICIDAD

En lo que al hombre se refiere la toxicidad debida al plutonio-239 es desconocida. Esta ha sido objeto de estudio sólo en diversos animales. Según las cantidades de plutonio administradas la intoxicación puede considerarse como aguda, subaguda y crónica.

#### Toxicidad aguda y subaguda

Las formas agudas y subagudas se manifiestan por un síndrome que puede compararse al causado por una irradiación total con rayos X: hemorragias, ulceraciones, edemas, atrofia y necrosis del hígado, necrosis de los riñones, caquexia, etc.

#### Toxicidad crónica

La intoxicación crónica se manifiesta esencialmente por la aparición de tumores en el esqueleto, en lesiones y fracturas óseas y disminución de la duración de la vida.

## NORMAS PROFESIONALES

### CANTIDAD MAXIMA ADMISIBLE DENTRO DEL ORGANISMO

La cantidad máxima admisible (Q.M.A.) de una sustancia radiactiva en el organismo por definición

una cantidad de radionúclido tal que, mantenida en el organismo humano adulto durante su vida, no entraña por sí mismo ningún daño apreciable en algún momento de su existencia.

Existe en principio un margen de seguridad importante entre la Q.M.A. y la dosis tóxica.

En el transcurso de los años 1943-1944, se consideró una cantidad igual a  $4.3 \mu\text{g}$  ( $0.27 \mu\text{Ci}$ ) como un valor aceptable de la Q.M.A. de plutonio en el organismo. ( 3 ) Este valor fue calculado en función de una cantidad de energía absorbida por el esqueleto, idéntica a aquella liberada por  $0.1 \mu\text{Ci}$  de Ra-226 + 50% de productos hijos.

En una serie de diferentes trabajos sobre la toxicidad relativa del plutonio-239 y del Ra-226 (en el caso de animales), la Q.M.A. fue modificada y reducida a  $0.04 \mu\text{Ci}$ .

El cálculo se basó en el principio de la equivalencia de la dosis (en Rems) de irradiación transmitida al esqueleto por el radionúclido y  $0.1 \mu\text{Ci}$  de radio-226 + 30% de sus descendientes. Para tener en cuenta las diferencias de repartición en el hueso, la C.I.P.R. ha incluido en el cálculo de energía efectiva de los emisores osteótrofos un factor  $n = 5$  de daño relativo por referencia al radio. Debe establecerse una distinción muy

importante entre rads y rems\*.

El rad es la unidad de dosis absorbida igual a 100 ergs/g correspondiente a la absorción de la fracción E de la energía real de las partículas emitidas por los núcleos radiactivos (y comprendiendo los núcleos de retroceso).

El rem tiene en cuenta los factores biológicos tales como la eficacia biológica relativa de los rayos emitidos (E.B.R.) y el factor de daño relativo para los elementos osoteótrópos (n).

\* Hoy se emplean otras unidades que son:

$$\text{Gy (gray)} = 1.00 \times 10^0 \text{ J/Kg}$$

$$\text{rad} = 1 \times 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$\text{rem} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ J/Kg}$$

$$\text{Sv (Sievert)} = 1 \text{ Joule/Kg} = 100 \text{ rems}$$

Unidad de Exposición:

$$\text{R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ Coulombs/Kg}$$

Actividad:

$$\text{Bq (Bequerel)} = 1 \text{ d.p.s.}$$

$$\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La E.B.R. = 1 para los  $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ,  $e^-$   
 = 1.7 Si  $E_m \leq 0.3$  Mev para  $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ,  $e^-$   
 = 10 para las  $\alpha$   
 = 20 para los nucleos de retroceso

n (en el esqueleto) = 1 Si el padre de la cadena es un isótopo del radio y para las radiaciones X y  $\gamma$

n = 5 en todos los otros casos.

Estos factores biológicos están agrupados en la expresión de la energía efectiva

$$\mathcal{E} = \sum E (\text{E.B.R.}) n$$

Para los radionúclidos osteótrofos emisores  $\alpha$ , la dosis en rems transmitida al esqueleto es alrededor de 50 veces superior a la dosis en rads.

En caso del radio el factor de multiplicación es solamente 10.

La Q.M.A. de los emisores osteótrofos expresada en microcuries se obtiene por la ecuación:

$$Q = 0.1 \times \frac{0.99}{f_2} \times \frac{110}{\mathcal{E}} = \frac{11}{f_2 \mathcal{E}} \dots \dots \dots (13)$$

**TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN**

Donde:

$Q$  = Q.M.A. en  $\mu\text{Ci}$  del organismo

$f_2$  = Relación entre la cantidad de radionúclido contenida en el esqueleto y la contenida en el organismo entero (0.99 para el radio).

$\mathcal{E} = \sum E$  (E.B.R.)<sub>n</sub> = Energía transmitida al hueso por desintegración en MeV (110 para el radio).

La Q.M.A. de todos los radionúclidos pueden obtenerse por la siguiente ecuación general.

$$Q = \frac{100 \text{ m W}}{3.7 \times 10^4 \times 1.6 \times 10^{-6} \times 3.15 \times 10^7 f_2 \mathcal{E}}$$
$$= \frac{5.4 \times 10^{-5} \text{ mW}}{f_2 \mathcal{E}} \dots\dots\dots(14)$$

Donde:

$3.7 \times 10^4$  = desintegración/seg/ $\mu\text{Ci}$ .

$1.6 \times 10^{-6}$  = erg/MeV

$3.15 \times 10^7$  = seg/año

100 = erg/g/rad.

m = erg/g/rad.

W = intensidad de dosis en rems/año.

$f_2$  y  $\mathcal{E}$  = concierne al órgano crítico interesado para los elementos osteótrofos.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

$$m = 7 \times 10^3$$

$$W = 30$$

0.1  $\mu\text{Ci}$  de Ra-226 en un hueso da una dosis alrededor de 30 rems/año.

Donde:

$$Q = \frac{5.4 \times 10^{-5} \times 7 \times 10^3 \times 30}{f_2 \mathcal{E}} \approx \frac{11}{f_2 \mathcal{E}}$$

En el caso de plutonio-239:

$$\mathcal{E} = 270 \text{ en el hueso}$$

$$f_2 = 0.9 \text{ en el hueso}$$

$$\frac{11}{f_2 \mathcal{E}} = \frac{11}{0.9 \times 270} = 4.5 \times 10^{-2} \mu\text{Ci valor vecino a}$$

aque! recomendado ( $4.0 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}$ ). La dosis liberada en el esqueleto por 0.04  $\mu\text{Ci}$  es de 0.5 rems/semana (0.01 rad.) ó sea 26 rems/año =  $5 \times 10^{-3}$  Gy/semana.

CONCENTRACION MAXIMA ADMISIBLE EN EL AIRE (C.M.A)<sub>a</sub> Y EN EL AGUA (C.M.A.)<sub>e</sub>

Las concentraciones máximas admisibles recomendadas por la C.I.P.R., han sido calculadas para una exposición continua durante una vida profesional (50 años)



de modo que la contaminación del organismo y la irradiación del órgano crítico interesado, no pasen jamás de los valores máximos admisibles.

Para establecer las C.M.A. se necesita conocer los parámetros siguientes:

$T$  = vida media efectiva

=  $\frac{0.0693}{T}$  = Constante de decaimiento efectivo en el órgano crítico

$f_a$  = fracción de la cantidad inhalada que llega al órgano crítico.

$f_e$  = fracción de la cantidad ingerida que llega al órgano crítico.

$Q$  y  $f_2$  definidas anteriormente.

Igualmente es importante conocer los valores medios de volúmenes de aire inhalada y de agua ingerida diariamente por la persona profesionalmente expuesta durante la jornada de trabajo.

Se admite que el hombre estándar, inhala  $10 \text{ m}^3$  de aire e ingiere 1.1 litros de agua en 8 horas de trabajo, con una exposición de 8 horas al día, 5 días/semana; 50 semanas/año y 2000 h/año.



En 2000 horas de trabajo éste absorbe alrededor de  $2500 \text{ m}^3 = 2.5 \times 10^9 \text{ cm}^3$  de aire y 275 litros de agua ( $2.75 \times 10^5 \text{ cm}^3$  de agua).

Sea  $A$  la cantidad de radionúclido que llega al órgano crítico por unidad de tiempo; la cantidad  $qf_2$  presente en el órgano al tiempo  $t$  es tal que:

$$\frac{d(qf_2)}{dt} = A - \lambda qf_2$$

Donde:

$$qf_2 = \frac{A}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) = \frac{A.T.}{0.693} (1 - e^{-0.693 \frac{t}{T}}) \dots (15)$$

El factor  $qf_2$  debe ser escogido de modo que no exceda el valor máximo  $Q$  cuando  $t = 50$  años. Tomando el año como unidad de tiempo y expresando las C.M.A. en  $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ .

$$A = (\text{C.M.A.})_a \times 2.5 \times 10^9 f_a$$

$$A = (\text{C.M.A.})_e \times 2.75 \times 10^5 f_e$$

De donde tomando la ecuación (15) y con  $t = 50$

$$\begin{aligned} (\text{C.M.A.})_a &= \frac{0.693 Q f_2}{2.5 \times 10^9 \times f_a \times T (1 - e^{-0.693 \frac{50}{T}})} \\ &= \frac{2.8 \times 10^{-10} Q f_2}{f_a T (1 - e^{-\frac{35}{T}})} \dots (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{C.M.A.})_e &= \frac{0.693 Q f_2}{2.75 \times 10^5 \times f_e \times T (1 - e^{-0.693 \frac{50}{T}})} \\
 &= \frac{2.5 \times 10^{-6}}{f_e T (1 - e^{-\frac{35}{T}})} \dots\dots\dots (17)
 \end{aligned}$$

Reemplazando Q por su valor en la ecuación (14) queda:

$$(\text{C.M.A.})_a = \frac{1.5 \times 10^{-14} \text{ m W}}{f_a T \epsilon (1 - e^{-\frac{35}{T}})} \dots\dots\dots (18)$$

$$(\text{C.M.A.})_e = \frac{1.35 \times 10^{-10} \text{ m W}}{f_e T \epsilon (1 - e^{-\frac{35}{T}})}$$

En el caso del plutonio-239 en donde el período efectivo en el hueso es  $T = 200$  años, el factor  $(1 - e^{-\frac{35}{T}}) = 0.16$ .

Aplicando las ecuaciones (18) y (19) se llega a los valores siguientes de la C.M.A. de Pu en  $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ .

Pu soluble =	órgano crítico	=	Hueso
$f_a =$	0.2	$W =$	30
$f_e =$	$2.4 \times 10^{-5}$	$T =$	200
$m =$	$7 \times 10^3$	$\epsilon =$	270

De donde:  $(C.M.A.)_a = 1.8 \times 10^{-12}$   
 $(C.M.A.)_e = 1.3 \times 10^{-4}$

Valores recomendados:  $(C.M.A.)_a = 2 \times 10^{-12}$   
 (C.I.P.R.)  $(C.M.A.)_e = 10^{-4}$

Pu. insoluble - organo crítico = pulmones  
 $f_a = 0.12$        $T = 1$   
 $m = 10^3$        $\epsilon = 53$   
 $W = 15$

De donde:  $(C.M.A.)_a = 3.5 \times 10^{-11}$

Valor recomendado:  $(C.M.A.)_a = 4 \times 10^{-11}$   
 (C.I.P.R.)

De acuerdo a la ecuación (14) la Q.M.A. en pulmón

$$\frac{5.4 \times 10^{-5} \times 10^3 \times 15}{53} = 1.5 \times 10^{-2} \mu\text{Ci} = 5.55 \text{ Bq}$$

#### CASO DE EXPOSICION NO CONTINUA

Las normas profesionales han sido calculadas únicamente para el caso de exposición uniforme y continua. En la práctica las condiciones de trabajo quedan generalmente muy por abajo de esas normas, sin que la eventualidad de un exceso pasajero pueda ser descartada.

Es por esto que se considera generalmente como admisible, durante un período de 13 semanas consecutivas y en cierto caso un año, toda absorción (única, de corto período o discontinua) de una cantidad de radionúclido tal, que no pase las que han sido observadas en las C.M.A. continuas en el período considerado.

En caso de inhalación pueden por consiguiente, considerarse como equivalentes todas las exposiciones que obedecen a la relación:

$$\frac{Ca}{(C.M.A.)_a} \times t = 500 \text{ (ó 2000)} \dots\dots\dots (20)$$

Donde:

Ca = Concentración observada en el aire (mismas unidades que  $(C.M.A.)_a$  ).

t = tiempo de exposición en horas

500 = número de horas de trabajo en un trimestre

2000 = número de horas de trabajo en un año.

En estas condiciones la dosis total entregada al órgano crítico después del decaimiento efectivo completo, o después de 50 años para los radionúclidos de un período efectivo muy largo, será igual a la dosis máxima admisible trimestral (o anual).

Siguiendo el período efectivo T, esta dosis puede ser entregada en un tiempo muy corto o extenderse sobre la duración de la vida profesional.

En el caso del plutonio-239

$\frac{\text{Ca}}{(\text{C.M.A.})_a} \times t = 500$  cuando se entrega al hueso una dosis de 8 rems en 50 años repartidos de una manera prácticamente uniforme durante todo este período.

La intensidad de irradiación del esqueleto, después de una absorción única no pasará en efecto de 45 m rems durante el primer trimestre, sino que será de alrededor 1/200 del máximo permisible para este órgano.

La exposición continua de las C.M.A. durante un trimestre y un año debida al plutonio-239 corresponde a las actividades siguientes (en  $\mu\text{Ci}$ ).

<u>En 13 semanas</u>	<u>En 1 año</u>
Ingestión 7	28
Inhalación $1.25 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$
Inhalación $2.5 \times 10^{-2}$ (Pu insoluble)	0.1

Capítulo 11

PARTE EXPERIMENTAL.

## MÉTODOS DE DETECCIÓN

### a) Métodos directos

Estos métodos se refieren a las mediciones efectuadas directamente sobre el individuo.

La emisión  $\gamma$  del Pu-239 es muy escasa para ser de alguna utilidad.

La emisión  $X$  de energía media 17 KeV sería muy útil si la sensibilidad de detección no fuera tan baja, puesto que se trata de Rayos X blandos emitidos en porcentajes de apenas 4%.

El espesor de absorción medio de esta radiación para los tejidos blandos es de 0.6 cm. Sin embargo, la absorción no sigue una ley exponencial, ya que el 3% de la radiación atraviesa todavía 4 cm. Por el contrario los huesos son prácticamente opacos a esta radiación.

Sobre el plan práctico, los detectores de Rayos X son particularmente útiles para detectar el plutonio-239 en las heridas y en los pulmones.

El detector de centelleo equipado de un cristal de NaI(Tl) de 1 mm. de espesor y de 3 cm. de diámetro está bien adaptado para la medición de la contaminación de heridas.

La eficacia de detección de los Rayos X es casi de 100% y con un blindaje de plomo de 10 cm. de espesor, el fondo es inferior a 1 cpm en la banda característica de Pu-239.

El límite de detección varía, según la profundidad de la contaminación entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$   $\mu$  Ci.

b) Métodos indirectos.

Estos comprenden la determinación de plutonio en medios biológicos. Son los únicos que permiten evaluar la carga corporal con sensibilidad suficiente. Estos se mencionan en el siguiente capítulo.

TRABAJO EXPERIMENTAL.

a) Discusión del Método

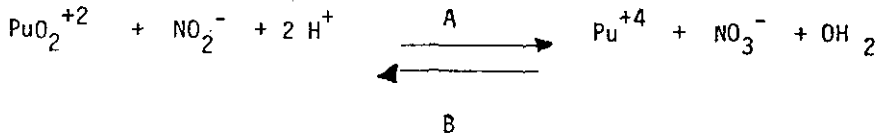
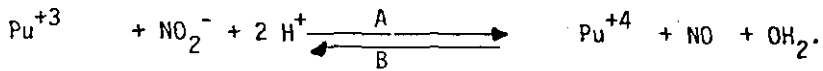
El método se basa en la utilización de resinas de intercambio iónico. La resina empleada es la Dowex-I, la cual se escogió por su alta sensibilidad y excelente purificación obtenidas gracias a la fijación del plutonio (+4), convertido en un complejo por los iones  $\text{NO}_3^-$ , sobre la resina aniónica. (9), (10), (11), (12) y (13).

Se sabe que en medio nítrico o clorhídrico el plutonio (+4) forma una serie de complejos diferentes según la acidez. En medio ácido concentrado (7 u 8 N) estos complejos de plutonio están cargados negativamente y son del tipo  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^-$  o del tipo  $\text{PuCl}_6^-$  (4), que se fijan fuertemente sobre las resinas aniónicas.

Para obtener la acidez deseada se puede emplear medio clorhídrico o nítrico 8 N (separadamente) sobre resinas



Dowex-1, 50-100 mallas. Al ácido empleado se le agrega nitrito de sodio antes de pasarlo por la resina. El ácido nitroso formado es un agente óxido-reductor que estabiliza al plutonio a la valencia 4 (oxida al plutonio +3 y reduce al plutonio +6) según las reacciones siguientes:



Utilizando una acidez fuerte, el  $\text{Pu}^{+4}$  queda fuertemente acomplejado, el equilibrio de la reacción se desplaza y las reacciones son prácticamente totales en el sentido A. (15). Después de la fijación y lavado con los ácidos 8 N correspondientes, la elución se realiza a una acidez 0.5 N. Usando ácido clorhídrico la elución es rápida y cuantitativa (con un rendimiento de 98 %), en el otro caso, usando ácido nítrico, la elución es larga, difícil e incompleta. Esta puede mejorarse añadiendo un reductor (hidroxilamina) (16) al líquido eluyente, aunque la operación es larga, se pueden obtener excelentes resultados, expulsando de la columna el exceso de  $\text{HNO}_3$  por medio de  $\text{HCl}$  8 N y haciendo la elución con una solución reductora de base ácida ( $\text{HCl}$  + hidroxilamina) sin que haya fuga de plutonio. La elución es también rápida y cuantitativa como en medio clorhídrico y se conservan las ventajas de la fijación nítrica. Lo más importante del método es la excelente eliminación de iones que intervienen en la determinación de plutonio, (hierro y

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

uranio en particular) imposibles de eliminar en medio clorhídrico. El fierro puede estar presente a nivel de trazas, en agua y en algunas muestras biológicas y con su presencia en la muestra final se tiene el riesgo de que los resultados se vean falseados por autoabsorción. También es evidente que la necesidad de detectar ínfimas cantidades de plutonio exige eliminar las trazas de otros emisores alfa especialmente de uranio.

La técnica consiste en:

- I. Concentración de Plutonio
- II. Purificación mediante resinas
- III. Montaje y medición de la muestra

#### I. CONCENTRACION DE PLUTONIO.

##### 1<sup>o</sup> Coprecipitación del plutonio.

Las trazas de plutonio se encuentran diluidas en un gran volumen por lo que se procede a una concentración. Hay muchas opiniones en lo que concierne a la necesidad de proceder a una mineralización previa de la orina. Parece ser que no es necesaria la parte preliminar de evaporación y oxidación, que por otra parte toma mucho tiempo. (17).

La coprecipitación de plutonio en la orina se efectúa a una temperatura cercana a la ebullición en medio alcalino usando como acarreador a los fosfatos de calcio y magnesio, constituyentes normales de ésta. El sobrenadante se elimina por decantación después se centrifuga

para descartar la mayor parte de los constituyentes orgánicos y minerales presentes inicialmente en la orina. Un enjuague ulterior del recipiente donde se efectuó la precipitación con ácido nítrico caliente es necesario para no perder el plutonio por adsorción sobre las paredes de éste.

Se sabe que la excreción de los constituyentes normales de la orina, calcio y magnesio en particular está sujeta a fluctuaciones importantes según el individuo y aun en la misma persona, según el régimen alimenticio y la hora de la emisión, sin hablar de los estados patológicos. Estas variaciones se atenúan por el hecho de que la orina necesaria para el análisis de plutonio se colecta durante un período de varios días y a diversas horas.

La variación de la cantidad de calcio y magnesio parece ser que tiene poca importancia en grandes límites. Si el precipitado de fosfatos se viera excepcionalmente reducido, sería bueno por precaución agregar a la orina 1 ml. de ácido fosfórico al 85% y 100 mg. de calcio.

## 2º Preparación del líquido de fijación.

El recipiente donde se efectuó la precipitación de los fosfatos se enjuaga cuidadosamente con un volumen conocido de ácido nítrico concentrado ( $\rho = 1.33$ ) calentando ligeramente (20 ml. son suficientes para esta operación). El ácido donde se encuentran presentes los fosfatos se pone en un tubo de centrifuga. La solución obtenida contiene

todavía la materia orgánica que conviene destruir. Se puede evaporar y después calcinar en cápsula de sílice (la cantidad de ácido usado para enjuague no tiene importancia en este caso). Un proceso más satisfactorio consiste en mineralizar directamente la solución en el tubo de centrífuga con peróxido de hidrógeno concentrado. Al principio se pone sobre la abertura del tubo, un pequeño embudo al cual se le ha cortado el tallo. Se agregan 5 ml de agua oxigenada al 30% (100 volúmenes), y se calienta progresivamente en baño de arena. La mineralización se efectúa rápidamente. Se sigue agregando agua hasta que la reacción se pare. Después de haber medido el volumen de la solución obtenida se agrega ácido nítrico hasta una concentración total en iones  $\text{NO}_3^-$  9N.

En estas condiciones la acidez nítrica se sitúa entre 7 y 8 N. A esta concentración de nitratos la fijación del plutonio, no está influenciada por variaciones muy grandes del medio ácido.

A la solución se le agrega nitrito de sodio el cual se introduce en pequeñas cantidades y se agita para destruir las trazas de peróxido de hidrógeno y para volver al plutonio a la valencia 4. Después de un reposo de 15 minutos se lleva el tubo de centrífuga a baño maría para expulsar el exceso de vapores nitrosos, ya que sin esta precaución se forman burbujas en la columna, las cuales van a interferir la buena elución de la misma.

## II. PURIFICACION SOBRE LA RESINA

La solución se pasa sobre resina dowex-1, 50-100 mallas. Antes de usar la resina nueva, se pone en medio nítrico 8 N. Es importante no escoger columnas muy pequeñas que frenen la velocidad de elución. Se utilizan columnas de 1 cm. de diámetro y 13 cm. de altura. La fijación se efectúa normalmente a la velocidad de 1 a 2 ml/cm<sup>2</sup>/min. La columna se lava con ácido nítrico 8 N para eliminar los iones restantes de calcio, magnesio y eventualmente fierro y uranio. La fijación de los 3 primeros es prácticamente nula, la de los iones uranilo no es despreciable pero queda suficientemente débil para poderla sacar por lavado nítrico. En la práctica el ácido nítrico que se usa para lavar debe ser del orden de 12 volúmenes de columna. El lavado nítrico de la columna es seguido de otro con HCl 8 N para expulsar al HNO<sub>3</sub>; uno ó dos volúmenes de columna son suficientes para este fin. Esta operación se hace sobre todo cuando la orina contiene trazas de Th y es probable que la mayoría de los iones Th<sup>+4</sup> queden fijos en la columna después del lavado nítrico en razón de la Kd bastante importante de este elemento. Se sabe que por el contrario el Th<sup>+4</sup> no se fija en medio clorhídrico 8N. La cantidad de ácido clorhídrico empleado es de 6 volúmenes de columna.

La elución del plutonio se efectúa sin dificultad por medio de una solución reductora de base ácida. Se usa una solución 0.1 N de clorhidrato de hidroxilamina en HCl 0.02 N; en presencia de un reductor, la acidez del medio parece tener poca importancia ya que el plutonio (+3) formado no se fija sobre la resina aniónica. La elución sin

hidroxilamina es mucho más larga y difícil. En la práctica se vio que todo el plutonio se extrae con una solución de 4 veces el volumen de la columna.

### III. MONTAJE Y MEDIDA DE LA MUESTRA

El "eluato" se evapora lentamente sobre una parrilla (sin que llegue a la ebullición) hasta sequedad. El residuo se recoge con pequeñas porciones de  $\text{HNO}_3$  8N enjuagando cuidadosamente las paredes del vaso. Se evapora en una cápsula o vidrio de reloj con ayuda de una lámpara de rayos infrarrojos. Se calienta progresivamente bajo una llama para destruir el exceso de hidroxilamina. El residuo es inapreciable. Cuando esté fría la muestra se cuenta por espacio de varias horas con un detector de centelleo, el cual tiene una eficiencia de 37% y un fondo del orden de 7 cuentas por hora.

## TECNICA EMPLEADA (2)

1. Recoger las orinas en un Erlenmeyer de 2 lts. conteniendo de 10 a 15 ml. de ácido clorhídrico o nítrico concentrado.
2. A un litro de orina, agregar 50 ml. de hidróxido de amonio concentrado. Dejar calentar durante 10 minutos casi a ebullición y agitar frecuentemente.
3. Dejar reposar una hora y decantar, después aspirar el máximo de sobrenadante, centrifugar el residuo en una o varias veces. Pasar el precipitado a un tubo de centrífuga, las últimas trazas de precipitado pasarlas con ayuda de agua amoniacal. Descartar el sobrenadante.
4. Enjuagar cuidadosamente el Erlenmeyer con un volumen medido (del orden de 20 ml. de ácido nítrico concentrado). Centrifugar.
5. Agregar al precipitado ácido nítrico fumante. Pasar, a un vaso y evaporar a sequedad. Agregar agua oxigenada de 110 volúmenes (30%).
6. Volver a agregar ácido nítrico y agua oxigenada (hasta obtener un precipitado blanco). Dejar enfriar.
7. Agregar 80 ml. de ácido nítrico 8N. Dejar enfriar durante un cuarto de hora.

8. Agregar 4 ó 5 gramos de nitrito de sodio sólido, agitar y dejar reposar 15 min. Calentar agitando para expulsar el exceso de vapores nitrosos.
9. Pasar la solución sobre una columna de resina Dowex I, 50 - 100 mallas en medio nítrico 8N.

Especificaciones de la Columna

Diámetro      1 cm  
Altura          13 cm  
Volumen ocupado  
por la resina    10 ml.  
Velocidad de  
paso            1 a 2 ml /cm<sup>2</sup>/min.

10. Pasar enseguida sobre la columna 120 ó 100 ml. ácido nítrico 8 N, después 60 ml. de ácido clorhídrico 8 N a una velocidad de 1 ml/cm<sup>2</sup>/min.
11. Eluir con una solución 0.1 N (90 ml) de clorhidrato de hidroxilamina en ácido clorhídrico 0.2 N. A una velocidad de elución de 0.5 a 1 ml/cm<sup>2</sup>/min. (1.5 g de hidroxilamina en 270 ml. de ácido clorhídrico 0.2 N<sub>r</sub>).
12. Recoger el eluato en un vaso de 100 ml. Evaporar a sequedad evitando la ebullición.
13. Recoger el residuo en caliente con pequeñas porciones de ácido nítrico 8 N enjuagando cuidadosamente las paredes del vaso. Evaporar sobre un vidrio de reloj con ayuda de una lámpara de rayos infrarojos, calentar progresivamente sobre una flama hasta la desaparición de vapores.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



14. Dejar enfriar y contar. En un contador de centelleo Alfa.

CALCULOS:

Actividad en:

$$pCi/1. = \frac{C.P.M.}{(2.22) (A) (B) (C)} + \frac{1.96 \sqrt{\frac{C.P.M._s}{T_s} + \frac{C.P.M._f}{T_f}}}{(2.22) (A) (B) (C)}$$

donde: C.P.M. = Cuentas por minuto netas

A = Eficiencia de conteo

B = Volumen empleado

C = Rendimiento químico

C.P.M.<sub>s</sub> = Cuentas por minuto de la muestra

C.P.M.<sub>f</sub> = Cuentas por minuto del fondo

T<sub>s</sub> = Tiempo de conteo de la muestra

T<sub>f</sub> = Tiempo de conteo del fondo

$$A = \frac{C.P.M.}{D.P.M.} \times 100 \%$$

El conteo se reporta empleando un intervalo de confianza de  $2\sigma$ .

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## CARACTERISTICAS DEL EQUIPO DE CONTEO

Marca: SCHUMBERGER - SAIP

Modelo: DCS-332

Centellador de Sulfuro de Zinc

Diámetro útil del centellador 116 mm.

Foto multiplicador 55 AVP (PHILLIPS)

Fondo de 1 a 2 cuentas por hora

Eficiencia de conteo para el Pu-239 de 37%

Espesor de la ventana aluminio 1 mg/cm<sup>2</sup>

## CARACTERISTICAS DEL RADIONUCLIDO

Radionúclido <sup>239</sup>Pu

Actividad 3.02 x 10<sup>-3</sup> μCi en 20 ml. de HNO<sub>3</sub>

Fecha: 6 de Enero de 1977

Actividad por mililitro 151 p Ci.

Se prepararon 3 grupos de 10 muestras, de 1500 ml. de orina, cada una, a las cuales se les agregaron diferentes actividades.

1<sup>o</sup> GRUPO

Tiempo de Conteo 30 min.

Eficiencia de conteo equipo 37%

Actividad agregada 167 d.p.m. a cada muestra

NUMERO MUESTRA	ACTIVIDAD pCi/l.	RENDIMIENTO QUIMICO %
1	72.00 $\pm$ 2.7	96
2	71.72 $\pm$ 2.7	95
3	66.44 $\pm$ 2.6	88
4	53.60 $\pm$ 2.4	71
5	58.14 $\pm$ 2.5	77
6	73.24 $\pm$ 2.8	97
7	70.97 $\pm$ 2.8	94
8	67.19 $\pm$ 2.6	89
9	65.69 $\pm$ 2.6	87
10	67.19 $\pm$ 2.6	89

2º GRUPO

Tiempo de Conteo 120 min.

Eficiencia 37%

Actividad agregada 16.7 d.p.m. a cada muestra

NUMERO MUESTRA	ACTIVIDAD pCi/l.	RENDIMIENTO QUIMICO %
1	9.12 ± 1.1	99
2	8.86 ± 1.09	96
3	7.38 ± 0.99	86
4	8.03 ± 1.03	87
5	6.92 ± 0.96	75
6	7.75 ± 1.02	84
7	7.38 ± 0.99	80
8	8.12 ± 1.04	88
9	7.85 ± 1.02	85
10	7.56 ± 1.00	82

3º GRUPO

Tiempo de conteo 600 min.

Eficiencia 37 %

Actividad agregada 1.67 d.p.m. a cada muestra

NUMERO MUESTRA	ACTIVIDAD pCi/l.	RENDIMIENTO QUIMICO %
1	1.63 ± 0.08	87
2	1.69 ± 0.08	91
3	1.49 ± 0.079	80
4	1.63 ± 0.08	88
5	1.50 ± 0.08	82
6	1.58 ± 0.08	85
7	1.62 ± 0.08	87
8	1.58 ± 0.08	85
9	1.67 ± 0.084	90
10	1.63 ± 0.08	88

### Capítulo III

#### CONCLUSIONES

## C O N C L U S I O N E S

Todas las técnicas existentes para determinar plutonio en medios biológicos (a nivel de trazas) se basan en distintas combinaciones de los siguientes procedimientos:

- Coprecipitación con acarreadores. Entre los acarreadores que pueden usarse están, entre los más usuales:
  - a) Fosfatos alcalinoterreos Pu III, IV y VI
  - b) Oxalato de calcio, Pu III y IV
  - c) Fosfato de bismuto, Pu III
  - d) Fluoruro de Lantano.
  
- Extracción por solventes:
  - a) Cupferrón (Fe III sirve de acarreador) en  $\text{CHCl}_3$ : Pu IV.
  - b) T.T.A. (tenoil-trifluor-acetona) en benceno o tolueno) Pu IV.
  
- Intercambio Iónico. Complejos de plutonio - IV en medio ácido sobre resinas aniónicas.
  
- Electrodeposición en medio ácido o alcalino.
  
- Métodos de conteo:
  - a) Centelleo ZnS
  - b) Contador proporcional

c) Emulsiones nucleares (por trazas producidas por las partículas alfa).

De las técnicas antes expuestas se escogió para co-precipitar el plutonio en medio alcalino sobre los fosfatos alcalinoterreos (calcio y magnesio) por ser el método más sencillo y rápido ya que estos se encuentran presentes como constituyentes normales de la orina y se obtiene a temperaturas cercanas a la ebullición un precipitado gelatinoso el cual se sedimenta rápidamente, realizando un acarreo cuantitativo de las trazas de plutonio. Además de que no se introducen impurezas como sería el caso de emplear como acarreador el fluoruro de lantano, el cual tendría que ser previamente purificado para eliminar contaminaciones.

Para separar el plutonio se escogió el método de intercambio iónico, por ser éste un método rápido, sencillo, barato y puede hacerse en serie para análisis de rutina que es el propósito de este trabajo. La resina es fácilmente regenerable y llega a usarse hasta 20 ciclos sin que pierda sus propiedades, actuando exactamente igual que una resina nueva. Tiene este método un buen rendimiento químico (86%) y el plutonio es fácilmente separado del hierro, uranio y torio, que suelen acompañarlo en la orina contaminada. La sensibilidad del método permite detectar hasta 1 d.p.m. Si lo que se busca es aumentar la sensibilidad puede usarse la técnica de depósito electrolítico, pero ésta técnica es muy larga y en este caso se prefiere la rapidez, ya que la sensibilidad



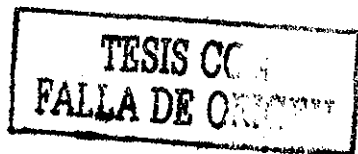
que nos dá el método empleado es suficiente. Como el límite de detección depende esencialmente de las técnicas empleadas para medir las alfas; el empleo de emulsiones nucleares, (conteo de trazas alfa) emitidas por un depósito electrolítico de plutonio permite registrar 0.05 c.p.m. ó sea un poco más de 0.02 pCi. Pero esta técnica es particularmente larga (una semana de exposición); se necesita material especial: conjuntos de electrodeposición, cámaras y microscopios de autoradiografías, por lo cual no es recomendado para un análisis de rutina.

Capítulo IV

BIBLIOGRAFIA

# B I B L I O G R A F I A

1. WILLIAMS K.  
"Studies of the toxicology of Plutonium"  
Report A.E.R.E. R. 2970, 1959.
  
2. LANCHAM W.H. BASSETT S.H., HARRIS P.S. ET  
CARTER R.E.  
"Distribution and excretion of plutonium administered  
intravenously to man, Los Alamos Scientific Laboratory,  
La 1151, September 20, 1950.
  
3. HENRY PH.  
"Metabolisme et Toxicologie du Plutonium-239. Evaluation  
de la Contamination du Plutonium urinaire a l'aide des  
résines échangeuses d'ions". Note C.E.A. No. 2381, 1963.
  
4. STOVER B.J. ATHERTON D.R., KEILLER N.  
"Metabolism of 239 Pu in adult beagle dogs"  
Radiation research - Volumen 10 No. 2,  
February 1959. P 130
  
5. ARNOLD J.S. AND JEE W.S.  
"Pattern of long term skeletal remodeling revealed  
by autoradiographie distribution of 239 Pu in dogs"  
Health Physics - volumen 8, 1962 - P 705 707



6. FOREMAN H. MOSS W AND LANGHAM W.  
"Plutonium accumulation from Long term occupational exposure".  
Health Physics Volumen 2 (4), May 1960 P - 326 - 333
  
7. LANGHAM W.H.  
"Determination of internally deposited radioactive isotopes from excretion analyses"  
A.M. Ind. H y G Assoc. Volume 17 - 1956 P 305 - 318
  
8. BAKES C.V.  
Analysis of Thorium  
A/cont. 15/p. 918/U.S.A. Vol. 58 Jun. 1958
  
9. TOBER F.W.  
Concentration and purification of Uranium, Plutonium and Neptunium by ion exchange in nuclear y safe equipment. 1966
  
10. SIKKELAND T.  
"The separation of plutonium from uranium and fission products with ion exchange columns"  
Jener report, No. 33. 1955
  
11. SIKKELAND T. ET JUUL J.  
"Anion exchange studies of plutonium"  
Jener. Report No. 44, September 1966.

12. LINGJAERDE R.O.  
"Separation of plutonium and fractionation of fission products by ion exchange"  
Kjeller, avril 1957.
13. PHILLIPS G. JENKINS B.N.  
The removal of plutonium before the analysis of mixed fission products, J. inorg. nucl. chem. U.S.A.  
Vol. 4 1957 - P 220 - 224
14. CARLSON GORAN  
The extraction of plutonium at various oxydation potencial, A/Conf/15/, Sweden, June 1958 P 137
15. SEABORG et KATZ  
The actinides elements,  
Volumen IV, 14A, Mc Graw Hill 1966, P. 337-339
16. METZ C.F.  
The analytical chemistry of plutonium  
Tenth annual summer symposium  
Nucleonics and analytical chemistry  
Volumen 29, No. 12 December 1957
17. MARSHALL SANDERS Jr. S.  
Determination of plutonium in urine.  
(1956). P 146
18. KINKEL M.P. AND BIKIS B.O.  
"Toxicity of Plutonium in mice"  
Health Physics - Volumen 8 1962