

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE EMISORES ALFA
EN MUESTRAS BIOLÓGICAS Y APLICACIÓN AL
CÁLCULO DE DOSIS INTERNAS**



Memoria que para optar al grado de Doctor presenta:
Alicia Alvarez García

Director: Dr. Luis Polo Díez

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido realizada en las instalaciones del Servicio de Protección Radiológica del Ciemat. Al finalizarla, no quisiera olvidar a ninguna de las personas e instituciones que han contribuido a su realización:

- El Dr Luis Polo, Director del Departamento de Química Analítica de esta facultad que aceptó la dirección de este trabajo, por su continuo apoyo y ayuda.

- El Jefe del Servicio de Protección Radiológica del Ciemat, D.Carlos Sancho Llerandi por haberme dado todo tipo de facilidades para la realización del trabajo.

- Mis compañeros del Laboratorio de Medidas de Protección Radiológica, Ernesto Higuera y José María Montero por su colaboración en los trabajos experimentales, Sinesio Salvador por sus enseñanzas, y muy especialmente quiero agradecer a Nuria Navarro su inestimable ayuda en numerosos aspectos técnicos y sobre todo su constante apoyo moral.

- Mis compañeras del Ciemat, las Dras Catalina Gascó y Begoña Artiñano, por sus acertados consejos y constante estímulo.

- Mr Richard Shaw, representante en Europa de la empresa Eichrom Ic., por su incesante envío de bibliografía sobre cromatografía de extracción.

- La asociación francesa PROCORAD (Association pour la Promotion du Controle de Qualite des analyses de Biologie Médicale en Radiotoxicologie) por su extraordinaria acogida como laboratorio participante en los ejercicios de intercomparación, y en particular a su secretario Mr Jean-Claude Harduin, Jefe del laboratorio de Biología Médica del centro nuclear de La Hague (Francia).

- El Dr Alberto Quejido por su asesoramiento en temas estadísticos.

- Mi compañero del Servicio de Protección Radiológica del Ciemat, Enrique Correa, por su valiosa ayuda en elaboración de gráficos.

- D. Angel Blanco, de la empresa Tecnasa, por su colaboración en los temas relacionados con el sistema de espectrometría alfa.

- Mi compañero del Ciemat, José Carlos Sáez, Jefe del Servicio de Dosimetría Externa, por sus acertadas observaciones.

- D. Rafael Saenz Gancedo, mi antiguo jefe en el Servicio de Protección Radiológica del Ciemat, que destinó horas de su tiempo de "jubilado" a la corrección de esta memoria.

- M^a Rosario Arranz por su ayuda en la preparación de la presentación del trabajo.

- El personal del Servicio de Reprografía del Ciemat por su valiosa colaboración.

- Mi madre, cuya ayuda en los temas de casa me ha hecho disponer de horas extra para la realización del trabajo y para asistir a los cursos de doctorado.

- Mi marido, Ignacio Arranz, por su constante apoyo y sus objetivos comentarios sobre la redacción de la memoria.

INTRODUCCIÓN	3
--------------------	---

CAPÍTULO I CONCEPTOS DE PROTECCION RADIOLÓGICA

I.1.- EFECTOS BIOLÓGICOS PRODUCIDOS POR LAS RADIACIONES IONIZANTES	9
I.2.- MAGNITUDES DOSIMÉTRICAS	11
I.2.1.- MAGNITUDES BÁSICAS	12
I.2.2.- MAGNITUDES SECUNDARIAS.....	15
I.3.- SISTEMA DE PROTECCIÓN	17
I.3.1.- LÍMITES BÁSICOS DE DOSIS.....	19
I.3.2.- LÍMITES DERIVADOS DE DOSIS.....	20
I.4.- EVALUACIÓN DE DOSIS INTERNAS	21
I.4.1.- MODELOS TEÓRICOS	22
I.4.1.1.- Pulmonares	24
I.4.1.2.- Tracto Gastrointestinal.....	27
I.4.1.3.- Biocinéticos.....	28
I.4.2.- CÁLCULO DE INCORPORACIONES	29

CAPÍTULO II TÉCNICAS DE SEPARACIÓN Y MEDIDA DE EMISORES ALFA EN MUESTRAS BIOLÓGICAS

II.1.- OBJETIVOS DE LA DETERMINACIÓN DE EMISORES ALFA EN MUESTRAS BIOLÓGICAS	33
II.2.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS EMISORES ALFA.....	36
II.2.1.- ISÓTOPOS DEL URANIO.....	37
II.2.2.- TRANSURÁNIDOS	40
II.3.- TÉCNICAS DE MEDIDA	41
II.3.1.- ESPECTROMETRÍA ALFA	42
II.3.1.1.- Análisis de Espectros alfa	42
II.3.1.2.- Preparación de fuentes.....	44
II.3.1.3.- Detectores	46
II.3.2.- MEDIDA DE URANIO NATURAL MEDIANTE FOSFORIMETRÍA.....	47
II.4.- PREPARACIÓN DE MUESTRAS	51
II.4.1.- TIPOS DE MUESTRAS	51
II.4.2.- PRECONCENTRACIÓN DE MUESTRAS	52
II.5.- SEPARACIONES QUÍMICAS	54
II.5.1.- TRAZADORES	55
II.5.2.- MÉTODOS TRADICIONALES DE SEPARACIÓN	58
II.5.3.- CROMATOGRAFÍA DE EXTRACCIÓN	60

CAPÍTULO III

DESCRIPCIÓN Y CALIBRADO DE LA INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA

III.1.- ESPECTROMETRÍA ALFA.....	67
III.1.1.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.....	67
III.1.1.1.- Detectores utilizados.....	68
III.1.1.2.- Descripción del Espectrómetro.....	69
III.1.1.3.- Electrónica asociada.....	72
III.1.2.- CALIBRADO DEL SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA ALFA.....	74
III.1.2.1.- Ajuste de los parámetros experimentales.....	74
III.1.2.2.- Estudio de las características de los detectores.....	75
III.1.2.3.- Calibrado en energías y eficiencias.....	75
III.1.2.4.- Determinación del fondo.....	77
III.2.- FOSFORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.....	77
III.2.1.- COMPONENTES DEL EQUIPO DE MEDIDA.....	77
III.2.2.- CALIBRADO DEL EQUIPO.....	79

CAPÍTULO IV

PROCEDIMIENTOS DE PREPARACIÓN, ANÁLISIS Y MEDIDA DE EMISORES ALFA EN MUESTRAS BIOLÓGICAS

IV.1.- APARATOS, MATERIALES Y REACTIVOS.....	85
IV.2.- MUESTRAS.....	86
IV.2.1.- PROCEDIMIENTO DE RECOGIDA.....	86
IV.2.2.- PROCEDIMIENTOS DE PREPARACIÓN.....	87
IV.2.2.1.- Muestras de orina.....	87
IV.2.2.2.- Muestras fecales.....	88
IV.3.- PROCEDIMIENTOS DE SEPARACIÓN QUÍMICA.....	89
IV.3.1.- SEPARACIÓN DE URANIO.....	91
IV.3.2.- SEPARACIÓN SECUENCIAL DE PLUTONIO, AMERICIO Y URANIO.....	92
IV.3.2.1.- Plutonio.....	92
IV.3.2.2.- Americio.....	92
IV.3.2.3.- Uranio.....	94
IV.4.- PREPARACIÓN DE FUENTES.....	94
IV.5.- CÁLCULOS.....	96
IV.5.1.- RENDIMIENTO QUÍMICO.....	96
IV.5.2.- ACTIVIDADES.....	96
IV.5.3.- INCERTIDUMBRES DEBIDAS AL RECUENTO.....	97
IV.5.4.- ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE.....	97

CAPÍTULO V OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA

V.1.- OBJETIVOS DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL	101
V.2.- DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA	101
V.3.- RENDIMIENTOS DE LA PREPARACIÓN DE FUENTES.....	104
V.4.- ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE URANIO	104
V.4.1.- ELUCIÓN EN LA RESINA AG1X10.....	105
V.4.2.- ELUCIÓN EN LA COLUMNA UTEVA.....	107
V.4.3.- RESULTADOS.....	109
V.5.- ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN SECUENCIAL DE PLUTONIO, AMERICIO Y URANIO.....	110
V.5.1.- ELUCIÓN DE PLUTONIO EN LA RESINA AG1X2	112
V.5.1.1.- Descripción de los ensayos experimentales.....	112
V.5.1.2.- Resultados	114
V.5.2.- ELUCIÓN DE URANIO Y AMERICIO EN LA COLUMNA TRU.SPEC.....	115
V.5.2.1.- Descripción del estudio experimental	116
V.5.2.2.- Resultados	119

CAPÍTULO VI PARTICIPACIÓN EN INTERCOMPARACIONES INTERNACIONALES

VI.1.- DESCRIPCIÓN DE LOS EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN	123
VI.2.- EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN Y EXACTITUD DE LOS RESULTADOS	124
VI.2.1.- COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON VALORES CERTIFICADOS	124
VI.2.2.- COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON EL VALOR MEDIO DE LOS PARTICIPANTES	125
VI.3.- EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIONES DE ANÁLISIS DE PLUTONIO EN ORINA ..	127
VI.3.1.- RESULTADOS 1993.....	127
VI.3.2.- RESULTADOS 1994.....	129
VI.3.3.- RESULTADOS 1995.....	131
VI.4.- EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN DE ANÁLISIS DE PLUTONIO Y ^{239}Pu EN HECES.....	133
VI.4.1.- RESULTADOS 1993.....	133
VI.4.2.- RESULTADOS 1994.....	135
VI.4.3.- RESULTADOS 1995.....	136
VI.5.- EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN DE ANÁLISIS DE URANIO EN ORINA.....	139
VI.5.1.- RESULTADOS 1993.....	139
VI.5.2.- RESULTADOS 1994.....	142
VI.5.3.- RESULTADOS 1995.....	144
VI.6.- ANÁLISIS DE LAS INTERCOMPARACIONES	146

CAPÍTULO VII

INTERPRETACIÓN DE EPISODIOS DE CONTAMINACIÓN INTERNA

VII.1.- EPISODIO DE CONTAMINACIÓN INTERNA DE URANIO	150
VII.1.1.- ANTECEDENTES	150
VII.1.2.- EVALUACIÓN	152
VII.1.3.- RESULTADOS.....	156
VII.2.- EPISODIO DE CONTAMINACIÓN INTERNA DE PLUTONIO.....	157
VII.2.1.- ANTECEDENTES	157
VII.2.2.- EVALUACIÓN	160
VII.2.3.- RESULTADOS.....	162
VII.3.- EPISODIO DE CONTAMINACIÓN INTERNA DE AMERICIO	163
VII.3.1.- ANTECEDENTES	163
VII.3.2.- EVALUACIÓN	164
VII.3.3.- RESULTADOS.....	166
VII.4.- INTERCOMPARACIÓN DE RESULTADOS.....	167
VII.5.- COMPARACIÓN DE CÁLCULOS DE INCORPORACIONES Y DOSIS OBTENIDOS CON LOS NUEVOS MODELOS DESCRITOS POR ICRP	170
CONCLUSIONES.....	173
BIBLIOGRAFÍA	179

INTRODUCCIÓN

Las radiaciones ionizantes son haces de partículas o rayos capaces de causar ionización en los átomos de cualquier medio que atraviesen. El proceso de ionización supone cambios en átomos y moléculas de las células vivas, que ocasionan desde trastornos transitorios hasta daños permanentes.

Todos los seres vivos han estado y están expuestos a la acción continua de las radiaciones ionizantes, procedentes tanto de los rayos cósmicos que llegan a la tierra desde el espacio exterior, como de las sustancias radiactivas que contienen los materiales de la corteza terrestre.

Por otra parte, la producción de radionucleidos artificiales y sus aplicaciones tecnológicas en múltiples campos de la actividad humana (Medicina, Agricultura,...), ha dado lugar en las últimas décadas a un incremento de la exposición a las radiaciones ionizantes. Los beneficios que para la sociedad producen estas prácticas, aplicadas con las limitaciones y procedimientos adecuados, son tales, que pueden ser consideradas actividades más aceptables que otras que se practican en sociedades desarrolladas. Su creciente utilización ha hecho necesario su control, sobre todo en los casos de personas que por su actividad profesional tienen un mayor riesgo de sufrir sus efectos.

La Dosimetría es la rama de la Ciencia que cuantifica los campos de radiaciones ionizantes y evalúa los efectos que producen en los tejidos vivos. Existen dos ramas complementarias de esta disciplina dependiendo de cómo se produzca la interacción de la radiación con el individuo: Dosimetría Externa e Interna.

Cuando la fuente de radiación esta situada fuera del organismo el efecto que produce sobre el individuo es una irradiación externa. La determinación de dosis externas requiere la caracterización del tipo y energía de la radiación incidente, lo que se realiza mediante dispositivos dosimétricos personales o de área (dosímetros). Este es el campo de trabajo de la Dosimetría Externa.

Si se produce un proceso de ingestión o inhalación de sustancias radiactivas y por tanto la fuente de radiación es incorporada al organismo, el efecto es una contaminación interna. El objetivo de la Dosimetría Interna es, en base a los resultados de las medidas experimentales individuales, realizar la correspondiente evaluación de dosis. El tipo de técnica experimental a utilizar depende de las características físicas del radionucleido incorporado. Las sustancias radiactivas emiten radiaciones en forma de partículas cargadas alfa, beta o en forma de radiaciones electromagnéticas muy penetrantes llamadas rayos gamma. En este último caso las medidas personales son "directas"; consisten básicamente en colocar un sistema de detección de la radiación gamma en las inmediaciones del individuo a controlar. Sin embargo, si el radionucleido incorporado es un emisor alfa o beta, la energía de dichas partículas se absorbe en el interior del organismo y ha de recurrirse a medidas en orina, heces o líquidos corporales para cuantificar la incorporación. Estas son las que se denominan "medidas indirectas".

El objetivo de este trabajo es el estudio de un caso particular dentro del campo de la *Dosimetría Interna: la incorporación de radionucleidos emisores de partículas alfa*. Estos emisores pertenecen a las series radiactivas naturales o son producidos artificialmente durante la realización de los procesos asociados a las diferentes etapas del ciclo del combustible nuclear.

La emisión de partículas alfa se produce con energías elevadas (entre 3 y 9 MeV), producen una ionización elevada y su recorrido es muy corto, por lo que ocasionan graves daños en el órgano o tejido dónde se hayan depositado los radionucleidos emisores tras un proceso de incorporación. Además todos los radionucleidos emisores alfa tienen largos períodos de semidesintegración física y eliminación biológica, lo que prolonga su efecto nocivo en el interior del cuerpo.

Cuando se produce una incorporación de este tipo, la correspondiente evaluación dosimétrica se realiza a partir de los datos experimentales obtenidos de los análisis de muestras de orina y/o heces, que implican la utilización de metodologías analíticas altamente especializadas. El problema consiste en concentrar la cantidad suficiente de radionucleido a medir, ya que se excreta una porción muy pequeña de la actividad incorporada, y en disponer de

instrumentación muy sensible capaz de detectar sus emisiones y cuantificar su concentración.

Este tipo de análisis se ha realizado durante los últimos 30 años aplicando técnicas de cromatografía de intercambio iónico o extracción líquido-líquido, siendo un proceso analítico largo y laborioso. En los últimos años se ha comenzado a aplicar una técnica denominada "cromatografía de extracción" que es un tipo de cromatografía de partición líquido-líquido que simplifica notablemente estos procesos de separación.

La parte experimental de este trabajo consistió en optimizar la metodología analítica aplicada a la determinación de plutonio, americio y uranio en muestras de orinas y heces. El resultado ha sido la obtención de nuevos procedimientos, que simplifican y mejoran notablemente estos procesos de análisis. Una vez realizada la separación química, la técnica de medida aplicada es la espectrometría alfa, complementándose en el caso del uranio con la aplicación de fosforimetría inducida con Láser.

La última parte del trabajo corresponde a la presentación de los resultados obtenidos en las intercomparaciones internacionales organizadas por PROCORAD (Association pour la promotion du controle de qualite des analyses de Biologie Medicale en Radiotoxicologie). Estas intercomparaciones constan de una serie de ejercicios de análisis en muestras de orina y heces, cuya resolución ha supuesto la validación externa de nuestro laboratorio.

En la parte del trabajo correspondiente a resultados también se incluye la aplicación de la metodología de cálculo de dosis a distintos episodios de contaminaciones planteados por un grupo de trabajo de la UE.

CAPÍTULO I
CONCEPTOS DE PROTECCIÓN RADIOLÓGICA

El ser humano ha estado expuesto desde sus orígenes a la radiactividad natural. El desarrollo científico y tecnológico de los últimos cien años, ha hecho posible la aplicación de radionucleidos naturales y artificiales en múltiples campos de la actividad humana, haciendo necesaria la aparición de la Protección Radiológica. El objetivo de esta especialidad es la protección de los individuos, de sus descendientes y de la población en su conjunto, frente a los riesgos derivados de las radiaciones ionizantes.

La necesidad de protegerse contra los efectos nocivos de la radiación se hizo patente tras los descubrimientos de los Rayos X por Roentgen y de la radiactividad por Becquerel, descubrimientos realizados a finales del siglo pasado. Los pioneros de estas investigaciones empezaron a sufrir diversas lesiones de tipo cancerígeno. En 1928 se creó el Comité Internacional de Protección contra los Rayos X y el Radio, como consecuencia de una decisión tomada por el Segundo Congreso Internacional de Radiología. Este Comité se transformó, en 1950, en la "International Commission on Radiological Protection" (ICRP de aquí en adelante), que desde entonces es la organización científica que se encarga de establecer la filosofía de la Protección Radiológica y de proporcionar, al mismo tiempo, recomendaciones para la utilización segura de las radiaciones ionizantes. Desde su creación, la Comisión ha emitido una larga serie de publicaciones, tanto sobre consideraciones generales como sobre temas específicos.

A partir de estas recomendaciones, universalmente aceptadas, cada país ha ido formulando y articulando su propia normativa de actuación. En nuestro país, dicha normativa está recogida en el Reglamento sobre Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes (B.O.E., 1992).

I.1 EFECTOS BIOLÓGICOS PRODUCIDOS POR LAS RADIACIONES IONIZANTES

Los átomos son ionizados por una serie de interacciones cuyo resultado es la pérdida de un electrón del átomo. Las radiaciones ionizantes son aquellas capaces de ionizar los átomos de

cualquier medio que atraviesen. Se trata de partículas cargadas de alta velocidad (ej. partículas alfa, partículas beta), que son emitidas por los radionucleidos o se originan secundariamente cuando radiaciones indirectamente ionizantes, tales como los rayos X, rayos gamma o neutrones, las expulsan de los átomos del medio. Estas partículas cargadas secundarias (habitualmente electrones y protones) dan lugar posteriormente a procesos de ionización o excitación de la misma forma que lo hacen las partículas cargadas primarias.

El proceso de ionización implica necesariamente un cambio, al menos transitorio, en los átomos, por lo que ello implica una alteración, a su vez, de la estructura de las moléculas de las que forman parte. Si las moléculas afectadas se encuentran en una célula viva, esta sufrirá daños, bien por la acción directa de la radiación o bien indirectamente por cambios sufridos a posteriori, tales como la inducción de radicales libres.

Durante casi un siglo de exploración de los usos de las radiaciones ionizantes, se han llevado a cabo amplios estudios de los efectos producidos en los seres vivos (Sthater,1991). La información de la que se dispone es posiblemente mayor que la asociada a cualquier otro riesgo ambiental.

No es objeto de esta memoria el estudio de la interacción entre la radiación y la materia viva. Los efectos que las radiaciones producen en las estructuras biológicas, los daños y las modificaciones celulares se han resumido en las recomendaciones de la ICRP (Publicación 60,1990).

La Protección Radiológica contempla dos tipos de efectos: estocásticos y no estocásticos. Estos últimos, también denominados deterministas, implican la pérdida funcional de los tejidos en órganos, debido al daño celular. Estos efectos se producen después de la exposición de determinados órganos o de todo el cuerpo a altas dosis de radiación. En este caso, tras el proceso de ionización, se producen daños celulares, y si estos no se reparan de forma adecuada, las células afectadas sucumben, no se reproducen o se modifican. La mayoría de los órganos y tejidos del cuerpo no se ven afectados incluso si pierden números sustanciales de células; pero, si el número perdido es lo suficientemente importante habrá un daño susceptible de ser observado, que se reflejará en una pérdida de función del tejido.

Tales daños no se producen por debajo de un cierto valor de dosis umbral, específico para cada uno de estos efectos biológicos, pero por encima de él, la gravedad del efecto producido será proporcional a la magnitud de la dosis recibida.

El segundo tipo, los efectos estocásticos, se manifiestan después de un período de latencia desde la exposición e incluyen el incremento del riesgo de cáncer y de trastornos hereditarios; estos efectos estocásticos parecen no tener umbral y pueden producirse a dosis bajas de radiación aunque su frecuencia es también baja.

El estudio de los efectos biológicos producidos por las radiaciones ha desarrollado una rama de la Ciencia denominada Radiobiología, y en base a estos estudios, se han establecido los límites de dosis tanto para trabajadores profesionalmente expuestos como para los miembros del público. En las distintas publicaciones de la ICRP se recoge una amplia bibliografía sobre este tema.

I.2 MAGNITUDES DOSIMÉTRICAS

La exposición de los tejidos biológicos y de los seres vivos a las radiaciones ionizantes puede dar lugar a la aparición de efectos biológicos nocivos de muy diversos tipos, tanto en su duración (temporales o permanentes) como en su naturaleza y gravedad.

En cualquier caso, se precisa disponer de una serie de magnitudes capaces de evaluar los efectos producidos por una determinada exposición y/o incorporación. La resolución del problema, en el que intervienen no sólo las distintas características de los diversos tipos de radiaciones en cuanto a su capacidad de inducir efectos (su "radioefectividad"), sino también la distinta "radiosensibilidad" de los diversos tejidos biológicos, ha conducido inevitablemente a definir un sistema de magnitudes físicas y dosimétricas que permiten resolver satisfactoriamente el problema.

1.2.1 MAGNITUDES BÁSICAS

En términos históricos, las magnitudes físicas ideadas para medir la cantidad de radiación transportada por un haz de radiación ionizante, o de los efectos producidos por el mismo al interactuar con la materia, se han basado en la determinación del número de sucesos de ionización producidos o de la cantidad de energía transferida, por unidad de masa, del haz de radiación a la materia en el proceso de su ionización.

El efecto puramente físico producido se define por la magnitud denominada dosis absorbida "D". La dosis absorbida se define como la energía depositada en la materia por unidad de masa, siendo su unidad el Julio por kilogramo, que recibe el nombre de Gray (Gy).

Los efectos producidos por las radiaciones no dependen sólo de la dosis absorbida. La misma cantidad de radiación provoca diferentes efectos biológicos en función del tipo y energía de radiación. Para contemplar este hecho se multiplica la dosis absorbida por un factor relacionado con la calidad de la radiación, obteniéndose la magnitud dosis equivalente en un órgano o tejido T "H_T" que evalúa los efectos biológicos derivados de la exposición de un determinado tejido u órgano (Nota a pie de página).

La dosis equivalente en un órgano o tejido "T" se define matemáticamente con la expresión siguiente:

$$H_T = \sum_R w_R \cdot D_{T,R} \quad (1.1)$$

D_{T,R}: Es la dosis absorbida promediada para todo el tejido u órgano T como consecuencia de la radiación R.

w_R: Es el factor de ponderación de la radiación.

La unidad de dosis equivalente es el Julio por Kilogramo y recibe el nombre de Sievert (Sv).

N. La definición de ésta y otras magnitudes así como su forma de cálculo fueron revisadas por la ICRP (Publicación 60,1990) en el año 1990 y aprobadas recientemente por el Parlamento Europeo (Directiva Comunitaria CE96/29/Euratom). En España la reglamentación vigente es el Reglamento de Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes editado en 1992, de acuerdo con Publicaciones anteriores de la ICRP. La adaptación de estas nuevas recomendaciones a la legislación española está todavía en preparación y se dispone de un plazo de cuatro años para que ésta se produzca. En esta memoria se utilizarán generalmente los nuevos conceptos y nomenclaturas definidas en la Directiva Comunitaria excepto en los casos en los que explícitamente se establecerá la forma de realización de los cálculos.

Las consecuencias para el funcionamiento global del organismo, para una misma dosis equivalente serán diferentes dependiendo de: el órgano o tejido irradiado, la uniformidad de la irradiación o de que diferentes órganos o tejidos reciban dosis de magnitudes distintas. Para asegurar que el efecto global o detrimento calculado para el organismo sea el mismo, con independencia de la uniformidad en la irradiación, se define la dosis efectiva.

Esta magnitud introduce los factores de ponderación W_T , definidos para cada órgano o tejido susceptible de sufrir efectos de tipo estocástico; estos valores están basados en estimaciones del riesgo de inducción de cáncer o de mutaciones genéticas en cada uno de ellos.

La dosis equivalente en cada órgano, multiplicada por el correspondiente factor, se denomina dosis efectiva. Esta magnitud evalúa las consecuencias globales de la exposición para el conjunto del organismo. La dosis efectiva es la suma de las dosis equivalentes ponderadas en todos los tejidos y órganos del cuerpo y viene dada por la expresión siguiente:

$$E = \sum_T w_T \cdot H_T \quad (1.2)$$

H_T : Es la dosis equivalente en el tejido u órgano T.

w_T : Es el factor de ponderación del tejido u órgano T.

Los factores w_T empleados en la expresión (1.2) son los que aparecen en la Tabla I.1.

Debido a que en la legislación española (BOE,1992) no se han incluido por el momento las recomendaciones internacionales recogidas en la Directiva Europea CE96/29/Euratom, a la dosis efectiva se le denomina H_e , y se calcula como la suma ponderada de las dosis equivalentes medias, recibidas en los distintos órganos y tejidos de acuerdo con la expresión siguiente:

$$H_e = \sum w_T \cdot H_T \quad (1.3)$$

El cálculo es el mismo que el de la expresión (1.2), pero los factores de ponderación de tejidos utilizados son los que aparecen en la Tabla I.2.

TABLA I.1. Factores de ponderación de los tejidos (Directiva Comunitaria 1996)

ÓRGANO	w_T
Gónadas	0,20
Mama	0,05
Médula ósea roja	0,12
Pulmón	0,12
Tiroides	0,05
Superficies óseas	0,01
Colon	0,12
Estómago	0,12
Vejiga	0,05
Hígado	0,05
Esófago	0,05
Piel	0,01
Resto	0,3

TABLA I.2. Factores de ponderación de los tejidos (Legislación Española 1992)

ÓRGANO	w_T
Gónadas	0,25
Mama	0,15
Médula ósea roja	0,12
Pulmón	0,12
Tiroides	0,03
Superficies óseas	0,03
Resto del organismo	0,3

I.2.2 MAGNITUDES SECUNDARIAS

La exposición a radiaciones ionizantes puede ser debida a una irradiación externa o interna. En el primer caso, la fuente de exposición se encuentra situada en el exterior del organismo y tiene lugar durante un período de tiempo determinado. En el caso de irradiación interna, el proceso tiene lugar a la inversa; la fuente, en este caso, está situada en el interior del organismo, donde el material radiactivo ha penetrado como consecuencia de inhalación de aire contaminado, ingestión de agua o alimentos contaminados o a través de heridas.

La evaluación de dosis internas exige disponer, además de las magnitudes básicas ya definidas, de otras denominadas secundarias. Dichas magnitudes tienen en cuenta que, tras el proceso de incorporación de un material radiactivo, hay un período de tiempo durante el cual (a tasa variable), este material está dando lugar a que los tejidos corporales reciban dosis equivalentes. Para considerar este efecto se define la dosis equivalente comprometida $H_T(\tau)$. La dosis equivalente comprometida es el sumatorio en el tiempo de la tasa de dosis equivalente, siendo τ el tiempo de integración en años tras la incorporación. Si τ no se especifica, se sobrentiende que su valor es 50 años en el caso de personas adultas. Matemáticamente es una integral de la forma siguiente:

$$H_T(\tau) = \int_{t_0}^{t_0+\tau} H_T(t) dt \quad (1.4)$$

La dosis efectiva comprometida, $E(\tau)$, es la suma de las dosis equivalentes comprometidas en un tejido u órgano como resultado de una incorporación, multiplicada cada una de ellas por el factor de ponderación tisular correspondiente w_T . Se obtiene según la siguiente fórmula:

$$E(\tau) = \sum_T w_T H_T(\tau) \quad (1.5)$$

Para cada tipo de radiación R, la $H_T(50)$ (la dosis equivalente comprometida se calcula por integración durante un período de 50 años) en un órgano determinado T a causa de la irradiación producida por un radionucleido distribuido en un órgano fuente, S, viene dado

por el producto de dos factores:

- Número total de transformaciones del radionucleido distribuido en el órgano, S, durante el período de 50 años posterior a su incorporación.
- Energía absorbida en el órgano T, modificada por el factor w_R , a causa de la irradiación de tipo R emitida por el radionucleido distribuido en S.

El cálculo de $H_T(50)$ para un órgano T vendrá dado por el sumatorio de este producto considerando todos los órganos S que puedan irradiar a T. De acuerdo con las últimas recomendaciones de la ICRP (Publicación 68, 1994), matemáticamente el cálculo se realiza según la expresión siguiente:

$$H_T(50) = \sum_S U_S(50) SEE(T \leftarrow S) \quad (1.6)$$

$U_S(50)$: Es el número de transformaciones nucleares del radionucleido en el órgano S, durante un período de 50 años posterior a su incorporación.

$SEE(T \leftarrow S)$: Es la Energía Efectiva Específica para la radiación R (modificada por su factor w_R) absorbida en el órgano, T, a partir de cada transformación que se produce en el órgano S.

La Energía Efectiva Específica se obtiene de acuerdo con la expresión siguiente:

$$SEE(T \leftarrow S) = \sum_R \frac{Y_R E_R w_R AF(T \leftarrow S)_R}{m_T} \quad (1.7)$$

Y_R = Rendimiento de la radiación R por transformación nuclear (Bq s)⁻¹.

E_R = Energía de la radiación R (J).

w_R = Factor de ponderación de la radiación ($w_R = 20$ para partículas alfa)

$AF(T \leftarrow S)_R$ = Fracción absorbida en T por transformación en S de la radiación R.

m_T = Peso del órgano blanco

El cálculo de $H_T(50)$ ha venido realizándose hasta ahora de acuerdo con las recomendaciones de ICRP (Publicación 30, 1979). Las diferencias establecidas por la ICRP entre este cálculo y el recomendado en la Publicación 68 son las siguientes:

- Los valores de AF(T←S) utilizados en ICRP (Publicación 30, 1979) para el cálculo de las energías específicas efectivas estaban basados en los datos anteriormente publicados (ICRP, Publicación 23). En ICRP (Publicación 68, 1994) se recomiendan los datos revisados y publicados por Cristy and Eckerman (1987).
- Los factores w_R son ahora los recomendados en ICRP (Publicación 60, 1990) en lugar de los antiguos Q_i .
- El número de transformaciones en cada órgano, debe ser calculado de acuerdo con los nuevos modelos generales y el metabolismo de cada radionucleido según su modelo teórico específico. Hasta el momento sólo han sido revisados algunos de estos modelos recogidos por ICRP (Publicaciones 56, 67 y 69). Se espera que antes del año 2000 la ICRP edite una revisión en profundidad de la Publicación 30.

La dosis efectiva comprometida se calcula matemáticamente según la expresión siguiente:

$$E(50) = \sum_{T=i}^{T=12} w_T H_T(50) + w_{resto} H_{resto} \quad (1.8)$$

utilizando en esta expresión los valores de w_T recogidos en la Tabla I.1.

I.3 SISTEMA DE PROTECCIÓN

La ICRP desarrolla los conceptos de protección contra las radiaciones a tres niveles: exposición ocupacional (asociada a la actividad profesional), exposición médica (sufrida por una persona durante diagnóstico y tratamiento médico) y exposición del público (todas las demás exposiciones a la radiación). Aunque el objetivo de este trabajo es el estudio de un tipo particular de exposición, el debido a incorporaciones de emisores alfa, en trabajadores profesionalmente expuestos, resulta de interés conocer en el caso del público las dosis de radiación recibidas. Estas dosis son variables y tienen una gran variación individual sobre todo en el caso de las exposiciones médicas. Además influye de manera importante sobre las dosis de la población la localización geográfica, tipo de vivienda y hábitos alimenticios

(Nicholson, 1989). En cualquier caso, las dosis recibidas debido a radiactividad artificial son mucho menores que las debidas a radiación natural.

Según un estudio del Comité Científico de las Naciones Unidas sobre los efectos de la Radiación Atómica (UNSCEAR, 1988) y de los informes al respecto del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN,1992), la dosis media para la población española se ha estimado es 3.5 mSv y su distribución según las distintas fuentes de radiación es la que aparece en la Figura I.1. De esta dosis el 68% se debe a la radiación natural y el 30.4% es debida a exposiciones médicas. Recientemente se han publicado datos (Quindós, 1996) sobre dosis efectivas promedio recibidas por la población española, estimándose éstas en un valor promedio de 2 mSv/año, ligeramente inferior que el 2,4 mSv/año publicado por UNSCEAR (UNSCEAR, 1993) a nivel mundial.

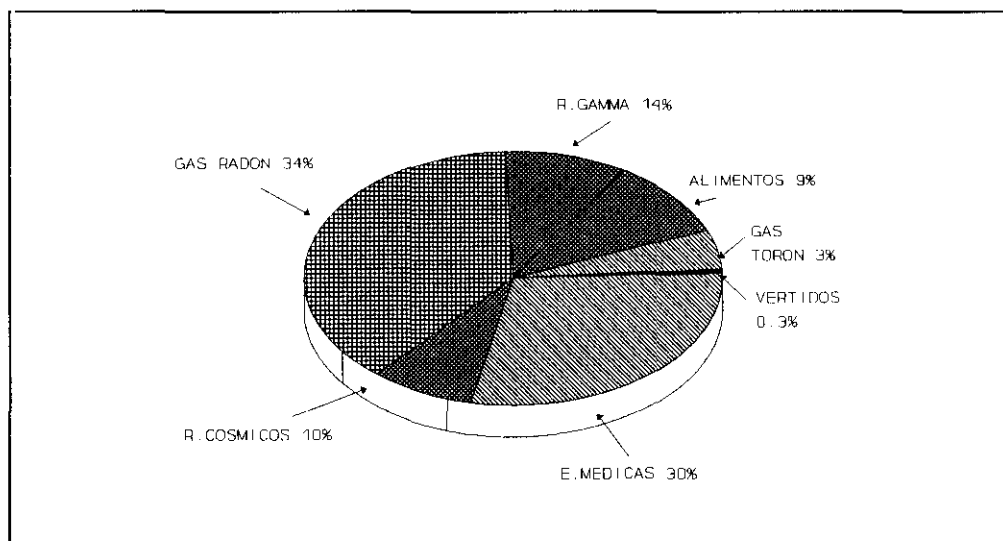


Figura I.1. Dosis promedio de radiación recibida por la población española (C.S.N., 1992)

Existen, sin embargo, situaciones accidentales en las que el público puede recibir dosis por encima del promedio anual. Esta situación se produjo en Europa en 1986 como consecuencia del accidente de la central nuclear de Chernobyl. La nube radiactiva produjo un aumento de la dosis externa e interna de la población. El aumento de dosis externa se produjo por la exposición directa a la nube durante un cierto período de tiempo, así como a la radiación

emitida por los radionucleidos depositados en el terreno, vegetación y edificios. El aumento de las dosis internas fue debido, bien a la inhalación de aire contaminado al paso de la nube o, a la ingestión de agua o alimentos contaminados. El efecto del accidente de Chernobyl sobre la población de distintas partes de Europa ha sido ampliamente estudiado y existe una amplia bibliografía sobre este tema (SEPR, 1996).

1.3.1 LÍMITES BÁSICOS DE DOSIS

La legislación española actual (BOE, 1992) establece para trabajadores profesionalmente expuestos los límites siguientes: Límite anual de dosis para la totalidad del organismo, referido a cualquier período de doce meses consecutivos, de 50 mSv, mientras que el límite anual de dosis para cualquier órgano o tejido considerado individualmente es de 500 mSv (excepto en el caso del cristalino cuyo límite anual es 150 mSv).

La Directiva Comunitaria (CE96/29/Euratom) establece para los trabajadores profesionalmente expuestos un límite de dosis efectiva de 100 mSv durante un período de cinco años consecutivos, sujeto a una dosis máxima de 50 mSv en cualquier año. Se establecen además limitaciones especiales para mujeres embarazadas así como para aprendices y estudiantes. El ámbito de aplicación de esta Directiva son las prácticas que implican un riesgo derivado del uso de las radiaciones ionizantes que provengan de una fuente artificial, o bien de una fuente natural cuando los radionucleidos naturales hayan sido procesados por sus propiedades radiactivas. La Directiva no se aplicará a la exposición de radón en las viviendas, a los radionucleidos contenidos en el cuerpo humano y a los rayos cósmicos al nivel del suelo.

Los límites de dosis se aplican a la suma de las correspondientes dosis derivadas de la exposición externa en un período especificado, y a las correspondientes dosis comprometidas en cincuenta años derivadas de incorporaciones producidas en el mismo período.

I.3.2 LÍMITES DERIVADOS DE DOSIS

Para realizar la vigilancia de las dosis recibidas por los trabajadores profesionalmente expuestos, resulta de gran utilidad la utilización de dos límites derivados: El límite de incorporación anual (abreviado LIA) y el límite de concentración derivada en aire (abreviado LCDA).

El LIA se establece para cada radionucleido y para las distintas formas químicas de ese radionucleido, y se expresa en Bequerelios. El LIA representa la actividad que un trabajador puede incorporar de un determinado radionucleido (con una forma química específica) a lo largo de un año de actividad profesional, de manera que la dosis que reciba como consecuencia de esa incorporación no supere el límite anual de dosis establecido en la legislación.

La gran ventaja del uso del LIA es que, suponiendo que a lo largo de 50 años un trabajador incorpora 1 LIA cada año, al final de su vida laboral se garantiza que no habrá recibido ningún año una dosis superior al límite anual legalmente establecido.

El límite de concentración derivada en aire corresponde al valor máximo de concentración en aire ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) que equivale al LIA. Se calcula suponiendo una respiración constante de $1.2 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ y 2000 h de trabajo al año.

En la Tabla I.3 se recogen los límites de incorporación anual de la legislación española vigente para los isótopos de plutonio, americio y uranio.

Las letras (D,W,Y) que aparecen entre paréntesis en la Tabla I.3 corresponden a la clasificación que realiza la ICRP sobre la retención de las partículas inhaladas en la región pulmonar. Las letras utilizadas son las iniciales en inglés de días, semanas y años y corresponden a períodos de retención inferiores a 10 días, entre 10 y 100 días y superiores a 100 días respectivamente.

TABLA I.3. Límites de incorporación anual para isótopos de plutonio, americio y uranio (actual legislación española).

RADIONUCLEIDO	LIA (Bq)
^{241}Am	2×10^2 (W)
^{238}U	5×10^4 (D)
	3×10^4 (W)
	2×10^3 (Y)
^{235}U	5×10^4 (D)
	3×10^4 (W)
	2×10^3 (Y)
^{234}U	5×10^4 (D)
	3×10^4 (W)
	1×10^3 (Y)
^{239}Pu	2×10^2 (W)
	5×10^2 (Y)
^{240}Pu	2×10^2 (W)
	5×10^2 (Y)
^{238}Pu	2×10^2 (W)
	6×10^2 (Y)

En el caso del uranio dada la toxicidad química de los compuestos solubles de este elemento existe una limitación adicional en la inhalación de sus compuestos. La legislación establece un límite de 2.5 mg de uranio como máximo de inhalación diario sea cual sea la composición isotópica.

Los compuestos de americio y plutonio pertenecen a la clase W excepto el PuO_2 que es de la clase Y. En el caso del uranio los compuestos de clase D son: UF_6 , UO_2F_2 y $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Los de clase W son: UO_3 , UF_4 y UCl_4 , mientras que UO_2 y U_3O_8 pertenecen a la clase Y.

I.4 EVALUACIÓN DE DOSIS INTERNAS

La evaluación de las dosis es parte fundamental en la práctica de la protección radiológica.

No se puede medir directamente ni la dosis equivalente en un órgano ni la dosis efectiva, debiéndose inferir los valores de estas magnitudes con la ayuda de modelos que, normalmente, incluyen componentes medioambientales, metabólicos y dosimétricos.

El problema de la evaluación de dosis debidas a contaminación interna es uno de los más complejos de la Protección Radiológica, por lo que este tema es objeto de continua investigación. Hay que tener en cuenta que no se trata de dosis instantáneas, sino que la irradiación se produce de manera continua y no cesa hasta que el radionucleido ha sido completamente eliminado del cuerpo, ya sea mediante procesos biológicos o por desintegración radiactiva. Por ello es fundamental disponer de modelos teóricos que definan para un determinado radionucleido, de acuerdo con su forma química, tamaño de partícula, etc su comportamiento en el cuerpo humano.

Cuando se produce un proceso de incorporación de radionucleidos, la evaluación dosimétrica se lleva a cabo a partir de las medidas experimentales (directas o indirectas) de la persona contaminada. Estos datos experimentales sirven de base para la realización de la evaluación dosimétrica utilizando un modelo teórico que defina el comportamiento del radionucleido (Bhattacharyya, 1992).

I.4.1 MODELOS TEÓRICOS

Los modelos teóricos describen el comportamiento metabólico de cada radionucleido, según el tipo de incorporación (ingestión o inhalación), forma química y en el caso de inhalación, tamaño de partícula del aerosol inhalado. Es importante señalar que este tipo de información no está disponible en general para otro tipo de contaminantes convencionales, lo que da idea del avance de la radiotoxicología en relación con otras especialidades similares.

Los modelos teóricos describen más o menos simplificadaamente el comportamiento del radionucleido en el interior del cuerpo. Este se supone dividido en una serie de compartimentos conectados entre sí. El paso de un radionucleido de unos a otros está definido por parámetros establecidos a partir de datos experimentales reales o extrapolados

de los obtenidos mediante experimentación animal. Este último campo representa una importante parcela de la investigación actual en Dosimetría Interna.

La transferencia del radionucleido de un compartimento al siguiente se considera producida por una cinética de primer orden. Para un compartimento teórico "b", al que llega el radionucleido desde otro compartimento "a", la variación de actividad en función del tiempo se describe matemáticamente mediante una ecuación diferencial del tipo siguiente:

$$\frac{d}{dt}q_b(t) = b\lambda_a q_a(t) - \lambda_b q_b(t) - \lambda_R q_b(t) \quad (1.9)$$

$q_b(t)$: Es la actividad del radionucleido en el compartimento "b" en el tiempo t.

b: Es la fracción del isótopo estable transferido a "b" desde "a".

λ_a y λ_b : Tasas de transferencia de la actividad del radionucleido de un compartimento a otro.

λ_R Parámetro de desintegración física del radionucleido

Cada uno de los compartimentos del modelo vendrá definido por una ecuación similar a la II.9. El sistema de ecuaciones diferenciales así definido se resuelve según las condiciones específicas de cada incorporación. La resolución mediante distintos procedimientos matemáticos (Birchall, 1988) del sistema de ecuaciones planteado en cada caso, proporcionará la actividad del radionucleido en un determinado compartimento en el tiempo t, así como el número de desintegraciones producidas en dicho compartimento a lo largo del tiempo t transcurrido tras la incorporación.

En las distintas publicaciones de ICRP se describen modelos generales del metabolismo de personas adultas, así como modelos relacionados con los distintos elementos químicos. A partir de una actividad incorporada, y siguiendo los procesos biológicos, en general complejos, el radionucleido llega al denominado compartimento de transferencia. Este es un compartimento hipotético representativo de los fluidos corporales. Desde ahí la contaminación se distribuye a los distintos órganos de depósito, a partir de los cuales se produce la excreción.

I.4.1.1 Pulmonares

El modelo pulmonar descrito por la ICRP (Publicación 30, 1989), establece los factores de depósito, retención y eliminación, en los distintos tramos del sistema respiratorio humano. Este modelo (representado en la Figura I.2) tiene en cuenta el tamaño de la partícula inhalada y define tres clases de retención que reflejan la forma química del aerosol inhalado.

El sistema respiratorio se divide en tres regiones: Región Naso-Faríngea (N-F), que comprende las fosas nasales y la faringe hasta el nivel de la laringe, Región Traqueo-Bronquial que comprende la traquea, el árbol bronquial y los bronquios terminales, y la Región Pulmonar (P) constituida por los bronquiolos respiratorios, conductos alveolares, atrio y sacos alveolares.

La fracción de material inhalado que se deposita en cada una de estas regiones se representa por D_{N-F} , D_{T-B} y D_P . Esta fracción depositada está relacionada con el diámetro aerodinámico medio de la distribución de tamaños de las partículas del aerosol inhalado (AMAD).

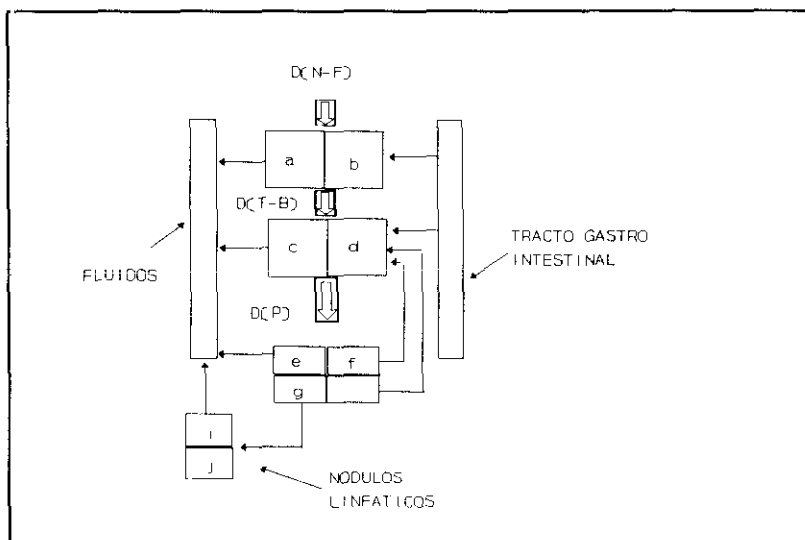


Figura I.2. Modelo pulmonar (ICRP30)

Estas partículas, una vez depositadas, se eliminan en función de diversos y complejos

procesos biológicos. Para describir dicha eliminación, los materiales radiactivos han sido clasificados como D, W e Y, (que corresponden a las iniciales en inglés de días, semanas y años) queriendo decir que el tiempo que tarda en eliminarse la mitad de la actividad previamente depositada en el pulmón es 10 días, entre 10 y 100 días y superior a 100 días, respectivamente. Según se observa en la Figura I.2, cada uno de los compartimentos que componen las tres regiones N-P, T-B y P tiene su particular vía de eliminación.

Recientemente la ICRP (Publicación 66, 1994) ha editado un nuevo modelo pulmonar que sustituye a éste. El propósito de este nuevo modelo dosimétrico es proporcionar una simulación matemática que permita comprender la ruta que siguen los radionucleidos en el tracto respiratorio además de permitir cuantificar la actividad incorporada.

El nuevo modelo propuesto (ICRP Publicación 66, 1994) se basa en que las dosis recibidas en los tejidos del Tracto Respiratorio varían sustancialmente dependiendo de las características de la incorporación debido a la diferente radiosensibilidad de los distintos tejidos. El cálculo de las dosis en estos tejidos específicos, es más relevante que obtener la dosis media en toda la masa pulmonar (dato que se obtiene con el modelo de la Publicación 30). El nuevo modelo incorpora los últimos conocimientos sobre depósito y retención de partículas de pequeño tamaño (menor de $0,1 \mu\text{m}$ de diámetro), depósitos regionales de partículas, absorción de gases y eliminación cinética de numerosos compuestos radiactivos.

Las principales ventajas que presenta la aplicación de este modelo son las siguientes (Bair, 1991):

- Es aplicable a todos los miembros de la población: trabajadores profesionalmente expuestos, público y niños.
- Se considera el carácter fumador o no fumador del individuo, la contaminación atmosférica y las enfermedades de pulmón. Diferencia respiración por nariz o boca.
- Profundiza en los efectos biológicos producidos por el depósito de partículas radiactivas en el Tracto Respiratorio.

Las Regiones Anatómicas definidas por el nuevo modelo son: Región Extratorácica (ET), Región Bronquial (BB), Región Bronqueolar (bb), Región Alveolar Intersticial (AI), Regiones

de Nódulos Linfáticos LNET (Extratorácicos) LN_{TH} (Torácicos).

Desde el punto de vista fisiológico, el nuevo modelo introduce parámetros que influyen en el volumen y tasa de aire inhalado, proporcionando valores de referencia para distintos grupos de población. Tiene también en cuenta el tipo de actividad física al considerar un valor de volumen de aire respirado.

El depósito en las distintas regiones del Tracto Respiratorio se evalúa para partículas de diferentes tamaños. En la región ET la eficacia del depósito se calcula empíricamente a partir de datos experimentales obtenidos de personas que han inhalado aerosoles de prueba con un amplio intervalo de tamaño de partículas. En las regiones siguientes el depósito se calcula mediante la aplicación de un modelo teórico, que considera procesos aerodinámicos y termodinámicos. El depósito en las regiones BB y bb Torácicas se considera que incluye material que se elimina rápidamente mediante transporte de partículas a través de las vías respiratorias. El depósito en la Región Alveolar Intersticial (AI), incluye el material que se elimina lentamente por las vías respiratorias (mediante procesos de transporte de partículas y de solubilización) y el material que se retiene por tiempo indefinido, como el que se deposita en los tejidos linfáticos.

La eliminación de partículas inhaladas desde la región ET_1 se produce por procesos extrínsecos. En las otras regiones, la eliminación se produce como consecuencia de dos procesos competitivos: la transferencia de partículas al tracto gastrointestinal, a los nódulos linfáticos, y la absorción en la sangre.

El proceso de eliminación de material inhalado mediante transporte de partículas es el mismo para todos los materiales, por lo que se propone un único modelo. La absorción en la sangre es específica del material, actúa en todas las regiones salvo en ET_1 y se considera que tiene lugar con la misma tasa en todas las regiones. Esta absorción en sangre es un proceso que se produce en dos fases: Disolución de las partículas en un material que pueda ser absorbido por ésta, y absorción del material soluble inhalado y del disuelto.

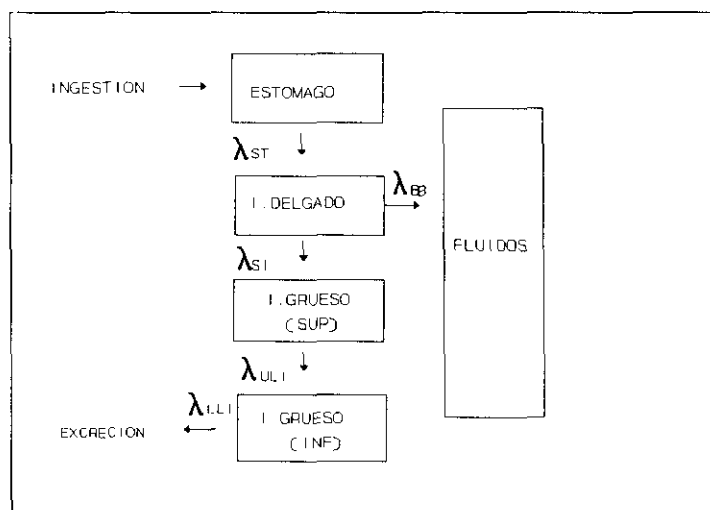
El modelo utiliza, para determinados compuestos las Tasas de Absorción obtenidas de datos

reales o extrapolados a partir de datos de experimentación con animales. Cuando no se dispone de datos experimentales, se recomiendan valores por defecto para tres tipos de material especificados como: "F" - Fast (antes D), "M" - Moderate (antes W) y "S" - Slow (antes Y) (Bailey, 1994).

En cuanto a los cálculos de dosis, se incorporan expresiones que describen el depósito y la retención de radionucleidos, dando lugar a dosis en tejidos en las regiones anatómicas anteriormente descritas.

La complejidad matemática de la resolución de este modelo ha hecho que se editen programas de ordenador para facilitar su resolución. Investigadores del grupo "Biokinetics modelling Group" de NRPB (National Radiological Protection Board, UK) han desarrollado un programa de gran utilidad denominado "LUDEP" (Jarvis, 1994).

I.4.1.2 Tracto Gastrointestinal



*Figura I.3. Modelo del Tracto Gastrointestinal
(ICRP, Publicación 30)*

La ICRP define un modelo para el tracto gastrointestinal en la Publicación 30 (ICRP, Publicación 30, 1979) que aparece representado en la Figura I.3. La entrada de radionucleidos se realiza por ingestión o mediante transferencia desde las regiones superiores del sistema respiratorio. El modelo consta de cuatro compartimentos, cada uno definido por su λ_i . A partir de la resolución del correspondiente sistema de ecuaciones diferenciales se obtendrá el número de desintegraciones en cada órgano para realizar los cálculos de las dosis equivalentes comprometidas.

El modelo permite calcular la actividad de un radionucleido ingerido que se transfiere a los fluidos corporales desde el tracto gastrointestinal. El valor de λ_B (que define el paso del intestino delgado a fluidos corporales) se estima a partir del valor de f_1 (fracción del elemento químico estable que alcanza los fluidos corporales después de la ingestión). Los valores de f_1 para cada elemento y clase de solubilidad están tabulados por la ICRP (Publicación 30, 1979) y posteriormente algunos de estos valores han sido revisados para determinados elementos (Co, Te, Ce, Th, U, Pu, Am y Np) en ICRP (Publicación 56, 1989) (Publicación 67, 1993) (Publicación 69, 1995). Los valores recomendados de f_1 se refieren al cálculo de dosis para miembros del público y fundamentalmente son aplicables a radionucleidos incorporados por ingestión de productos alimenticios. Sin embargo, en algunos casos la información que suministra f_1 es relevante para incorporaciones de trabajadores profesionalmente expuestos. Se espera que ICRP edite próximamente un nuevo modelo para el tracto gastrointestinal que incluya información de grupos de edad y los últimos conocimientos anatómicos y fisiológicos.

I.4.1.3 Biocinéticos

La ICRP (Publicación 30, 1979) reúne modelos biocinéticos para distintos elementos químicos relevantes, y proporciona las ecuaciones que describen la retención y eliminación del cuerpo humano de los distintos isótopos estables de cada elemento (obtenidos a partir de datos experimentales). Además incluye información sobre los órganos específicos donde se deposita cada elemento, así como la vida media de permanencia en cada uno, asignando cada tipo de compuesto químico a una determinada clase de solubilidad pulmonar (D, W, Y).

Recientemente se han editado nuevos modelos para algunos radionucleidos. Los cambios mas importantes afectan a los alcalinos y a los actínidos, para los que se han desarrollado modelos fisiológicos más avanzados. En concreto se revisan en ICRP (Publicación 56, 1989) los modelos de ^3H , I y Nb, en ICRP (Publicación 67, 1993) se revisan los modelos biocinéticos correspondientes a Zn, Sr, Zr, Mo, Ag, Te, Ba, Ce, Pb, Po, Ra, Nb, Pu y Am; finalmente en ICRP (Publicación 69, 1995) se revisan los modelos biocinéticos de Fe, Se, Sb, Th y U.

I.4.2 CÁLCULO DE INCORPORACIONES

De la resolución matemática de los modelos teóricos descritos en el apartado anterior se obtiene como resultado las funciones de retención y excreción de un radionucleido dado. Dichas funciones representan, en el caso de la retención, la fracción de la incorporación que, en un tiempo "t" transcurrido tras la incorporación, está presente en un determinado compartimento u órgano. En el caso de la excreción, y de acuerdo con el modelo planteado, la actividad teórica excretada en orina o heces en función del tiempo. La correlación entre los datos experimentales y las curvas teóricas es en algunos casos aceptable (Alvarez, 1994); sin embargo, a menudo esta situación no se produce en el caso de radionucleidos como plutonio, americio o uranio, cuyo metabolismo en el cuerpo humano no es bien conocido y cuya excreción presenta una gran variación individual. En esos casos, la evaluación dosimétrica implica la modificación de los modelos teóricos para aproximarlos al comportamiento experimental. Existe un gran número de datos experimentales relativos a emisores alfa, que han permitido a distintos autores (Jones, 1985) (Legget, 1985) obtener funciones empíricas que describen la evolución de la excreción de un determinado radionucleido en función del tiempo. Dichas funciones son una suma de términos exponenciales que pueden ser incluidas en el modelo teórico mediante distintos procedimientos matemáticos descritos en la bibliografía (Skrable, 1987). Este procedimiento incluye la modelización de lo que se denomina pseudocompartimentos y sirve únicamente para realizar el cálculo de incorporaciones de manera más acorde con los datos experimentales, pero en general no pueden ser utilizados para realización de cálculo de dosis, ya que no se corresponden con órganos o tejidos determinados.

En otros casos, como es el de la incorporación crónica de uranio, la ICRP establece en la modelización para clase Y una serie de parámetros de retención en pulmón. Sin embargo, la obtención de datos experimentales en trabajadores sometidos a exposiciones crónicas ha llevado a la conclusión de que el uranio en algunos casos se solubiliza antes de lo previsto en los modelos teóricos y por tanto su excreción, cuando finaliza un período de exposición, es mas alta que la teórica. Así pues, el contenido real de uranio en el pulmón (órgano crítico en este tipo de exposición) es menor de lo previsto en la teoría, lo que conduce a dosis menores. Por tanto, cuando se aborde un cálculo de incorporación o dosis de este tipo será también necesario modificar el modelo teórico, introduciendo coeficientes de transferencia pulmonar apropiados, siempre de acuerdo con los datos experimentales.

Otro caso en el que no se pueden aplicar los modelos teóricos es aquel en el que, tras una contaminación de emisores alfa, se somete al trabajador a un tratamiento con agentes quelantes (tipo DTPA), ya que esta terapia hace que la excreción aumente de 3 a 50 veces dependiendo del momento en que se comienza la administración de quelante, lo que lógicamente redundará en una disminución de la dosis recibida (Labone, 1994).

En cualquier caso, la aplicación bien de los modelos teóricos definidos por ICRP como de los modificados, dará como resultado la obtención de una actividad incorporada en Bq, que será comparada con el LIA y que es necesario traducir a mSv para poder sumar esta dosis con la correspondiente a irradiación externa.

CAPÍTULO II
TÉCNICAS DE SEPARACIÓN Y MEDIDA DE
EMISORES ALFA EN MUESTRAS BIOLÓGICAS

La determinación de emisores alfa en muestras biológicas es un proceso complejo, ya que los radionucleidos están presentes en las muestras a nivel de ultratrazas y las técnicas de medida a utilizar deben ser extremadamente sensibles. Antes de la realización de la medida, los radionucleidos deben ser aislados utilizando un conjunto de técnicas de separación analítica de manera que se consiga aislarlos de los diferentes elementos químicos constituyentes de la matriz biológica.

El proceso de separación química a realizar depende en gran medida de la técnica de medida elegida, por lo que en el desarrollo de este capítulo se aborda en primer lugar las técnicas de medida y posteriormente se describen las técnicas de separación utilizadas.

II.1 OBJETIVOS DE LA DETERMINACIÓN DE EMISORES ALFA EN MUESTRAS BIOLÓGICAS

La determinación de la concentración de radionucleidos emisores alfa en muestras biológicas es fundamental para establecer las dosis internas recibidas por los trabajadores profesionalmente expuestos que presentan riesgo de incorporación de emisores alfa por inhalación o ingestión.

Las partículas alfa, debido a su elevado poder de ionización, producen varios miles de pares de iones por milímetro de recorrido al atravesar el aire a presión atmosférica. Debido a esta propiedad, su pérdida de energía es muy elevada y su recorrido muy corto, siendo frenadas por unos pocos centímetros de aire o por espesores muy reducidos de otros materiales, como por ejemplo una hoja de papel. Este hecho tiene como consecuencia que, cuando se produce en el cuerpo humano una incorporación de un emisor alfa, las partículas emitidas son absorbidas en los tejidos situados en las inmediaciones al lugar donde se han depositado, no siendo capaces de alcanzar el exterior del organismo. Por este motivo, no pueden ser detectadas de una forma tan sencilla como las emisiones gamma, es decir, mediante un método de detección externa (medidas directas).

La realización de análisis en muestras de orinas, heces u otros fluidos corporales de la persona contaminada permite cuantificar la incorporación producida mediante tratamiento de los datos analíticos obtenidos (Alvarez, 1995). A partir de estos datos se obtienen las curvas experimentales de excreción, con las que se obtendrá la actividad incorporada y la correspondiente dosis.

La recogida y análisis de muestras biológicas dentro de programas establecidos en función del riesgo de incorporación constituye una práctica habitual de la vigilancia radiológica de las personas profesionalmente expuestas al riesgo de este tipo de contaminaciones internas (Boecker,1991).

Los emisores alfa de interés son los isótopos de uranio, plutonio y americio, y su incorporación representa un riesgo radiológico a tener en cuenta en trabajadores cuya actividad profesional se desarrolla en las siguientes áreas:

- * Minería del uranio y fabricación de sus compuestos
- * Fabricación y reprocesado de combustible nuclear
- * Operaciones de desmantelamiento de instalaciones nucleares
- * Recogida y almacenamiento de residuos radiactivos que contengan emisores alfa.

El interés de la determinación de emisores alfa en muestras biológicas no se circunscribe únicamente a la vigilancia de trabajadores profesionalmente expuestos. También es una herramienta útil para determinar las dosis recibidas por el público debido a la inhalación o ingestión de radionucleidos naturales. En la naturaleza están presentes distintos radionucleidos emisores alfa pertenecientes a las series radiactivas naturales. Estos elementos forman parte de la corteza terrestre y por tanto están presentes en los alimentos y en el agua de bebida. Las dosis internas que producen en el público son extremadamente pequeñas aunque existen diferencias significativas entre distintos grupos de población dependiendo de los hábitos alimenticios y localización geográfica (Michaud,1985).

En España se han publicado varios trabajos sobre contenidos de radiactividad en aguas potables (Vallés 1994, Gascón 1990), no habiéndose realizado hasta la fecha estimaciones de

dosis internas del público a partir de medidas de radionucleidos en muestras biológicas. La bibliografía recoge, sin embargo, numerosas publicaciones sobre este tema. En el caso concreto del Uranio, la ICRP (Publicación 23, 1975) proporciona valores de referencia de excreción urinaria y fecal. Posteriormente han sido observadas diferencias significativas en distintas zonas del mundo (Tracy 1994, Medley 1994, Dang 1992). Investigadores franceses han obtenido resultados de contenidos de uranio en orina y heces de miembros del público en distintas regiones francesas (Faure, 1995). Otros radionucleidos naturales, como el ^{210}Po , han sido también estudiados, publicándose estudios comparativos sobre su contenido en orinas de trabajadores de la minería del uranio y miembros del público. Se observaron en ambos casos diferencias significativas entre grupos de fumadores y no fumadores (Azeredo, 1991).

Las concentraciones de radionucleidos artificiales en tejidos de autopsia de miembros del público residentes en zonas de influencia de Instalaciones Nucleares fueron determinadas por distintos autores (Poplewell 1985, Mussalo 1980). La concentración de ^{239}Pu en la orina de la población norteamericana, como consecuencia de las detonaciones nucleares en la atmósfera llevadas a cabo durante la década de los cincuenta, ha sido ampliamente estudiada (Singh 1989, Wrenn 1994) estableciéndose comparaciones entre los niveles de trabajadores y miembros del público.

La determinación de concentraciones de actividad de emisores alfa también se realiza en muestras de tejidos procedentes de autopsia practicadas a trabajadores (donantes voluntarios) que han sufrido contaminaciones internas, con objeto de disponer de un mayor conocimiento del metabolismo de los radionucleidos en el organismo humano (Filipy 1994, Kathren 1992). En E.U. existe el denominado "United States Transuranium Registry" (USTR) donde se conservan los tejidos de los donantes con objeto de comparar la dosis evaluada cuando se produjo la incorporación con la que se deduzca de su contenido real en un órgano o tejido (Kathren, 1991).

Los parámetros de retención y eliminación de un determinado radionucleido que se utilizan en los modelos teóricos de evaluación de dosis internas se obtienen a partir de análisis de tejidos de animales de experimentación (Guilmette, 1992).

II.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS EMISORES ALFA

Un radionucleido que se desintegra con la emisión de partículas alfa, se caracteriza por dos magnitudes: el número de partículas emitidas por unidad de tiempo, actividad, y la energía con que estas partículas son emitidas.

La radiactividad de los radionucleidos se cuantifica en términos del número de transiciones nucleares que se producen por unidad de tiempo. La magnitud, ACTIVIDAD está definida por el International Committee for Radiation Units (ICRU) (Ver nota a pie de página).

En 1903, Rutherford y Soddy dedujeron experimentalmente que la radiactividad de las sustancias decrecía exponencialmente según la expresión:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{II.1})$$

N_0 = Número de átomos radiactivos presentes inicialmente.

N_t = Número de átomos después de un tiempo t

λ = Constante de desintegración

Actualmente la ley de desintegración radiactiva se enuncia en términos estadísticos, expresando que la tasa de variación dN_t/dt es proporcional al número de átomos presentes, N_t , de donde por integración, con la condición $N_t(t=0) = N_0$, se llega a la expresión (II.1). La constante, λ , representa la probabilidad de un átomo se desintegre en la unidad de tiempo y que se relaciona con el período de semidesintegración T según la expresión siguiente:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} \quad (\text{II.2})$$

Dos magnitudes relacionadas con la magnitud actividad son la actividad específica y la concentración de actividad. La actividad específica de un radionucleido es la actividad por unidad de masa del elemento correspondiente al radionucleido y las unidades son $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Nota. La actividad de una cantidad de un radionucleido en un estado energético especificado en un instante dado es el valor medio, en ese instante, del número de transiciones nucleares espontaneas por unidad de tiempo en ese estado. A partir de la ley de desintegración, la actividad no es sino el valor medio de $A = dN/dt = -\lambda N$, es proporcional al número de átomos en ese instante y varía también exponencialmente. La unidad es s^{-1} , que recibe el nombre especial, Becquerel (Bq).

En cambio, la concentración de actividad se refiere a la actividad por unidad de masa o volumen de una muestra que contiene algún radionucleido. Las unidades SI son Bq.kg^{-1} o Bq.m^{-3} .

La emisión de partículas alfa se realiza de manera discreta con una energía característica del núcleo emisor, y que oscila entre 3 y 9 MeV. Los radionucleidos emisores alfa pertenecen bien a las series radiactivas naturales o son producidos artificialmente. En este último grupo se encuentran algunos isótopos de los elementos transuránicos (de número atómico superior a 94) y otros artificiales que pertenecen a la serie del neptunio.

II.2.1 ISÓTOPOS DEL URANIO

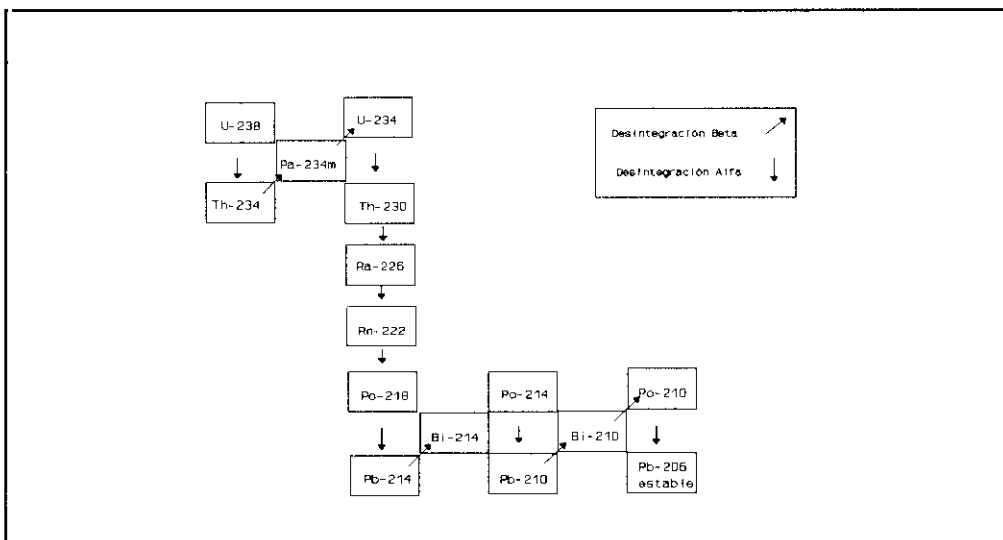


Figura II.1 Serie radiactiva del Uranio

El uranio es un elemento radiactivo natural ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Está presente a nivel de trazas en una gran variedad de minerales, rocas sedimentarias, zonas carboníferas y petrolíferas y en el agua del mar. En concentraciones más altas se encuentra en las menas de minerales uraníferos, zonas graníticas y de explotación de su mineral. La minería del Uranio y las instalaciones donde se realizan los procesos asociados a las

diferentes etapas del ciclo del combustible nuclear son fuentes potenciales de emisión de este radionucleido al Medio Ambiente. En la naturaleza se presenta como una mezcla de tres isótopos: ^{238}U , ^{234}U y ^{235}U en la proporción que aparece en la Tabla II.1 (De Bievre, 1993).

El ^{238}U (el de mayor abundancia isotópica) es la cabeza de la serie radiactiva natural del Uranio, serie a la que también pertenece el ^{234}U . Los elementos que componen esta serie aparecen representados en la Figura II.1; en ella se incluyen otros elementos radiactivos como ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{230}Th , ^{222}Rn y productos de desintegración del radio. El ^{235}U pertenece a otra serie radiactiva natural, que se ha representado en la Figura II.2.

TABLA II.1 Actividades específicas y abundancias de los isótopos que componen el uranio natural

Isótopo	Abundancia natural (%)	Actividad Específica
^{238}U	99.2745	12.5 Bq.mg ⁻¹
^{234}U	0.00548	230 kBq.mg ⁻¹
^{235}U	0.7200	71 Bq.mg ⁻¹

La actividad de cada uno de los isótopos del Uranio natural se calcula a partir de la abundancia isotópica natural y de sus actividades específicas. Un miligramo de Uranio natural tiene una actividad total de 25.4 Bq, de los cuales 12.47 Bq corresponden al ^{238}U , 12.44 Bq al ^{234}U y 0.5 Bq al ^{235}U .

El uranio natural se somete a un proceso de enriquecimiento para su utilización como combustible nuclear. El proceso consiste en aumentar la proporción de ^{235}U y ^{234}U con respecto a la del uranio natural, y provoca un aumento de la actividad por unidad de masa. Como ejemplo, en la Tabla II.2 se muestran las abundancias isotópicas del uranio para un grado de enriquecimiento del 3.8%. En este caso un miligramo de Uranio enriquecido presenta una actividad de 83.9 Bq, es decir 3.3 veces superior a la del Uranio natural.

Los tres isótopos del uranio son emisores de partículas alfa de períodos de semidesintegración elevados. En la Tabla II.3 se muestran sus energías de emisión y períodos de

semidesintegración.

TABLA II.2 Abundancias y Actividades de los isótopos s de Uranio para enriquecimiento del 3.8%

Isótopo	Abundancia (%)	Actividad (1mg U enr.(3.7%)
^{238}U	96.15	12.07 Bq
^{234}U	0.03	69 Bq
^{235}U	3.8	2.7 Bq

El uranio, además de su radiotoxicidad, presenta una elevada toxicidad química. El envenenamiento por uranio se caracteriza por una degradación de la salud generalizada. El elemento y sus compuestos producen daños en diversos órganos al provocar alteraciones del metabolismo de proteínas e hidratos de carbono.

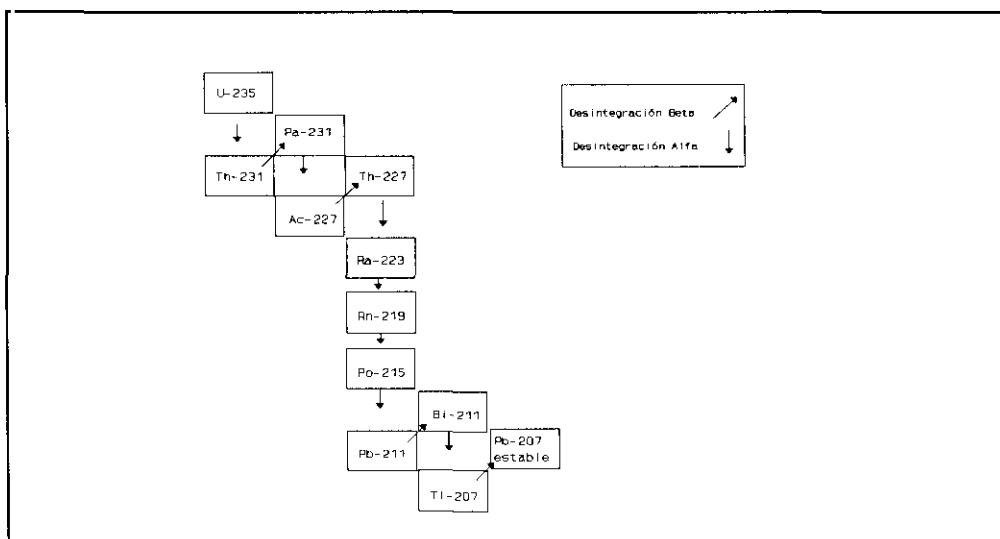


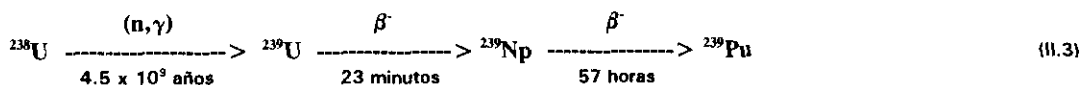
Figura II.2 Serie radiactiva del Actinio

II.2.2 TRANSURÁNIDOS

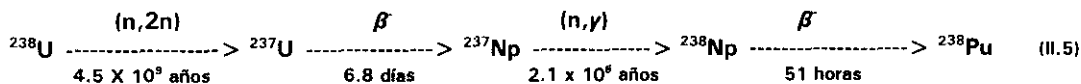
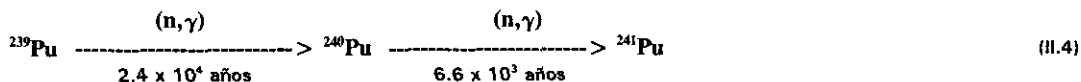
Los denominados "transuránidos", son los elementos de número atómico mayor de 92. Con la excepción de pequeñas cantidades de ^{239}Pu y ^{244}Pu (número atómico 94) que se han encontrado en la naturaleza (Oklo, Gabón), el resto de los transuránidos son producidos artificialmente por bombardeo de átomos pesados. A finales de 1940 se descubrió el primer isótopo de plutonio, el ^{238}Pu y posteriormente el ^{239}Pu producidos ambos por reacción nuclear del uranio con deuterones de 16 MeV. Bombardeando el ^{239}Pu con neutrones (Kaplan, 1970) pueden prepararse ciertos isótopos de los elementos 95 (americio) y 96 (curio).

El descubrimiento de la fisión nuclear fue uno de los resultados indirectos de los intentos realizados para producir elementos transuránidos. El ^{239}Pu se emplea como combustible nuclear y aparece junto con otros radionucleidos en las reacciones en cadena que se inician por la fisión de núcleos de uranio, así como en los procesos de reproceso de combustible nuclear.

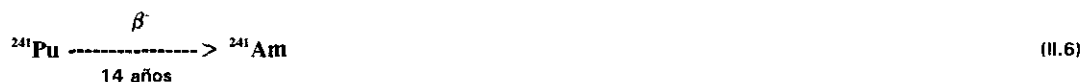
El ^{239}Pu se produce en los reactores nucleares a partir del ^{238}U según la reacción siguiente:



Otros isótopos del Pu aparecen según las reacciones siguientes (Burns, 1994):



El ^{241}Am está íntimamente relacionado con el Pu según la reacción siguiente:



En la Tabla II.3 se recogen las características físicas (energías de emisión y períodos de semidesintegración) de los transuránidos más relevantes desde el punto de vista de Dosimetría Interna.

TABLA II.3 Características Físicas de Emisores Alfa

Radionucleido	Energía (MeV)	Período de semidesintegración (años)
^{238}U	4.15 (75%)	4.5×10^9
^{234}U	4.77 (72%) 4.72 (28%)	2.47×10^5
^{235}U	4.4 (55%)	7.0×10^8
^{232}U	5.26 (31%) 5.32 (69%)	72
^{238}Pu	5.5 (72%) 5.46 (28%)	86.4
^{239}Pu	5.16 (88%) 5.11 (11%)	2.4×10^4
^{240}Pu	5.17 (76%) 5.12 (24%)	6580
^{241}Am	5.49 (85%) 5.44 (13%)	458
^{243}Am	5.28 (87%) 5.23 (11.5%)	7950

II.3 TÉCNICAS DE MEDIDA

Las técnicas de medida de emisores alfa son numerosas, y la utilización de una determinada depende del radionucleido a analizar, del tipo de muestra, de su origen, de su nivel de concentración de actividad y la información que se desea obtener.

Una vez estudiadas distintas técnicas se ha seleccionado para la determinación de isótopos de plutonio, americio y uranio en muestras biológicas la espectrometría alfa por su extremada

sensibilidad; en el caso de la determinación del uranio natural, la técnica seleccionada es la fosforescencia inducida por láser. Sin embargo cabe destacar el extraordinario avance para la realización de este tipo de determinaciones de las técnicas de ICP-MS. Se trata de un campo de investigación en creciente desarrollo, previéndose alcanzar en los próximos años actividades mínimas detectables menores que las que se alcanzan mediante espectrometría alfa (Wyse 1994, Roth 1996, Twiss, 1994).

II.3.1 ESPECTROMETRÍA ALFA

La detección de partículas alfa mediante espectrometría se basa en la interacción de la partícula con un sólido semiconductor, lo que origina un impulso eléctrico de amplitud proporcional a la energía de la partícula. Estos impulsos convenientemente amplificados y digitalizados son transferidos a un analizador multicanal, que los clasifica en función de su energía, obteniéndose el correspondiente espectro.

Esta técnica permite medir la energía de las partículas alfa emitidas por un radionucleido (lo que suministra información para identificar el radionucleido) y el número de las mismas por unidad de tiempo (que proporciona información sobre la cantidad presente en una muestra).

III.3.1.1 Análisis de espectros alfa

Cuando un núcleo emite una partícula alfa tiene lugar la liberación de una cantidad discreta de energía, característica de la transformación nuclear producida. A esto responde el hecho de que las partículas alfa emitidas por cada isótopo radiactivo lo son en energías discretas y bien definidas características del isótopo en cuestión.

El espectro teórico de un radionucleido que emite partículas alfa de una energía "E" es el que aparece en la Figura II.3. Corresponde a una línea monoenergética donde se encuentran acumulados la totalidad de los impulsos detectados por el sistema de medida (habitualmente denominados cuentas). Tal y como aparece en la misma Figura II.3, en un espectro real la línea alfa se ensancha asimétricamente como consecuencia de distintos factores, unos debidos

a la interacción de las partículas alfa con la materia y otros, como el espesor de la fuente y el ruido electrónico, sobre los que se puede actuar para optimizar la resolución de los picos.

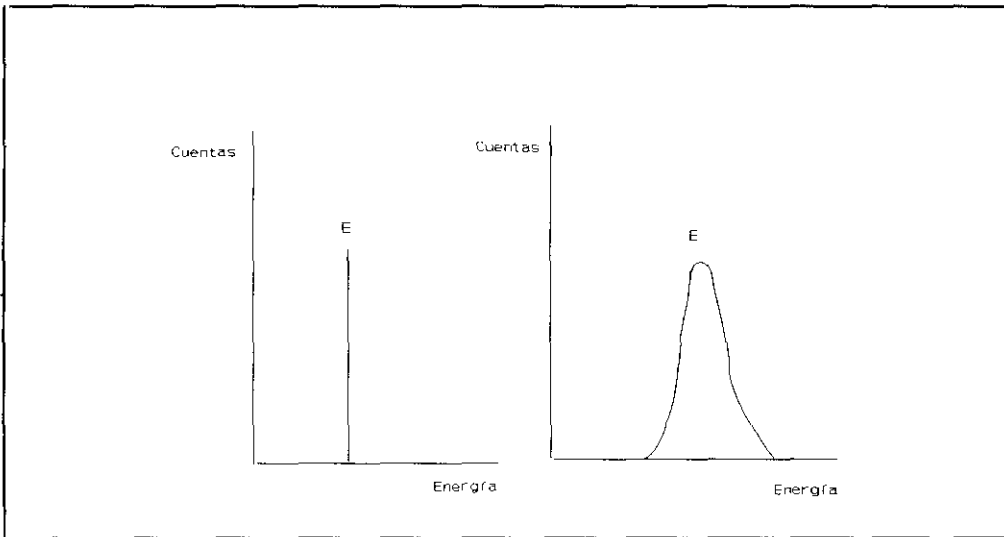


Figura II.3. Espectros teórico y real de un radionucleido de energía de emisión "E".

Si se representa el número de impulsos acumulados en cada uno de los canales del analizador en función del número de canal, se obtiene un histograma que, haciendo tender a infinito el número de canales, se podría asimilar a una serie de curvas de campanas asimétricas en las que la posición de los máximos es lineal con respecto a la energía de los impulsos que integran la línea respectiva.

Las causas de ensanchamiento de las líneas del espectro se deben a distintos factores. La resolución en energía se expresa como la anchura del pico a la mitad de la altura y es la suma de varios efectos que se superponen cuadráticamente y que son los siguientes:

$$\Delta^2 = (\Delta_v)^2 + (\Delta_\eta)^2 + (\Delta_g)^2 + (\Delta_s)^2 + (\Delta_A)^2 \quad (II.7)$$

en la que:

Δ = anchura del pico a la mitad de su altura

Δ_p = anchura debida a la dispersión del número de colisiones nucleares

Δ_n = anchura debida a las fluctuaciones del número de electrones-huecos formados

Δ_g = anchura debida al ruido electrónico

Δ_s = anchura debida al espesor de la fuente

Δ_A = anchura debida a la zona muerta del detector.

Los tres últimos parámetros son los únicos sobre los que se puede actuar, buscando una optimización de la resolución, ya que Δ_p y Δ_n son dispersiones inherentes al fenómeno de interacción de las partículas con la materia. Δ_p , es debido a la dispersión en el número de colisiones nucleares, y varía con la energía de las partículas, el número y la masa atómica de éstas, así como con la naturaleza del medio en que inciden.

Δ_n , o anchura debida a las fluctuaciones en el número de electrón-hueco depende de la energía de la partícula y de la energía necesaria para la creación de un par electrón-hueco. Δ_g , dispersión debida al ruido electrónico varía con cada detector y con el equipo electrónico utilizado. Este ruido puede ser considerado como una fluctuación del número de cargas de entrada al detector y depende, esencialmente, del transistor de efecto de campo (FET) de entrada del preamplificador, de la banda pasante del amplificador, definido por el circuito diferenciador y el circuito integrador, del circuito de entrada y de los parámetros eléctricos del detector. Esto da una idea del cuidado que debe ponerse en la elección tanto del detector como del equipo electrónico, cuando se quiere trabajar en espectrometría de alta resolución.

La calidad de las fuentes influye de manera importante en la resolución de los espectros pero igualmente puede mejorarse esta resolución por colimación del haz de partículas que llegan al detector por medio de un diafragma adecuadamente concebido.

II.3.1.2 Preparación de fuentes

La obtención de un espectro alfa adecuado para disponer de la máxima información está condicionado a tener una fuente radiactiva con una serie de características como espesor adecuado y homogeneidad. De ahí la importancia de la optimización del proceso de preparación de la fuente.

Una fuente radiactiva espectrométrica consiste en un soporte de una sustancia sólida (metal, vidrio, plástico) sobre una de cuyas caras, preferentemente pulida, va depositado el elemento radiactivo.

El poder de penetración de las partículas alfa en la materia depende de su energía y del número atómico del radionucleido emisor. Toda partícula alfa procedente del interior de una sustancia radiactiva puede perder o ganar una fracción de su emisión por los procesos conocidos como autoabsorción y retrodispersión. La autoabsorción se produce cuando la partícula alfa emitida se absorbe en la propia fuente. El efecto que produce es que el sistema de medida detecta menor actividad que la que realmente existe en la muestra (Ide, 1989).

La retrodispersión consiste en que algunas partículas α , al incidir sobre el soporte de la fuente, cambian de dirección, penetrando en el volumen sensible del detector lo que hace que el número de partículas detectadas sea superior al que cabría esperar para el correspondiente ángulo sólido. Estas partículas retrodispersadas habrán perdido parte de su energía antes de llegar al detector, con lo que el espectro obtenido, al igual que en el caso de la autoabsorción, habrá perdido calidad y resolución.

Para evitar ambos efectos debe disponerse de fuentes de la máxima homogeneidad y pulido. Existen varios métodos de preparación de fuentes como evaporación directa, electrodeposición, precipitación, ..etc.

El procedimiento más sencillo consiste en evaporar, bajo lámpara de infrarrojo o epirradiator, unas gotas de la disolución (ácida) que contiene el radionucleido a medir. Esta evaporación debe ser lenta, para evitar que se formen cristales sólidos demasiado grandes e irregulares, siendo conveniente realizar una agitación ligera para que la disolución se reparta regularmente. Al finalizar el proceso, y para disminuir el espesor de la fuente, ésta se calienta en la llama de un mechero, para que las sales formadas, que pueden ser hidratadas, pasen al óxido correspondiente; con este proceso se consigue además una mayor fijación del depósito al soporte. Por muy cuidadosa que sea esta evaporación, es inevitable que el depósito obtenido sea irregular, por lo que los picos obtenidos con este tipo de fuentes siempre poseen una cola de baja energía. Este método apenas se utiliza para medidas

espectrométricas cuantitativas.

Un segundo tipo de métodos de preparación de fuentes son los basados en la formación de un depósito sobre el cátodo de un célula electrolítica al pasar una corriente continua por una disolución que contiene los radionucleidos a determinar (Lally, 1984). Este tipo de depósitos son, por su excelente resultado, los más utilizados en Espectrometría Alfa. Estos métodos se deberían llamar de electroprecipitación, pues no es el elemento pesado el que sufre un cambio de valencia en los electrodos, sino que por efecto de la reducción del protón del agua en el cátodo, en sus inmediaciones se crea una gran concentración de OH^- , lo que precipita el hidróxido insoluble del radionucleido. Para obtener buenos depósitos, la disolución debe de estar exenta de otros elementos pesados, que coprecipitarían a su vez con el consiguiente aumento del espesor del depósito.

En cuanto a los soportes, que actúan como cátodo, se utilizan diversos metales: platino, oro, plata, cobre (dorado), acero inoxidable, acero refractario, etc. Cada uno tiene sus ventajas e inconvenientes. El platino y el oro tienen el inconveniente de su precio y del mayor número de partículas retrodispersadas (4%) dado su elevado peso atómico. La plata y el cobre pueden ser atacados por el medio, según el tipo de electrolito, y coprecipitarían con el hidróxido activo. Por ello se suele dorar el cobre, pero así se aumenta el precio y el tiempo de preparación de las fuentes. El acero inoxidable tiene la ventaja de ser barato y de bajo peso atómico, con lo que las partículas α retrodispersadas son sólo de un 1,2%.

En el caso particular del polonio se emplea autoelectrólisis de soluciones ácidas del radionucleido sobre un disco de plata pulida, aprovechando el potencial de ionización más positivo de este elemento frente a la plata. La disolución se mantiene a 90°C , siendo el proceso cuantitativo en 20 minutos aproximadamente (Flynn, 1968).

II.3.1.3 Detectores

El fundamento de la detección de partículas alfa mediante espectrometría se basa en su interacción con un sólido semiconductor. Los semiconductores utilizados en general para la detección de partículas cargadas son silicio o germanio, cristalizados y puros. La partícula,

al penetrar en el sólido, rompe numerosos enlaces covalentes que forman el retículo cristalino dejando libres pares electrón-hueco. Si se aplica un campo eléctrico, la recogida de estos portadores de carga detecta el paso de estas partículas proporcionando un impulso proporcional a la energía de las mismas.

De los distintos tipos de detectores de semiconductor, en espectrometría alfa se pueden emplear indistintamente detectores de unión difusa o de barrera de superficie, aunque han sido estos últimos los más utilizados durante los últimos años. La construcción de detectores de barrera de superficie se realiza a partir de un disco de silicio de tipo n y por la acción de un medio oxidante se consigue, a temperatura ordinaria, una delgada capa de inversión superficial reforzada por un fino depósito de oro obtenido mediante evaporación en vacío. La ventana de entrada es del orden de dos o tres centésimas de μm , y la realización del contacto sobre ella del electrodo correspondiente no presenta gran dificultad, tratándose de una superficie metalizada y conductora.

En la actualidad los detectores que ofrecen mejores características de eficiencia-resolución-ruido, son los denominados PIPS (Pasivated, Implanted, Planar, Silicon).

II.3.2 MEDIDA DE URANIO NATURAL MEDIANTE FOSFORIMETRÍA

La técnica a seleccionar para realizar determinaciones de uranio en muestras biológicas depende de la composición isotópica del uranio a determinar. Cuando el grado de enriquecimiento del uranio en la muestra es desconocido, es necesario realizar una separación química y a continuación una medida espectrométrica para obtener las actividades de cada uno de los isótopos.

Cuando se trabaja con muestras que contienen Uranio natural y por tanto es sabida la composición isotópica, la determinación del contenido de Uranio se realiza habitualmente mediante fosforimetría. El cálculo de la actividad de ^{238}U , ^{234}U y ^{235}U se realiza a partir del contenido ponderal de Uranio en la muestra, aplicando los datos de abundancia isotópica y actividades específicas que se muestran en la Tabla II.1. La determinación mediante

fosforimetría presenta la ventaja frente a la espectrometría alfa de una mayor sencillez en la preparación de muestra y de tiempos de medida sensiblemente menores.

La propiedad que presenta el ión uranilo de emitir fluorescencia y fosforescencia ha sido ampliamente utilizada para determinar uranio mediante fluorimetría o fosforimetría ya que estas técnicas permiten la determinación de cantidades a nivel de trazas (orden de $\mu\text{g.l}^{-1}$).

En disolución acuosa existen cuatro estados de oxidación de iones de uranio de los cuales el más estable en solución es el U(VI). El estado hexavalente del uranio presente en el ión uranilo UO_2^{2+} emite radiación luminiscente cuando se excita con la longitud de onda adecuada.

La radiación electromagnética interacciona con las moléculas dando lugar a la absorción de Energía en forma cuantizada. En este proceso, denominado fotoquímico, las moléculas absorben energía suficiente para pasar a estados electrónicos excitados. Dichas moléculas excitadas son inestables y deben desactivarse, pudiendo tener lugar este proceso de acuerdo con distintos mecanismos; choques con otra u otras moléculas, o bien mediante un proceso unimolecular de desactivación, produciéndose entonces fenómenos de fluorescencia o fosforescencia.

La fluorescencia implica la absorción de un fotón, que provoca un tránsito entre orbitales moleculares en la sustancia irradiada, dando lugar a moléculas en estado excitado. La vuelta al estado fundamental tiene lugar mediante la emisión de fluorescencia desde el estado singlete excitado hasta el nivel fundamental, midiéndose el tiempo de relajación en nanosegundos.

La fosforescencia implica un proceso similar, con la diferencia de que el tránsito al nivel fundamental se produce a través de un triplete intermedio. El tiempo de relajación en este caso, por tratarse de una transición prohibida, está comprendido entre microsegundos y horas.

La ecuación que describe la frecuencia de desintegración de una población de moléculas a

analizar electrónicamente excitadas, por ejemplo iones uranilo, es la siguiente:

$$\ln U_i^* = \ln U_0^* - (k_p + k_q)t \quad (II.8)$$

U_i^* : población de iones uranilo excitados en el tiempo $i=t$ ó $i=0$

k_p : constante de frecuencia para la desintegración mediante fosforescencia

k_q : constante de frecuencia para el resto de los procesos de relajación

Si se dispone de un sistema de detección de la emisión de luz fosforescente es posible relacionar la intensidad de esa emisión con la concentración de uranio en la muestra.

El número de fotones detectados en un instante t , es proporcional al número de iones uranilo excitados. La ecuación (II.8) se transforma según se muestra a continuación:

$$\ln I_0 = \ln I_t + (K_p + k_q)t \quad (II.9)$$

I_0 : Intensidad de luz emitida para $t=0$

I_t : Intensidad de luz emitida para $t=t$

I_0 puede ser determinada con precisión observando la intensidad de emisión de luz durante un período de tiempo después de que las fuentes de luz no deseadas hayan decaído. La ecuación (II.9) puede ser utilizada para cuantificar el analito de la muestra, siempre que se disponga de: un medio de excitación de la muestra, un método de medida de la luz emitida, una calibración que relacione la intensidad de la luz con el tiempo y con la concentración del analito.

Las intensidades de la emisión fosforescente se observan en ausencia de otra luz cuando se emplea como fuente de excitación un láser de pulsos. Al momento de generación del pulso se le asigna un tiempo $t=0$, y a continuación a intervalos de tiempo fijos, se mide la intensidad de luz emitida por la muestra. Los valores de intensidad de dichos intervalos se suman para todos los pulsos utilizados en cada medida.

A partir de los resultados de intensidad medida en función del tiempo transcurrido tras cada pulso del láser, se realiza un ajuste por mínimos cuadrados que proporciona una ordenada en el origen proporcional al número de iones uranilo excitados independientemente de los

efectos no radiactivos, como la amortiguación.

El ión uranilo presenta una emisión fosforescente a una longitud de onda de 515 nm cuando la muestra se excita con una longitud de onda de 425 nm. Los espectros de excitación y de emisión aparecen representados en la Figura II.4.

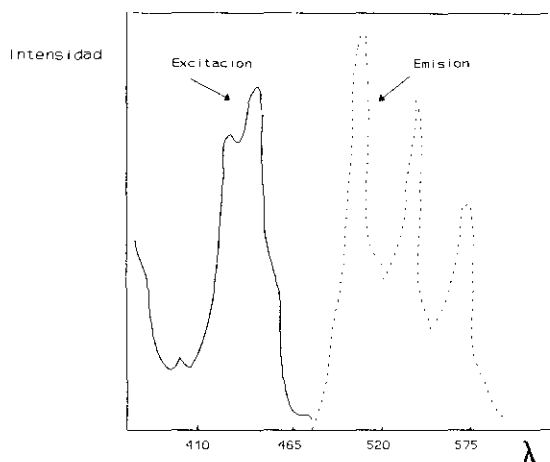


Figura II.4. Espectros de emisión y absorción del ión uranilo.

Los equipos utilizados para la detección de la emisión fosforescente del Uranio funcionan sobre la base de la emisión y detección de la luz en el espectro visible como una función temporal. La intensidad de la luz emitida por las moléculas excitadas en cualquier momento, está directamente relacionada con la concentración a analizar y la intensidad de la excitación para esa determinada muestra. Suponiendo que el proceso de excitación es reproducible, las concentraciones se pueden determinar simplemente midiendo la intensidad de la luz emitida, ya sea durante el tiempo de excitación o algún tiempo después. Desgraciadamente, características como la luminiscencia de corta vida, los procesos de relajación variables y los períodos de estado de excitación, la luz de excitación dispersa y otras variables no controlables hacen extremadamente difícil cuantificar con precisión el compuesto a analizar basándose en la intensidad de la emisión.

El desarrollo en los últimos años de equipos sofisticados de fosforescencia a temperatura ambiente ha hecho que esta técnica sea cada vez más utilizada. El diseño del propio equipo, que permite la utilización de una fuente pulsada, y el análisis de la emisión a diferentes tiempos, elimina los problemas debidos a la detección de otras especies fluorescentes presentes en la muestra. En segundo lugar, la elevada relación señal-ruido en este equipo hace que la muestra se pueda diluir extraordinariamente y evitar así efectos de amortiguación producidos por otras especies interferentes. La realización de esta determinación implica menor preparación de muestra que en el caso de la fluorescencia y por tanto se acorta el tiempo invertido en el análisis, además de mejorar extraordinariamente la sensibilidad (Brina,1992).

Se ha demostrado que, en presencia de una sustancia como el ácido fosfórico, se obtienen emisiones de fosforescencia de tiempos de vida media de varios cientos de microsegundos. Los procesos de relajación no radiativos que generalmente implican interacciones de colisión y transferencia de energía deben minimizarse estabilizando o protegiendo las moléculas que se van a estudiar. En el caso del uranio, se utiliza la complejación del ión uranilo con un reactivo específico denominado "Uraplex".

II.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

II.4.1 TIPOS DE MUESTRAS

La selección del tipo de muestra a analizar depende del objetivo final de la determinación. Las muestras de orinas y/o heces son las que habitualmente se recogen cuando el análisis se enmarca dentro de programas de vigilancia establecidos para trabajadores profesionalmente expuestos. La elección de una u otra depende de distintos factores, tales como: Tipo de incorporación, metabolismo del radionucleido, solubilidad y forma química. La muestra más fácilmente obtenible y la que más información proporciona es la de orina, aunque en determinados casos es relevante la obtención de la concentración de actividad del radionucleido de interés en otro tipo de muestras como sangre o heces (Thorne,1993).

El análisis de heces se recomienda, por ejemplo, en casos de incorporaciones accidentales de uranio o transuránidos (Navarro,1994), ya que la cantidad excretada es mayor que en orina y por tanto fácilmente cuantificable (Bull,1989). En la Figura II.5 se representa la comparación entre la actividad teórica (expresada en mBq.día) excretada en orina y heces en función del tiempo transcurrido tras una incorporación aguda de 1Bq de ^{238}U en su clase más insoluble (Y). Las curvas se han obtenido aplicando el modelo teórico recomendado por ICRP (Publicación 30, 1979). La actividad excretada en heces durante la primera semana después de la incorporación es dos ordenes de magnitud mayor que la excretada en orina, por lo que el análisis de heces en este caso particular permitiría cuantificar concentraciones de actividad de uranio correspondientes a incorporaciones del orden del 1% del límite anual de incorporación (dosis menores de 1mSv).

La recogida de muestras debe ser realizada de acuerdo con la normativa española existente (UNE 73-702-93) al respecto. Habitualmente se solicita la orina correspondiente a veinticuatro horas de excreción. Los resultados obtenidos en los análisis han de ser expresados (para realizar la subsiguiente evaluación dosimétrica) en unidades de actividad excretada por día, y por lo tanto ha de realizarse una corrección de la actividad excretada por volumen de muestra. Esta corrección se realiza mediante la determinación de la creatinina en la muestra, ya que dependiendo del sexo y de la edad es conocida la cantidad de esta sustancia que se excreta diariamente (Anderson, 1995).

Debido a los problemas asociados a la recogida de muestras fecales, lo más habitual en controles rutinarios es la toma de muestras de orina, aunque en la bibliografía se han descrito programas de vigilancia basados en recogidas de heces (Bihl, 1993). En el caso de determinaciones cuyo objetivo sea la realización de estudios metabólicos o de niveles de concentración de actividad en el público, las muestras a analizar son las de tejidos, que son tomadas por personal especializado.

II.4.2 PRECONCENTRACIÓN DE MUESTRAS

La preparación de las muestras varía en función de la naturaleza de las mismas y del tipo de

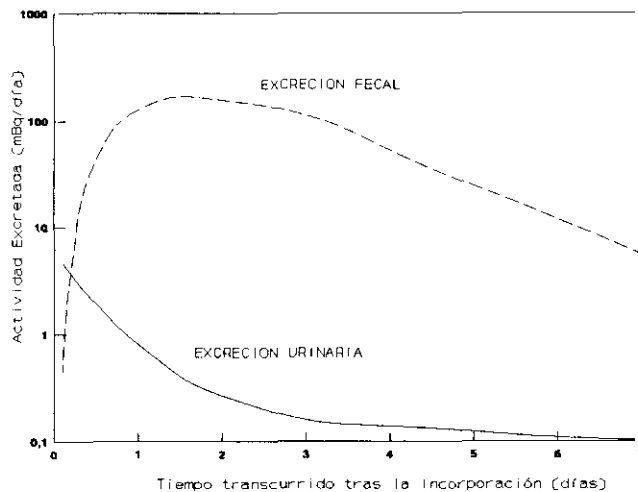


Figura II.5. Curvas teóricas de excreción urinaria y fecal tras la incorporación de 1Bq de Uranio insoluble (Y).

determinación a realizar. La más sencilla corresponde a las muestras de orina para su medida mediante fosforimetría y consiste en eliminar los componentes orgánicos de la matriz que al ser complejantes del uranio extinguen la emisión fosforescente de los iones uranilo. El procedimiento de preparación consiste en tomar 50 ml de muestra y, mediante una incineración húmeda o digestión ácida se elimina la materia orgánica. El agente más empleado es el ácido nítrico. La evidencia de que la oxidación es completa es la ausencia de humos oscuros y la obtención al final del proceso de un residuo blanco.

Si la técnica de medida a utilizar es la espectrometría alfa, es necesario tomar el volumen de muestra correspondiente a la excreción de 24 horas. Esto es debido a la habitual pequeña concentración del radionucleido en la muestra. La etapa correspondiente a la preparación de la muestra consiste en eliminar la mayor parte de los componentes de la matriz (sales inorgánicas, complejos inorgánicos y compuestos orgánicos).

En esta etapa se hace imprescindible el uso de "portadores", que sirven para arrastrar de manera cuantitativa las trazas de radionucleidos. En el caso de muestras de orina, la preconcentración consiste en una coprecipitación de los radionucleidos con una especie química estable, como hidróxido férrico (Wrenn 1985, Singh 1987).

En el caso de transuránidos, la mayoría de los métodos descritos en la bibliografía proponen la coprecipitación con fosfatos (Mercier 1984). Para ello, la muestra de orina de 24 horas se acidula con ácido nítrico añadiéndose portador de Ca^{+2} y precipitando los fosfatos en medio básico.

Las muestras sólidas (heces y tejidos biológicos) se someten en primer lugar a procesos de secado e incineración en mufla para obtener cenizas libres de la mayor parte de la materia orgánica contenida en la matriz de la muestra. La temperatura no debe sobrepasar los 500°C para evitar formación de óxidos refractarios de difícil solubilización (Poplewell, 1985). Posteriormente las cenizas se disuelven en ácido nítrico 6-8 N.; si quedan residuos insolubles es necesario atacarlos separadamente con ácido fluorhídrico. Los fluoruros formados se disuelven en medio $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$, eliminando el HF formado, el HF añadido en exceso y el posible H_2SiF_6 por evaporación de la disolución. La obtención de una disolución total de las cenizas se realiza añadiendo ocasionalmente pequeños volúmenes de H_2O_2 . Este paso se repite hasta obtener un residuo blanco soluble en ácido nítrico (Holgye, 1986). Estos procedimientos se han modificado en los últimos años con la aplicación de los hornos microondas al proceso de digestión de muestras (García, 1994), con lo que fundamentalmente se consigue una reducción del tiempo empleado en la disolución de las muestras. Otros autores han descrito técnicas de liofilización aplicadas a este tipo de muestras (Dugan, 1993).

II.5 SEPARACIONES QUÍMICAS

El análisis de muestras biológicas para la determinación de emisores alfa presentes en las mismas a nivel de ultratrazas, constituye un problema analítico extraordinariamente complejo. El problema consiste en concentrar la cantidad suficiente de radionucleido a determinar, eliminando durante el proceso de análisis los elementos químicos mayoritarios de la matriz ya disuelta.

Las separaciones químicas proporcionan un aislamiento del radionucleido de la matriz y a la vez de otros emisores alfa. En la Figura II.6 se representa el espectro alfa correspondiente a una mezcla de isótopos de uranio, plutonio y americio como ejemplo de la imposibilidad

de realizar las determinaciones conjuntas de estos emisores sin realizar separaciones químicas previas.

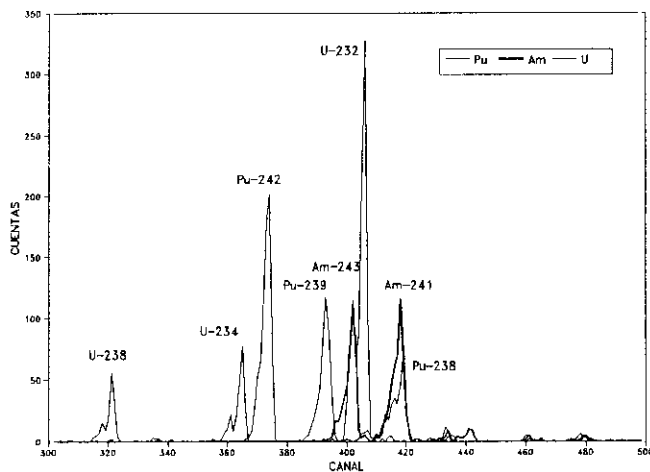


Figura II.6. Espectro Alfa de una mezcla de isótopos de Uranio, Plutonio y Americio.

II.5.1 TRAZADORES

Durante el análisis de una muestra biológica para su medida mediante espectrometría alfa, las muestras se someten a una serie de procesos físicos y químicos hasta obtener una fuente alfa adecuada. Durante la realización de estos procesos, se sufren pérdidas del radionucleido que se está analizando que deben ser cuantificadas estableciendo el rendimiento químico del proceso de separación. La determinación de este rendimiento se efectúa mediante la utilización de trazadores.

El trazador es un isótopo del radionucleido a determinar y con una energía de emisión tal, que no se produzcan interferencias espectrales entre ambos. En algunos casos se puede emplear como trazador un radionucleido que no sea isótopo del que se va a determinar. En este caso debe cumplirse que su comportamiento químico sea similar, de manera que permanezcan juntos a lo largo del proceso de análisis. Un ejemplo de este caso es el uso de ^{243}Am como trazador del $^{243+244}\text{Cm}$.

En el espectro alfa obtenido de cada muestra se realiza la cuantificación del trazador. Como la actividad añadida al inicio del análisis es conocida, del cociente entre la actividad obtenida espectrométricamente y la añadida se obtendrá el rendimiento químico de la separación. En la Tabla II.4 se muestran las energías de emisión de los trazadores utilizados y sus hijos.

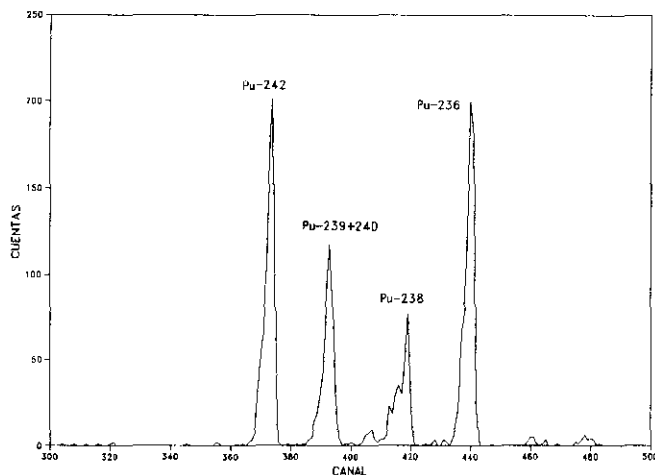


Figura II.7. Espectro Alfa de Plutonio y sus trazadores.

En la determinación de $^{239+240}\text{Pu}$ en muestras biológicas los trazadores utilizados son: ^{236}Pu y ^{242}Pu . El uso del ^{236}Pu presenta varios inconvenientes; el primero se produce debido a que la energía de emisión de este radionucleido es mayor que las del ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$, por lo que el pico del trazador aparece en el espectro a la derecha de los picos del ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$, tal y como se observa en la Figura II.7. Un espectro obtenido a partir de una fuente de calidad deficiente origina una degradación del pico de ^{236}Pu , que introduce su cola de bajas energías en la zona del pico de ^{238}Pu , lo que provoca un cálculo erróneo del rendimiento químico y un resultado falseado para el ^{238}Pu . Además, debido a su relativamente corto período de semidesintegración, alcanza el equilibrio con sus hijos ^{228}Th y U^{232} , que no sólo interfieren en la medida si la separación no se realiza adecuadamente, sino que se generan en la fuente preparada, lo que hace imposible su medida transcurrido un cierto tiempo desde la separación. Por esta misma razón conviene calibrar la solución de trazador periódicamente.

El ^{242}Pu , que no presenta los problemas anteriores, es el trazador idóneo, sobre todo cuando las muestras a medir son de baja actividad. Tal y como se observa en la Figura II.7 el pico correspondiente aparece a la izquierda del ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ evitándose los problemas descritos para el ^{236}Pu .

En el caso de la determinación de americio y curio el trazador utilizado es el ^{243}Am , cuyas características de emisión aparecen en la Tabla II.4.

TABLA II.4 Energías de emisión de los trazadores

Radionucleido	Energía (MeV)
^{236}Pu	5.77 (69 %)
	5.72 (31 %)
^{242}Pu	4.9 (76 %)
	4.86 (24 %)
^{232}U	5.26 (31 %)
	5.32 (69 %)
^{228}Th	5.34 (27 %)
	5.42 (73 %)
^{224}Ra	5.68 (95 %)
^{212}Bi	6.05 (25 %)
	6.09 (9.6 %)
^{220}Rn	6.28 (100 %)
^{216}Po	6.78 (100 %)
^{212}Po	8.78 (100 %)

El trazador empleado en las determinaciones espectrométricas de isótopos de uranio es el ^{232}U . En la Figura II.8 se representa el espectro alfa obtenido tras electrodepositar una alícuota de una solución patrón de este radionucleido. El trazador se encuentra en solución en equilibrio radiactivo con sus hijos. Cuando este trazador se añade a una muestra biológica es necesario asegurar que durante las distintas etapas del proceso analítico se produce una eliminación total de los hijos, sobre todo cuando en la misma muestra se analizan isótopos de americio y plutonio, ya que los hijos del ^{232}U producen interferencias espectrales en los

picos de estos radionucleidos.

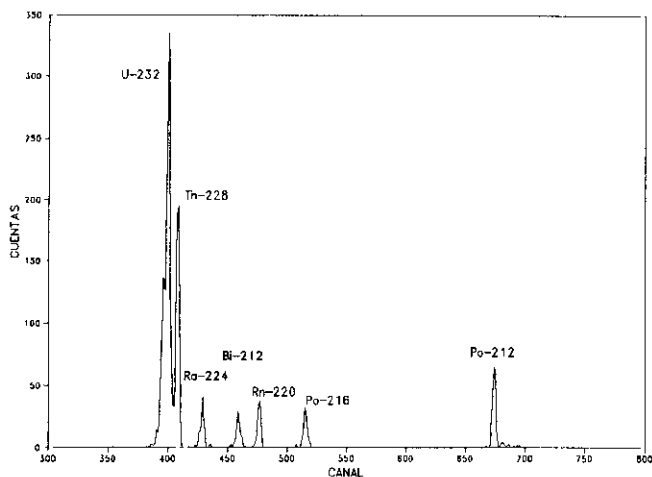


Figura II. 8. Espectro Alfa de una solución patrón del trazador ^{232}U

II.5.2 MÉTODOS TRADICIONALES DE SEPARACIÓN

La técnica de separación más ampliamente utilizado en la determinación de emisores alfa en muestras biológicas ha sido la cromatografía de intercambio iónico combinada con precipitaciones selectivas y/o extracciones líquido-líquido con disolventes orgánicos. El intercambio iónico permite aislar cualquier radionucleido eligiendo la resina y el medio apropiado. Comercialmente existen un gran número de resinas de intercambio aptas para trabajar en medios de elevada acidez y gran fuerza iónica. En la literatura se encuentran un gran número de datos sobre coeficientes teóricos de distribución de los distintos elementos químicos en cada tipo de resina.

Los distintos métodos aplicables a la separación de plutonio utilizando resinas de intercambio iónico como la AG1X8 (Bihl 1993) o AG1X4 (Mussalo, 1980) se describen en la bibliografía.

La muestra disuelta en HNO_3 8N (a la que se han añadido unos microgramos de NaNO_2 para

obtener el plutonio en estado de oxidación IV) se pasa a través de la resina de intercambio iónico (en forma aniónica NO_3^-) reteniéndose el plutonio y eliminándose el americio que se recoge para su posterior análisis. El plutonio fijado en la resina se eluye con una solución de un agente reductor una vez realizadas sucesivas series de lavados para eliminar distintos radionucleidos y componentes químicos de la matriz. Las soluciones correspondientes a los distintos lavados contienen el americio y el uranio, por lo que su determinación se realiza de forma secuencial.

La determinación de americio ha sido considerada como muy específica y a menudo laboriosa por lo que en la bibliografía no aparecen apenas procedimientos de realización de esta determinación. Se ha descrito un método de separación mediante intercambio iónico en medio hidroalcohólico (Holm, 1979) con el que se obtienen bajos rendimientos químicos (Gascó, 1994).

La separación de plutonio se realiza también con compuestos orgánicos utilizados como extractantes (Sing 1979, Fontenil 1989). El procedimiento consiste en poner en contacto la solución nítrica, conteniendo el Pu(IV), con la solución orgánica; una vez realizada la extracción el Pu en la fase orgánica vuelve a extraerse con otro disolvente.

En cuanto a la separación de uranio para su análisis posterior mediante espectrometría alfa, en la bibliografía se han descrito un gran número de técnicas para realizar estas determinaciones mediante extracciones cromatográficas líquido-líquido (Wrenn 1985, Azeredo 1991, Sing 1987). Las fases obtenidas después de la extracción del uranio a menudo contienen hierro en abundancia. La eliminación del hierro antes de efectuar la preparación de la fuente alfa es fundamental para evitar la degradación del espectro alfa. Para ello, las soluciones acuosas que contienen el uranio son evaporadas hasta casi sequedad, se añaden 1-2 ml de HNO_3 y H_2O_2 para eliminar la materia orgánica y el Fe se extrae con éter isopropílico. El uranio también puede ser aislado utilizando resinas de intercambio iónico.

II.5.3 CROMATOGRAFÍA DE EXTRACCIÓN (Nota a pie de página)

La elevada radiotoxicidad de los radionucleidos emisores alfa y la necesidad de determinar en muestras biológicas actividades cada vez menores han hecho desarrollarse en los últimos años una serie de técnicas de separación más sensibles y selectivas.

La técnica empleada se denomina, cuando se refiere a separaciones de radionucleidos, "cromatografía de extracción". Se trata de una forma de cromatografía de partición líquido-líquido, en la que se utiliza como fase estacionaria una solución orgánica y como fase móvil una acuosa. Esta técnica comenzó a utilizarse en la década de los sesenta con el nombre de cromatografía de partición en fase inversa y aplicada a la separación de elementos como Fe, Co y Ni con distintos tipos de extractantes. La diferencia entre la cromatografía de extracción y la de partición líquido-líquido estriba en que en la primera se produce una interacción mayor entre el soluto y la fase estacionaria y tiene una cierta semejanza con los mecanismos que rigen los procesos de extracción líquido-líquido.

En el campo de la Industria Nuclear, la extracción líquido-líquido ha sido un método extremadamente útil en el tratamiento de residuos nucleares, ya que la aplicación de un proceso de preconcentración reduce el volumen final de material a almacenar con el consiguiente beneficio económico. El proceso consiste en poner en contacto la solución en la que se encuentran los radionucleidos con otra que contiene el extractante en un disolvente orgánico inmiscible con el agua. El extractante y el ión interaccionan produciéndose un complejo metal-extractante que se transfiere a la fase orgánica. Cuando esta fase orgánica se pone en contacto con otra acuosa adecuada, se produce la reacción inversa y el complejo metal-extractante es transferido de nuevo a la fase acuosa. Este proceso relativamente sencillo presenta a menudo complicaciones prácticas, como utilizar medios ácidos fuertes o compuestos orgánicos tóxicos. El extractante ideal sería el que siendo selectivo permitiera concentrar el radionucleido en soluciones poco ácidas. Pocos extractantes satisfacen estas condiciones en el caso de los transuránidos.

NOTA. La denominación cromatografía de extracción no aparece como tal en la nomenclatura IUPAC. Se utiliza sin embargo en el campo del análisis de radionucleidos y así se va a denominar a lo largo de esta memoria.

Al principio de la década de los ochenta se obtuvieron resultados óptimos aplicando un procedimiento de extracción líquido-líquido para separar los actínidos tri, tetra y hexavalentes de soluciones ácidas de residuos nucleares. El extractante utilizado fue el óxido de octil-N-N diisobutil carbamoilmetil fosfina (CMPO), disuelto en tributilfosfato (TBP). Este sistema es utilizado en la actualidad en la mayoría de las instalaciones nucleares del mundo.

La selectividad de estos extractantes sugirió la posibilidad de aplicarlos al análisis en laboratorio acoplándolos a escala reducida. En 1990 investigadores americanos (Horwitz, 1990) propusieron un método para separar actínidos en orina utilizando la mezcla CMPO/TBP. La optimización de sus condiciones de uso se realizó a partir de los datos obtenidos en el desarrollo de los tratamientos de residuos radiactivos. Los mismos autores desarrollaron más tarde un sistema de extracción similar en el caso del uranio (Horwitz, 1992).

Ambos materiales empezaron a comercializarse a principios de los noventa con los nombres de Tru.Spec y U/Teva.Spec. Se trata de una pequeña columna con un soporte sólido inerte (Amberlita XAD-7) donde está absorbido el extractante orgánico. Una vez retenido el radionucleido de interés en la columna, se emplea como fase móvil una solución ácida que lo va desplazando a lo largo de la misma. El volumen empleado en la elución del radionucleido depende de la concentración de la fase móvil. De esta manera se combina la selectividad asociada a los extractantes orgánicos con la eficiencia y sencillez de uso de una columna cromatográfica. Esta técnica, que había sido utilizada anteriormente aunque con limitaciones (debidas a estabilidad, selectividad o volúmenes de muestra) es la cromatografía de extracción. Las ventajas que supone su utilización son fundamentalmente la selectividad de los extractantes, su facilidad de uso y la simplicidad de los procedimientos de análisis. Otras ventajas añadidas son la posibilidad de trabajar en medios ácidos de baja concentración y la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

Si no existen interacciones entre el soporte sólido utilizado y el extractante o el complejo formado, el comportamiento cromatográfico para un sistema dado se puede correlacionar con el de un sistema de extracción líquido-líquido.

La posición del máximo del pico para un ión en cromatografía de extracción (el número de volúmenes de columna de eluyente para alcanzar el pico máximo k') está relacionado con el coeficiente D (definido como la relación entre la concentración de metal en la fase orgánica y en la fase acuosa) mediante la expresión siguiente:

$$k' = D \frac{V_s}{V_m} \quad (II.10)$$

V_s : Es el volumen de la fase estacionaria.

V_m : Es el volumen de columna.

La dependencia de K' en función de la acidez del medio ha sido descrita en la bibliografía para varios actínidos (Dietz 1993, Hortwitz 1992).

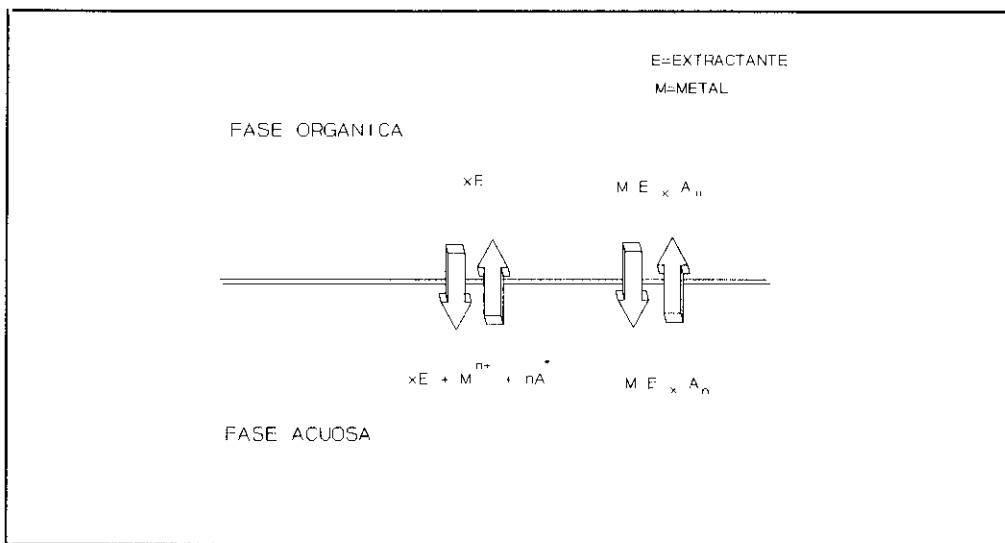


Figura II.9. Equilibrios del proceso de extracción

Dada la complejidad de la mayoría de las muestras a analizar, la elección de las condiciones óptimas para realizar una separación determinada requiere conocer los mecanismos de la interacción entre el ión de interés y el extractante (Dietz,1993).

La absorción de un ión por una resina de este tipo incluye los procesos que se ilustran en la

Figura II.9, y son:

- Reparto de la molécula del extractante entre las fases.
- Formación del complejo metal-extractante
- Reparto entre fases del complejo metal-extractante.

La distribución del radionucleido entre las fases se realiza en función de las constantes teóricas que definen estos procesos, observándose un comportamiento similar para una serie de radionucleidos entre los sistemas de extracción líquido-líquido y la cromatografía de extracción (Dietz, 1993). Estos autores han publicado los datos de variación de k' para estos radionucleidos en función de la concentración ácida.

A partir de la comercialización de estas resinas, un gran número de autores han publicado las aplicaciones de esta metodología en determinaciones realizadas en distintos tipos de muestras: transuránidos en muestras ambientales (Ham, 1994), transuránidos en muestras biológicas procedentes de la vigilancia de personas profesionalmente expuestas en una planta de reproceso de combustible nuclear (Harduin, 1993).

La cromatografía de extracción ha sido una de las técnicas utilizadas en la parte experimental de este trabajo para realizar las separaciones de americio y uranio en muestras biológicas. Los correspondientes estudios experimentales realizados se describen en el capítulo V.

CAPÍTULO III
DESCRIPCIÓN Y CALIBRADO DE
LA INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA

III.1 ESPECTROMETRÍA ALFA

III.1.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El esquema del sistema de Espectrometría Alfa utilizado que aparece representado en la Figura III.1, consta de los elementos siguientes: un detector de barrera de superficie de silicio, una cámara de vacío con la correspondiente bomba de vacío, una fuente de tensión constante con medidor de tensión y microamperímetro, un preamplificador, un amplificador de bajo nivel de ruido, un convertor analógico digital y un analizador de impulsos multicanal.

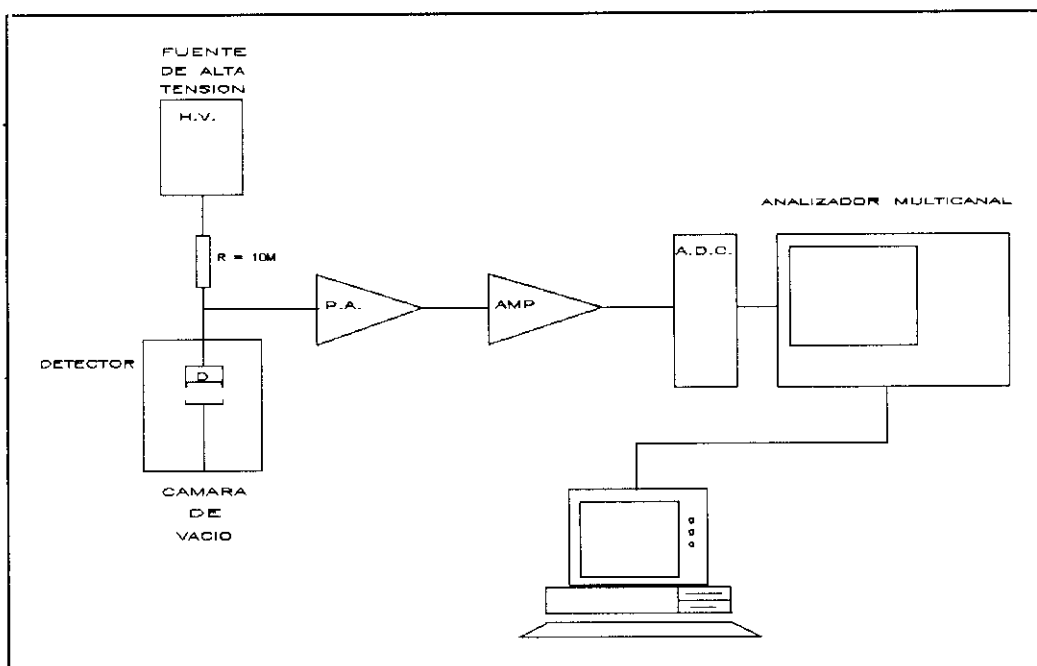


Figura III.1. Diagrama de un espectrómetro con detector de semiconductor para partículas alfa.

La cámara de vacío, el preamplificador, el amplificador, la fuente de alta tensión (integrados en un solo módulo) y el ADC están colocados en el interior de un rack NIM que proporciona el soporte físico y las tensiones de alimentación necesarias para el funcionamiento de todos ellos. La señal que sale del ADC se lleva, mediante un cable plano, al analizador multicanal.

El multicanal, tras la adquisición de datos, se utiliza para realizar el análisis de los mismos y su preparación para representaciones gráficas en forma de espectros.

III.1.1.1 Detectores utilizados

Los detectores utilizados son los denominados PIPS (Pasivated, Implanted, Planar, Silicon), que ofrecen las mejores características de eficiencia, resolución y ruido. Los detectores seleccionados han sido los de barrera de silicio marca Canberra, modelo PD450-17-100 tecnología planar implantada, y área activa de 450 milímetros cuadrados.

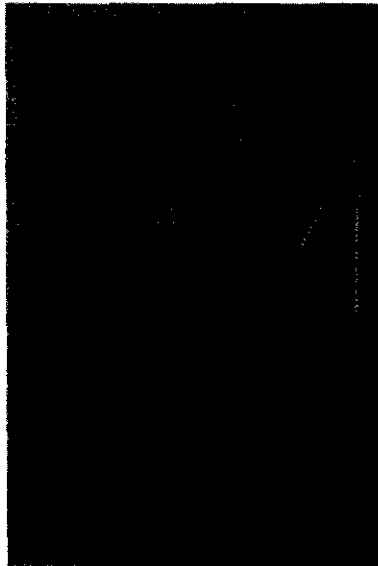


Figura III.2. Aspecto de la fuente y el detector en el interior de la cámara

Las dos características fundamentales de un detector son su resolución y su eficiencia. La resolución se define como la anchura del pulso a la mitad de la altura (FWHM). Las resoluciones definidas por el fabricante para los detectores PIPS dependen del área activa. Para una energía de partícula de 5,5 MeV y un área de 50 mm², la resolución es de 9 keV y para un área activa de 450 mm² en las mismas condiciones es de 15 keV. Para alcanzar las

resoluciones definidas por el fabricante, es preciso que la fuente esté a una cierta distancia del detector. Cuando esta distancia es muy pequeña, las partículas de la misma energía llegarán a la zona activa del detector con diferentes ángulos incidentes, efectuando distintos recorridos, y provocándose descargas de magnitud ligeramente distinta, lo que conduce a un ensanchamiento del pico espectral, y por tanto a un aumento de la resolución. Un esquema del recorrido de las partículas alfa desde la fuente al detector se presenta en la Figura III.2.

Una segunda característica del detector es su eficiencia. La eficiencia se define como la proporción de cuentas detectadas en relación con las emitidas por la fuente, y está relacionada con la distancia entre la fuente y el detector. A medida que la fuente se acerca al detector, se produce un incremento de la eficiencia de la medida, pues aumenta el ángulo sólido de la misma, disminuyendo las partículas que se pierden en el recorrido fuente-detector, por colisión con otros átomos o partículas antes de llegar a la ventana de entrada.

III.1.1.2 Descripción del espectrómetro

El detector y la fuente a medir están encerrados en una cámara hermética que opera en vacío con objeto de evitar la absorción en el aire de las partículas por efecto de los choques con las moléculas de los gases del aire. El detector se contamina cuando se trabaja en condiciones de vacío elevadas debido a los núcleos de retroceso que llegan a él con la misma probabilidad que las partículas cargadas. Este efecto se evita trabajando a presiones del orden de 10^4 Pa (vacío producido por una bomba rotatoria), si bien también es posible recubrir la muestra con una fina película de algún material plástico o barniz.

El detector y la fuente deben además operar en la oscuridad para eliminar las corrientes de fotoconductividad, que aumentan el ruido del detector. Por ello, la cámara de medida está construida en acero inoxidable o aluminio, que a la vez que son opacas, tienen un fondo debido a partículas alfa prácticamente nulo.

El espectrómetro utilizado es el modelo 7401 de Canberra, cuya característica fundamental es que incluye en un sólo modulo los elementos siguientes: Cámara de vacío, fuente de alta tensión continua, preamplificador, amplificador, generador de pulsos, discriminador,

contador, temporizador y pantalla digital.

Estos sistemas integrados presentan la ventaja, frente a los compuestos por elementos discretos, de ofrecer sin incremento de precio utilidades como el generador de pulsos (útil para calibrar en energías) el contador, el temporizador y el discriminador. Además presentan menor ruido de fondo al estar el preamplificador al lado del detector con lo que se reducen los ruidos ocasionados por conectores y cables.

La cámara está provista de un soporte del mismo material para colocar fuentes de un diámetro máximo de 51 mm. El soporte se desliza por unas ranuras laterales que permiten colocar la muestra a distancias fijas del detector entre 1 y 49 mm con una separación de 4 mm entre dos ranuras consecutivas. En el interior de la cámara se pueden conectar la mayoría de los detectores de partículas cargadas que hay en el mercado, incluyendo los detectores PIPS de bajo fondo y alta resolución de Canberra, que tienen un área activa de hasta 1200 mm².

El panel frontal del módulo, mostrado en la Figura III.3, permite, a través de sus diversos pulsadores e interruptores, fijar el valor de la alta tensión, calibrar en energías con el generador de pulsos interno, discriminar los pulsos obtenidos y contar los que superan el nivel de discriminación en el contador interno. Además presenta la lectura de la presión en el interior de la cámara de vacío, el valor de la corriente de fugas del detector, las cuentas almacenadas en el contador y el tiempo transcurrido desde que éste se puso en funcionamiento. Cuando se corta la alimentación de corriente del equipo, los valores seleccionados de la tensión de polarización del detector, de la energía del generador de pulsos y del nivel de discriminación se almacenan en una memoria interna y se restablecen al reactivar el módulo.

La fuente interna de alta tensión proporciona una tensión continua de hasta 198V. Para impedir una prematura polarización del detector, antes de que se alcance el nivel de vacío deseado, dispone de un mecanismo interno para inhibir la alta tensión hasta que se alcanza el citado nivel de vacío.

Cuando la presión alcanza el valor adecuado, la tensión sube lentamente hasta alcanzar el valor predeterminado, tardando aproximadamente 1 minuto en alcanzar dicho valor.

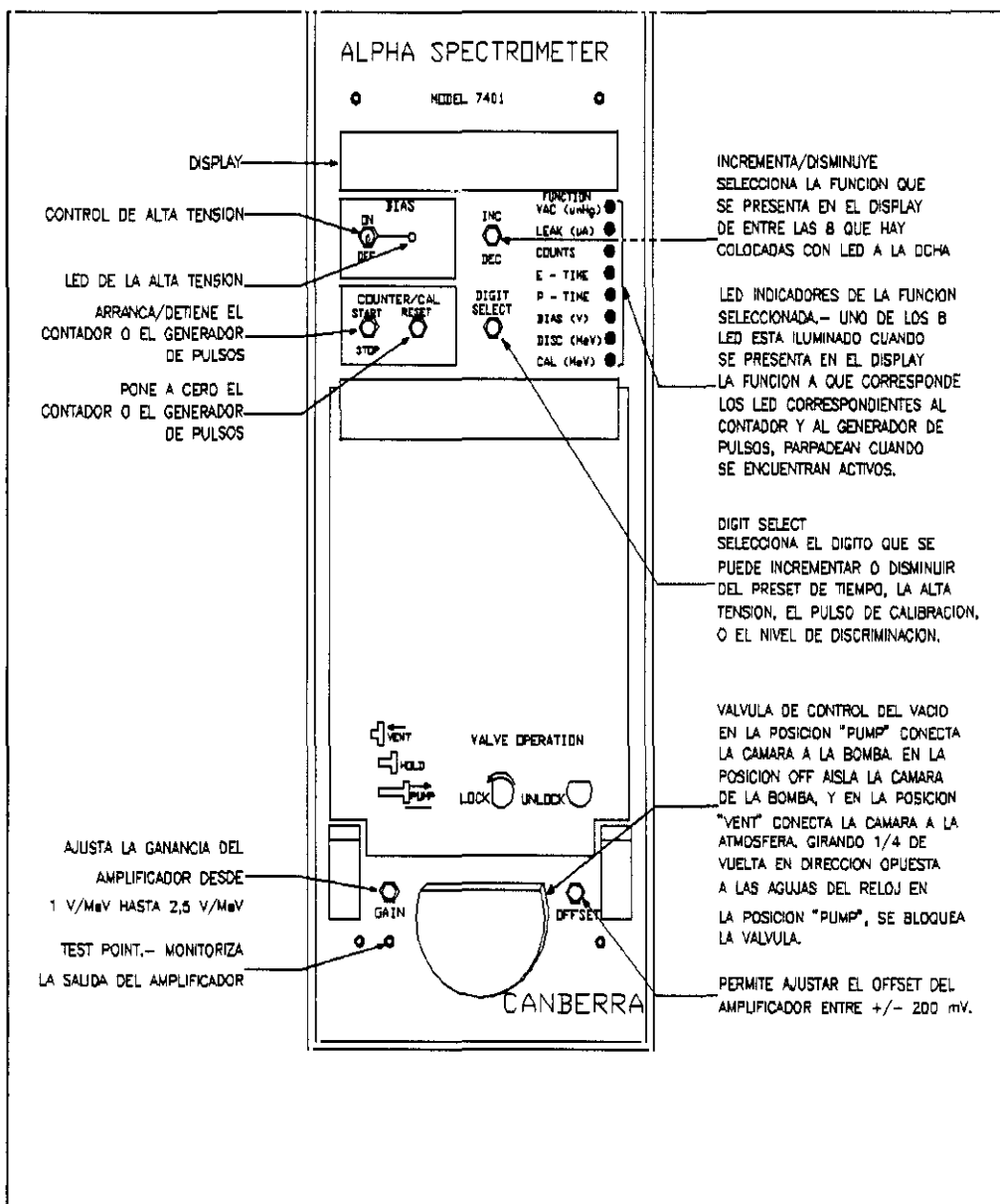


Figura III.3. Vista del panel frontal del espectrómetro modelo 7401 de CANBERRA

El preamplificador y el amplificador proporcionan una forma de pulso óptima adaptada a los detectores de partículas que se emplean en espectrometría alfa habitualmente. La ganancia y el "offset" del amplificador pueden ser ajustados con un destornillador a través de los potenciómetros multivuelta que hay en la parte inferior del panel frontal. El generador de pulsos interno puede graduarse para emitir pulsos correspondientes a energías entre 0.1 y 10 MeV, y se puede utilizar para calibrar el sistema en energías sin necesidad de usar patrones alfa externos.

En el panel trasero se encuentran, además, otros dos conectores BNC: uno para introducir pulsos desde un generador externo y otro para enviar la señal que sale del amplificador a un analizador multicanal que permita almacenar y visualizar los espectros.

La presión de la cámara de vacío se controla a través de una válvula de tres posiciones en la parte inferior del frontal del módulo, permitiendo conectar la cámara a la bomba, en la posición "Pump", aislar la cámara del exterior en la posición intermedia "Hold", o conectar la cámara a la presión atmosférica en la posición "Vent". El bloqueo de la válvula para realizar medidas prolongadas se realiza girando 1/4 de vuelta en sentido contrario a las agujas del reloj desde la posición "Pump".

Los impulsos generados en el detector son conducidos al preamplificador y a continuación a un amplificador de bajo nivel de ruido.

La cámara dispone de una pantalla de visualización del valor de la función seleccionada desde el panel frontal. Dichas funciones y sus unidades son las siguientes: Presión (μHg), corriente de fugas del detector (μA), tiempo transcurrido (horas o segundos), tiempo prefijado de medida (horas o segundos), alta tensión de polarización del detector (V), nivel de discriminación (MeV), energía del generador de pulsos (MeV).

III.1.1.3 Electrónica Asociada

El espectrómetro alfa va conectado a un conversor analógico digital (ADC) para aplicaciones nucleares que se alberga en un módulo tipo NIM de anchura simple. La señal del detector

convenientemente amplificada es recibida por el ADC, cuya finalidad es digitalizar el impulso de entrada y convertirlo en una dirección binaria, que se envía al analizador multicanal (MCA). Este último consiste básicamente en un conjunto de memorias que almacenan las señales digitales del ADC.



Figura III.4. Aspecto del espectrómetro y la cadena electrónica utilizada (CIEMAT).

En el montaje electrónico empleado, no se utiliza amplificador de ventana, ya la función de limitar la amplitud de los pulsos analizados en el ADC se realiza mediante los controles LLD (lower level detection) y ULD (upper level detection), que permiten fijar los niveles mínimo y máximo de detección respectivamente. El establecimiento del LLD es útil para evitar que los ruidos del sistema ocupen demasiado tiempo de conversión del ADC impidiendo que se digitalicen impulsos correspondientes a partículas en la zona de interés lo que provocaría una disminución del límite de detección del sistema.

En cuanto al analizador multicanal, se ha utilizado el Serie 35 Plus de Canberra conectado a un ordenador personal. La señal recibida por el detector convenientemente amplificada es recibida por el convertidor analógico digital Canberra mod. 8075, cuya finalidad es digitalizar los impulsos de entrada, que son almacenados en el analizador multicanal Canberra serie 35 Plus donde, a cada cámara corresponden 1024 canales. En la Figura III.4 se muestra el espectrómetro y la cadena electrónica utilizada.

III.1.2 CALIBRADO DEL SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA ALFA

III.1.2.1 Ajuste de los parámetros experimentales

Una vez montada la cadena electrónica, se ajustan de forma invariable para todas las medidas realizadas los parámetros siguientes:

Detector: PIPS con una superficie activa de 450 mm²

Tensión de polarización: +40 V

Corriente de fugas: 10 nA

Resolución nominal: 18 keV.

Presión de trabajo: Menor de 400 Pa, obtenidos mediante una bomba de vacío rotatoria marca Edwards modelo 5 conectada a la cámara a través de un tubo de cobre de 10 mm de diámetro y 1.5 m de longitud.

El sistema de medida debe ser ajustado de manera que el intervalo de energías de interés sea registrado correctamente en el analizador multicanal, y se obtenga un factor de calibrado apropiado a las medidas de los radionucleidos de interés. Dicho factor de calibrado se define como la relación entre la energía de la partícula alfa detectada y el número de canal del analizador, expresándose en unidades de KeV.canal⁻¹.

Los emisores alfa que se determinan son los que aparecen en las Tablas II.3 y II.4. El intervalo energético en el que se producen sus emisiones oscila entre 4 y 6 MeV, que debe corresponderse con los 1024 canales reservados en el multicanal para cada uno de los

detectores. El ajuste se realiza midiendo dos fuentes, una de baja y otra de alta energía. Los picos de interés se sitúan en las posiciones óptimas modificando los dos mandos de control del amplificador (gain y ofset). Es necesario establecer un compromiso entre la obtención de picos mejor resueltos y su separación en canales.

La distancia fuente-detector se establece de acuerdo con los estudios experimentales que se describen en el siguiente apartado.

III.1.2.2 Estudio de las características de los detectores

Las dos características fundamentales de los detectores: resolución y eficiencia varían con la distancia entre la fuente y el detector. Esta variación ha sido estudiada experimentalmente mostrándose los resultados obtenidos en las Figuras III.5 y III.6.

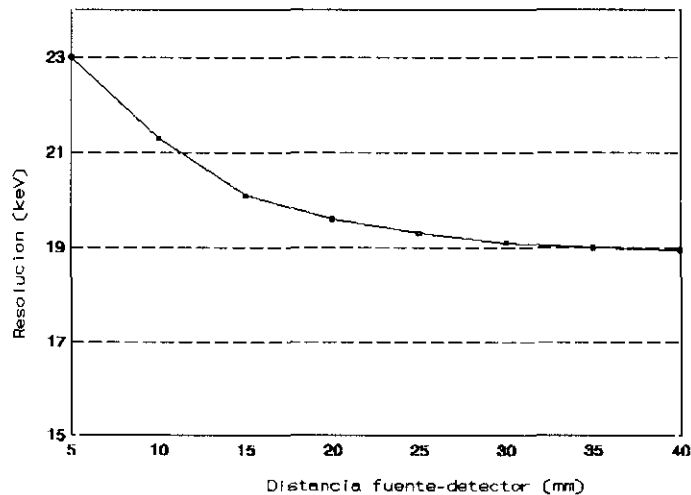


Figura III.5. Variación de la resolución con la distancia en detectores PIPS.

III.1.2.3 Calibrado en energías y eficiencias

El proceso de calibrado en energías sirve para hallar la relación existente entre el canal en

el que aparece cada pico en el espectro y su energía. En general, la relación entre energía y número de canal es una recta del tipo:

$$E=B+A*\text{canal} \quad (III.1)$$

A: Factor de calibración (keV.canal⁻¹).

Para obtener esta relación normalmente se recurre a una fuente patrón con varios picos de energías conocidas y que se encuentran en la zona del espectro que se desea calibrar. En nuestro caso estas calibraciones han sido realizadas con una fuente patrón suministrada por la Unidad de Metrología del Ciemat, que contiene ²³³U, ²³⁹Pu y ²⁴¹Am.

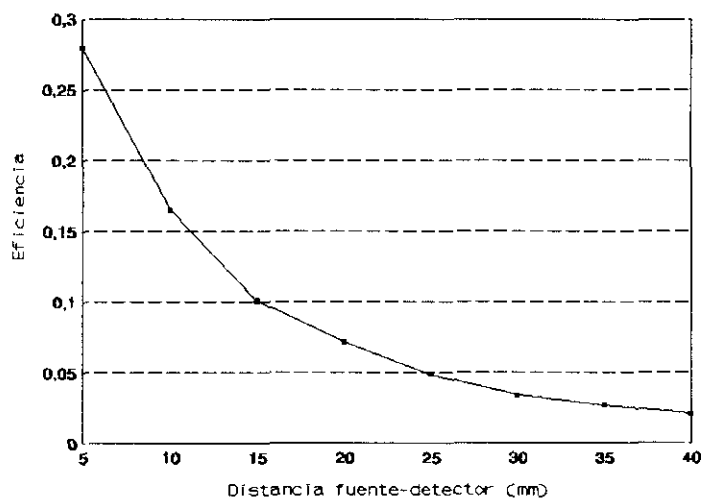


Figura III.6. Variación de la eficiencia con la distancia en detectores PIPS.

La misma fuente patrón que se utiliza para la realización del calibrado en energías sirve para obtener en cada detector la eficiencia. Este valor es únicamente necesario cuando no se añade trazador a la muestra a medir.

III.1.2.4 Determinación del Fondo

Otra característica adicional de los detectores PIPS es su bajo fondo alfa (cuentas detectadas en ausencia de fuente). Esta es una característica fundamental cuando se miden muestras de muy baja concentración de actividad. Los valores típicos dados por el fabricante, para medidas realizadas entre 3 y 8 MeV, son de 3 o 4 cuentas/día para detectores de 300 mm² de área activa y de 4 o 5 cuentas/día para los de 450 mm².

El uso de muestras no suficientemente fijadas al soporte, que se desprenden de éste al realizar el vacío, y la polarización, dan lugar a contaminaciones de los detectores. En la mayoría de estos casos, la contaminación se puede eliminar vertiendo acetona sobre la superficie activa del detector, para que arrastre las posibles partículas contaminantes, o, si esto no fuera suficiente, se puede frotar suavemente la superficie con un algodón impregnado en acetona, para tratar de completar la descontaminación. Estas técnicas de limpieza, que eran impensables en detectores de barrera convencionales, son posibles en los PIPS gracias a la tecnología de estado sólido empleada en su construcción. Esto permite el uso de disoluciones descontaminantes para los casos más persistentes de contaminación superficial, sin que se vean afectadas las características del detector.

III.2 FOSFORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER

III.2.1. COMPONENTES DEL EQUIPO DE MEDIDA

El equipo utilizado es el modelo KPA-11 de la compañía Chemcheck, cuyo aspecto se muestra en la Figura III.7 y que dispone de los componentes siguientes:

Sistema de excitación. La excitación de la muestra se consigue mediante un láser de pulsos de Nitrógeno. El láser de color proporciona una gama de longitudes de onda para la excitación comprendida entre 360 y 900 nm. En el caso del equipo KPA-11, la coloración viene proporcionada por el Estilbeno-420, que posee un pico de intensidad aproximadamente a 425 nm. La duración del pulso es de 3 ns, a una frecuencia de 20 s⁻¹.

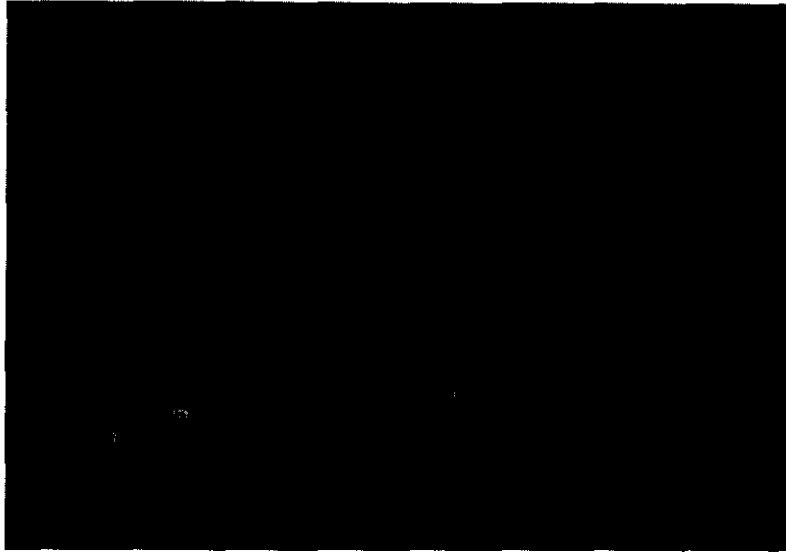


Figura III.7. Aspecto del equipo de medida de la fosforescencia KPA-11 (CIEMAT).

Sistema de detección: La Intensidad de luz se mide con un tubo fotomultiplicador, conectado a un circuito amplificador y discriminador de fotones. La sensibilidad del equipo se optimiza con espejos y lentes, así como mediante filtros de interferencia, ya que los tubos fotomultiplicadores sólo detectan los pasos de banda que proporcionan la mejor relación señal-ruido. La señal electrónica se manda a un circuito de recuento, que es leído y puesto a cero por el microprocesador. Cada lectura sucesiva se realiza después de un intervalo de tiempo constante, creando una puerta temporal. Las medidas individuales se almacenan en direcciones de memoria consecutivas del microprocesador. Este circuito proporciona una serie de valores, que corresponden a la intensidad de luz emitida en función del tiempo. Puesto que los tubos fotomultiplicadores producen señales estadísticas, la precisión se puede aumentar incrementando el número de observaciones.

Sistema de Referencia: El equipo KPA-11 incluye un sistema de referencia que se emplea para normalizar los datos de las muestras. Se trata de un segundo sistema de amplificación

y discriminación de fotomultiplicadores y electrónica, idéntico al sistema de muestras, denominado "canal de referencia". Al mismo tiempo que la muestra se mide una solución de referencia de uranio. La luminiscencia detectada se procesa de idéntica manera que la intensidad medida para las muestras, con la diferencia de que no se lleva a cabo corrección de fondo. El resultado es una reducción de los errores debidos a variaciones en la potencia del láser, cambio de la temperatura ambiente, sobretensiones en la línea eléctrica, derivaciones, etc.

Registro de datos: El equipo está conectado a un PC, con un "software" que almacena los datos de calibrado y los de análisis de muestras.

Estos componentes se muestran esquemáticamente en la Figura III.8.

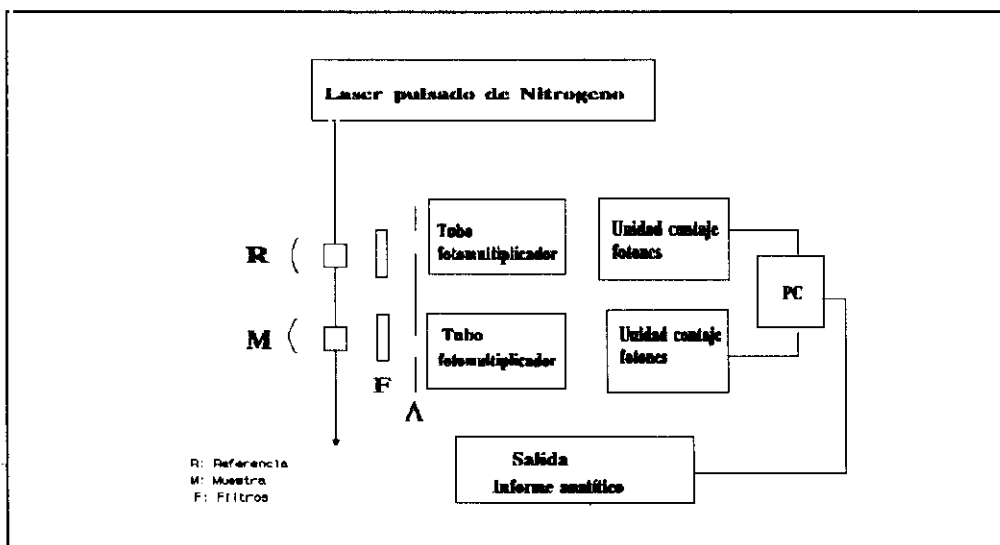


Figura III.8. Diagrama del equipo de medida de fosforescencia KPA-11

III.2.2. CALIBRADO DEL EQUIPO

La luminiscencia del uranio se relaciona con la concentración mediante un procedimiento de calibrado empírico. Durante el calibrado, se miden y almacenan las intensidades de emisión

de soluciones estándar de concentraciones conocidas.

El intervalo de respuesta lineal de los dispositivos electrónicos y tubos fotomultiplicadores, limita el rango de concentraciones que pueden determinarse con instrumentos ópticos. En el equipo KPA-11 se ha ampliado este rango gracias al empleo de diferentes aperturas para limitar la intensidad de luz de la señal. Como resultado, se dispone de dos zonas de trabajo, una, desde el límite de detección ($0.02 \mu\text{g.l}^{-1}$) hasta $10\text{-}15 \mu\text{g.l}^{-1}$, y la otra entre $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ y 5mg.l^{-1} .

EL calibrado consiste en la medida del fondo instrumental y de siete soluciones patrón correspondientes a cada uno de los intervalos de concentración considerados.

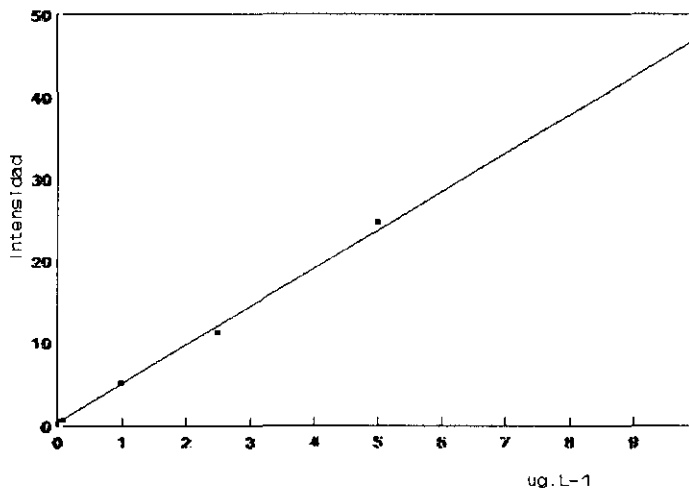


Figura III.9. Curva de calibrado del equipo KPA-11

La precisión y exactitud del calibrado se mejoran realizando una serie de correcciones debidas al fondo instrumental. Para ello se realiza la medida de un blanco preparado con H_2O destilada y reactivo complejante en idénticas condiciones que las muestras. También se mide la intensidad de la solución de referencia para eliminar la desviación instrumental, fundamentalmente debida a modificaciones en la intensidad del láser.

Las intensidades netas se obtienen a partir de las intensidades normalizadas, restando el fondo instrumental, que se ajustan por mínimos cuadrados a un polinomio de segundo grado.

En la Figura III.9 se muestra un ejemplo de una curva de calibrado obtenida para el intervalo de concentración entre 1-10 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Todos los datos del calibrado así como la ecuación de la regresión y el fondo instrumental se almacenan utilizando el "software" del equipo.

CAPÍTULO IV
PROCEDIMIENTOS DE PREPARACIÓN, ANÁLISIS
Y MEDIDA DE EMISORES ALFA
EN MUESTRAS BIOLÓGICAS

IV.1 APARATOS, MATERIALES Y REACTIVOS

- Placa calefactora
 - Micropipetas automáticas (con puntas desechables de 100-1000 μL)
 - Columnas de vidrio (de 16 cm de longitud y 1cm de diámetro)
 - Soportes de columnas
 - Centrífuga de 5000 rpm
 - Balanza analítica con un intervalo de pesada de 0.1 mg a 60 g, y una reproducibilidad de ± 0.1 mg
 - Estufa
 - Mufla
 - Suministrador de corriente continua (intensidad 0 a 10 A) con ánodo de platino
 - Células de electrodeposición desechables
 - Discos de acero inoxidable de 2.5 cm de diámetro
 - Material volumétrico de laboratorio
 - Lámparas de Infrarrojos
-
- HNO_3 concentrado (p.a.)
 - HCl concentrado (p.a.)
 - HF concentrado (p.a.)
 - H_3PO_4 concentrado (p.a.)
 - H_2SO_4 concentrado (p.a.)
 - NH_4OH concentrado (p.a.)
 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 - SO_4Na_2 (p.a.)
 - H_2O_2 (p.a.)
 - Azul de metileno (p.a.)
 - Alcohol etílico (p.a.)
 - Tricloroetileno (p.a.)

- Resinas de intercambio iónico: Bio-Rad AG1X10, Bio-Rad AG1X2
- Resina tipo Uteva (Eichrom Inc.). Composición: Dipentil Pentilfosfonato, Ester acrílico no polimérico (7-14 mg).
- Resina tipo TRU.Spec (Eichrom Inc.). Composición: Tributilfosfato octil-fenil-N-N-diisobutil carbamoilmetilfosfina, Ester acrílico no polimérico (2-4 mg)

- ^{243}Am patrón. Actividad = $(2.865 \pm 0.009) \times 10^4 \text{ Bq.g}^{-1}$
(suministrado Harwell Lab., Reino Unido)
- ^{242}Pu patrón. Actividad = $0.83 \pm 0.003 \text{ Bq.g}^{-1}$
(suministrado por National Physical Laboratory, Reino Unido).
- ^{232}U patrón. Actividad = $78.7 \pm 3.9 \text{ Bq.g}^{-1}$
(suministrado por Commissariat a l'Energie Atomique, Francia).

IV.2 MUESTRAS

Las muestras biológicas a analizar son orinas y heces, dependiendo como se explicó en el apartado II.4.1 del objetivo final de la determinación.

IV.2.1 PROCEDIMIENTO DE RECOGIDA

La recogida de muestras biológicas se realiza según la norma UNE 73-702-93. Se trata de una norma general a aplicar en casos tanto de irradiación externa como de contaminación interna. La norma especifica la necesidad de utilizar envases herméticos y convenientemente etiquetados.

El volumen de muestra de orina a recoger debe ser el correspondiente a la excreción de 24 horas (entre 1 y 2 l), cuando la determinación se realice mediante espectrometría alfa. La medida de uranio mediante fosforimetría se realiza sobre una alícuota de 10 ml, por lo que el período de recogida en este caso corresponde a dos micciones. Para la recogida de muestras fecales se recomienda un período de muestreo de tres días consecutivos.

La recogida de muestras dentro de programas de vigilancia de trabajadores profesionalmente expuestos se realiza fuera de la zona controlada para evitar riesgos de contaminación externa. Las correspondientes etiquetas, contenedores e instrucciones para una correcta recolección de las muestras son suministradas a cada trabajador. En casos de accidente, dicha recogida se efectuará una vez que los servicios médicos autorizados garanticen la ausencia de contaminación externa.

IV.2.2 PROCEDIMIENTOS DE PREPARACIÓN

Los procedimientos de preparación varían en función del tipo de muestra (orinas o heces) y de la técnica de medida a aplicar. La concentración de radionucleidos presentes en muestras de orina se realiza mediante coprecipitación con fosfato cálcico, cuando la medida va a ser realizada mediante espectrometría alfa. La medida mediante fosforimetría exige una preparación más sencilla, cuya finalidad es la de eliminar en la alícuota de muestra a analizar, la materia orgánica.

La determinación de radionucleidos en muestras fecales se realiza siempre mediante espectrometría alfa, consistiendo la preparación de muestra en su secado e incineración para disolverla posteriormente en medio ácido. A continuación, se describen estos procedimientos.

V.2.2.1 Muestras de orina

El procedimiento seguido en el caso de determinación de radionucleidos en muestras de orina mediante espectrometría alfa es el siguiente:

- a.1) Pasar la totalidad de la muestra a una probeta graduada y medir su volumen.
- a.2) Añadir 60 ml de HNO_3 concentrado e introducir la probeta en un baño de agua, agitando la muestra mecánicamente.
- a.3) Cuando la temperatura alcance los $70-80^\circ$, se añaden en primer lugar los correspondientes trazadores (^{242}Pu , ^{243}Am y ^{232}U), y a continuación 1ml de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1.25M y 1ml de H_3PO_4 .
- a.4) Calentar durante media hora agitando continuamente. Añadir NH_4OH hasta aparición de precipitado.
- a.5) Retirar el agitador y dejar que el precipitado se asiente durante la noche. Decantar el sobrenadante y centrifugar 10 minutos a 2000 r.p.m..
- a.6) Transferir el precipitado a un vaso, empleando tres porciones de 5ml de HNO_3 . Evaporar a sequedad en placa. Añadir 10 ml de HNO_3 y llevar de nuevo a sequedad. Repetir la operación hasta que el residuo sea casi blanco (si es necesario, añadir 10 ml de H_2O_2).
- a.7) Calcinar en la mufla durante media hora a 500°C .
- a.8) Disolver el residuo final en el medio apropiado dependiendo de la determinación a realizar posteriormente.

En el caso de análisis mediante fosforimetría se sigue el procedimiento siguiente:

- b.1) Tomar una alícuota de 10 ml de muestra y calentar en placa eléctrica. A continuación, adicionar 5 ml de HNO_3 y 5 ml de H_2O_2 , llevando a sequedad. El proceso se repite hasta obtener un residuo blanco-amarillento.
- b.2) Introducir la muestra en una mufla a $500-550^\circ\text{C}$ durante al menos media hora.
- b.3) Enfriar el residuo y disolver en caliente en 1 ml de HNO_3 4N.

IV.2.2.2 Muestras fecales

- c.1) Secar en estufa a 110° . El tiempo de secado varía en función del tamaño de muestra entre 3-4 horas y una noche. Una vez secas se transfieren a la mufla y se mantienen durante al menos 1 noche a 500°C .

- c.2) Pesar las cenizas obtenidas y añadir 20 ml de HNO_3 cubriendo el vaso con un vidrio de reloj y colocándolo en una placa eléctrica para su digestión. Llevar la muestra hasta casi sequedad y repetir las adiciones y evaporaciones de HNO_3 hasta obtención de residuo blanco (lo que indica la ausencia de materia orgánica).
- c.3) Añadir al residuo seco 15 ml de HCl concentrado y calentar de nuevo hasta casi sequedad. Añadir 30 ml de HCl 3N, agitar con precaución y pasar la muestra a un tubo de centrifuga realizando varios lavados con HCl 3N.
- c.4) Centrifugar la muestra durante 30 minutos y decantar el sobrenadante sobre el vaso de precipitados original.
- c.5) Llevar el sobrenadante a sequedad y disolver en el medio apropiado, según la determinación posterior a realizar.
- c.6) Añadir 10 ml de HF al precipitado obtenido en el punto c.4) y pasarlo a un vaso de teflón realizando lavados sucesivos.
- c.7) Atacar el residuo con porciones de 5ml de HNO_3 y 5 ml de HF y evaporar a sequedad hasta conseguir su disolución. Finalmente añadir 6 ml de HCl 6N y llevar nuevamente a sequedad.
- c.8) Disolver en el medio elegido en el apartado c.5 y añadir esta solución a la obtenida previamente en dicho apartado.
- c.9) La mayoría de las muestras presentan en este punto un color amarillo claro algo turbio. Añadir 1 ml de H_2O_2 . Calentar ligeramente el vaso y dejar enfriar.
- c.10) Añadir los correspondientes trazadores.

IV.3 PROCEDIMIENTOS DE SEPARACIÓN QUÍMICA

Una vez completada la etapa de preparación, el procedimiento para el análisis de muestras de orina y heces es similar. Las diferencias estriban en los volúmenes utilizados en los lavados y eluciones en las columnas debido a la distinta composición química de la matriz. El plutonio y el americio se determinan en la misma muestra siguiendo un método secuencial, que consiste en aislar en primer lugar el plutonio utilizando una resina de intercambio iónico (Bio-Rad AG1X2). Los líquidos correspondientes a la carga de muestra en esta columna junto

con los lavados nítricos de la misma son el punto de partida para la separación de americio y uranio mediante cromatografía de extracción utilizando la columna Tru.Spec. El aspecto de las columnas de cromatografía de extracción se muestra en la Figura IV.1.

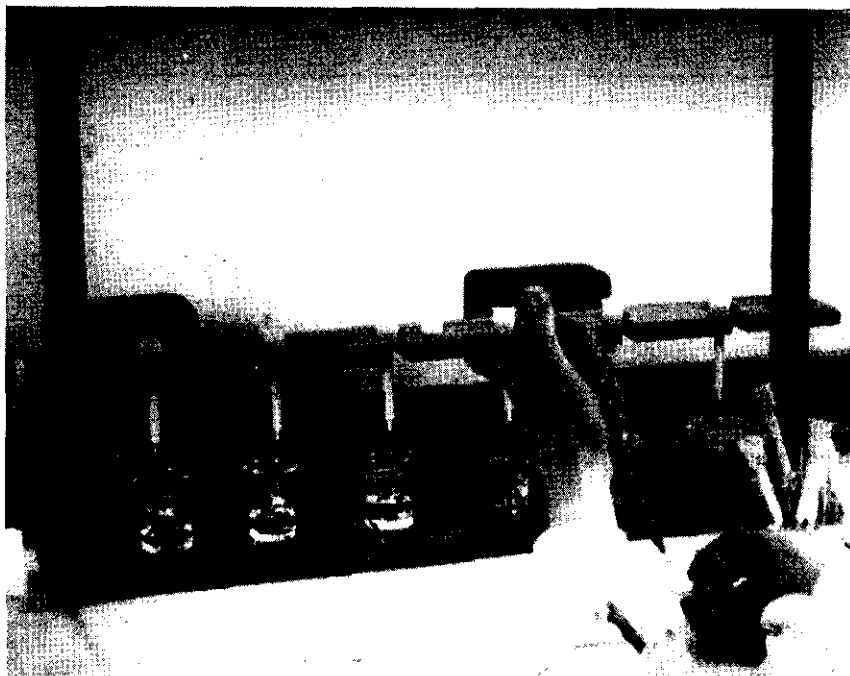


Figura IV.1. Separación de Am y U mediante cromatografía de extracción

La determinación de uranio en muestras en las que "a priori" se sabe que no contienen transuránidos se realiza mediante un procedimiento más sencillo, que incluye su aislamiento mediante cromatografía de extracción utilizando la columna Uteva. En los apartados siguientes se describen pormenorizadamente los procedimientos de análisis a utilizar.

IV.3.1 SEPARACIÓN DE URANIO

- e.1) Disolver en HCl 10 N las muestras tanto de orinas como de heces provenientes de los apartados a.8 y c.5.
- e.2) Pasar las muestras por la columna de intercambio iónico AG1X10. La columna se acondiciona previamente pasando 25 ml de HCl 10N.
- e.3) Lavar la columna con 50 ml de HCl 10N.
- e.4) Eluir el uranio con 40 ml de H₂O desionizada.
- e.5) Llevar a sequedad el eluido y disolver el residuo en 5 ml de HNO₃ 3N.
- e.6) Pasar esta solución por la columna Uteva, y lavar con 20 ml de HNO₃ 3N.
- e.7) Eluir el uranio con 10 ml de HNO₃ 0.05 N. Llevar a sequedad el eluido.

El esquema del procedimiento analítico aparece representado en la Figura IV.2.

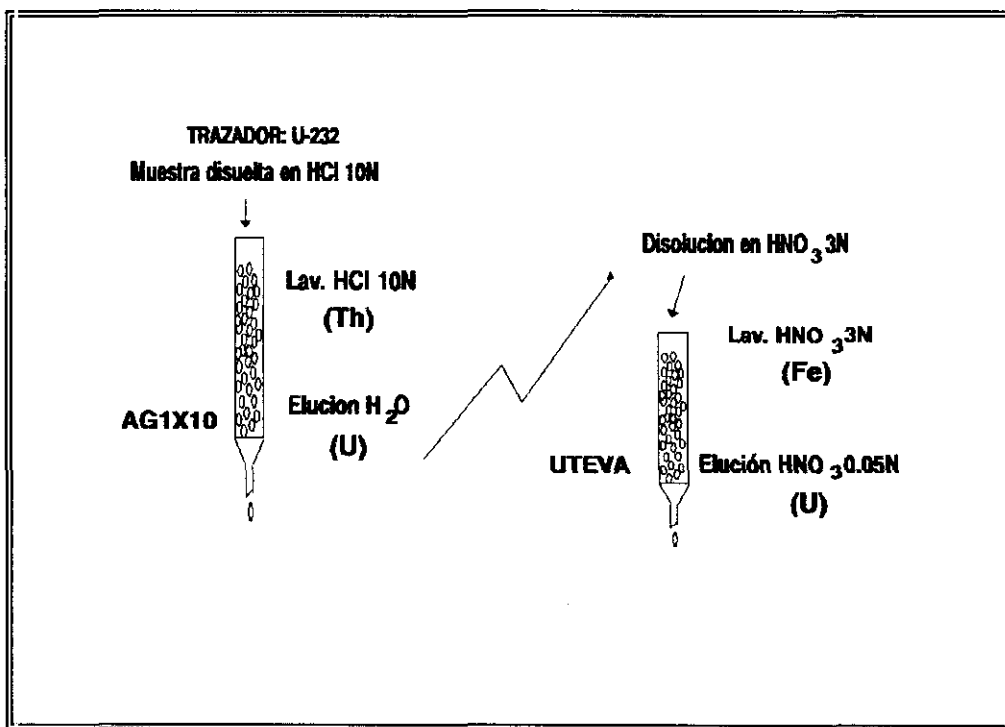


Figura IV.2. Esquema general del procedimiento de análisis de uranio.

IV.3.2 SEPARACIÓN SECUENCIAL DE PLUTONIO, AMERICIO Y URANIO

Las etapas de la separación para la obtención de cada radionucleido se especifican en los apartados siguientes.

IV.3.2.1 Plutonio

Los métodos de elución varían ligeramente en función de la naturaleza de la muestra. El procedimiento en el caso de orinas es el siguiente:

- f.1) Disolver el residuo del punto a.8 en 50 ml de HNO₃ 8N.
- f.2) La resina Bio-Rad AG1X2 se acondiciona pasando 50 ml de HNO₃ 8N.
- f.3) Pasar la muestra por la columna cargada con resina Bio-Rad AG1X2 y lavar con 40-50 ml de ácido nítrico HNO₃ 8N (recoger este líquido para análisis de Am y U).
- f.4) Lavar la columna con 50 ml de HCl.
- f.5) Eluir el plutonio añadiendo clorhidrato de hidroxilamina sólido y 50 ml de HCl 0.5N.
Llevar a sequedad.

En el caso de heces:

- g.1) Disolver el residuo del punto c.5) en 100 ml de HNO₃ 8N.
- g.2) Pasar esta solución por la columna cargada con resina Bio-Rad AG1X2 y lavar con 100 ml de HNO₃ 8N (recoger este líquido para análisis de Am y U).
- g.3) Lavar con 50 ml de HCl concentrado.
- g.4) Eluir el Pu añadiendo clorhidrato de hidroxilamina sólido y 50 ml de HCl 0.5N.
Llevar a sequedad.

IV.3.2.2 Americio

El esquema de esta separación secuencial varía dependiendo de la necesidad de determinar uranio en la misma muestra. En el caso de que sea preciso determinar únicamente americio, el procedimiento a seguir es idéntico para orinas y heces y se describe a continuación:

Preparación de la columna Tru.Spec: Lavado con 5 ml de agua destilada (2 volúmenes de columna). Lavado con 10 ml de HNO_3 2N.

- h.1) Llevar a sequedad la fracción correspondiente a la carga de muestra y lavados nítricos de los puntos e.2 y f.3 que contiene el Am (en medio NO_3H 8N).
- h.2) Disolver el residuo en 10-15 ml de NO_3H 2N. Pasar por una columna Tru.Spec previamente acondicionada.
- h.3) Lavar con 25 ml de HNO_3 2N.
- h.4) Eluir el Am con 10 ml de HNO_3 0.05 N.
- h.5) Llevar a sequedad el eluido.

El esquema general de este procedimiento analítico aparece representado en la Figura IV.3.

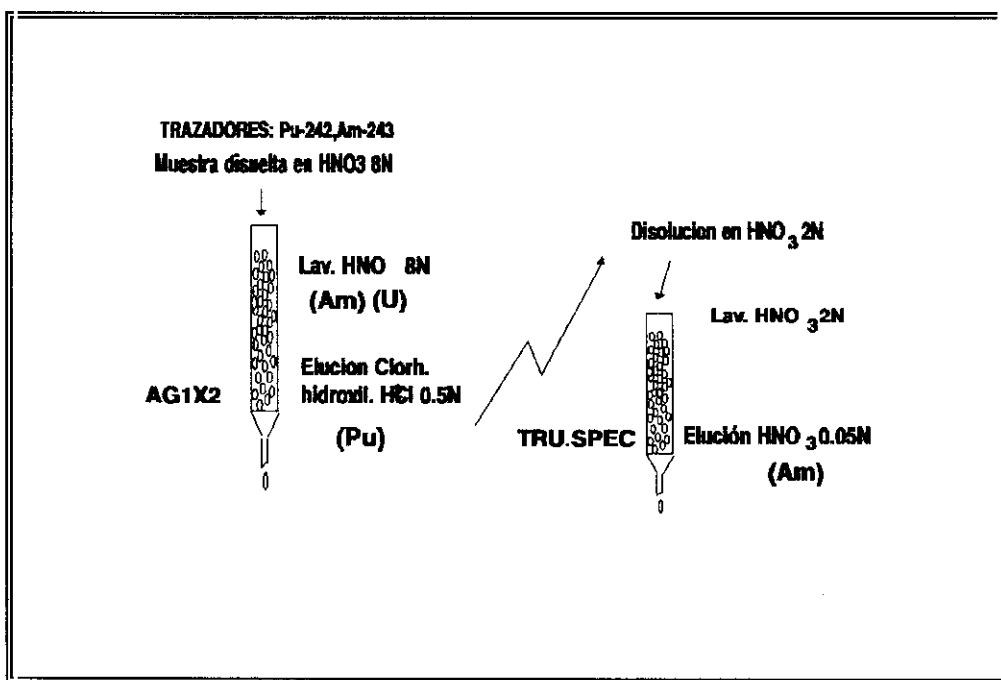


Figura IV.3. Esquema general del procedimiento de análisis de plutonio y americio.

IV.3.2.3 Uranio

En el caso de analizar uranio en la misma muestra, se sigue el procedimiento siguiente:

- i.1) Llevar a sequedad los líquidos de los puntos f.3 y g.2 y disolver el residuo en HNO_3 2N.
- i.2) Pasar esta solución por la columna Tru.Spec. Lavar con 5ml de HCl 9M.
- i.3) Eluir el Am con 10 ml de HCl 4N. Llevar a sequedad.
- i.4) Eluir el U con 10 ml de $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ 0.1M. Llevar a sequedad.

IV.4 PREPARACIÓN DE FUENTES

La preparación de fuentes para su medida mediante espectrometría alfa se realiza siguiendo el procedimiento siguiente:

- j.1) Adicionar 1 ml de Na_2SO_4 0.3M a las muestras procedentes de los apartados f.4, g.4, h.5 i.3 e i.4.
- j.2) Añadir 0.3 ml de H_2SO_4 , 4 ml H_2O desionizada y 2 gotas de azul de metileno.
- j.3) Añadir NH_4OH concentrado hasta viraje del indicador al amarillo naranja, transfiriéndose la solución a una célula electrolítica que contiene en su interior un disco de acero inoxidable.
- j.4) Lavar el vaso que contenía la muestra con 5 ml de H_2SO_4 al 1%, añadiendo este líquido de lavado a la célula electrolítica. Añadir NH_4OH concentrado hasta viraje del indicador.
- j.5) Efectuar la electrólisis a una intensidad de corriente de 1A.
- j.6) Añadir a la solución 1 ml de NH_4OH concentrado un minuto antes de parar el paso de corriente. Desmontar la célula y enjuagar el disco con agua y alcohol etílico.
- j.7) Secar la plancheta bajo una lámpara IR.

La célula electrolítica consta de una base de acero inoxidable con un alojamiento para el disco soporte de 2,5 cm. de diámetro, sobre el que se va a obtener el depósito. A esta base

se enrosca el cuerpo de la célula, que puede ser de cloruro de polivinilo o de teflón. El ánodo es de platino. Se trata de un hilo de 1mm de diámetro arrollado en espiral en su extremo. Los discos soporte son de acero inoxidable, pulidos a espejo, de 0.5 mm de espesor y 2.5 cm de diámetro. Antes de su utilización, los soportes se desengrasan con tricloroetileno. En la Figura IV.4 se muestra el electrodo de platino junto con el disco de acero inoxidable y los componentes de la célula electrolítica.

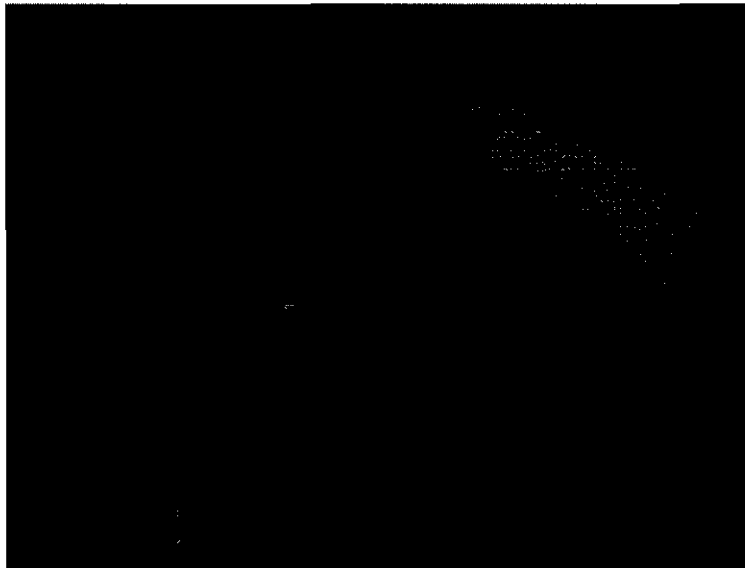


Figura IV.4. Aspecto de los materiales utilizados en la realización de electrodeósitos.

El proceso normalmente se inicia a temperatura ambiente, pero en su transcurso ésta se eleva considerablemente, hasta aproximadamente unos 80°C, lo que ocasiona la pérdida gradual del electrolito debido a la evaporación. Este problema se ha solucionado empleando un diseño del equipo desarrollado en el Ciemat en el que las células electrolíticas van sumergidas en un baño de hielo.

Al término de la operación, el electrolito se hace básico agregando 1 ml de hidróxido amónico concentrado, retirándose la célula antes de cortar el paso de corriente para evitar un ataque del depósito. El disco de acero se lava con agua destilada y seguidamente con alcohol.

IV.5 CÁLCULOS

IV.5.1 RENDIMIENTO QUÍMICO

El rendimiento químico del proceso analítico es el cociente entre la actividad del trazador encontrada en la fuente después de la separación y la añadida al inicio del proceso. La actividad de trazador encontrada después de la ejecución del procedimiento vendrá dada por la expresión:

$$A'_{\text{TRAZADOR}} = \frac{\text{CPS}_{\text{TRAZADOR}}}{E} \quad (\text{IV.1})$$

A'_{TRAZADOR} = Actividad del trazador (^{243}Am , ^{242}Pu , ^{232}U) encontrada.

$\text{CPS}_{\text{TRAZADOR}}$ = Cuentas por segundo del trazador (obtenidas después del procedimiento)

E = Eficiencia del detector de recuento

El rendimiento químico expresado en tanto por uno vendrá dado por la expresión:

$$R_q = \frac{A'_{\text{TRAZADOR}}}{A_{\text{TRAZADOR}}} \quad (\text{IV.2})$$

A_{TRAZADOR} = Actividad del trazador añadida.

IV.5.2 ACTIVIDADES

La actividad debida al radionucleido (en Bq) a determinar se obtiene aplicando la siguiente expresión:

$$A_{\text{RADIONUCLEIDO}} = A_{\text{TRAZADOR}} \frac{C_{\text{RADIONUCLEIDO}} - C_{F1}}{C_{\text{TRAZADOR}} - C_{F2}} \quad (\text{IV.3})$$

A_{TRAZADOR} = Actividad añadida de trazador (^{243}Am , ^{242}Pu o ^{232}U) en Bq

$C_{\text{RADIONUCLEIDO}}$ = Cuentas totales debidas al pico del radionucleido a determinar (^{241}Am , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U), que se obtienen sumando canal por canal del pico el número de cuentas acumuladas en cada uno de ellos.

C_{F1} = Cuentas totales del blanco en la zona del radionucleido a determinar.

C_{TRAZADOR} = Cuentas totales debidas al pico del trazador añadido.

C_{F2} = Cuentas totales del blanco en la zona del trazador.

IV.5.3 INCERTIDUMBRES DEBIDAS AL RECuento

El Organismo Internacional de Energía Atómica recomienda para la expresión de resultados el cálculo de la incertidumbre estadística en tanto por uno. Un cálculo detallado de esta incertidumbre que se obtiene aplicando propagación de errores a las cuentas medidas se encuentra publicado en la bibliografía (Gascó,1995).

$$\epsilon_{\text{RADIONUCLEIDO}} = \sqrt{\frac{C_{\text{RADIONUCLEIDO}} + C_{F1}}{(C_{\text{RADIONUCLEIDO}} - C_{F1})^2} + \frac{C_{\text{TRAZ}} + C_{F2}}{(C_{\text{TRAZ}} - C_{F2})^2}} \quad (\text{IV.4})$$

$C_{\text{RADIONUCLEIDO}}$ = Cuentas totales debidas al pico del radionucleido a determinar, que se obtienen sumando canal por canal del pico el número de cuentas acumuladas en cada uno de ellos.

C_{F1} = Cuentas del blanco totales en la zona del radionucleido a determinar.

C_{TRAZ} = Cuentas totales debidas al pico del trazador.

C_{F2} = Cuentas del blanco totales en la zona del trazador.

IV.5.4 ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE

La actividad mínima detectable, de acuerdo con el criterio establecido (Currie, 1958) para la determinación de un radionucleido mediante espectrometría alfa con un nivel de confianza del 95% y expresada en Bq viene dada por la expresión:

$$AMD = \frac{4.65}{E R_q} \sqrt{\frac{C_f}{T_f}} \quad (IV.5)$$

C_f = Cuentas por segundo de fondo para la zona del pico del radionucleido a determinar

T_f = Tiempo de recuento del fondo expresado en segundos

E = Eficiencia de recuento expresada en cps/Bq

R_q = Rendimiento químico de la separación.

Un estudio detallado sobre expresión de resultados ha sido recientemente publicado (Gascó, 1996).

CAPÍTULO V
OPTIMIZACION DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA

V.1 OBJETIVOS DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL

Los procedimientos de separación química descritos en el capítulo anterior han sido establecidos a partir de los resultados de los estudios de optimización que se describen en este capítulo.

Las diferentes actividades a realizar en cada instalación nuclear o radiactiva hacen que los radionucleidos que puedan ser incorporados por los trabajadores profesionalmente expuestos sean distintos. Así, por ejemplo, los trabajadores de la minería del uranio únicamente tienen riesgo de incorporar radionucleidos de las series radiactivas naturales mientras que el riesgo de incorporación de transuránidos no existe, mientras que en otras instalaciones sucederá al contrario, es decir, existirá riesgo de incorporación de transuránidos y no habrá en ningún caso incorporación de uranio.

Dos de los objetivos del estudio experimental realizado han consistido en el desarrollo de un método de separación de uranio en muestras biológicas y otro de separación secuencial de plutonio y americio.

Los trabajadores de determinadas instalaciones nucleares (en general, asociadas a actividades de reproceso de combustible nuclear) presentan riesgo de incorporación de uranio y transuránidos. El análisis de las muestras biológicas de estos trabajadores es el que mayor complicación analítica presenta ya que hay que realizar un análisis secuencial de plutonio, americio y uranio. La determinación conjunta de los isótopos de estos tres elementos es necesaria debido a que las concentraciones de actividad en las muestras son habitualmente muy pequeñas y la toma de alícuotas supondría una pérdida importante de información. El estudio experimental de este análisis secuencial se presenta en la última parte de este capítulo.

V.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA

El desarrollo de procedimientos de análisis de radionucleidos emisores alfa en muestras

biológicas implica el estudio de su comportamiento durante el proceso de separación. Se trata de establecer las condiciones de trabajo con las columnas cromatográficas que permitan separar el radionucleido de interés de las interferencias de la matriz biológica, y de otros emisores alfa de energías de emisión similares que impidan resolver satisfactoriamente el espectro alfa. A la vez debe conseguirse una recuperación química óptima.

Estos estudios experimentales se realizan utilizando trazadores. El procedimiento consiste en preparar una muestra biológica "blanco" a la que se añade una actividad conocida de una solución patrón, bien del radionucleido a determinar o de un isótopo del mismo. Esta muestra, una vez disuelta en el medio apropiado, se analiza de acuerdo con el esquema analítico previamente seleccionado. La comparación entre las actividades medidas en las distintas etapas del análisis y la actividad añadida al inicio proporciona información sobre el comportamiento del radionucleido en el proceso de separación.

Algunas veces los trazadores utilizados en los desarrollos metodológicos son los mismos que los utilizados para los análisis de las muestras (descritos en el apartado II.5.1), y se trata de emisores alfa como el ^{242}Pu . Sin embargo, en este tipo de estudios los trazadores más adecuados son los emisores gamma. La radiación gamma se detecta fácilmente colocando la muestra (en una geometría previamente calibrada) sobre un detector apropiado (habitualmente de germanio intrínseco). El análisis del espectro gamma permite realizar un análisis cuali y cuantitativo de la muestra.

Los estudios experimentales sobre el comportamiento del americio han sido realizados utilizando ^{241}Am , que presenta una emisión gamma en 59.54 kev. Aunque se trata de un pico de baja energía, cuando se añade actividad suficiente se cuantifica adecuadamente utilizando un sistema de espectrometría gamma.

El uranio y el plutonio no tienen ningún isótopo que presente una emisión gamma de las mismas características que el ^{241}Am , por lo que los estudios experimentales han sido realizados con trazadores emisores alfa: ^{242}Pu , ^{232}U o U natural. La utilización como trazador de una solución de uranio natural presenta la ventaja de poder estudiar a lo largo del proceso de análisis no sólo el comportamiento del uranio sino también el de sus hijos con los que se

encuentra en equilibrio (la serie radiactiva del uranio aparece en Figura II.1). El uranio puede ser cuantificado mediante espectrometría gamma a partir de las emisiones gamma del ^{234}Th (hijo del ^{238}U) siempre y cuando el proceso de análisis seguido no implique la separación de ambos elementos.

Los trazadores empleados en los estudios experimentales realizados se muestran en la Tabla V.1.

Tabla V.1 Trazadores utilizados en los desarrollos experimentales

Tipo de determinación	Trazador
Uranio (isotópico)	^{238}U - ^{234}Th (Solución Nitrato de Uranilo)
^{238}Pu $^{239+240}\text{Pu}$	^{242}Pu
^{238}Pu $^{239+240}\text{Pu}$ - ^{241}Am (Separación secuencial)	^{241}Am , ^{243}Am
^{238}Pu $^{239+240}\text{Pu}$ - ^{241}Am -U (Separación secuencial)	^{232}U , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am

Los estudios sobre interferencias también se han realizado utilizando trazadores, como en el caso del Fe cuyo comportamiento se ha estudiado utilizando ^{55}Fe . La medida de este trazador fue realizada mediante espectrometría de centelleo en fase líquida. La técnica de ICP-MS fue aplicada a la determinación de elementos metálicos para estudiar su comportamiento en distintas etapas del proceso de análisis.

El procedimiento experimental seguido en todos los casos ha sido tomar muestras "blanco" de orina y heces, añadir los trazadores correspondientes a cada ensayo, y procesarlas hasta obtener las muestras disueltas en el medio ácido apropiado para su paso por la columna cromatográfica a ensayar.

Los procedimientos de preparación de muestras seguidos son similares a los descritos por la bibliografía que se han mencionado en el apartado II.4.2. Consisten en el caso de muestras

de orina en realizar una coprecipitación de los radionucleidos con fosfatos y posteriormente digerir y disolver el precipitado. La preparación de las muestras de heces consiste básicamente en la disolución de las cenizas libres de materia orgánica. La descripción pormenorizada de los métodos seguidos en ambos tipos de muestra aparece en el capítulo IV de esta memoria.

V.3 RENDIMIENTOS DE LA PREPARACIÓN DE FUENTES

La mayoría de los estudios de optimización realizados finalizan con la medida mediante espectrometría alfa de los trazadores utilizados, lo que implica la preparación previa de una fuente. La recuperación del radionucleido de interés en el proceso de preparación de fuentes (mediante formación de electrodepósitos) ha sido estudiada utilizando alícuotas de soluciones patrón conteniendo actividades conocidas de ^{242}Pu , ^{243}Am y ^{232}U . El procedimiento seguido es el descrito en el apartado IV.4. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla V.2.

Tabla V.2 Recuperaciones de ^{242}Pu , ^{243}Am y ^{232}U en preparación de fuentes mediante electrodepósitos.

Radionucleido	Recuperación promedio (%)
^{242}Pu	98.5%
^{243}Am (1 hora)	35.2%
^{243}Am (2 horas)	87.3%
^{232}U	80.3%

V.4 ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE URANIO

Los objetivos de la separación química en la determinación de las concentraciones de actividad de ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U en muestras biológicas son dos: la eliminación de las interferencias químicas de la matriz biológica y la de radionucleidos naturales presentes

originalmente en la propia muestra o debidos a la adición del trazador (^{232}U). Según se muestra en la Tabla II.4, la energía de emisión del ^{228}Th ($E=5.34$ MeV) está muy próxima a la del ^{232}U ($E=5.32$ MeV), por lo que la presencia de torio en la fuente de uranio impide cuantificar adecuadamente el pico del trazador en el correspondiente espectro alfa.

La interferencia química mas importante es la debida a la presencia de Fe en las muestras, que provoca un aumento del espesor de la fuente y por tanto un ensanchamiento de los picos del espectro alfa debido a autoabsorción. La separación química que se describe en los apartados siguientes, basada en la combinación de técnicas cromatográficas, permite solucionar adecuadamente estos dos problemas.

V.4.1 ELUCIÓN EN LA RESINA AG1X10

La resina de intercambio iónico AG1X10 ha sido tradicionalmente utilizada para realizar separaciones de uranio, ya que en medio clorhídrico 10N, este elemento se retiene cuantitativamente en una columna de este tipo, eluyéndose posteriormente con H_2O .

El estudio experimental consistió en determinar el comportamiento del uranio y sus descendientes en esta resina. Para ello, se prepararon dos series de 10 muestras "blanco" de orina y heces, que se disolvieron en HCl 10N. Se añadieron a estas soluciones alícuotas idénticas de una solución patrón de uranio natural, y se pasaron por columnas cargadas con resina de intercambio iónico AG1X10, estudiándose la retención en HCl 10N y posterior elución del uranio con H_2O .

Los líquidos de carga y lavado se recogieron en fracciones de 10 ml que fueron analizadas mediante espectrometría gamma, cuantificándose la actividad de ^{234}Th en cada fracción. En la parte izquierda de la Figura IV.1 se muestra la curva de elución de ^{234}Th obtenida a partir de las actividades medidas en el conjunto de las muestras procesadas. Una vez realizada esta determinación, las soluciones se llevaron a sequedad para preparar las correspondientes fuentes alfa. La medida de la concentración de actividad en estas fuentes mediante espectrometría alfa confirmó la ausencia de actividad de uranio natural en las mismas.

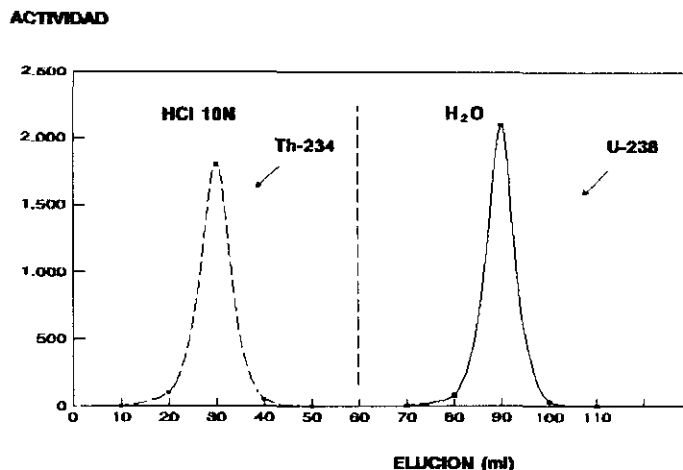


Figura V.1. Curvas de elución de ^{234}Th y ^{238}U en la resina AGIX10.

La fracción correspondiente a la elución del uranio de la columna con H_2O se recogió también en fracciones de 10 ml. Estas soluciones fueron medidas inmediatamente (antes de producirse el crecimiento de ^{234}Th a partir de ^{238}U) mediante espectrometría gamma. El resultado de esta medida confirmó la ausencia de ^{234}Th en la solución de uranio obtenida.

Las soluciones anteriores se llevaron a sequedad para preparar las correspondientes fuentes alfa, obteniéndose tras su medida mediante espectrometría alfa la curva de elución de ^{238}U que aparece en la parte derecha de la Figura V.1.

La comparación de las concentraciones de actividad de ^{238}U medidas en las fracciones de elución con la de la solución patrón reflejan que la elución del uranio es prácticamente del 100% en las condiciones experimentales fijadas. La solución de uranio obtenida contiene hierro procedente de la matriz original, que es necesario eliminar. Para ello se utiliza el material de extracción cromatográfico denominado Uteva que se describe en el apartado siguiente.

V.4.2 ELUCIÓN EN LA COLUMNA UTEVA

La columna Uteva es un material específico para la realización de extracciones cromatográficas de uranio y actínidos tetravalentes. Estos elementos son retenidos en la columna en medio nítrico entre 1 y 10N, y posteriormente eluidos en medio nítrico de concentración inferior a 0.1N.

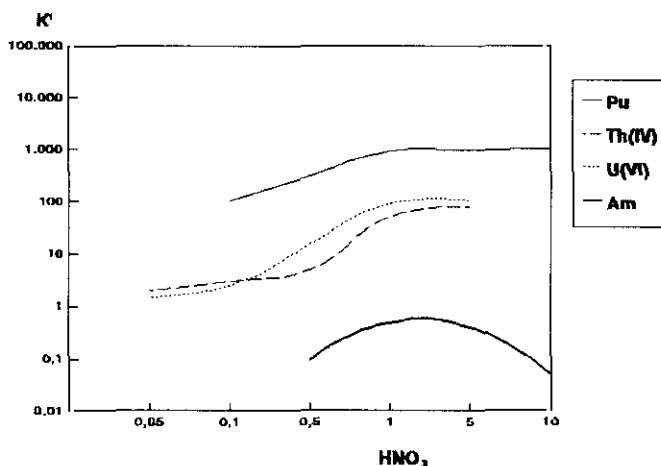


Figura V.2. Dependencia de K'_{Uteva} con la concentración de HNO_3 .

En la Figura V.2 se representa la variación de la constante de retención de uranio y algunos actínidos en dicha columna en función de la concentración de HNO_3 . Los datos han sido obtenidos de la bibliografía (Hortwiz, 1992). Esta columna va a ser empleada para purificar las soluciones de uranio aisladas previamente mediante la resina de intercambio iónico AG1X10. Esta purificación consiste fundamentalmente en la eliminación del Fe contenido en las muestras.

Los estudios experimentales realizados consistieron en obtener las condiciones óptimas de fijación y elución del uranio en esta columna, comprobándose además que se produce la eliminación de Fe en esas condiciones.

Dos series de muestras blanco de orina y heces se prepararon, fijaron y eluyeron de la

columna de intercambio iónico cargada con resina AG1X10 de la forma descrita en el apartado IV.2.1. Las fracciones correspondientes a la elución del uranio se llevaron a sequedad, disolviéndose posteriormente en 5 ml de HNO_3 3N. Se añadieron a estas soluciones alícuotas de una solución patrón de ^{55}Fe y 0.3 mg de Fe(III), cantidad que aparece reflejada en la bibliografía como contenido estándar de hierro en la orina de un adulto de peso medio (Spector, 1961).

Estas soluciones se pasaron por la columna Uteva, y después de realizar un lavado con 20 ml de HNO_3 3N, se eluyó el uranio con 10 ml de HNO_3 0.05 N. Los líquidos de carga y lavado se recogieron en fracciones de 5ml determinándose la concentración de actividad de ^{55}Fe mediante espectrometría de centelleo en fase líquida. A partir de estos datos se ha obtenido la curva de elución que se muestra en la primera parte de la Figura V.3.

El ^{238}U contenido en la fracción eluida con HNO_3 0.05 N fue determinado mediante espectrometría alfa. La curva de elución experimental obtenida aparece representada en la segunda mitad de la Figura V.3.

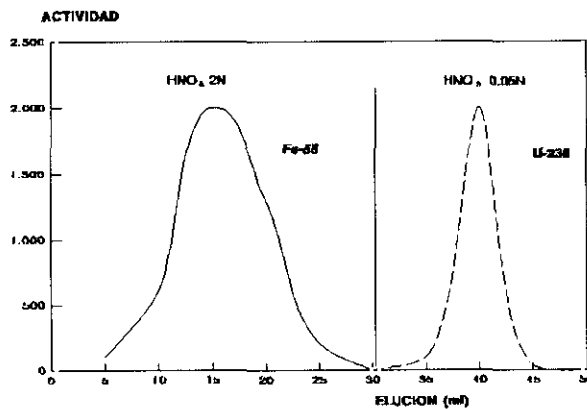


Figura V.3. Curvas de elución en la columna Uteva

V.4.3 RESULTADOS

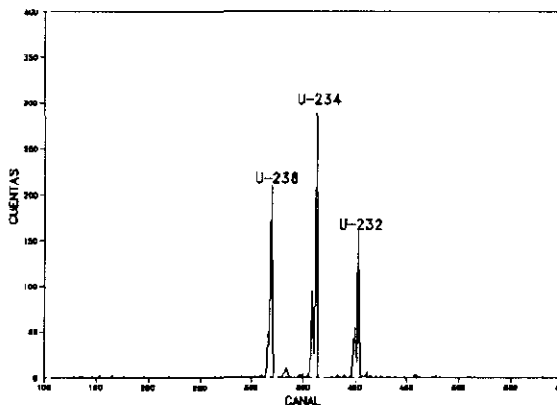


Figura V.4. Espectro Alfa de Uranio natural (muestra de orina).

La determinación de la concentración de actividad de los isótopos de uranio en muestras biológicas exige la utilización de ^{232}U como trazador. La validez del procedimiento de separación utilizado se confirmó realizando una serie de análisis de muestras reales de orinas y heces a las que se añadieron pequeñas cantidades de uranio natural y uranio enriquecido al 3.8%.

Tras la realización de la separación se obtuvieron los espectros alfa que se muestran en las Figuras V.4 y V.5. El rendimiento químico medio obtenido para esta serie de muestras es de 78.8 y 57% para orina y heces respectivamente y fue obtenido calculando el cociente entre la actividad del trazador ^{232}U calculada a partir de su espectro alfa y la añadida al inicio del análisis.

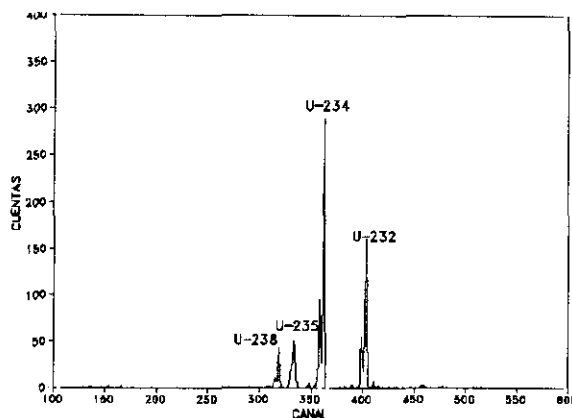


Figura IV.5. Espectro alfa de uranio enriquecido (muestra de orina).

V.5 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SEPARACIÓN SECUENCIAL DE PLUTONIO, AMERICIO Y URANIO

La determinación de isótopos de plutonio, americio y uranio en una misma muestra exige el diseño de un procedimiento de separación química secuencial que permita aislar los isótopos de cada elemento. La cuantificación del área de los picos obtenidos en los espectros alfa sólo se realiza adecuadamente cuando la separación entre las energías de emisión alfa de los radionucleidos es suficiente para que no se produzcan interferencias espectrales.

Las energías de emisión de los isótopos de uranio, plutonio y americio a determinar así como las de sus trazadores se muestran en la Tabla V.3.

El examen de la Tabla V.3 pone de manifiesto la necesidad de realizar una separación de plutonio y americio antes de la medida espectrométrica, ya que las energías de emisión del ^{241}Am y del ^{238}Pu tienen valores muy próximos, siendo por tanto imposible cuantificar conjuntamente ambos radionucleidos.

La determinación de americio y uranio también exige una separación química previa, debido a la proximidad de las energías de emisión de sus trazadores (^{243}Am y ^{232}U). Además, la

adecuada cuantificación del uranio implica la separación del trazador de sus hijos, con los que se encuentra en equilibrio.

TABLA V.3 Energías de emisión de los radionucleidos de interés y sus trazadores alfa.

Radionucleido a determinar	Energía (MeV)	Trazador utilizado	Energía (MeV)
^{238}U	4.15 (75%)	^{232}U	5.26 (31%) 5.32 (69%)
^{234}U	4.77 (72%) 4.72 (28%)	^{232}U	5.26 (31%) 5.32 (69%)
^{235}U	4.4 (55%)	^{232}U	5.26 (31%) 5.32 (69%)
^{238}Pu	5.5 (72%) 5.46 (28%)	^{242}Pu	4.9 (76%) 4.86 (24%)
^{239}Pu	5.16 (88%) 5.11 (11%)	^{242}Pu	4.9 (76%) 4.86 (24%)
^{240}Pu	5.17 (76%) 5.12 (24%)	^{242}Pu	4.9 (76%) 4.86 (24%)
^{241}Am	5.49 (85%) 5.44 (13%)	^{243}Am	5.28 (87%) 5.23 (11.5%)

Estos problemas han sido resueltos con el diseño de un esquema de separación secuencial que se describe en los apartados siguientes y que combina la cromatografía de intercambio iónico con la cromatografía de extracción.

El esquema propuesto consiste en el aislamiento en primer lugar de los isótopos de plutonio utilizando la resina de intercambio iónico AG1X2. Los líquidos de carga y lavado de esta columna representan el punto de partida para realizar las determinaciones de americio y uranio mediante cromatografía de extracción utilizando las columnas denominadas Tru.Spec.

V.5.1 ELUCIÓN DE PLUTONIO EN LA RESINA AG1X2

El comportamiento químico del plutonio varía considerablemente dependiendo de su estado de oxidación. Los más estables son Pu^{+3} , Pu^{+4} y Pu^{+6} . El Pu^{+4} pasa a Pu^{+3} ó Pu^{+6} dependiendo del pH y de la naturaleza y concentración de los aniones presentes en solución. La retención del plutonio de una muestra en la resina de intercambio iónico AG1X2 se produce cuando el elemento se encuentra en estado de oxidación IV en medio HNO_3 8N. En este medio no se produce retención del uranio, que se eluye con la carga de muestra y el posterior lavado de la columna con HNO_3 8N. El torio se retiene en la columna en las mismas condiciones del plutonio, eluyéndose cuando la resina se lava con HCl 12N.

La elución del plutonio de una columna de este tipo se produce al añadir un agente reductor como el clorhidrato de hidroxilamina en HCl 0.5N, debido a la reducción de Pu^{+4} a Pu^{+3} .

El objetivo del estudio experimental consistió en establecer los volúmenes de lavado y elución a utilizar en la columna de intercambio iónico para obtener, una solución conteniendo la mayor parte del plutonio de la muestra y libre de interferencias de otros emisores alfa, que impidan cuantificar adecuadamente los isótopos de plutonio en el correspondiente espectro.

Además la realización de cuantificaciones de americio, uranio y torio en los diferentes eluidos de esta columna permite obtener información sobre el comportamiento de estos elementos a fin de realizar un diseño adecuado de las siguientes etapas del análisis secuencial.

V.5.1.1. Descripción de lo ensayos experimentales

Los ensayos experimentales se realizaron con muestras blanco de orina y heces, que se sometieron a procesos de preparación hasta obtener las muestras disueltas en medio HNO_3 8N. A estas soluciones se les añadieron alícuotas de soluciones de trazadores de ^{241}Am , ^{242}Pu y ^{232}U . A continuación se se pasaron por la columna cargada con la resina de intercambio iónico AG1X2. Los líquidos de carga y de lavado con HNO_3 8N se recogieron constituyendo lo que se denomina "fracción 1". La "fracción 2" corresponde a un segundo lavado de la columna con HCl 12N y la "fracción 3" es el líquido correspondiente a la elución del

plutonio con clorhidrato de hidroxilamina en HCl 0.5N.

Se ensayaron dos procedimientos variando los volúmenes utilizados para obtener cada una de las fracciones tal y como se refleja en los datos que aparecen en la Tabla V.4.

Tabla V.4. Datos de los ensayos experimentales de elución en la resina AG1X2.

Nº ensayo	Volumen lavado HNO ₃ 8N (ml)	Volumen lavado HCl 12N (ml)	Volumen elución Pu (ml)
1	150	100	50
2	50	50	50

Las fracciones obtenidas de la aplicación de ambos procedimientos se midieron mediante espectrometría gamma para cuantificar el ²⁴¹Am, y a continuación las soluciones se llevaron a sequedad y se prepararon las correspondientes fuentes para determinar mediante espectrometría alfa el contenido de ²⁴²Pu, ²²⁸Th y ²³²U. Los resultados obtenidos en cuanto a recuperaciones promedio de los trazadores siguiendo ambos procedimientos se resumen en la Tablas V.5 y V.6.

Tabla V.5. Resultados de las recuperaciones de trazadores (Procedimiento 1).

Fracción	Recuperación promedio (10 muestras)
Fracción 1 (Am-U)	96 % ²⁴¹ Am 94 % ²³² U 29 % ²²⁸ Th
Fracción 2 (Th)	68 % ²²⁸ Th
Fracción 3 (Pu)	94.2 % ²⁴² Pu 3.1 % ²³² U

Tabla V.6. Resultados de las recuperaciones de trazadores (Procedimiento 2).

Fracción	Recuperación promedio (10 muestras)
Fracción 1 (Am-U)	94.5% ²⁴¹ Am 92.1% ²³² U 3% ²²⁸ Th
Fracción 2 (Th)	86.2% ²²⁸ Th
Fracción 3 (Pu)	96.3% ²⁴² Pu 2.3% ²³² U

V.5.1.2 Resultados

El objetivo fundamental de esta primera etapa de la separación secuencial consiste en obtener en la Fracción 3 una solución en la que el plutonio pueda cuantificarse adecuadamente mediante espectrometría alfa.

La existencia de trazas de ²³²U en la fracción 3 no afecta a la correcta cuantificación del plutonio al no producirse solapamiento de energías en el espectro alfa (la energía máxima de emisión del ²³²U es 5.32 MeV mientras que las del ²³⁹Pu y ²³⁸Pu son 5.19 y 5.5 MeV respectivamente. Los datos que aparecen en la Tabla IV.5 y IV.6 sobre contenido de ²³²U en la fracción 3 fueron obtenidos empleando actividades de trazador hasta cinco veces más elevadas que las habituales en este tipo de análisis de las muestras. Cuando se utilizan actividades de trazadores del orden de 20-30 mBq y tiempos de conteo de 200000 segundos no se detectan trazas de ²³²U.

Según los datos de las Tablas IV.5 y IV.6 la aplicación de cualquiera de los dos procedimientos descritos produce una eliminación completa de americio, lo que implica una separación perfecta de los picos de ²⁴¹Am (E=5.49 MeV) y ²³⁸Pu (E=5.5 MeV) cuyas energías de emisión son prácticamente idénticas.

La diferencia fundamental entre los resultados obtenidos aplicando los dos procedimientos estriba en la aparición de torio en la fracción 1 en proporción más elevada cuando se sigue el procedimiento 1. La aparición del torio en esta fracción presenta el inconveniente de

acompañar al americio y al uranio, y provocar problemas de separación en la segunda parte del análisis secuencial. Por esta razón se ha seleccionado el procedimiento 2 como más apropiado para aplicar en esta primera parte del proceso analítico.

V.5.2 ELUCIÓN DE URANIO Y AMERICIO EN LA COLUMNA TRU.SPEC

La separación de americio y uranio se realiza utilizando la columna de cromatografía de extracción Tru.Spec. En las Figuras IV.6 y IV.7 se representan las retenciones en dicha columna de distintos radionucleidos, en función de la concentración tanto de HNO_3 como de HCl . Los datos representados en dichas figuras han sido obtenidos de la bibliografía (Holwitz, 1993).

El americio según se observa en la Figura IV.6 se retiene en medio nítrico de concentración entre 1 y 2N mientras que esa retención disminuye al hacerlo la concentración de HNO_3 .

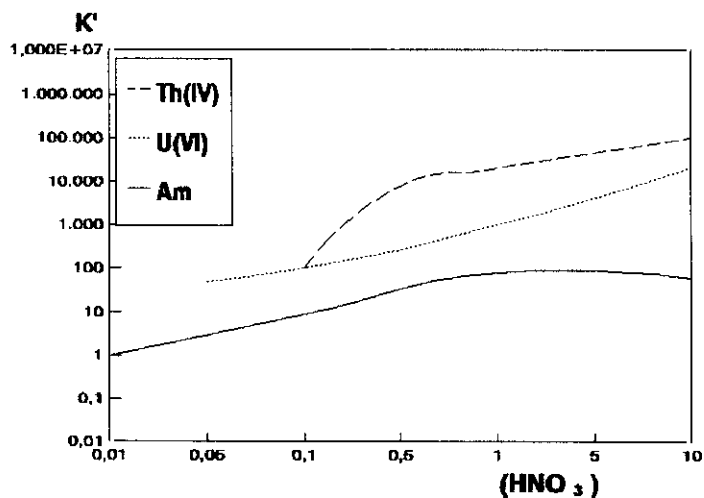


Figura V.6. Dependencia de $k'_{Tru.Spec}$ con la concentración de HNO_3

Cuando se trabaja en medio HCl , la elución del americio de la columna se produce (tal y como aparece en la Figura IV.7) a concentraciones inferiores a 4N. En estas condiciones no se produce la elución de torio y uranio.

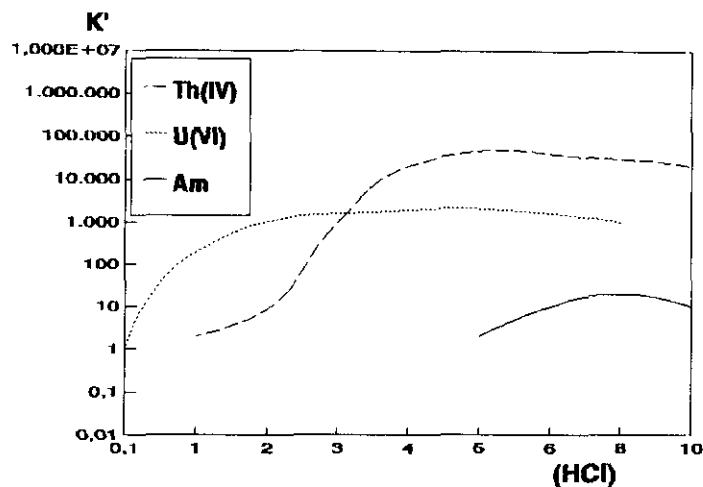


Figura V.7. Dependencia de $k'_{Tru.Spec}$ con la concentración de HCl.

V.5.2.1 Descripción del estudio experimental

El estudio experimental para establecer las condiciones óptimas de separación de Am, U y Th mediante cromatografía de extracción consistió en estudiar el comportamiento de estos elementos en la columna Tru.Spec en medio HNO_3 y HCl.

Los ensayos experimentales se realizaron sobre muestras blanco. Dichas muestras se sometieron a un proceso de preparación para conseguir su disolución en HNO_3 8N, y a continuación se pasaron por columnas cargadas con la resina de intercambio iónico AG1X2 siguiendo el procedimiento 2 descrito en el apartado IV.5.1.1.

Las soluciones correspondientes a la carga de la muestra y al lavado de la columna de intercambio iónico con HNO_3 8N se recogieron y se llevaron a sequedad para disolver el residuo resultante en el medio ácido correspondiente al esquema de separación en la columna Tru.Spec a estudiar. A esta fracción obtenida de la primera etapa de la separación secuencial se le denomina "fracción 1".

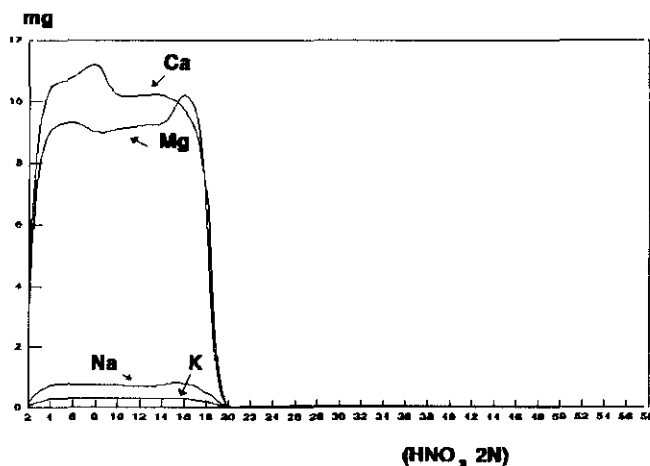


Figura V.8. Elución de los componentes químicos mayoritarios de las matrices biológicas en la columna Tru.Spec.

El primer ensayo experimental realizado consistió en estudiar el comportamiento en la columna de los elementos metálicos presentes en la matriz biológica. El procedimiento seguido consistió en disolver el residuo correspondiente a la "fracción 1" en HNO₃ 2N, pasar la muestra por la columna Tru.Spec y recoger en fracciones los líquidos correspondientes al paso de muestra y lavado de la columna con el mismo medio HNO₃. Cada una de estas fracciones fue analizada mediante ICPM-MS. Los resultados de estos análisis se muestran en las Figuras V.8 y V.9.

El estudio de la retención y elución de Am, Th y U en la columna TRu.Spec en medio HNO₃ se realizó siguiendo el procedimiento que se describe a continuación al que se ha denominado procedimiento 3. El residuo de la fracción 1 se disolvió en 15 ml HNO₃ 2N, y después de añadir alícuotas de las soluciones de los trazadores (²⁴¹Am y ²³²U) las muestras se pasaron por la columna recogiendo la carga de la muestra y el lavado con 20 ml de HNO₃ 2N. A esta solución se le denomina "fracción 4". A continuación se eluye la fracción correspondiente al Am con 10 ml HNO₃ 0.05N a la que se denomina "fracción 5".

Las soluciones correspondientes a las fracciones 4 y 5 fueron medidas mediante espectrometría gamma para determinar el contenido de ²⁴¹Am y luego se llevaron a sequedad

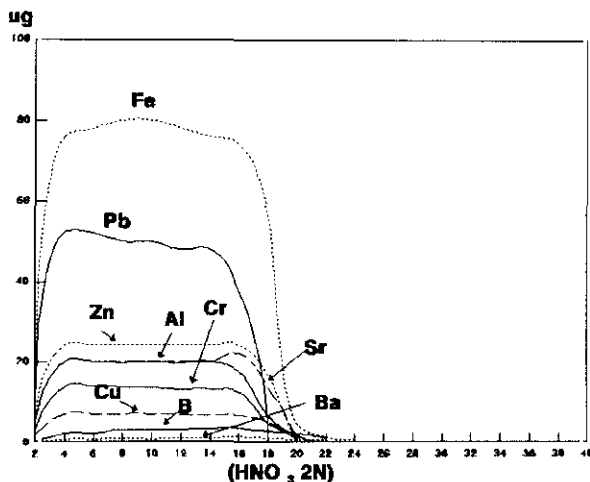


Figura V.9. Elución de elementos metálicos en la columna Tru.Spec.

para preparar las correspondientes fuentes alfa antes de realizar su medida espectrométrica.

Los resultados obtenidos en cuanto a contenido de los elementos de interés en las fracciones 4 y 5 aparecen en la Tabla V.7.

Tabla V.7. Resultados de las recuperaciones de trazadores (Procedimiento 3 - Tru.Spec).

Fracción	Recuperación Promedio (10 muestras)
Fracción 4 (HNO ₃ 2N)	- ²⁴¹ Am - ²³² U
Fracción 5 (Am)	95.34% ²⁴¹ Am 3.5% ²²⁸ Th

Un ensayo análogo al anteriormente descrito fue realizado para estudiar el comportamiento de Am, U y Th en la columna Tru.Spec en medio HCl.

El estudio se realizó a partir de muestras blanco que se pasaron previamente por la columna de intercambio iónico en las condiciones establecidas en el procedimiento 2 (descrito en el

apartado V.5.1.1). Las soluciones correspondientes a la carga de muestra y lavado con HNO₃ 8N (lo que se ha denominado fracción 1) se llevaron a sequedad y al residuo disuelto en 15 ml de HNO₃ 2N se les añadieron las correspondientes alícuotas de ²⁴¹Am y ²³²U.

Estas soluciones se pasaron por la columna Tru.Spec de acuerdo con el procedimiento siguiente (denominado procedimiento 4): una vez pasada la muestra, se procede a un lavado de la columna con 20 ml de HNO₃ 2N (Fracción 4, idéntica a la del procedimiento 3); a continuación se realiza un segundo lavado con 5ml de HCl 9M y se recoge junto con ésta la fracción correspondiente a la elución del Am con 10 ml de HCl 4N (Fracción 6). Se realiza una nueva elución, esta vez del uranio con 10 ml de NH₄HC₂O₄ 0.1M (Fracción 7).

Las fracciones obtenidas de la realización de este ensayo (fracciones 4, 6 y 7) se midieron mediante espectrometría gamma para cuantificar el ²⁴¹Am y después mediante espectrometría alfa para cuantificar el ²³²U y ²²⁸Th. Los resultados obtenidos en cuanto a recuperación promedio de los trazadores añadidos se resumen en la Tabla V.8.

Tabla V.8. Resultados de las recuperaciones de trazadores (Procedimiento 4 - Tru.Spec).

Fracción	Recuperación Promedio (10 muestras)
Fracción 4 (HNO ₃ 2N)	- ²⁴¹ Am - ²³² U
Fracción 6 (Am HCl 4N)	62% ²⁴¹ Am
Fracción 7 (U oxalato amónico 0.1M)	84% ²³² U 1% ²²⁸ Th

V.5.2.2 Resultados

El estudio experimental realizado revela que la recuperación de ²⁴¹Am cuando su elución se realiza en medio HNO₃ 0.05N es satisfactoria. Sin embargo, en la misma fracción aparecen trazas de ²²⁸Th, lo que provoca un solapamiento de picos en el espectro alfa debido a la

proximidad entre las energías de emisión de ambos radionucleidos ($E=5.43$ MeV y $E=5.5$ MeV respectivamente). Por tanto, la elución del americio en medio nítrico debe ser únicamente realizada en aquellas muestras en las que no sea necesario realizar la determinación de uranio, ya que en este caso no será necesaria la adición de ^{232}U como trazador, eliminándose por tanto la presencia de ^{228}Th .

El estudio experimental correspondiente al procedimiento 2 revela que la elución del americio en medio HCl (4N) se produce sin interferencias de otros emisores alfa si bien se ha observado una menor recuperación química que en el caso de la elución con HNO_3 . El uranio se eluye con oxalato amónico con rendimientos químicos promedio satisfactorios.

CAPÍTULO VI
PARTICIPACIÓN EN INTERCOMPARACIONES
INTERNACIONALES

VI.1 DESCRIPCIÓN DE LOS EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN

Los resultados de las determinaciones de radionucleidos en muestras biológicas aplicando las técnicas de análisis y medida descritas en los capítulos anteriores sirven para realizar evaluaciones de dosis internas. La trascendencia que en la vida laboral de un trabajador tiene el resultado de un análisis de este tipo hace que sea necesario disponer en un laboratorio de Radiotoxicología de un control de calidad estricto. Una parte fundamental de este control de calidad pasa por la realización de ejercicios de intercomparación.

El Comisariado de la Energía Atómica (CEA) en Francia ha organizado anualmente y durante varios años una Intercomparación Radiotoxicológica. Recientemente se ha creado una asociación entre CEA, la Compañía General de Materiales Nucleares (COGEMA) y la asociación de Radiotoxicólogos de la Industria Nuclear francesa. Esta asociación ha tomado el nombre de PROCORAD (Asociación para la promoción del Control de Calidad de análisis de Biología Médica) y es la responsable de la organización de los ejercicios de intercomparación de análisis de radionucleidos en muestras biológicas. Además de los laboratorios franceses participan laboratorios de casi toda Europa y USA.

Esta Intercomparación consta de varios ejercicios en los que cada año se varían los tipos de determinaciones según el interés de los participantes. Además se intenta ir reduciendo las concentraciones de actividad en las muestras, de manera que se desarrollen mejores técnicas de análisis y medida, para que de acuerdo con las nuevas recomendaciones de la ICRP sea posible evaluar incorporaciones más pequeñas de los distintos radionucleidos y calcular las dosis internas con mayor fiabilidad, objetivo final de la realización de este tipo de determinaciones (Ham, 1996). La autora de esta memoria participa en esta intercomparación desde el año 1993 como responsable del Laboratorio de Medidas de Protección Radiológica del Ciemat (laboratorio al que de aquí en adelante se denominará LMPR) (Alvarez, 1994).

Los ejercicios realizados en lo que se refiere a determinación de emisores alfa, y que se describen en este capítulo son los siguientes:

- Determinación de plutonio en orina

- Determinación de plutonio y americio en heces
- Determinación de uranio en orina (isotópico y ponderal)

VI.2 EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN Y EXACTITUD DE LOS RESULTADOS

Cada ejercicio de la intercomparación implica la realización del análisis de al menos dos muestras: una es un blanco sin contenido radiactivo, la otra es un blanco al que se le ha añadido una actividad conocida de radionucleidos o se trata de una muestra real obtenida de una persona contaminada. El participante en el ejercicio no conoce "a priori" cual de estas muestras está analizando. Cada una de ellas está identificada mediante un código y una vez finalizada la Intercomparación el organizador de cada ejercicio proporciona a los participantes la información sobre la preparación de cada muestra y el contenido radiactivo de la misma.

El tratamiento estadístico realizado contempla dos situaciones. La primera corresponde al análisis de una muestra que posee un valor un valor de referencia conocido, es decir una muestra preparada añadiendo una actividad conocida del radionucleido a determinar. El segundo caso corresponde al análisis de una muestra real, donde el resultado obtenido por nuestro laboratorio se compara con el valor medio de los participantes. Previamente es necesario realizar una selección entre los resultados de todos los participantes y sus desviaciones identificando resultados anómalos.

VI.2.1 COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON VALORES CERTIFICADOS

El resultado del LMPR se compara con el valor de referencia. Si el valor del LMPR es x_1 , con una desviación típica s_1 , y el valor de referencia es x_2 , con una desviación típica s_2 (obtenida a partir de un número n_2 de réplicas) se calcula s^2 según la expresión siguiente:

$$s^2 = \frac{s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2}{n_2 - 1} \quad (\text{VI.1})$$

Se calcula el parámetro "t" según la expresión:

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad (VI.2)$$

El valor de "t" calculado de acuerdo con la expresión anterior se compara con los valores de "t" tabulados (Beyer,1985), para un nivel de incertidumbre 0.95 y para $n=n_1+n_2-1$. Si $t_{calc.} < t_{tab(0.95, n-1)}$ significa que el valor del LMPR es estadísticamente comparable con el valor de referencia, para un nivel de incertidumbre dado.

VI.2.2 COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON EL VALOR MEDIO DE LOS PARTICIPANTES.

La comprobación de que los resultados de los participantes son estadísticamente comparables se realiza mediante un análisis de varianza calculando el estadístico "F":

$$F = \frac{s_x^2}{s^2} \quad (VI.3)$$

s_x^2 y s^2 se calculan mediante las expresiones siguientes:

$$s_x^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(N-1)} \quad (VI.4)$$

siendo x_i el valor de cada uno de los N laboratorios participantes y \bar{x} el valor medio de los mismos.

$$s^2 = \sum \frac{s_i^2}{N} \quad (VI.5)$$

donde s_i^2 son las varianzas de cada uno de los N laboratorios. Si $F_{calc} > F_{tab(\alpha, \infty, N-1)}$ existe al menos un valor que difiere del resto. Para identificarlo se utilizan dos pruebas, la de Dixon (detección de valores anómalos) y la de Cochran (detección de varianzas extremas). La identificación de resultados anómalos se realiza mediante la prueba de Dixon. Se ordenan los resultados de mayor a menor y se calculan los siguientes parámetros, de acuerdo con el

valor que se supone anómalo.

Si se sospecha de x_1 :

$$r_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (\text{VI.6})$$

Si se sospecha de x_n :

$$r_{10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (\text{VI.7})$$

Este parámetro (en valor absoluto) se compara, para un nivel de incertidumbre $\alpha = 0.05$ y para $N = n^\circ$ de laboratorios, con los mostrados en la bibliografía (Beyer, 1985). Si $(r_{10})_{\text{calc}} > (r_{10})_{\text{tab}}$ se trata de un valor anómalo.

La identificación de varianzas anómalas se realiza mediante la prueba de Cochran. Se ordenan todas las varianzas de los distintos laboratorios y se calcula el parámetro g , de acuerdo con:

$$g = \frac{\max s_i^2}{\sum s_i^2} \quad (\text{VI.8})$$

siendo $\max s_i^2$, la mayor de todas las varianzas.

Una vez seleccionados los resultados estadísticamente válidos se calcula el valor medio y la varianza media mediante la expresión siguiente:

$$s_x^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \quad (\text{VI.9})$$

La comparación entre el resultado del LMPR y el valor medio se realiza mediante el parámetro "t" siguiendo los criterios descritos en el apartado VI.2.1.

VI.3 EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN DE ANÁLISIS DE Pu EN ORINA

Las muestras correspondientes a este ejercicio fueron preparadas y enviadas por el laboratorio de Análisis Médicos de Marcoule. Se recibieron cada año tres muestras de orina que se analizaron de acuerdo con los procedimientos descritos en el Capítulo V, y fueron posteriormente medidas mediante espectrometría alfa.

VI.3.1 RESULTADOS 1993

En este ejercicio participaron un total de 21 laboratorios. El número correspondiente al LMPR en esta intercomparación fue el 31. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla VI.1.

La reunión final de discusión de resultados tuvo lugar en Junio de 1993 en el centro de reproceso de combustible nuclear que el grupo francés COGEMA posee en La Hague (Cherburgo). En dicha reunión, fue proporcionada la información por parte del Laboratorio organizador sobre la preparación y el contenido radiactivo de las muestras. La muestra 10A se preparó a partir de 20 litros de orina de una persona realmente contaminada procente de la planta de Sellafield. La muestra 10B era una muestra obtenida de voluntarios sin riesgo de exposición interna de plutonio y por tanto sin contenido radiactivo. Los resultados de esta muestra sirven para comparar las Actividades Mínimas Detectables de cada laboratorio. La muestra 10C es la 10B a la que se añadió además ^{238}Pu (1.4 ± 0.4 mBq a cada muestra).

*Tabla VI.1 Intercomparación de Pu en muestras de orina.
Resultados del LMPR (1993)*

Muestra	$^{239+240}\text{Pu}$, mBq	^{238}Pu , mBq
10A	2.1 ± 0.4	< AMD = 0.3
10B	< AMD = 0.3	< AMD = 0.3
10C	< AMD = 0.2	1.6 ± 0.4

En la Tabla VI.2 aparecen los resultados de todos los laboratorios participantes correspondientes a los resultados obtenidos en los análisis de las muestras 10A, 10B y 10C. Los resultados enviados por el LMPR aparecen en la Tabla en negrita.

*Tabla VI.2 Intercomparación de Pu en muestras de orina
Resultados de todos los participantes (1993)*

LAB	Muestra 10A ²³⁹ Pu		Muestra 10B ²³⁹ Pu		Muestra 10C ²³⁸ Pu	
	(mBq)	Incert (±)	(mBq)	Incert (±)	(mBq)	Incert(±)
1	2.3	0.6	1.0	0.4	1.2	0.4
2	3.6	0.5	< 0.8		1.1	0.2
3	1.2	0.4	< 0.2		0.2	0.2
6	8.54	0.51	< 0.2		1.4	0.2
8	2.37	1.36			1.41	
9	1.2	0.3			1.62	0.64
10	3.26	0.49	0.058	0.084	1.42	0.16
11	3.0				3.62	0.32
12	0.69	0.2	< 0.055		0.9	
15	1.7	0.3	< 0.2		1.3	0.24
17	1.41	0.28	0.47	0.12	0.95	0.3
19	1.96	0.5	< 0.42		1.38	0.24
22	2.19	0.61			0.95	0.40
24	2.0	0.2	< 0.2		< 0.2	0.52
25	1.15	0.4	0.07	0.10		
26	2.25	0.3			1.15	0.2
28	2.6	0.7			2.6	0.7
29	0.83	0.52	0.50	0.17	1.24	0.35
31	2.1	0.4	< 0.3		1.6	0.4
34	1.28	0.14	0.03	0.03	1.42	0.15
36	1.33	0.2	0.02	0.02	1.28	0.19

El análisis de los resultados correspondientes a la muestra 10A que aparecen en la Tabla VI.2 se descarta el correspondiente al Laboratorio n°11 ya que no aporta valor de incertidumbre. El valor de "F" obtenido del tratamiento estadístico (descrito en el apartado VI.1.2) de los 20 resultados restantes es mayor que el valor tabulado $F_{\text{lab}(\infty,19)}$, es decir existen resultados anómalos.

Se realiza la prueba de Dixon para el resultado del laboratorio 6. El valor de $(r_{10})_{\text{calc}} = 0.698$ $> (r_{10})_{\text{tab}(0.05,20)} = .425$. Por tanto se descarta este valor.

Al realizar nuevamente el análisis de varianza con los 19 resultados restantes se obtienen los valores siguientes: $\bar{x} = 1.86$, $S_x^2 = 0.61$, $S^2 = 0.44$ y $F = 1.386$ que es menor que el valor tabulado. $F_{\text{tab}} (\infty, 18) = 1.92 > F_{\text{calc}} = 1.386$.

Los valores de los parámetros estadísticos correspondientes a la comparación entre el valor de LMPR (muestra 10A) con el promedio de los participantes aparecen en la Tabla VI.3. El estudio estadístico no ha sido realizado en el caso de la muestra 10B debido a que no presenta contenido radiactivo. La muestra 10C está contaminada con un valor real, obtenido a partir de 10 réplicas de ^{238}Pu . La comparación entre dicho valor y el obtenido por el Ciemat aparece en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3 Parámetros estadísticos de la intercomparación de Pu en muestras de orina (1993)

	Muestra 10A	Muestra 10C
Valor Promedio/Real	$^{239}\text{Pu} = 1.9 \pm 0.7$ (N=19)	$^{238}\text{Pu} = 1.4 \pm 0.4$ mBq (N=10)
Valor LMPR	$^{239}\text{Pu} = 2.1 \pm 0.4$	$^{238}\text{Pu} = 1.6 \pm 0.4$ mBq
t	1.2346	1.5004
t_{tab}	1.734	1.833

VI.3.2 RESULTADOS 1994

En este ejercicio participaron un total de 21 laboratorios. El número correspondiente al LMPR en esta intercomparación fue el 4. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla VI.4.

Tabla VI.4 Intercomparación de Pu en muestras de orina Resultados del LMPR (1994)

Muestra	Pu-239+240, mBq	Pu-238, mBq
11A	< AMD = 0.5	2.9 ± 0.8
11B	< AMD = 0.3	1.0 ± 0.2
11C	< AMD = 0.5	< AMD = 0.5

En las Tablas VI.5 y VI.6 aparecen los resultados de todos los laboratorios participantes correspondientes a los análisis de las muestras 11A y 11B ya que la muestra 11C no tiene contenido radiactivo.

*Tabla VI.5 Intercomparación de Pu en muestras de orina
Resultados de todos los participantes (1994)*

LAB	Trazador	Rend. Pu(%)	²³⁸ Pu	
			(mBq)	Incert(±)
2	²⁴² Pu	92	2.7	0.25
3	²³⁶ Pu	90	2.93	0.45
4	²⁴² Pu	60	2.90	0.80
6	²⁴² Pu + ²⁴³ Am	94	2.60	0.50
7	²⁴² Pu	41	1.95	0.64
8	²⁴² Pu	63	2.90	0.30
10	²⁴² Pu	70	3.60	1.30
11	²⁴² Pu	81	2.50	0.12
12	²⁴² Pu	100	3.40	0.50
14	²⁴² Pu + ²⁴³ Am	92	2.91	0.56
15	²⁴² Pu + ²⁴³ Am	73	3.20	0.50
16		79	3.10	0.50
17	²⁴² Pu	94	2.30	0.70
18	²⁴² Pu	?	<SD	
19		91	2.90	0.40
21	²⁴² Pu	94	3.20	1.00
24	²⁴² Pu	86	3.19	0.34
26	²⁴² Pu	?	3.11	0.74
32	²⁴² Pu	91	2.78	0.21
33	²⁴² Pu	80	2.90	0.67
34	²⁴² Pu	93	4.00	0.50

Las muestras 11A y 11B habían sido preparadas por el laboratorio organizador, que proporciona los correspondientes valores certificados (obtenidos a partir de 10 réplicas).

Los parámetros estadísticos relativos a la comparación entre los resultados del LMPR del Ciemat y los valores reales proporcionados por el laboratorio organizador se presentan en la Tabla VI.7.

*Tabla VI.6. Intercomparación de Pu en muestras de orina
Resultados de todos los participantes (1994)*

LAB	²³⁸ Pu		²³⁹ Pu	
	mBq	Incert(±)	mBq	Incert(±)
2	1.20	0.15	<0.12	
3	2.96	0.44	<0.50	
4	1.00	0.20	<0.30	
6	0.97	0.23	<0.06	
7	0.74	0.41	<0.81	
8	0.90	0.20	<0.20	
10			<2.5	
11	<2.50	0.10	<0.63	
12	1.10	0.30	<0.20	
14	1.40	0.32	0.24	0.15
15	1.05	0.20	<0.20	
16	0.90	0.30	<0.40	
17	1.30	0.40	<0.20	
18	0.90		< SD	
19	<SD			
21	<3.70	0.50	< 0.30	
24	1.00	0.17	<0.02	
26	1.28	0.39	0.42	0.27
32	0.89	0.10		
33	0.96	0.38	0.09	0.12
34	1.08	0.30		
	1.90	0.50		

*Tabla VI.7. Parámetros estadísticos de la intercomparación de Pu
en muestras de orinas (1994)*

	Muestra 11A	Muestra 11B
Valor Real	²³⁸ Pu = 2.82 ± 0.63 (N=10)	²³⁸ Pu = 1.08 ± 0.33 mBq (N=10)
Valor LMPR	²³⁸ Pu = 2.9 ± 0.8	²³⁸ Pu = 1.0 ± 0.2 mBq
t	0.3698	0.7512
t _{tab}	1.833	1.833

VI.3.2 RESULTADOS 1995

En este ejercicio participaron un total de 27 laboratorios. El número correspondiente al

LMPR en esta intercomparación fue el 20. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla VI.8.

*Tabla VI.8 Intercomparación de Pu en muestras de orina
Resultados del LMPR (1995)*

Muestra	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, mBq	²³⁸ Pu, mBq
12A	< AMD = 0.2	< AMD = 0.8
12B	< AMD = 0.2	< AMD = 0.3
12C	< AMD = 0.2	3.5 ± 0.8

*Tabla VI.9 Intercomparación de Pu en muestras de orina
Resultados de todos los participantes (1995)*

LAB	²³⁸ Pu 12C		²³⁸ Pu 12A	
	mBq	Incert (±)	mBq	Incert(±)
2	3.87	0.46	1.15	0.33
3	7.9	2.00	2.1	0.9
4	3.3	1.1	1.5	0.7
5	4.3		<3.7	
6	3.8	0.7	<1.0	
7	4.0	1.3	1.0	0.5
9	3.4	0.6	1.15	0.26
11	3.55	0.89	0.85	0.46
12	<37		<37	
13	3.55	0.82	1.14	0.4
15	3.61	0.87	<1.6	
16	2.8	0.7	0.6	0.4
17	2.9	0.8	0.9	0.4
20	3.5	0.8	<0.8	
21	3.4	0.2	1.00	0.1
22	3.6	0.3	0.90	0.2
23	3.34	0.08	0.58	0.01
24	3.37	0.12	1.09	0.1
26	3.9	0.5	0.69	0.22
27	3.4	1.0	<2.00	
30	3.3	2.9	1.1	0.2
31	3.7	0.5	2.5	1.25
33	5.86	0.97	1.43	0.49
36	7.08	0.79	2.26	0.43
37	3.00	0.325	0.93	0.15

En la Tabla VI.9 aparecen los resultados de todos los laboratorios participantes correspondientes a los resultados obtenidos en los análisis de las muestras 12A y 12C, ya que la 12B no presentaba contenido radiactivo. Estas muestras preparadas por el laboratorio organizador tienen valores reales obtenidos a partir de 10 réplicas. En la Tabla VI.10 se presentan los valores de los parámetros estadísticos obtenidos de la comparación de los valores reales con los obtenidos por el LMPR.

Tabla VI.10. Parámetros estadísticos de la intercomparación de Pu en muestras de orina (1995)

	Muestra 12A	Muestra 12C
Valor Real	$^{238}\text{Pu} = 1.44 \pm 0.08$	$^{238}\text{Pu} = 3.6 \pm 0.2 \text{ mBq (N=10)}$
Valor LMPR	< AMD	$^{238}\text{Pu} = 3.5 \pm 0.8 \text{ mBq}$
t	-	0.6075
t_{lab}	-	1.833

VI.4 EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN DE ANÁLISIS DE Pu Y TRANSPu EN HECES

La preparación de las muestras de este ejercicio correspondió al Laboratorio de análisis de Biología Médica de Beaumont-La Hague. Se trata de muestras de cenizas fecales.

VI.4.1 RESULTADOS 1993

El ejercicio consistió en el análisis de tres muestras (C1, C2 y C3) de cenizas fecales. Una de ellas estaba libre de actividad alfa, mientras que las otras dos proceden de una contaminación real.

Los resultados obtenidos por el LMPR correspondientes a estas tres muestras aparecen en

la Tabla VI.11.

*Tabla VI.11. Intercomparación de Pu, Am y Cm en muestras fecales
Resultados del LMPR (1993)*

	MUESTRA C1		MUESTRA C2		MUESTRA C3	
	RQ%	Actividad, mBq	RQ%	Actividad, mBq	RQ%	Actividad, mBq
239+240 Pu	40	8.7 ± 1.5	46	8.4 ± 1.3	45	<AMD= 0.4
238 Pu	40	< AMD	46	< AMD	45	<AMD= 0.9
241Am	90	< AMD	90	< AMD	95	<AMD=0.5
244+243Cm	90	< AMD	90	38.6 ± 5.2	95	<AMD=0.5

En la Tabla VI.12 se presentan los resultados de las muestras C₁ y C₂ de los laboratorios participantes. De la muestra C₃ no aparecen resultados ya que esta muestra no tenía contenido radiactivo.

*Tabla VI.12. Intercomparación Pu, Am y Cm en muestras fecales
Resultados de todos los participantes (1993)*

LAB	MUESTRA C ₁ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, mBq	MUESTRA C ₂ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, mBq	MUESTRA C ₂ ²⁴⁴ Cm, mBq
01	12.0	11	
02	8.3	9.5	(4.8)
03	8.8	8.8	47.9
05	7.8	10.1	55.5
06	8.7	10.0	45.4
08	6.04	6.73	33.01
09	8.6	9.9	48.0
10	9.2	8.7	51
11	11.0	10.0	51.7
12	6.9	8.7	35
15	9.1	9.1	54.6
19	10.08	8.84	55.62
22	10.9	12.1	65.9
24	7.4	7.7	22.6
25	8.59	8.94	
26	10.7	9.6	
28	(66)	11.0	38.39
29	5.71	6.17	
31	8.7	8.4	38.6
34	10.6	9.00	51.3

El laboratorio organizador no proporciona las incertidumbres aportadas por cada participante sino un valor promedio de cuyo cálculo se han excluido los valores que en la Tabla VI.12 aparecen entre paréntesis.

Tabla VI.13. Parámetros estadísticos de la intercomparación de muestras fecales (1993)

	Muestra C1 $^{239+240}\text{Pu}$	Muestra C2 $^{239+240}\text{Pu}$	Muestra C2 ^{244}Cm
Valor promedio	8.9 ± 3.4 mBq (N=19)	9.2 ± 2.8 mBq (N=18)	45.7 ± 21.7 mBq (N=15)
Valor LMPR	8.7 ± 3.4 mBq	8.4 ± 1.3 mBq	38.6 ± 5.2
S ²	12.2022	7.9289	472.8
t	0.2496	1.2706	1.2646
t _{tab} (0.95,18)	1.734	1.729	1.761

El estudio estadístico se ha realizado estableciendo una comparación entre el valor del LMPR (en negrita en la Tabla VI.12) y el promedio, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla VI.13.

VI.4.2 RESULTADOS 1994

Los resultados experimentales obtenidos por el LMPR para dos muestras fecales en solución ácida aparecen en la Tabla VI.14.

*Tabla VI.14 Intercomparación de Pu, Am y Cm en muestras fecales
Resultados del LMPR (1994)*

	Solución A Actividad, mBq	Solución B Actividad, mBq
$^{239+240}\text{Pu}$	10.9 ± 2	14.2 ± 3.2
^{238}Pu	6.2 ± 1.4	9 ± 2.1
^{244}Cm	2.8 ± 0.7	22 ± 2.6
^{241}Am	9.8 ± 1.4	9 ± 1.4

En la Tablas VI.15 y VI.16 se presentan los resultados de las muestras A y B de los laboratorios participantes. Los parámetros estadísticos correspondientes a la comparación realizada entre el valor promedio de los participantes y el LMPR se muestran en la Tabla VI.17.

VI.4.3 RESULTADOS 1995

Los resultados experimentales obtenidos por el LMPR en este ejercicio y que corresponden a muestras de cenizas fecales aparecen en la Tabla VI.18.

*Tabla VI.15. Intercomparación de Pu, Am y Cm en muestras fecales
Resultados de todos los participantes (1994) (solución A)*

LAB	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (mBq)	²³⁸ Pu (mBq)	²⁴¹ Am (mBq)	²⁴⁴ Cm (mBq)
02	13.4	8.9	8.4	2.4
04	10.9	6.2	9.8	2.8
06	12.4	8.4	9.5	2.4
07	8.09	7.3	9.0	2.8
08	12.6	7.0	9.0	1.7
10	11.3	7.5		
12	13.0	7.6	8.4	2.0
13	12.0	6.9	9.7	4.6
14	14.7	7.6	10.2	
15	12.4	7.1	8.2	2.0
16	12.0	8.0	36	8.5
17	11.4	6.1	1.1	
19	12.3	7.1		
21	11.7	7.1	7.4	2.1
23	13.1	9.6	10.9	2.0
24	12.4	6.7	6.9	
26	9.9	6.5		
29	5.9	3.9		
32	11.4	6.4	9.0	1.0
33	17.5	8.4		
34	14.4	8.0	9.7	2.7
37	10.6	5.9		

En la Tabla VI.19 aparecen los resultados obtenidos por los laboratorios participantes. El número de identificación en este ejercicio del LMPR es el 20. El resultado aparece en negrita en la Tabla VI.19. En la Tabla VI.20 se muestran los parámetros obtenidos en el estudio estadístico realizado.

Tabla VI.16. Intercomparación de Pu, Am y Cm en muestras fecales
Resultados de todos los participantes (1994) (solución B)

LAB	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (mBq)	²³⁸ Pu (mBq)	²⁴¹ Am (mBq)	²⁴⁴ Cm (mBq)
02	14.9	10.1	8.3	2.4
04	14.2	9.0	9.0	2.8
06	11.8	6.5	9.4	2.4
07	14.7	9.7	8.3	2.8
08	12.3	6.4	8.4	1.7
10	13.7	8.4		
12	12.3	7.7	10.3	2.0
13	12.0	7.4	7.0	4.6
14	15.5	9.0	9.4	
15	13.0	6.9	9.4	2.0
16	14.0	8.5	8.0	8.5
17	10.7	5.8	1.9	
19	15.0	7.6		
21	13.4	7.9	10.7	2.1
23	14.4	8.33	9.6	2.0
24	11.6	5.9	10.0	
26	10.5	5.0		
29	8.7	4.9		
32	11.7	6.7	10.8	1.0
33	9.5	7.9		
34	14.3	10.5	9.2	2.7
37	9.5	5.4		

Tabla VI.17. Parámetros estadísticos de la intercomparación de
muestras fecales (1994)

	Resultado Promedio Participantes ,mBq	Resultado LMPR, mBq	"t"	t _{lab}
Muestra A (²³⁹⁺²⁴⁰ Pu)	12.3 ± 3.8 (N=21)	10.9 ± 2	1.6768	1.725
Muestra A (²³⁸ Pu)	7.4 ± 1.9 (N=21)	6.2 ± 1.4	2.8557	1.725
Muestra A (²⁴¹ Am)	9.0 ± 2.2 (N=14)	9.8 ± 1.4	1.3398	1.771
Muestra A (²⁴⁴ Cm)	2.4 ± 1.7 (N=12)	2.8 ± 0.7	0.8089	1.796
Muestra B (²³⁹⁺²⁴⁰ Pu)	12.6 ± 3.9 (N=22)	14.2 ± 3.2	1.8506	1.721
Muestra B (²³⁸ Pu)	7.5 ± 3.2 (N=22)	9.0 ± 2.1	2.1764	1.721
Muestra B (²⁴¹ Am)	9.2 ± 2.1 (N=15)	9.0 ± 1.4	0.3647	1.761
Muestra B (²⁴⁴ Cm)	19.1 ± 6.2 (N=12)	22.0 ± 2.6	1.611	1.796

*Tabla VI.18 Intercomparación de Pu, Am y Cm en muestras fecales
Resultados del LMPR (1995)*

	Cenizas D Actividad, mBq	Cenizas E Actividad, mBq
²⁴⁴ Cm	15.4 ± 1.2	7.0 ± 1
²³⁸ Pu	-	29.2 ± 2.3

*Tabla VI.19. Intercomparación de Pu, Am y Cm en muestras fecales
Resultados de todos los participantes (1995)*

LAB	MUESTRA D ²⁴⁴ Cm (mBq)	MUESTRA E ²³⁸ Pu (mBq)	MUESTRA E ²⁴⁴ Cm (mBq)
01	12.7	32.1	7.5
02	14.2	35.9	7.6
03	11.0	36.0	2.0
04	14.0	34.0	7.3
05		32.2	
06	11.6	54.0	5.4
07	14.0	42.0	7.4
09	12.4	37.0	6.2
13	13.1	34.7	7.1
15		28.6	
16	15.2	35.9	2.3
17		29.0	
20	15.4	29.2	7.0
21	12.0	33.7	6.0
23	17.0	33.0	14.0
24	12.8	32.1	5.8
26	11.9	35.0	6.6
27	15.0	38.0	7.4
30	15.3	34.1	6.2
32	13.2	34.7	
33	19.3	33.1	7.1
36	10.6	32.2	10.1

Tabla VI.20. Parámetros estadísticos de la intercomparación de muestras fecales (1995)

	Muestra D ²⁴⁴ Cm, mBq	Muestra E ²⁴⁴ Cm, mBq	Muestra E ²³⁸ Pu, mBq
Valor promedio	13.9 ± 4.2 (N=18)	6.9 ± 2.2 (N=15)	34.0 ± 6.2 (N=15)
Valor LMPR	15.4 ± 1.2	8.4 ± 1.3	29.2 ± 2.3
t	1.5118	2.6082	2.9838
t _{tab}	1.740	1.761	1.761

VI.5 EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN DE ANÁLISIS DE URANIO EN ORINA

Las muestras correspondientes a este ejercicio fueron preparadas por el Laboratorio de Análisis de Biología Médica de Pierrelatte (Francia).

VI.5.1 RESULTADOS 1993

El ejercicio consistió en el análisis de dos muestras de orina denominadas 12A y 12B. Ambas muestras fueron preparadas por el laboratorio organizador adicionando alícuotas de soluciones de uranio natural y uranio de reproceso. La composición isotópica de ambas soluciones fue determinada mediante espectrometría de masas obteniéndose los resultados siguientes:

Solución de U natural: ²³⁸U (99.27%), ²³⁵U(0.7251%), ²³⁴U(0.0049%)

Solución U(reproceso): ²³⁸U (98.891%), ²³⁵U(0.811%), ²³⁶U(0.284%) ²³⁴U(0.014%)

Una vez contaminadas las muestras de orina el valor real de la concentración de actividad fue obtenido mediante espectrometría alfa a partir de 5 réplicas.

Las determinaciones de uranio fueron realizadas en el LMPR utilizando ²³²U como trazador.

En la Tabla VI.21 se recogen los resultados obtenidos.

*Tabla VI.21. Intercomparación de U en muestras de orina
Resultados del LMPR (1993)*

	12A	12B
	Actividad, Bq ⁻¹	Actividad, Bq ⁻¹
²³⁸ U	0.21 ± 0.03	0.43 ± 0.03
²³⁵ U	-	0.002 ± 0.005
²³⁴ U	0.50 ± 0.04	0.41 ± 0.03

*Tabla VI.22. Intercomparación de U en muestras de orina (Muestra 12A)
Resultados de todos los participantes (1993)*

Lab	²³⁴ U, mBq ⁻¹	²³⁸ U, mBq ⁻¹
1	519	211
2	441	342
3	624	240
4	569	228
6	760	302
8	365	289
11	672	258
12	692	273
14	719	289
19	566	232
24	640	260
25	645	258
29	616	261
31	504	210
34	677	287

En las Tablas VI.22 y VI.23 se recogen los resultados de los laboratorios participantes, y en las Tablas VI.24 y VI.25 aparecen los parámetros estadísticos de la comparación entre el resultado obtenido por el LMPR y el valor real suministrado por el laboratorio organizador del ejercicio.

*Tabla VI.23. Intercomparación de U en muestras de orina (Muestra 12B)
Resultados de todos los participantes (1993)*

Lab	^{234}U , mBq.l ⁻¹	^{235}U , mBq.l ⁻¹	^{238}U , mBq.l ⁻¹
1	345	14	345
2	305	32	359
3	500	15	481
4	516	18	492
6	521	14	388
8	242		260
11	494	18	476
12	488	22	502
14	501	16	487
19	342	14	355
24	480	17	480
25	477	21	485
29	492	44	484
31	413	17	461
34	455	11	463

*Tabla VI.24 Parámetros estadísticos de la intercomparación de U
en muestras de orina (Muestra 12A) (1993)*

	^{238}U , Bq.l ⁻¹	^{234}U Bq.l ⁻¹
Valor Real (N=5)	0.26 ± 0.04	0.62 ± 0.11
Valor LMPR	0.21 ± 0.03	0.50 ± 0.04
t	2.0942	2.400
t _{tab} (0.95,4)	2.132	2.132

*Tabla VI.25 Parámetros estadísticos de la intercomparación de U
en muestras de orina (Muestra 12B) (1993)*

	^{238}U , Bq.l ⁻¹	^{235}U , Bq.l ⁻¹	^{234}U , Bq.l ⁻¹
Valor Real (N=5)	0.51 ± 0.07	0.02 ± 0.009	0.47 ± 0.09
Valor LMPR	0.46 ± 0.03	0.017 ± 0.005	0.41 ± 0.03
t	0.7812	0.7177	1.4705
t _{tab} (0.95,4)	2.132	2.132	2.132

VI.5.2 RESULTADOS 1994

El ejercicio consistió en el análisis de dos muestras de orina denominadas 13A y 13B. El resultado solicitado en la muestra 13A era el contenido ponderal ($\mu\text{g.l}^{-1}$) de uranio en la muestra. La determinación de uranio en esta muestra se realizó mediante fosforimetría.

*Tabla VI.26. Intercomparación de U en muestras de orina
Resultados del LMPR (1994)*

	U, $\mu\text{g.l}^{-1}$	^{238}U , mBq.l^{-1}	$^{233+234}\text{U}$, mBq.l^{-1}	^{235}U , mBq.l^{-1}
13A	18 ± 1	-	-	-
13B	-	28.7 ± 3.9	50.3 ± 5.3	< AMD = 1

*Tabla VI.27. Intercomparación de U en muestras de orina (Muestra 13A)
Resultados de todos los participantes (1994)*

Lab	Uranio $\mu\text{g.l}^{-1}$
1	12.7
2	22.9
3	18.9
4	18
6	23
7	12.4
10	19
17	16
18	25
19	15.6
20	19.2
22	15.2
23	22.7
26	17.9
27	18.4
30	17.7
32	17
33	18
35	27.0
38	19
39	20

En el caso de la muestra 13B el resultado debería expresarse en composición isotópica de uranio, por tanto una vez realizada la separación química la determinación isotópica de uranio fue realizada mediante espectrometría alfa. En la Tabla VI.26 se recogen los resultados obtenidos.

Las Tablas VI.27 y VI.29 recogen los resultados de los laboratorios participantes en este ejercicio. Las muestras fueron preparadas por el laboratorio organizador que proporciona los valores reales a partir de 5 réplicas.

*Tabla VI.29. Intercomparación de U en muestras de orina (Muestra 13B)
Resultados de todos los participantes (1994)*

Lab	²³⁴⁺²³³ U, mBql ⁻¹	²³⁵ U, mBql ⁻¹	²³⁸ U mBql ⁻¹
4	50.3	<1	28.7
6	46	2	24
7	27.5	6.8	24.7
10	27	<10	27
12	49.7	0.8	22.3
13	49.4	1.1	28.6
14	47.8	1.07	21.7
17	52		32
20	51.9	1	23.1
21	53		21
22	67	1	33
23	50.0	1.95	25.9
24	61.5	<0.3	35.2
32	46.8		23.2
33	51.3	0.66	25.9
34	58	2	28
36	41.1	1.6	26.9

Los parámetros estadísticos obtenidos de la comparación de estos valores reales con los obtenidos por el LMPR aparecen en las Tablas VI.28 y VI.30.

Tabla VI.28 Parámetros estadísticos de la intercomparación de U en muestras de orina (Muestra 13A) (1994)

	U, $\mu\text{g l}^{-1}$
Valor Real	19.1 ± 0.7
Valor LMPR	18 ± 1
t	2.859
$t_{\text{lab}}(0.95,4)$	2.132

Tabla VI.30 Parámetros estadísticos de la intercomparación de U en muestras de orina (Muestra 13B)

	$^{233+234}\text{U}$, Bq l^{-1}	^{238}U , Bq l^{-1}
Valor Real	49.4 ± 0.4	25.1 ± 0.3
Valor LMPR	50.3 ± 5.3	28.7 ± 39
t	0.8672	3.8925
$t_{\text{lab}}(0.95,4)$	2.132	2.132

VI.5.3 RESULTADOS 1995

Se realizó la determinación del contenido isotópico de Uranio en una muestra (denominada 14A). La muestra había sido preparada por el Laboratorio organizador y el valor real se obtuvo a partir de 5 réplicas. En la Tabla VI.31 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla VI.31. Intercomparación U orinas (1995)
Resultados del LMPR

	^{238}U , mBq l^{-1}	^{234}U , mBq l^{-1}	^{235}U , mBq l^{-1}
14C	29 ± 3	68 ± 4	17 ± 2

La Tabla VI.32 recoge los resultados de los laboratorios participantes en este ejercicio. Las muestras fueron preparadas por el Laboratorio organizador que proporciona los valores reales a partir de 5 réplicas. Los parámetros estadísticos obtenidos de la comparación de estos valores reales con los obtenidos por el LMPR aparecen en la Tabla VI.33.

*Tabla VI.32. Intercomparación de U en muestras de orina
Resultados de todos los participantes (Muestra 14C)*

Lab	^{234}U mBq $^{-1}$	$^{235+236}\text{U}$ mBq $^{-1}$	^{238}U mBq $^{-1}$
1	79.6	16	31.4
2	62.8	14	26.2
3	60	15	23
4	63	20	23
7	39.4	11	18.5
9	53	13	22
13	77.8	13	40.5
14	67	12	26
16	63.5	9.7	27.6
17	72	14	30
20	68	17	29
21	70		40
22	75	18	34
23	92	20	34
24	60.8	14	24.8
27	47	13	19
29	68.3	13	23.1
30	62	15	28
33	63	14	26
34	60	15	25

*Tabla VI.33 Parámetros estadísticos de la intercomparación de U
en muestras de orina (Muestra 14C)*

	^{238}U , Bq $^{-1}$	$^{235+236}\text{U}$, Bq $^{-1}$	^{234}U , Bq $^{-1}$
Valor Real	26 ± 3	16 ± 3	71 ± 6
Valor LMPR	29 ± 3	17 ± 2	68 ± 4
t	1.666	0.7071	1.0607
$t_{\text{tab}}(0.95,4)$	2.132	2.132	2.132

VI.6 ANÁLISIS DE LAS INTERCOMPARACIONES

El análisis estadístico realizado sobre los resultados obtenidos en los diferentes análisis es en general satisfactorio. Los mejores resultados corresponden a los análisis de ultratrazas de plutonio en orina. En todos los ejercicios de intercomparación realizados el resultado obtenido por nuestro laboratorio es estadísticamente comparable bien con el valor de referencia o con el valor medio de los resultados de todos los participantes (previamente eliminados los valores anómalos).

Los análisis de plutonio, americio y curio en muestras de heces son los más complicados desde el punto de vista analítico debido a la complejidad de las matrices. La preparación de las muestras para su distribución como muestras de intercomparación es complicado debido fundamentalmente a la inhomogeneidad de las mismas. El resultado de esta problemática es una mayor dispersión en los resultados obtenidos por los laboratorios participantes (con incertidumbres también mayores) que en el caso de las muestras líquidas. A pesar de esta problemática la mayoría de los resultados obtenidos por nuestro laboratorio son estadísticamente comparables a los valores de referencia. Los resultados obtenidos en el caso de los análisis de uranio se consideran igualmente satisfactorios.

CAPITULO VII
INTERPRETACIÓN DE EPISODIOS
DE CONTAMINACIÓN INTERNA

El tránsito de trabajadores profesionalmente expuestos en la Unión Europea exige una cierta uniformidad de criterios en cuanto a las evaluaciones dosimétricas en los países miembros. La C.E. financia la asociación Eurados (European Radiation Dosimetry Group) relacionada con la investigación y el desarrollo de la dosimetría (Fernández, 1994). Las actividades técnicas se desarrollan a través de sus grupos de trabajo que abarcan distintos campos de la Dosimetría (Dosimetría de TLD, Dosimetría de piel, Dosimetría numérica, etc). El grupo de trabajo sobre Dosimetría Interna ha organizado distintas intercomparaciones sobre evaluaciones de dosis en las que la autora de esta memoria ha participado.

La realización de estas evaluaciones dosimétricas es una tarea compleja ya que, a menudo, no se dispone de información suficiente sobre las circunstancias de su incorporación siendo necesario barajar diferentes hipótesis en la realización de los cálculos.

En este capítulo se presentan los cálculos de dosis efectivas y equivalentes en órgano crítico en tres casos reales de contaminación propuestos en la intercomparación europea organizada por Eurados en 1995. Los datos experimentales fueron suministrados por cada laboratorio involucrado en cada caso de contaminación y fueron utilizados por todos los participantes en la intercomparación.

Tal y como se señala en el capítulo I, la ICRP publicó en 1990 (ICRP, Publicación 60) unas recomendaciones generales y más tarde (ICRP, Publicación 66) un nuevo modelo pulmonar. En 1994 y dentro del campo específico de la dosimetría interna aparece una nueva publicación (ICRP, Publicación 68) en la que se recogen los nuevos factores de conversión de dosis (Sv/Bq) tanto para incorporaciones producidas por inhalación como por ingestión para distintos grupos de edad. Además en el caso de incorporación por inhalación dichos factores están tabulados para distintos tamaños de partícula de aerosol. La utilización de estos factores requiere la utilización de nuevos modelos metabólicos para calcular las incorporaciones a partir de los datos experimentales de actividad excretada. La mayoría de estos nuevos modelos no han sido pormenorizadamente descritos todavía (se espera la publicación antes del año 2000 de una revisión general de la Publicación ICRP 30) por lo que hasta esa fecha será necesario continuar utilizando los modelos descritos en esta última

publicación.

Las resoluciones de los casos que se plantean en este capítulo han sido realizadas a partir de los modelos generales descritos en el Capítulo I de esta memoria y los modelos metabólicos particulares de cada radionucleido descritos en las publicaciones de ICRP anteriores a 1990.

VII.1 EPISODIO DE CONTAMINACIÓN INTERNA DE URANIO

VII.1.1. ANTECEDENTES

A un trabajador denominado "P" ,al incorporarse a una empresa "Z" , se le realizan una serie de análisis entre los que se incluye la determinación de radionucleidos en orina, y se le detecta una contaminación de uranio. Este trabajador había desarrollado anteriormente su actividad profesional en otra compañía denominada "X" dedicada a la fabricación de combustible nuclear. "X" suministra al trabajador los datos dosimétricos correspondientes a los análisis que se le realizaron durante su permanencia en esta empresa. Estos datos aparecen en la Tabla VII.1 y son los que corresponden al período denominado "A". Se trata de resultados de análisis de concentración de uranio en orina, y son un total de 6 determinaciones fluorimétricas.

La actividad profesional que desarrolla en la compañía "Z" no presenta riesgo de incorporación de uranio, pero se le continúan realizando análisis de uranio en orina a fin de obtener mayor información en cuanto a la evolución de la contaminación. En este período denominado "B" se realizan un total de 15 determinaciones, de las cuales las seis primeras son de actividad total de uranio y las siguientes de actividad isotópica, y cuyos resultados aparecen asimismo en la Tabla VII.1.

La incorporación sufrida por el trabajador en la compañía "X" se supone que corresponde a uranio en forma UO_2 y U_3O_8 , ambas clasificadas como insolubles en el pulmón por la ICRP (clase Y). La información suministrada sobre el tamaño de la partícula de aerosol inhalado es que está entre 4 y 10 μm .

TABLA VII.1 Datos experimentales de concentración de uranio en orina del trabajador "P"

FECHA	Días (*)	²³⁴ U	²³⁵ U	²³⁸ U	U _{Total} μgdía ⁻¹
PERÍODO A					
28-06-82					7.6
04-10-82					1.7
17-03-88					1.5
13-01-89					2.4
19-06-89					2.2
10-01-90					1.5
14-05-90	0				
PERÍODO B		mBqdía⁻¹	mBqdía⁻¹	mBqdía⁻¹	mBqdía⁻¹
18-06-90	35				57 ± 3
18-10-90	157				46 ± 3
04-02-91	266				22 ± 2
24-04-91	345				23 ± 2
30-09-91	504				26 ± 2
23-01-92	619				26 ± 1
23-04-92	710	6.9 ± 0.6	0.53 ± 0.18	1.5 ± 0.29	9.0 ± 0.7
28-06-92	776	8.9 ± 0.7	0.39 ± 0.16	1.65 ± 0.31	10.9 ± 0.8
28-10-92	898	11.1 ± 0.8	0.88 ± 0.22	2.3 ± 0.4	14.3 ± 0.9
20-01-93	982	7.7 ± 0.7	0.28 ± 0.14	1.86 ± 0.33	9.8 ± 0.8
21-04-93	1073	6.8 ± 1.5	0.32 ± 0.18	1.44 ± 0.43	8.6 ± 1.6
01-07-93	1144	13.5 ± 2.6	0.54 ± 0.23	3.20 ± 0.7	17.2 ± 2.7
17-10-93	1252	8.8 ± 2.1	0.49 ± 0.25	1.64 ± 0.52	10.9 ± 2.1
19-01-94	1346	8.8 ± 2.0	0.98 ± 0.36	2.2 ± 0.6	11.8 ± 2.1
18-05-94	1465	7.2 ± 1.2	0.51 ± 0.18	1.69 ± 0.37	9.4 ± 1.6

A partir de esta información y de los datos experimentales de la Tabla VII.1, debe realizarse una estimación de la incorporación de ²³⁸U, ²³⁵U y ²³⁴U, y calcular la dosis comprometida

efectiva y la dosis comprometida equivalente para el órgano crítico.

VII.1.2 EVALUACIÓN

El modelo teórico utilizado para describir el comportamiento metabólico del uranio descrito en ICRP-30, aparece representado en la Figura VII.1.

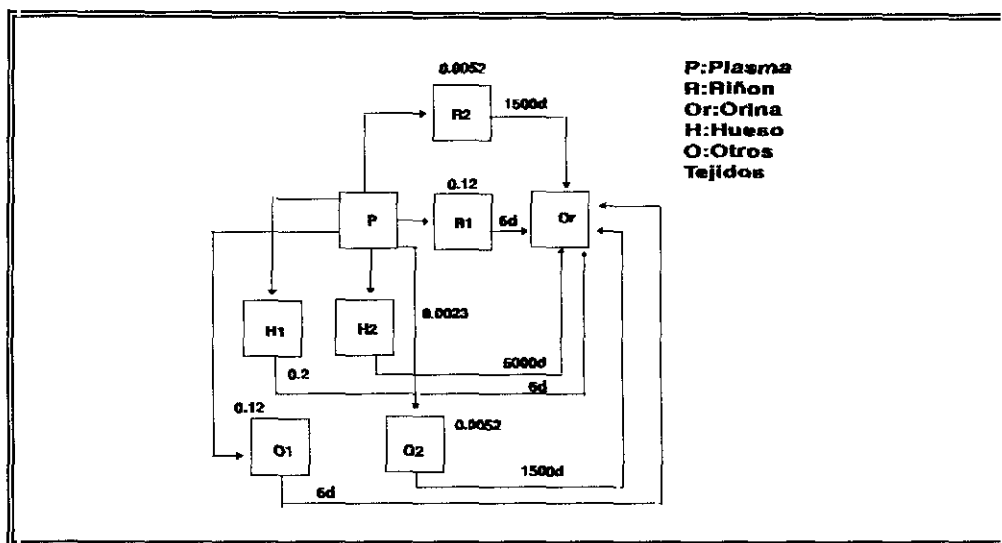


Figura VII.1. Modelo metabólico de Uranio descrito en ICRP-30

La resolución matemática de este modelo proporciona las curvas teóricas de excreción urinaria que aparecen representadas en la Figura VII.2. Estas curvas han sido obtenidas considerando como hipótesis que la contaminación interna se ha producido debido a la incorporación crónica durante 3000 días de un aerosol conteniendo uranio de un tamaño de partícula de $4\mu m$. La curva representada en la Figura VII.2 en trazo discontinuo corresponde a una incorporación de $1 \text{ Bq}\cdot\text{día}^{-1}$, mientras que la curva representada en trazo continuo ha sido obtenida para una incorporación de $8 \text{ Bq}\cdot\text{día}^{-1}$.

La evaluación de la incorporación de uranio sufrida por "P" se ha realizado considerando los datos experimentales correspondientes a la actividad total de uranio excretada. La

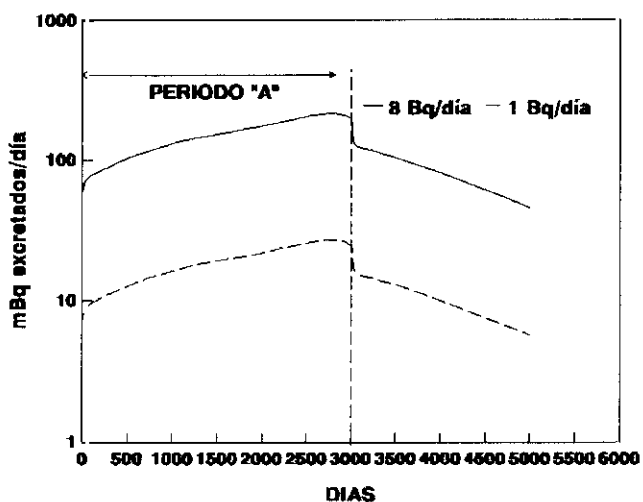


Figura VII.2. Curvas teóricas de excreción de U (Clase Y) ($A_{mad}=4\mu m$) para dos incorporaciones crónicas.

comparación entre la curva teórica correspondiente a la incorporación de $8 \text{ Bq}\cdot\text{día}^{-1}$ y los datos experimentales se ha representado en la Figura VII.3.

Los datos experimentales correspondientes al período "A" (incorporación crónica) se ajustan a la curva teórica obtenida en el supuesto de una incorporación de $8 \text{ Bq}\cdot\text{día}^{-1}$, pero cuando cesa la incorporación la excreción experimental es menor que la predicha por la curva teórica. La forma de las curvas teóricas varía de acuerdo con la hipótesis tomada para su obtención referida al tamaño de partícula del aerosol inhalado. Los datos experimentales correspondientes a la excreción urinaria del trabajador "P" junto con las curvas teóricas obtenidas para dos tamaños de partícula del aerosol inhalado se ha representado en la Figura VII.4.

La curva con trazo continuo de la Figura VII.4 corresponde a un $A_{mad}=4\mu m$ y la representada en línea de puntos a $10\mu m$. Esta última curva presenta una pendiente mayor al finalizar el período de incorporación crónica debido a que al aumentar el tamaño de las partículas inhaladas, un mayor número de ellas quedan retenidas en las vías respiratorias altas, pasando por tanto una actividad menor al pulmón y dando lugar a una excreción urinaria menor. El ajuste de la curva correspondiente a $10\mu m$ a los datos experimentales es

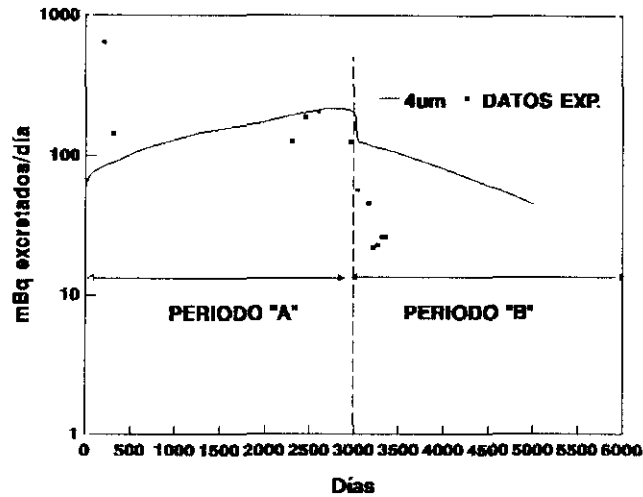


Figura VII.3. Datos experimentales de "P" y curva teórica correspondiente a Incorporación = 8 Bq.día^{-1} ($A_{\text{mad}} = 4\mu\text{m}$)

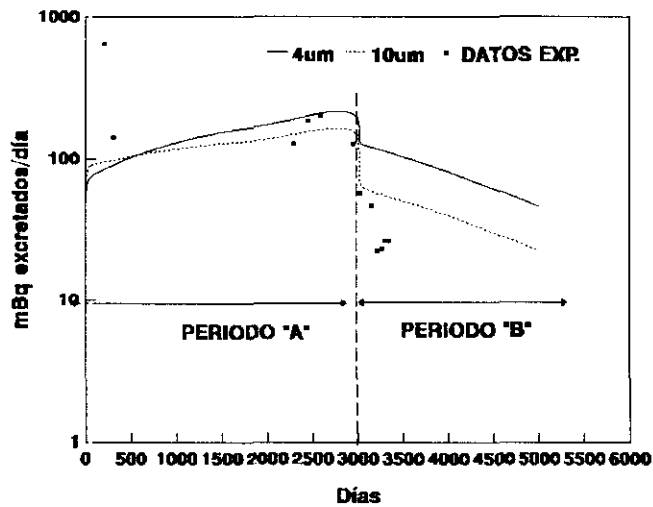


Figura VII.4. Datos experimentales de "P" y curva teórica correspondiente a Incorporación = 8 Bq.día^{-1} para dos A_{mads} (4 y $8\mu\text{m}$)

mejor que la de tamaño menor de partícula, por lo que se varía una de las hipótesis de trabajo iniciales y se asume un tamaño de partícula de $10 \mu\text{mm}$.

El ajuste de los datos experimentales a la curva teórica de $10 \mu\text{m}$ (representada en línea de

trazos en la Figura VII.4) no es aceptable. La excreción experimental al finalizar el período de incorporación crónica es menor que la excreción teórica. Este hecho ha sido estudiado por distintos autores (Wrenn 1994, Ansoborlo 1989, Schieferdecker 1985) cuyos estudios basados en datos experimentales demuestran que durante un período de incorporación crónica se excreta más cantidad de uranio que la que predice el modelo teórico de ICRP-30. Los mismos autores sugieren una modificación de dicho modelo teórico consistente en acortar el período biológico de permanencia en pulmón del uranio insoluble.

La inclusión de estas modificaciones en el modelo da como resultado una nueva curva de excreción teórica cuya comparación con los datos experimentales del trabajador "P" se ha representado en la Figura VII.5.

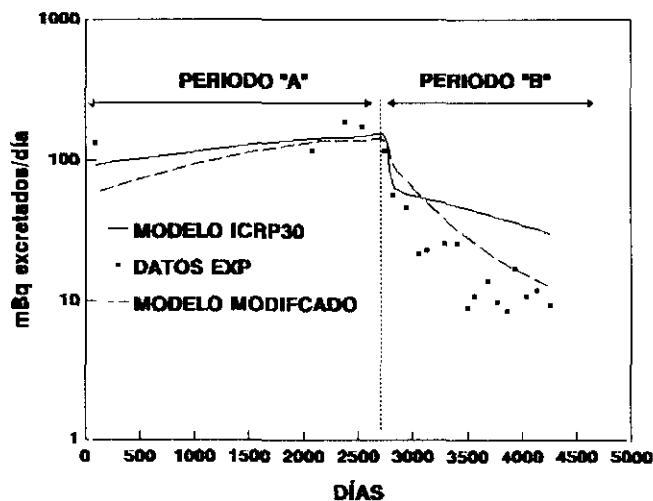


Figura VII.5. Comparación de las curvas teóricas de excreción de Uranio (modelo ICRP y modificado) con los datos experimentales de "P".

La incorporación obtenida aplicando el modelo modificado es de $3.85 \text{ Bq}\cdot\text{día}^{-1}$ para un período de incorporación crónica de 3000 días y un $A_{\text{mad}}=10\mu\text{m}$.

Una vez obtenida la incorporación, debido a la diferente radiotoxicidad de cada uno de los isótopos de uranio, para evaluar las dosis es necesario establecer la proporción de cada uno de ellos en la incorporación sufrida.

La transformación de los datos de actividad total en isotópicos se realizó mediante comparación de los datos experimentales obtenidos de los análisis de orina con las relaciones $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para distintos grados de enriquecimiento procedentes de la bibliografía (Vazquez, 1988). El resultado de esta comparación permite asegurar que el uranio incorporado por "P" estaba enriquecido al 3%.

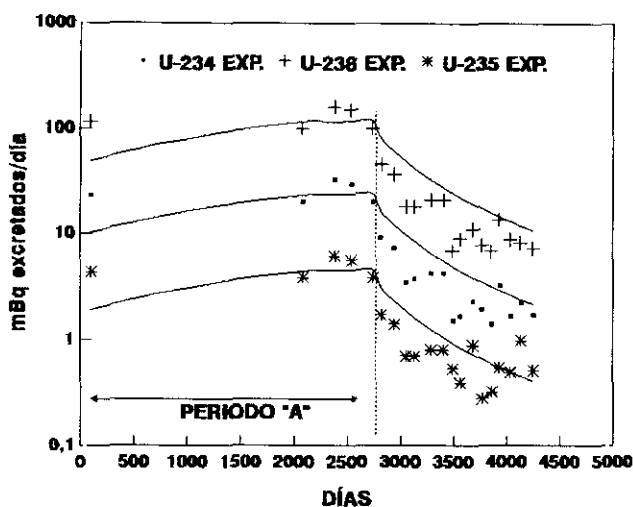


Figura VII.6. Datos experimentales isotópicos y curvas teóricas de excreción correspondientes al modelo modificado.

Una vez transformados los datos de actividad total por los datos isotópicos se obtienen las curvas teóricas (del modelo modificado) para cada uno de los isótopos del uranio y se comparan con los datos experimentales. El resultado de esta comparación aparece representado en la Figura VII.6.

VII.1.3 RESULTADOS

La evaluación de la incorporación debida a cada uno de los isótopos del uranio utilizando el modelo modificado y tomando como hipótesis que se trata de una incorporación crónica de un aerosol de $A_{\text{mad}} = 10 \mu\text{m}$ y clase Y aparece en la Tabla VII.2. La dosis equivalente comprometida en cada órgano se ha calculado de acuerdo con la expresión (I.6). En la Tabla

VII.2 aparecen las dosis en pulmón por tratarse del órgano que recibe mayor dosis. La dosis efectiva comprometida ha sido obtenida de acuerdo con la expresión (I.5) a partir de las dosis comprometidas en órganos, utilizando los factores de ponderación de los tejidos recogidos en la Tabla I.2. En la Tabla VII.3 aparecen los factores obtenidos con el modelo modificado que relacionan dosis con incorporación.

Tabla VII.2. Evaluación de la incorporación y las dosis recibidas por "P".

Radionucleido	Incorporación, Bq	Dosis Efectiva, mSv	Dosis Equivalente pulmón, mSv
^{238}U	1800	9	71
^{235}U	300	2	14
^{234}U	9000	49	400
TOTAL	11100	60	485

Tabla VII.3. Factores cálculo de dosis.

Radionucleido	Factor Efectos "no estocásticos" Sv Bq ⁻¹	Factor Efectos "estocásticos" Sv Bq ⁻¹
^{238}U	3.9×10^{-5}	4.7×10^{-6}
^{235}U	4.1×10^{-5}	5.0×10^{-6}
^{234}U	4.4×10^{-5}	5.4×10^{-6}

VII.2 EPISODIO DE CONTAMINACIÓN INTERNA DE PLUTONIO

VII.2.1. ANTECEDENTES

Se trata de un trabajador denominado "A", que sufre una contaminación interna de plutonio en una planta de reprocesado de combustible nuclear debido a inhalación de un aerosol en

una situación accidental. El plutonio inhalado es un nitrato clasificado como de solubilidad pulmonar "W" por la ICRP. La composición isotópica del material inhalado aparece en la Tabla VII.4.

Tabla VII.4. Composición isotópica del aerosol

	% Peso	Bqng ⁻¹
²³⁸ Pu	0.3	1.9
²³⁹ Pu	78.65	1.8
²⁴⁰ Pu	14.64	1.23
²⁴¹ Pu	5.55	212
²⁴² Pu	0.86	0.001

Los datos experimentales suministrados corresponden a la excreción urinaria de "A" durante 25 años después del incidente. Los datos que aparecen en la Tabla VII.5 corresponden a la actividad alfa total encontrada en las muestras de orina, suma de ²³⁸Pu + ²³⁹Pu + ²⁴⁰Pu.

Los datos de la Tabla VII.6 son más recientes y corresponden a muestras en las que se ha realizado un análisis isotópico conociéndose la actividad de cada uno de los isótopos emisores alfa en la muestra.

Se pide como resultado:

- La realización de una estimación de la incorporación de ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu
- El cálculo de la dosis comprometida efectiva y la dosis comprometida equivalente para el órgano crítico.

TABLA VII.5 Datos experimentales de concentración de plutonio en orina del trabajador "A".

Período	Fecha	Días	Pu _{total} mBqdía ⁻¹
A	10-11-69		
	14-11-69	4	30 ± 7
	24-11-69	14	41 ± 11
	01-12-69	21	37 ± 11
	12-12-69	32	
	30-01-70	81	
B		300-500	18.5
		600-800	13.9
		800-2000	9.0
		2000-3000	7.8
		3000-5000	6.0
C			
	04-04-86	5989	4.0
	05-03-87	6324	1.4
	09-04-87	6359	2.2
	20-05-87	6400	1.6
	27-01-88	6652	2.8
	28-03-88	6713	1.6 ± 1.1
	07-09-88	6876	0.5 ± 0.5
	21-10-88	6920	2.5 ± 2.3
	11-01-89	7002	2.5 ± 1.5
	10-03-89	7060	3.6 ± 1.7
	19-06-89	7161	1.6 ± 0.8
	23-04-90	7469	3.5 ± 1.3
17-12-90	7707	3.0 ± 1.6	

Tabla VII.6. Datos experimentales de la composición isotópica de la excreción urinaria del trabajador "A"

Fecha	Días	^{238}Pu , mBqdía ⁻¹	^{239}Pu , mBqdía ⁻¹	Pu_{total} , mBqdía ⁻¹
27-04-92	8204	1.12 ± 0.24	1.55 ± 0.28	2.7 ± 0.4
30-06-92	8268	0.71 ± 0.19	1.21 ± .25	1.9 ± 0.2
28-10-92	8388	0.64 ± 0.18	0.98 ± 0.22	1.6 ± 0.3
24-01-93	8476	0.95 ± 0.22	1.54 ± 0.27	2.5 ± 0.3
28-04-93	8570	0.36 ± 0.14	0.79 ± 0.22	1.2 ± 0.3
01-07-93	8634	0.85 ± 0.22	1.67 ± 0.35	2.5 ± 0.4
20-10-93	8745	0.94 ± 0.24	1.66 ± 0.35	2.6 ± 0.4
17-01-94	8834	0.82 ± 0.25	1.92 ± 0.43	2.7 ± 0.5
22-04-94	8929	0.34 ± .21	0.27 ± 0.18	0.6 ± 0.3
26-06-94	8994	0.38 ± 0.16	0.56 ± 0.20	0.9 ± 0.3

VII.2.2 EVALUACIÓN

La evaluación de dosis en el caso de incorporaciones de plutonio es un proceso complejo ya que se sabe que en la mayoría de los casos los modelos teóricos no describen adecuadamente el comportamiento de este radionucleido en el cuerpo humano. El modelo metabólico para plutonio recomendado en ICRP-30 propone que las fracciones transferidas desde los fluidos corporales al hígado y a los huesos son en ambos casos 0.45, con unos períodos de retención en esos órganos de 40 y 100 años respectivamente. Posteriormente en ICRP-48 se recomendaba la utilización de 0.5 como valor de la fracción transferida a los huesos y 0.3 la transferida al hígado modificándose también los periodos de retención y recomendando 20 años para el hueso y 50 años en el caso del hígado.

El último modelo propuesto se recoge en ICRP-54, que toma las fracciones de transferencia recomendadas en la Publicación ICRP-30 y los períodos de retención en órganos de ICRP-48. Este modelo que aparece representado en la Figura VII.7 es el que se ha utilizado para la realización del cálculo de dosis en este caso.

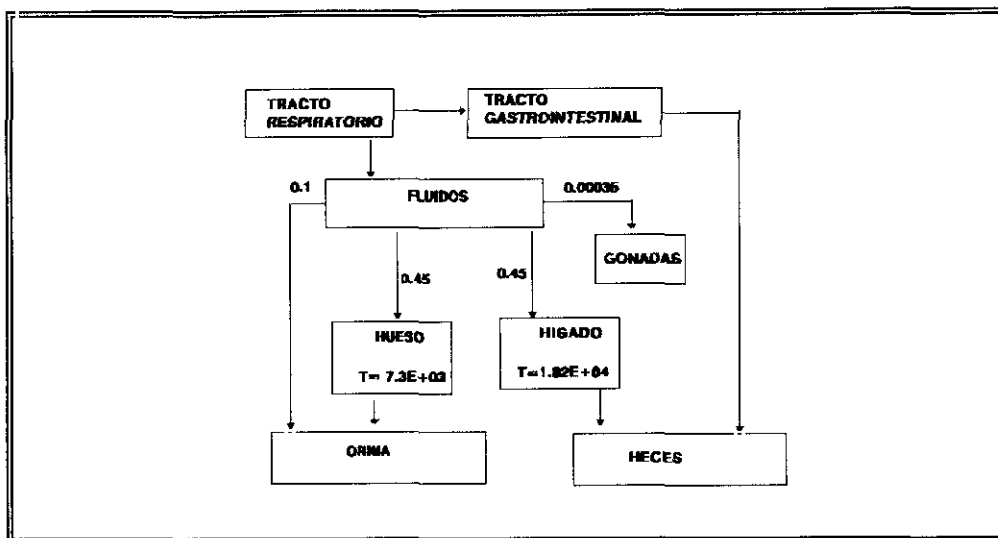


Figura VII.7. Modelo metabólico para plutonio según ICRP-54.

La evaluación de las incorporaciones de plutonio se realiza a partir de funciones matemáticas que describen la eliminación vía orina y/o heces de este radionucleido. La mayoría de estas curvas de excreción están basadas en los datos experimentales con humanos obtenidos por Langham en la década de los cincuenta y que han sido posteriormente editados (Langham,1980). La ICRP-54 recomienda la función de excreción descrita por Durbin (Durbin,1972) advirtiendo que existen considerables evidencias que sugieren que esta curva sobreestima la excreción urinaria transcurridos varios cientos de días después del depósito del radionucleido en los órganos.

Se han propuesto otras funciones de excreción siendo una de las más ampliamente aceptadas en Europa (Stewart, 1996) la publicada por Jones (Jones, 1985), que se ha utilizado en la resolución de este episodio.

La curva de excreción urinaria de Jones junto con los datos experimentales del trabajador "A" se ha representado en la Figura VII.8. El correspondiente ajuste matemático proporciona un valor de la incorporación de 1550 Bq. Con este valor de incorporación de plutonio total se realizan los correspondientes cálculos de dosis utilizando el modelo metabólico

representado en la Figura VII.7.

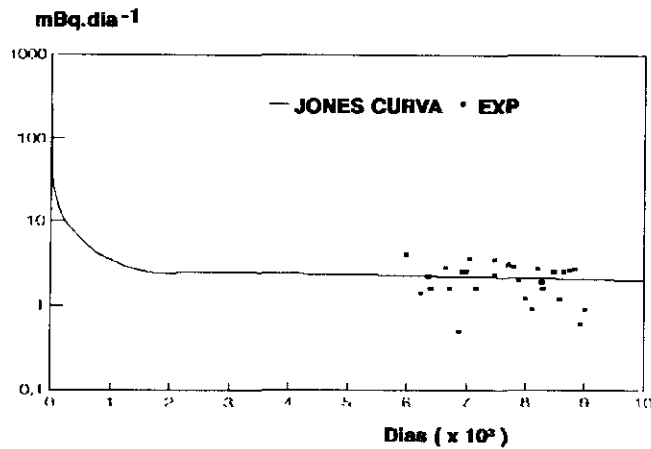


Figura VII.8. Curva de excreción de Jones y datos experimentales de "A".

Previamente es necesario establecer la proporción de cada uno de los isótopos del Plutonio presentes en el aerosol inhalado. A partir de los datos de la Tabla VII.3 correspondientes a la composición del aerosol y de la información sobre la composición isotópica del Plutonio excretado en orina se ha obtenido la composición isotópica siguiente:

$$1\text{Bq Pu}(\infty) = 0.39 \text{ Bq} (^{238}\text{Pu}) + 0.37 \text{ Bq} (^{239}\text{Pu}) + 0.25 \text{ Bq} (^{240}\text{Pu})$$

(asociados con 43.3 Bq (^{241}Pu))

VII.2.3 RESULTADOS

La evaluación de dosis se ha realizado considerando una solubilidad pulmonar de clase W y una incorporación aguda de un aerosol de $A_{\text{mad}} = 10\mu\text{m}$. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla VII.7, han sido obtenidos al igual que en el caso de contaminación con uranio utilizando los factores de ponderación de tejidos de la Tabla I.2 para el cálculo de la dosis comprometida efectiva. En la Tabla VII.8 se muestran los factores utilizados para el

cálculo de estas dosis.

Tabla VII.7. Evaluación de incorporación y dosis de "A".

Radionucleido	Incorporación Bq	Dosis efectiva mSv	Dosis equivalente en huesos, mSv
²³⁸ Pu	605	63	1148
²³⁹ Pu	574	66	1193
²⁴⁰ Pu	387	45	806
²⁴¹ Pu	6.6x 10 ⁴	132	2508
TOTAL		306	5655

Tabla VII.8. Factores de cálculo de dosis.

Radionucleido	Efectos Estocásticos SvBq ⁻¹	Efectos "No Estocásticos" SvBq ⁻¹
²³⁸ Pu	1.04 x 10 ⁻⁴	1.9 x 10 ⁻³
²³⁹ Pu	1.16 x 10 ⁻⁴	2.08 x 10 ⁻³
²⁴⁰ Pu	1.16 x 10 ⁻⁴	2.08 x 10 ⁻³
²⁴¹ Pu	2.0 x 10 ⁻⁶	3.8 x 10 ⁻⁵

VII.3 EPISODIO DE CONTAMINACIÓN INTERNA DE AMERICIO

VII.3.1. ANTECEDENTES

Un trabajador denominado "C", sufre una contaminación de americio en un laboratorio de análisis de residuos radiactivos. La forma química del ²⁴¹Am inhalado es desconocida aunque se supone del tipo W de solubilidad pulmonar.

Casi un año después del incidente se realizan los primeros análisis de americio en orina y a continuación a la vista de los resultados se somete al trabajador a una terapia con DTPA. El objetivo de la utilización de agentes quelatantes en este tipo de contaminaciones es aumentar el valor de la excreción y por tanto la velocidad de eliminación del contaminante radiactivo del cuerpo. Sin embargo, al producirse la excreción de modo artificial debido al efecto del agente quelante los datos experimentales de excreción urinaria de americio obtenidos en este período no pueden ser utilizados en la evaluación dosimétrica.

El trabajador "C" fue sometido a este tratamiento durante un período relativamente prolongado. Una vez finalizado se le volvió a analizar el Am en orina. En la Tabla VII.9 aparecen los datos experimentales de contenido de Am en orina antes y después del tratamiento con DTPA y que son los que se han utilizado para realizar la evaluación dosimétrica.

Adicionalmente se le realizaron una serie de medidas directas (en un contador de cuerpo entero) para realizar la cuantificación del ^{241}Am de emitir radiación gamma a 59 keV. Los resultados de estas medidas directas aparecen en la Tabla VII.10.

VII.2.2 EVALUACIÓN

La evaluación dosimétrica se realizó a partir de los datos de concentración de ^{241}Am en la orina de "C", que aparecen en la Tabla VII.9. La curva teórica de excreción utilizada es la misma que en el caso de contaminación con plutonio (Jones, 1989).

El ajuste de los datos experimentales de excreción urinaria a esa curva proporciona un valor de la incorporación de 1170 Bq. La representación gráfica de la curva teórica obtenida para la incorporación calculada junto con los datos experimentales aparece en la Figura VII.9.

Tabla VII.9 Datos experimentales de concentración de ^{241}Am en orina del trabajador "C".

Fecha	Días tras la incorporación	^{241}Am , mBqdía ⁻¹
23-11-86	264	4
06-03-87	372	3.7
07-03-87	373	9.1
08-03-87	374	1.9
04-03-88	735	4.9
05-03-88	736	6.3
06-03-88	737	6.0
24-10-88	939	3.2
25-10-88	940	3.2

Tabla VII.10. Datos experimentales de medidas directas de ^{241}Am del trabajador "C"

Fecha	Días	^{241}Am , Bq Hígado	^{241}Am , Bq Esqueleto	^{241}Am , Bq Organismo Total
21-10-86	236	49 ± 10		
14-07-87	502	11 ± 5	64 ± 16	119 ± 19
21-10-87	601	14 ± 5	58 ± 15	102 ± 17
15-12-87	656	12 ± 5	77 ± 19	129 ± 21
07-03-88	738	16 ± 5	90 ± 23	126 ± 24
27-09-89	1307	19 ± 6	100 ± 25	138 ± 26
26-01-90	1428	9 ± 5	100 ± 25	126 ± 26
26-09-90	1671	18 ± 6	103 ± 26	141 ± 27
03-01-91	1770	15 ± 5	100 ± 25	136 ± 26

El modelo teórico que la ICRP recomienda para la realización del cálculo de dosis es el mismo que el modelo para el plutonio cuyo esquema aparece en la Figura VII.7. La fracción que desde el compartimento de transferencia pasa al hígado y a los huesos es la misma e igual a 0.45.

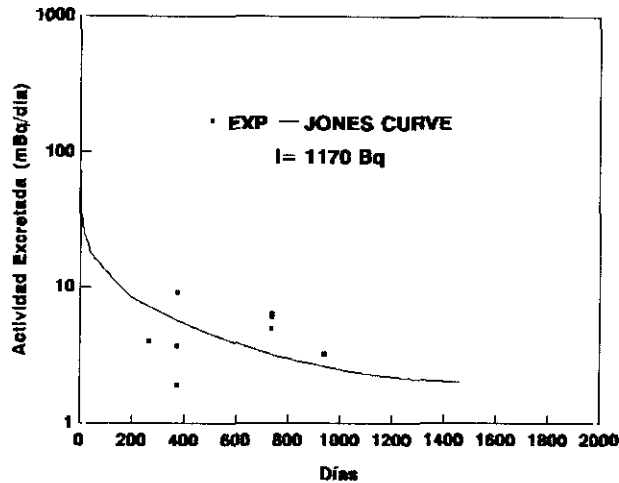


Figura VII.9. Curva teórica de excreción y datos experimentales de "C".

El estudio de los datos experimentales correspondientes a las medidas directas (Tabla VII.10) revela que en este caso particular la transferencia de actividad a los órganos no se corresponde con la predicción del modelo teórico. La obtención de un modelo acorde con los datos experimentales exige una modificación del modelo de la ICRP. Dicha modificación se ha realizado en base a datos de la bibliografía (Nobke, 1989).

La relación entre las actividades de ^{241}Am medidas experimentalmente en hígado y esqueleto es aproximadamente 1:6 (Esqueleto:Hígado). La modificación realizada consiste en suponer un valor de 0.15 para la fracción transferida al hígado y un valor de 0.85 para el esqueleto. La estructura básica del modelo no se altera pero la modificación da lugar a una dosis mayor en la superficie ósea (órgano crítico) de la que se obtendría mediante la utilización del modelo sin modificar para una misma incorporación.

VII.3.3 RESULTADOS

La evaluación de la incorporación se ha realizado a partir de la curva de excreción de Jones (Jones,1989). El cálculo de dosis se ha realizado suponiendo una solubilidad pulmonar clase

"W", inhalación aguda y un AMAD=1 μ m con el modelo teórico descrito en ICRP-54 modificado según los datos experimentales de las medidas directas. La incorporación y las dosis calculadas aparecen en la Tabla VII.11. Estas dosis al igual que en los casos anteriores han sido calculadas según se describe en ICRP-30, es decir a partir de la expresión (I.6) para el cálculo de la dosis equivalente y de la expresión (I.5) y los factores de ponderación de la Tabla I.2 para el cálculo de la dosis efectiva. En la Tabla VII.12 aparecen los correspondientes factores de cálculo de dosis.

Tabla VII.11. Evaluación de incorporación y dosis de "C".

Radionucleido	Incorporación, Bq	Dosis efectiva, mSv	Dosis equivalente en huesos, mSv
²⁴¹ Am	1170	193	4422

Tabla VII.12. Factores de cálculo de dosis.

Radionucleido	Efectos Estocásticos SvBq ⁻¹	Efectos "No Estocásticos" SvBq ⁻¹
²⁴¹ Am	3.78 x 10 ⁻³	1.65 x 10 ⁻⁴

VII.4 INTERCOMPARACIÓN DE RESULTADOS

La resolución de los episodios descritos en los apartados anteriores ha sido realizada en el contexto de una intercomparación Europea. Dado que se trata de casos reales no existe un valor real de incorporación o de dosis. Cada organización participante en la intercomparación ha realizado los cálculos asumiendo hipótesis distintas careciendo de sentido realizar un tratamiento estadístico de los datos.

En las Tablas VII.13, VII.14 y VII.15 se presentan los resultados obtenidos por los participantes. El denominado como "J" corresponde a los casos cuya resolución se ha presentado en los anteriores apartados de este capítulo. Estos datos serán próximamente publicados por la UE.

Tabla VII.13. Resultados de la intercomparación del caso de contaminación interna de uranio.

LAB	AMAD	²³⁴ U, Bq	²³⁵ U, Bq	²³⁸ U, Bq	Pulmón CDE(*), mSv	CEDE (**), mSv
A	10	3644	224	797	274	33
C	4	4270	262	929	672	80.8
D	10	7098	439	1551	534	63.9
E	20	26000	1700	5800	790	95.0
F	4	4040	250	910	593	71.3
G	4	6000	370	1300	488	58.8
I	10	14130	850	3020	650	78.0
J	10	9000	300	1800	485	60.0
K	10	7877	484	1725	590	72.0
L	5				1815	215
N	7	7600	460	1100	730	88

(*) CDE :Dosis equivalente comprometida

(**) CEDE: Dosis equivalente efectiva comprometida

Los resultados de la Tabla VII.13 presentan una amplia variación en cuanto a la estimación de la incorporación. Ello es debido fundamentalmente a la asunción de tamaños distintos de aerosol. La desviación estándar de los resultados de la dosis equivalente efectiva comprometida es menor del 30%, aunque las incertidumbres de otros datos son mayores debido a la dificultad en evaluar una dosis recibida durante ocho años.

Los resultados de la intercomparación sobre contaminación de plutonio se muestran en la Tabla VII.14 observándose un mayor grado de concordancia entre los participantes

(desviación estándar menor del 20%) en lo que se refiere al cálculo de la incorporación. En este caso el tamaño de partícula del aerosol inhalado es de $1\mu\text{m}$ siendo tomado así por todos los participantes. La desviación estándar de los resultados de dosis es del orden del 30%.

Tabla VII.14. Resultados de la intercomparación del caso de contaminación interna de plutonio.

LAB	AMAD	²³⁸ Pu Bq	²³⁹ Pu Bq	²⁴⁰ Pu Bq	²⁴¹ Pu kBq	Pulmón CDE(*), mSv	CEDE (**), mSv
A	1	677	641	438	75.5	5714	580
C	1	604	573	391	67.5	5990	326
D	1	456	433	293	50.7	4520	254
E	1	510	412	278	38.0	4784	262
F	1	720	700	480	82.0	7300	350
G	1	750	567	490	84.0	7600	430
I	1	596	537	387	66.8	5900	330
J	1	605	574	387	66.0	5655	306
K	1	477	453	309	52.7	4500	240
L	1					5252	56
M	1	643	544	367		4750	298
N	1	480	450	310	53	730	250

(*) CDE :Dosis equivalente comprometida

(**) CEDE: Dosis equivalente efectiva comprometida

Los resultados correspondientes a la resolución del episodio de contaminación de americio aparecen en la Tabla VII.15. Las desviaciones estándar calculadas tanto a partir de los datos de las incorporaciones como de los cálculos de dosis son menores del 30% en todos los casos.

Tabla VII.15. Resultados de la intercomparación del caso de contaminación interna de americio

LAB	AMAD	²⁴¹ Am Bq	Pulmón CDE(*), mSv	CEDE (**), mSv
A	1	1556	3423	187
C	1	2400	5270	288
D	1	1310	4950	216
E	1	1200	4200	211
F	1	1350	2950	160
G	1	1600	3500	190
I	1	1900	4100	240
J	1	1170	4422	193
K	5	1207	2900	158
L	1	978	2150	117
M	1	1263	3157	177
N	1	1340	1130	114

(*) CDE :Dosis equivalente comprometida

(**) CEDE: Dosis equivalente efectiva comprometida

VII.5 COMPARACIÓN DE CÁLCULOS DE INCORPORACIONES Y DOSIS OBTENIDOS CON LOS NUEVOS MODELOS DESCRITOS POR ICRP

Todos los participantes en esta intercomparación internacional han realizado los cálculos de dosis siguiendo los modelos descritos en la ICRP Publicación 30. Sin embargo uno de los participantes (Birchall, 1997) ha realizado (en el caso del episodio de contaminación con plutonio) el cálculo con las mismas hipótesis pero utilizando el nuevo modelo pulmonar (descrito en ICRP 66), una función de excreción urinaria basada en datos experimentales obtenidos con humanos y el nuevo modelo biocinético de plutonio descrito en ICRP-67. Los resultados obtenidos en cuanto a incorporaciones en este caso particular son un 12% mas elevados que los obtenidos aplicando el modelo de ICRP 30. Sin embargo la aplicación de estos nuevos modelos supone una reducción del 30% en el valor de la dosis efectiva comprometida.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. La combinación de las técnicas de cromatografía de intercambio iónico y cromatografía de extracción permite realizar un análisis secuencial de los radionucleidos de interés en una misma muestra. Cuando un trabajador sufre una incorporación de radionucleidos emisores alfa, las muestras de orinas y heces recogidas en los días siguientes a esa incorporación son representativas del nivel de contaminación en el cuerpo el día de su recogida. Debido a que habitualmente los niveles de concentración de actividad a determinar están próximos a la actividad mínima detectable, la utilización de un método de análisis secuencial permite obtener la concentración da actividad de cada uno de los radionucleidos en la totalidad de la muestra sin la pérdida de información que se produciría al dividirla.

2. Los estudios experimentales realizados con trazadores permiten asegurar que se obtienen rendimientos químicos del 80-90% en el caso de la determinación de plutonio, del 50-70% en las determinaciones de uranio y entre el 40-80% en las de americio. En este último caso la aplicación de la cromatografía de extracción y en particular de la columna Tru.spec representa un notable avance en la determinación de pequeñas concentraciones de actividad en este tipo de muestras en comparación con los métodos de separación tradicionales.

3. La técnica de preparación de fuentes alfa por electrodeposición se ha seleccionado como la adecuada para muestras biológicas optimizando las condiciones experimentales de este proceso.

4. Las características asociadas al equipo de medida mediante espectrometría alfa utilizado (bajo fondo y elevada resolución), y la optimización de los parámetros experimentales (geometría muestra-detector, tiempo de medida) permiten alcanzar para los radionucleidos estudiados (isótopos de plutonio, americio y uranio) límites de detección inferiores a 0.3 mBq.

5. La utilización alternativa de la fosforimetría con láser para la determinación de Uranio natural permite (debido al menor tiempo invertido en los procesos de medida y preparación) procesar un gran número de muestras alcanzándose a la vez límites de detección inferiores

a $1\mu\text{gl}^{-1}$ de uranio.

6. Las actividades mínimas detectables calculadas teniendo en cuenta los rendimientos químicos de la separación oscilan entre 0.3 y 1.5 mBq/día. Teniendo en cuenta los límites anuales de incorporación que establece la legislación española para los radionucleidos estudiados, las actividades teóricas excretadas en heces y orinas en los días siguientes a una incorporación son en todos los casos superiores a las actividades mínimas detectables obtenidas siguiendo los métodos de análisis y medida propuestos en esta memoria. Se concluye que su aplicación asegura una vigilancia adecuada de trabajadores profesionalmente expuestos con riesgo de incorporación de estos radionucleidos.

7. La fiabilidad de las técnicas de separación, preparación de fuentes y medida mediante espectrometría alfa ha sido validada mediante ejercicios de intercomparación internacionales organizados por la asociación PROCORAD. El tratamiento estadístico de los resultados obtenidos revela que el 75% de las muestras analizadas dentro de los sucesivos ejercicios de intercomparación son estadísticamente comparables con los valores de referencia o con los valores promedio para un nivel de incertidumbre del 95%.

8. Los procedimientos empleados en la realización de las estimaciones de dosis a partir de los resultados de las medidas realizadas y basados en los modelos generales y metabólicos descritos por ICRP están en concordancia con los utilizados por distintas organizaciones y laboratorios europeos. La intercomparación sobre cálculos de dosis internas en episodios reales de contaminaciones promovida por EURADOS (European Dosimetry Group) ha permitido validar dichos métodos.

9. La nueva reglamentación sobre Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes aprobada por el Parlamento Europeo en 1996 supondrá un cambio en la legislación española antes del año 2000. En el campo de la Dosimetría Interna estas nuevas recomendaciones no están completamente desarrolladas en la actualidad. Los factores de cálculo de dosis recientemente publicados en la nueva directiva comunitaria son menores que los recomendados en la Publicación 54 de la ICRP, lo que sugiere una reducción de las dosis internas. Sin embargo, ha de tenerse también en cuenta el valor de la incorporación que

deberá ser calculado aplicando los nuevos modelos metabólicos desarrollados por ICRP. En cualquier caso, la previsiones indican que las diferencias entre las dosis calculadas aplicando los factores de ICRP-54 y aplicando los nuevos factores y modelos no sean superiores al 30%.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Alvarez A., Navarro N., Salvador S. (1994)

Urinary Excretion measurements after accidental inhalation of ^{99m}Tc and ^{99}Mo .
Rad. Prot. Dos. 51 (1) 59-61

Alvarez A., Navarro N. (1994)

Participación en la Intercomparación Radiotoxicológica organizada por Cea-Cogema.
Comunicación presentada en el V Congreso de la Sociedad Española de Protección
Radiológica. Santiago de Compostela, Abril 1994.

Alvarez A., Navarro N., Salvador S. (1995)

Radiotoxicología: Metodología para la evaluación de incorporaciones de
radionucleidos mediante medidas indirectas.
Radioprotección 10 (3) 13-19.

Anderson J. (1995)

Use of Creatinine measurement to confirm the time interval of a urine sample.
Radiat. Prot. Manag. 12 (5) 51-64

Ansoborlo E., Berard P., Chalabryse J. (1989)

Study of Industrial Exposure to class Y Uranium compounds: Methods and results.
Rad. Prot. Dos. 26 (1/4) 101-105

Azeredo A.M.G.F., Lipsztein J.L. (1991)

Po-210 excretion in urine: A comparison of an occupational exposed group and a
control.
Rad. Prot. Dos. 36 51-54

Azeredo A.M.G.F., Melo D.R., Dantas B.M., Oliveira C.A.N. (1991)

An optimised method for simultaneous determination of uranium and thorium in urine
and faeces samples.

Rad. Prot. Dos. 37 (1) 51-54.

Bailey M.R. (1994)

The new ICRP model for the respiratory tract.

Rad. Prot. Dos. 53 107-114.

Bair W.J. (1991)

Overview of ICRP Respiratory tract model.

Rad. Prot. Dos. 38 147-152

Beyer W.H. (1985)

Handbook of tables for Probability and Statistics.

CRC Press. ISBN 0-8493-0692-2

Bhattacharyya M.H., Breinstein B.D., Metivier H., Muggenbury B.A., Straling G.N., Volf V. (1992)

Guidebook for the treatment of accidental internal radionuclide contamination of workers.

Rad. Prot. Dos. 41 (1) (monográfico)

Bihl D.E., Buschbom R.L., Sula M.J. (1993)

Experience with a routine fecal sampling program for Plutonium workers.

Health Physics 65 (5) 550-555

Birchall A. James A.C. (1988)

A general algorithm for solving compartmental models with constant coefficients and its implementation on a microcomputer.

NRPB-R216.

Birchall A. (1997)

Comunicación Personal

BOE 1992

Reglamento de Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes. Real Decreto 53/1992 (24 de Enero de 1992).

Boecker B. (1991)

Current status of bioassay procedures to detect and quantify previous exposures to radioactive materials
Health Physics 60 (1) 45-100

Brina R. and Miller A.G. (1992)

Direct Detection of trace Levels of Uranium by laser-induced Kinetic Phosphorimetry.
Anal. Chem. 64 (13) 1413-1418

Bull R.K., Gibson J.A.B. (1989)

Experiences at Harwell in estimating intakes of actinides.
Paper presented at 4th Int. Symp. Malvern, UK.

Burns P.A. (1994)

Ratios of ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu to ²⁴¹Am for nuclear weapons test sites.
Health Physics 1994 67 (3) 226-229

Cristy M. and Eckerman K.F.(1987).

Specific absorbed fractions of energy at various ages from internal photon sources.
ORNL/TM-8381/V1-7. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee USA.

CSN (1992)

Dosis de radiación
Ed. Consejo de Seguridad Nuclear

Dang H.S., Pullat V.R. and Pillai K.C. (1992)

Concentration of uranium in urine.

Health Physics 62 (6) 562-566.

De Bievre P., P.D.P. Taylor (1993)

Table of the isotopic composition of elements
Int. J. Mass Spec. and Ion Proc. 123 149-166.

Dietz M., Horwitz E.P. (1993)

Novel chromatographic materials based on nuclear waste processing chemistry.
LC GC: The magazine of separation science 11

Dugan J.P., Makibbin T. (1993)

Preparation of fecal samples for Radiobioassay by liophilization.
Radioactivity & Radiochemistry 4 (3) 12-15

Durbin P.W.

Plutonium in Man: A new look of the old data.
Radiobiology of Plutonium. Edited by B.J. Stove. J.W. Press, Saltlake City.

Euratom 96/29 (1996)

Directiva comunitaria, Diario Oficial de las Comunidades Europeas, 29 de Junio de 1996.

Faure M.L., Berard P., Auriol B., Mazeyrat C. Rongier E. (1995)

Interet de la surveillance fecale systematique pour les agents exposes aux composés de l'uranium.
Comunicación presentada en la Conferencia Internacional "Radioprotection et Medécine", Montpellier (Francia)

Fernández F., Iñiguez J., Iranzo E., Saez J.C., Saénz R., Sollet E. (1994)

Eurados: grupo europeo para la colaboración en la investigación y desarrollo de la Dosimetría.
Radioprotección 2 31-40

- Filipy R.E., Kathren R.L., McInroy J.F., Short R.A. (1994)
Soft tissue concentrations of Plutonium and Americium in occupationally Exposed Humans.
Health Physics 67 (5) 477-485
- Flynn W.W. (1968)
The determination of low levels of Po-210 in environmental materials.
Anal. Chim. Acta 43 221-227
- Fontenil L., Lafon M., Peyronnet, Rotgers C. (1989)
Determination du plutonium dans les excretas une méthode adaptable aux incidents de masse.
Radioprotection 24 (3) 203-213.
- Forest D. Hindman, (1986)
Actinide Separations for Alpha Spectrometry Using Neodymium Fluoride Coprecipitation.
Anal. Chem. 58 1238-1241
- García R., Rosson R., Kahn B. (1994)
Closed-Vessel microwave in Radiochemical analysis of environmental and biological samples.
Bioassay Anal. Chem. 40 13-17
- Gascó C., Antón P., Alvarez A., Navarro N., Salvador S. (1994)
Método analítico para la determinación de Am-241 en muestras biológicas y sedimentos marinos mediante uso de una columna con extractante orgánico.
Report CIEMAT 745. Ed. Secretaría General Técnica del Ciemat, Ministerio de Industria y Energía
- Gascó C., Antón M.P. (1995)
Cálculo de la incertidumbre asociada al recuento en medidas de radiactividad

ambiental y funciones basadas en ella. Procedimiento Práctico.

Report CIEMAT 775. Ed. Secretaría General Técnica del Ciemat, Ministerio de Industria y Energía

Gascó C., Antón M.P. (1996)

Revisión de los criterios para la determinación de la concentración de actividad mínima detectable (AMD) de radionucleidos alfa en muestras ambientales.

Report CIEMAT 808. Ed. Secretaría General Técnica del Ciemat, Ministerio de Industria y Energía

Gascón J.L., (1990)

Determinación de subtrazas de elementos emisores alfa en aguas.

Tesis Doctoral. Dep. Química Analítica, Universidad de Zaragoza.

Guilmette R.A., Eidson A.F. (1992)

Using animal dosimetry models to interpret human bioassay data for actinide exposures.

J. of Radioan. and Nucl. Chem. 153 425-449.

Ham, G. (1994)

Determination of Actinides in environmental materials using Extraction Chromatography.

7th International Symposium on Radiochemical Analysis. Bournemouth, U.K.

Ham, G. (1996)

Activity concentrations: intercomparison exercise.

Radiological Protection Bulletin 184 p.46-47

Harduin J.C., Peleau B., Piechowski J., (1993)

Recents développements de la chromatographie avec extraction par solvant

Radioprotection 28 (3) 291-304.

Holgye, Z. (1986)

Determination of Plutonium in feces and urine.

Appl. Radiat. Isot. 37 (10) 1015-1018

Holm E., Fukai R., Ballestra S. (1979)

A method for ion-exchange separation of low levels of americium in environmental matrices.

Talanta 26, 791-794

Horwitz E.P., Dietz M.L., Nelson D.M., Larosa J.J., Fairman W.D. (1990)

Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant

Analytica Chimica Acta 238 263-271.

Horwitz E.P. (1992)

Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography.

Analytica Chimica Acta 266 25-37.

Horwitz E.P. (1993)

Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography.

Analytica Chimica Acta 281 361-372.

ICRP (1975)

Report of the Task Group on Reference Man: Anatomical, Physiological and Metabolic Characteristics.

Publication 23, Pergamon Press Ed, Oxford.

ICRP (1979)

Limits of Intakes of Radionuclides by workers.

Publication 30, Part 1, Pergamon Press Ed, Oxford.

ICRP (1986)

The metabolism of Plutonium and related elements.
Publication 48, Pergamon Press Ed, Oxford.

ICRP (1988).

Individual monitoring for intakes of radionuclides by workers: Design and interpretation. Publication 54, Pergamon Press Ed, Oxford.

ICRP (1989)

Age-dependent Doses to members of the Public from Intake of Radionuclides.
Part 1, Publication 56. Pergamon Press ED, Oxford.

ICRP (1990)

Recomendaciones 1990. Comisión Internacional de Protección Radiológica.
Publicación 60. Traducción editada por la Sociedad Española de Protección Radiológica (1995).

ICRP (1993)

Age-dependent Doses to members of the Public from Intake of Radionuclides.
Part 2, Publication 67. Pergamon Press ED, Oxford.

ICRP (1994)

Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection.
Publication 66. Pergamon Press ED, Oxford.

ICRP (1994)

Dose Coefficients Intakes of Radionuclides by workers.
Publication 68. Pergamon Press ED, Oxford.

ICRP (1995)

Age-dependent Doses to members of the Public from Intake of Radionuclides.
Publication 69, Part 3. Pergamon Press ED, Oxford.

Ide H.M., Moss W.D., Gautier M.A. (1989)

Bioassay alpha spectrometry: energy resolution as a function of sample source preparation and counting geometry.

Health Physics 56 (1) 71-77

Jarvis N.S., Birchall A. (1994)

Ludep 1.0, a personal computer program to implement the new ICRP respiratory tract model.

Rad. Prot. Dos. 53 191-193

Jones, S.R. (1985)

Derivation and validation of a urinary excretion function for plutonium applicable over tens of years post uptake.

Rad. Prot. Dos. 11 19-27.

Kaplan I. (1970)

Física Nuclear. Ed Aguilar

Kathren R.L., McInroy J.F. (1991)

Comparison of systemic plutonium deposition estimates from urinalysis and autopsy data in five whole body donors.

Health Physics 60 (4) 481-488.

Kathren R.L., McInroy J.F. (1992)

Implications of postmortem human tissue analysis on biokinetic models for actinides.

J. of Radioan. and Nucl. Chem. 156 413-424.

Labone T.R. (1994)

Evaluation of intakes of transuranics influenced by chelation therapy

WSRC-MS-94-002

Lally A.E., Glover K.M. (1984)

Source preparation in alpha spectrometry

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 223 259-265.

Langham W.H., Basset S.H., Harris P.S., Carter R.E. (1980)

Distribution and excretion of plutonium administered intravenously to man.
health Physics 38 103-106.

Legget, R.W.(1985)

A model of the retention, translocation and excretion of systemic plutonium.
Health Physics 49(6) 1115-1137.

Liteanu C., Rica I. (1980)

Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis.
Ellis Horwood Limited Ed. ISBN 0-85312-108-7

Medley D.W., Kathren and Miller, (1994)

Diurnal urinary volume and uranium output in uranium workers and unexposed
controls
Health Physics 67 (2) 122-130.

Mercier J.V.L., Cavadore D.M. (1984)

Techniques de mesure de très faibles activités de plutonium et transplutoniens dans
l'urine.
Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA-SM-276/39).

Michaud, F., Archimbaud, M., Chalabregsse, V.(1985)

Evaluation de la teneur en uranium naturel des urines et des selles chez des sujets non
exposés professionnellement.
Radioprotection 20 (4) 345-346.

Mussalo H., Jaakkola T., Miettinen J.K.,(1980)

Distribution of fallout plutonium in Southern Finns

Health Physics 39 245-255.

Navarro N., Alvarez A., Salvador S. (1994)

Aplicación de la determinación de uranio en muestras biológicas a la evaluación dosimétrica de Incorporaciones accidentales de este radionucleido.

Comunicación presentada en el V Congreso de la Sociedad Española de Protección Radiológica, Santiago de Compostela

Nicholson S., Long S.E., Mcewen I (1990)

The levels of Uranium and Thorium and vegetables from Cornwall and Sutherland.
AEA Tecnology Report AERE R 13435

Nobke D., Roedler H.D., Doerfel H., Kenz K. (1989)

Interpreting measurements after Am-241 incorporation in terms of standard and adapted metabolic data.

Rad. Prot. Dos. 26 (1/4) 279-289

Popplewell D.S., Ham G.J. (1985)

Plutonium in autopsy tissues in Great Britain.

Health Physics 49 (2) 304-309.

Quindós L.S., Fernández P.L., Soto J., Ródenas C., Gómez J. (1996)

Dosis de radiación natural recibidas por la población española.

VI Congreso de la Sociedad Española de Protección Radiológica, Córdoba

Roth P., Werner E., Wendler I., Schramel P. (1996)

Application of ICP-MS for the assessment of Thorium Excretion in urine.

App. Radiat. Isot. 47 (9/10) 1055-1056

Schieferdecker H., Dilguer H., Doerfel H. (1985)

Inhalation of U aerosols from UO₂ fuel element fabrication

Health Physics 48 (1) 29-48.

Selby J, Lardy M.M., Carbaugh E.H., Lynch T.P., Strom D.J. (1994)

Internal Dosimetry Monitoring Equipment: Present and Future.

Rad. Prot. Dos. 53 (1-4) 49-58

S.E.P.R. 1996

Resumen de los resultados de la Conferencia Internacional "Una década después de Chernobyl, recapitulación de las consecuencias del accidente".

Radioprotección 12 Vol IV.

Singh N.P., Ruth H.M., Wrenn M.E. 1989

Comparative distribution of U-238, U-234 and Th-230 in tissues of uranium miners, millers and general population.

Rad. Prot. Dos. 26 (1/4) 61-67.

Singh N.P., Bennett D.D., Wrenn Mc.D.E. (1987)

Concentrations of Alpha-Emitting Isotopes of U and Th in Uranium Miners' and Millers' Tissues

Health Physics 53 (3) 261-265

Skrable, L.C.Sun, G.E. Chabot, C.S. French and T.R.La Bone (1987)

Pseudo uptake retention functions for the whole body for estimating intakes from excretion bioassay data

Rad. Prot. Dos. 18 (3) 133-139

Spector W.S. (1961)

Handbook of Biological Data

National Academy of Sciences, National Research Council,

W.B. Saunders Company, Philadelphia, USA.

Stather J.W. (1991)

Risk factors for radiation-induced cancer.

Conferencia invitada en el Seminario sobre Efectos Biológicos inducidos por la

radiación, organizado por el I.E.E. (CIEMAT).

Stewart P. (1996)

Comunicación personal

Thorne M.C. (1983)

Interpretation of the results of routine monitoring for internal contamination.

Jour. Soc. Radiol. Prot. 3 (4) 27-31

Tracy B.L., Limson-Zamora M. (1994)

Absorbed fraction of uranium in humans

Health Physics 66 (6Supp.).

Twiss P., Watling R.J. (1994)

Determination of Thorium and Uranium in faecal material from occupationally exposed workers using ICP-MS.

Atomic Spectroscopy Jan./Feb. 36-39

Une 73-702-93 (1993)

Recogida de muestras biológicas en caso de contaminación interna y/o irradiación externa.

Norma Une

UNSCEAR (1993)

Sources and effects of ionizing radiation.

United Nations Scientific Committee on effects of Atomic Radiation,

Report to the General Assembly, New York U.N.

Vallés Murciano I., Ortega Aramburu X., Serrano Carrelo, (1994)

Contribución de la radiactividad de las aguas potables de la zona de Cataluña a la dosis por ingestión.

V Congreso de la Sociedad Española de Protección Radiológica. Santiago de

Vazquez C., Chapel M.L., Saenz R. (1988)

Programación de los controles dosimétricos individuales para contaminación interna por inhalación de Uranio.

ISSN: 0081-3397. Report Ciemat 615. Ed. Secretaría General Técnica del Ciemat, Ministerio de Industria y Energía

Wrenn M.E., Singh N.P., Paschoa A.S., Lloyd R.D., Saccomanno G. (1985)

Concentrations of Uranium and Thorium Isotopes in Uranium Millers' and Miners' Tissues.

NUREG/CR-4382.

Wrenn M.E., Singh N.P. and Y.H. Xue (1994)

Urinary excretion of Pu-239 by the general population: Measurement technique and results.

Rad. Prot. Dos. 53 81-84.

Wrenn M.E., Bertelli L, Durbin P.W., Singh N.P., Lipsztein J.L., Eckerman K.F. (1994)

A comprehensive metabolic model for Uranium metabolism and dosimetry based on human and animal metabolic data.

Rad. Prot. Dos. 53 (1-4) 255-258

Wyse E.J. Fisher D.R. (1994)

Radionuclide Bioassay by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP/MS)

Rad. Prot. Dos. 55 (3) 199-206