

AR 8500035

Z

ISSN 0325 - 1403

CNEA 473
Informe

Dosímetro de Nitrato/Nitrito de Potasio para Altas Dosis

E. M. Dorda de Cancio
S. S. Muñoz

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1982

Dorda de Cancio, E.M.

Dosímetro de nitrato/nitrito de potasio para altas dosis. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1982.

16 p. 26 cm. (Informe CNEA, 473)

Radiaciones - Medición y control; Nitrato de potasio. Muñoz, S.S.

539.12.08

546.32'175

Dorda de Cancio, E.M.

Dosímetro de nitrato/nitrito de potasio para altas dosis. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1982.

16 p. 26 cm. (Informe CNEA, 473)

Radiaciones - Medición y control; Nitrato de potasio. Muñoz, S.S.

539.12.08

546.32'175

Dorda de Cancio, E.M.

Dosímetro de nitrato/nitrito de potasio para altas dosis. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1982.

16 p. 26 cm. (Informe CNEA, 473)

Radiaciones - Medición y control; Nitrato de potasio. Muñoz, S.S.

539.12.08

546.32'175

CNEA 473
Informe

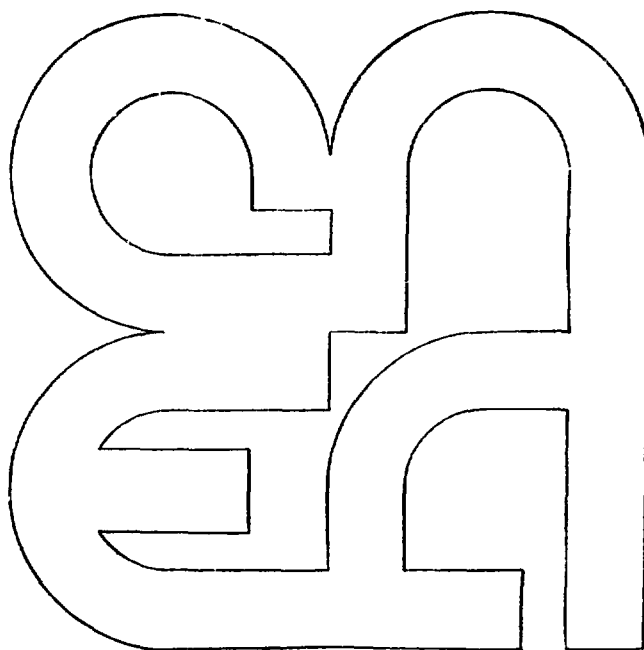
Dosímetro de Nitrato/Nitrito de Potasio para Altas Dosis

E. M. Dorda de Cancio
S. S. Muñoz

**Comisión
Nacional
de Energía
Atómica**

República Argentina

Buenos Aires, 1982



INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

E41

CHEMICAL RADIATION DETECTORS
POTASSIUM NITRATES
CHEMICAL DOSEMETERS

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

**DOSIMETRO DE NITRATO/NITRITO DE POTASIO
PARA ALTAS DOSIS**

E.M. Dorda de Cancio* y S.S. Muñoz*

Trabajo presentado en abril de 1980

RESUMEN

La puesta a punto de este método dosimétrico permite controlar dosis del orden del Mrad.

El Nitrato sufre un fenómeno de reducción radiolítica, el cual se puede relacionar con la dosis entregada.

Se mostrará en el presente trabajo la técnica analítica empleada para la utilización del Nitrato de Potasio como dosímetro, así como también los efectos de la temperatura de irradiación, del pH, de la concentración de Nitrato, y estabilidad en el período de post-irradiación.

El rango en el que este dosímetro fue probado va desde 0,10 a 15 Mrad, siendo el error del método no superior al 3%.

La experiencia se realizó en la Planta Semi-Industrial del Centro Atómico Ezeiza y además en un irradiador tipo Gammacell 220.

* CNEA - División Dosimetría.

ABSTRACT

High dose potassium nitrate - chemical dosimeter

This dosimeter is used to control Mrad-order doses.

Nitrate suffers a radiolytic reduction phenomena, which is related to the given dose. This paper explains the method to use Potassium Nitrate as dosimeters, as well as different effects about it, i.e., temperature of irradiation, pH, Nitrate concentration, post-irradiation stability.

Nitrate powder was irradiated at a Semi-Industrial Plant, and into a Gammacell-220.

The dose rates used were 260 and 180 Krads/hour, and the given doses varied between 0.10 and 15 Mrads. The uncertainty was $\pm 3\%$ in all the range.

This dosimeter can be used at higher doses, with a slight change in the technical: the addition of more than 20 ml of coloring solution, which implies the remaking of the Lambert-Beer curve, because the coloring concentration becomes limiting around 20 Mrads.

Nitrate dosimeter presents a lot of advantages as a high-dose dosimeter.

1. INTRODUCCION

El estudio de este dosímetro surgió en el año 1975 como una necesidad para controlar dosis del orden del Megarad en los procesos de radioesterilización en la planta de Irradiación Semi-industrial del C.A.E.

El hecho de que los cristales de NO_3^- sufren una reducción radiolítica, es conocido desde 1963; Chem y Johnson (1) por un lado y Cunningham por otro (2) fueron los que denunciaron una correlación entre dosis entregada al sólido y producción de NO_2^- según la siguiente reacción:



Chem y Johnson (3) llegaron a determinar que el nitrato de Cesio era el más adecuado de los nitratos inorgánicos.

El ión nitrito fue analizado por el método de Shinn (4).

Sin embargo, analizando los resultados obtenidos por estos autores, se comprueba que la linealidad obtenida no fue buena. (Gráfico 1).

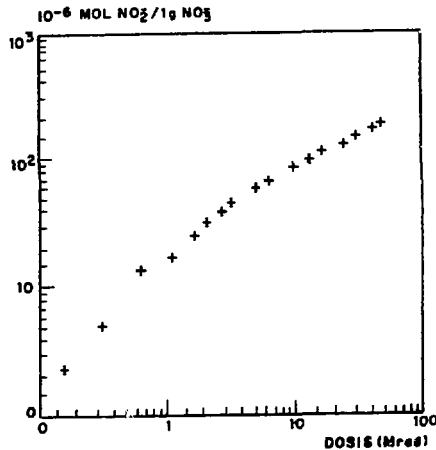


GRAFICO 1

Resultados obtenidos por Chem y Jhonson en 1963.

En nuestro trabajo fue elegido el nitrato de potasio en estado sólido, y se lo estudió desde el punto de vista dosimétrico para cubrir rangos que van desde 100 Krads hasta 15 Mrads, mostrando una muy buena linealidad.

Se determina el NO₂⁻ producido por valoración colorimétrica después de intervenir en una reacción de diazotación y posterior copulación en determinadas condiciones de estandarización.

El sistema NO₃K - NO₂K ofrece muy buena estabilidad en el período de post-irradiación y su respuesta es independiente de la temperatura de irradiación.

2. FUENTE DE RADIACION (Rayos-γ de Co⁶⁰)

Se utilizó para las irradiaciones un Gammacell con fuente de Co-60, con una actividad de 3.000 Ci y una velocidad de dosis de 170.000 rad/h.

Se trabajó además irradiando en la Planta de Irradiación Semi-industrial con una actividad de 532.000 Ci de Co-60 y una velocidad de dosis a 1.50 m de la fuente de 260.000 rad/h.

3. MATERIALES

Se envasó el NO_3K seco (aproximadamente 1 g) en ampollas de vidrio selladas que fueron previamente lavadas y secadas.

3.1. Instrumento de medición

Espectrofotómetro Beckman de doble haz y cubetas de pyrex de 1 y 0.1 cm de paso óptico.

3.2. Reactivos

Nitrato de Potasio BAKER ANALYSED
Nitrito de Potasio BAKER ANALYSED
Acido acético glacial MERCK
Sulfanilamida B ξ H
Diclorhidrato de N-1 naftiletilendiamina MERCK
Acido clorhídrico MERCK
Almidón MERCK
Ioduro de potasio MERCK
 MnO_4K 0,1 N Tritisol MERCK
 $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1 N Tritisol MERCK
Acido sulfúrico MERCK

3.3. Solución colorante

- A) 2g de sulfanilamida se disuelven en 1 litro de solución de ácido acético 30%.
- B) 1g de N-1 naftil etilendiamina se disuelven en 1 litro de ácido acético 30%.

En el momento de llevar a cabo la colorimetría se mezclan las soluciones A y B (5:1).

Las soluciones A y B se conservan cerradas en oscuridad a bajas temperaturas; en estas condiciones su duración es de 3 meses.

4. PROCEDIMIENTO

Para determinar NO_2^- en el NO_3K irradiado se procede a pesar 0.5 g de éste; se disuelve en 50 ml de agua contenida en un matraz de 100 ml; se agrega 20 ml de solución colorante. Transcurridos exactamente 10' se enrasa y se lee la absorbancia de la solución a 546 nm. (Ver gráfico 2).

La coloración se basa en la formación de una sal de diazonio y posterior copulación con el clorhidrato de N-1-naftiletilendiamina en medio ácido.

La reacción se detalla a continuación.

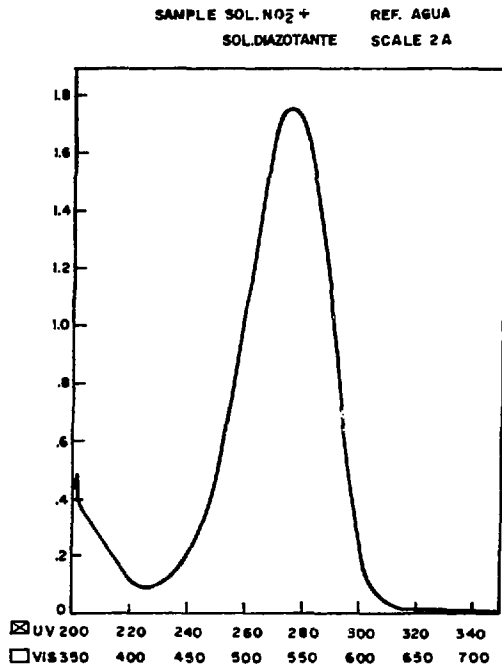
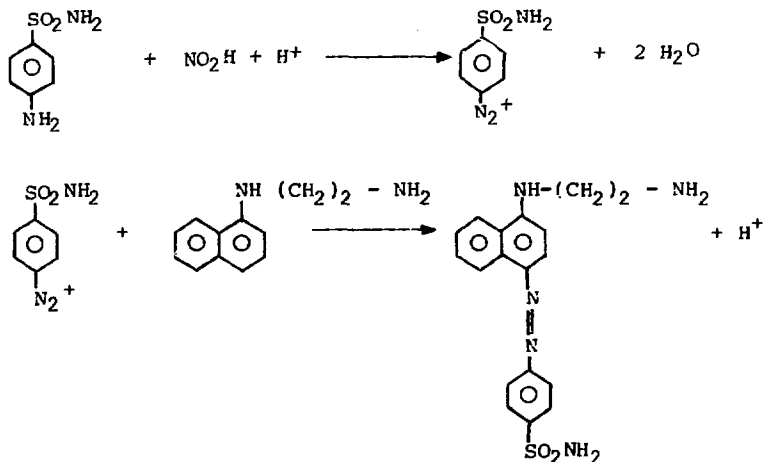


GRAFICO 2
 Curva del coeficiente de extinción molar.

5. CURVAS DE CALIBRACION

5.1. Curva de Lambert-Beer

Se utiliza una solución de NO_2K aproximadamente 0.1 N que se valora por la técnica de Kolthoff (5).

De la solución anterior se prepara una serie de soluciones de concentración decreciente y se agrega a cada una 0,5 g de NO_3K sin irradiar (Ver punto 5.1.2.). Se debe cuidar de mantener el mismo volumen (50ml) en todos los matraces al agregar la solución colorante. Esto se debe a varias razones, entre ellas la dependencia de la reacción con la acidez del medio. (Ver punto 6).

Se obtuvo un valor medio para el coeficiente de extinción molar de $40341 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$

Los datos se muestran en la tabla I y se representan en el gráfico 3.

TABLA I

<u>S</u>	<u>Abs.</u>	<u>Conc. (M)</u>
0,003	0,000	0,000
0,006	0,064	$0,156 \times 10^{-5}$
0,010	0,157	$0,389 \times 10^{-5}$
0,026	0,315	$0,778 \times 10^{-5}$
0,030	0,628	$1,556 \times 10^{-5}$
0,066	0,788	$1,945 \times 10^{-5}$
	1,569	$3,89 \times 10^{-5}$

Pendiente (0,0) = $\epsilon \cdot b = 40341 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$ $r = 0,99999$

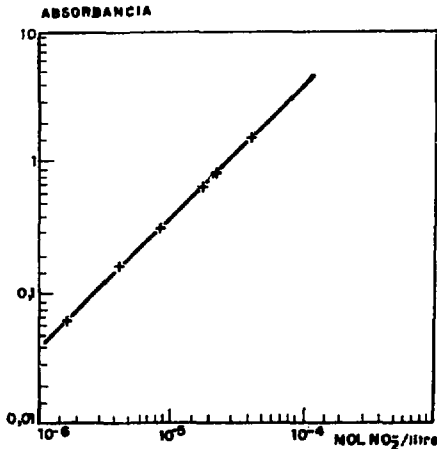


GRAFICO 3
Curva de Lambert-Beer.

5.1.2. Influencia de la presencia de NO_3^- en la curva de Lambert-Beer.

Se comprobó que hay una variación en el coeficiente de extinción de un 6%, al trabajar con el agregado de 0,5 g de NO_3K .

En la tabla II se muestra una de las mediciones realizadas, donde se observa dicha influencia.

TABLA II

Conc. (M)	Abs.	
	con 0,5 g NO_3^-	sin NO_3^-
$0,363 \times 10^{-5}$	0,139	0,130
$0,725 \times 10^{-5}$	0,282	0,264
$1,450 \times 10^{-5}$	0,557	0,527
$1,813 \times 10^{-5}$	0,702	0,657
$3,625 \times 10^{-5}$	1,404	1,317

5.2. Curva de dosis vs. concentración

Basándose en la curva del gráfico 2, se construyó otra de NO_2^- producido por irradiación de 0,5 g de NO_3^- a distintas dosis, los valores obtenidos se registran en la tabla III y se grafican en el gráfico 4.

TABLA III

Dosis (Mrad)	Abs.	S	Moles NO_2^- prod./0,5g NO_3^-
0,175	0,058	0,0021	$0,148 \times 10^{-6}$
0,350	0,115	0,0042	$0,294 \times 10^{-6}$
0,525	0,161	0,0063	$0,412 \times 10^{-6}$
0,700	0,208	0,0084	$0,532 \times 10^{-6}$
1,05	0,315	0,0126	$0,805 \times 10^{-6}$
2,10	0,609	0,0252	$1,556 \times 10^{-6}$
3,15	0,913	0,0378	$2,333 \times 10^{-6}$
5,08	1,435	0,0558	$3,667 \times 10^{-6}$
7,00	1,959	0,0737	$5,006 \times 10^{-6}$
8,30	2,292	0,0852	$5,858 \times 10^{-6}$
11,38	3,000	0,1134	$7,665 \times 10^{-6}$
14,82	3,968	0,1506	$9,800 \times 10^{-6}$

Pend. (0,0) = $0,6685 \times 10^{-6} \frac{\text{Mol } \text{NO}_2^- / 0,5\text{g } \text{NO}_3^-}{\text{Mrad}}$ $r = 0,9992$

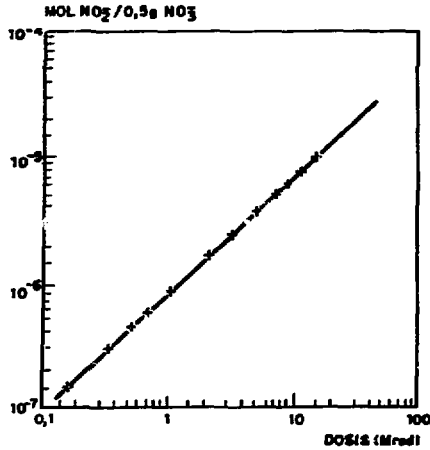


GRAFICO 4
Curva de Concentración vs. Dosis.

6. ESTUDIO DEL EFECTO DEL pH SOBRE LA REACCION DE COLORACION

Se registra en el gráfico 5. La curva se construyó con una concentración de NO₂ constante igual a $27,23 \times 10^{-5}$ M. De ella se deduce la importancia de trabajar con un pH entre 1 y 2.2 aproximadamente.

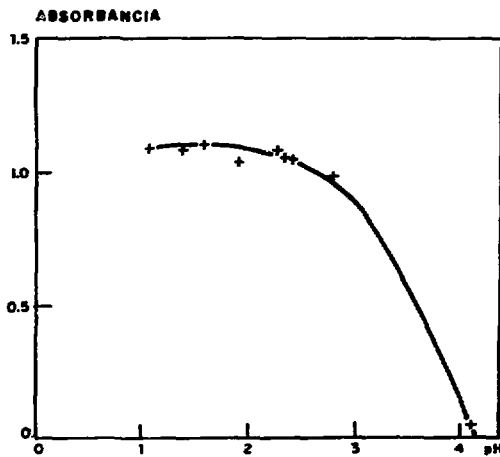


GRAFICO 5
Curva de efecto del pH sobre la reacción de coloración.

La acidez del medio estuvo dada por ácido clorhídrico o ácido acético en distintas concentraciones.

7. ESTUDIO DE LA RESPUESTA DEL DOSIMETRO A DISTINTAS TEMPERATURAS DE IRRADIACION

Se han hecho irradiaciones a temperaturas que van de 8°C a 100°C y no se han observado discrepancias que superan el error del método. (Ver punto 9).

Este hecho constituye una característica muy importante para la aceptación del dosímetro ya que en otros casos (ej. alanina) este parámetro es crítico.

8. ESTABILIDAD DE POST-IRRADIACION

No se observó decaimiento, habiéndose controlado este efecto hasta los tres meses.

9. PRECISION Y EXACTITUD

Se utilizó el dosímetro Fricke como patrón de calibración por extrapolación y simultáneamente se hicieron intercomparaciones con el dosímetro Ferroso-Cúprico en el rango de superposición de dosis.

El error del método es de un 2,7%. Ver Tabla IV.

TABLA IV

Tiempo(min)	Absorbancia	Dosis(Mrad)	\dot{D} (rad/min)
180	0.156	0.495	2750
351	0.289	0.990	2821
365	0.312	1.025	2808
1017	0.795	2.72	2675
1084	0.845	2.95	2721
1449	1.125	3.95	2726
1574	1.188	4.10	2605
2340	1.796	6.40	2735
4123	3.045	10.8	2619
$\bar{D} = 2718$			
= 2,7%			

Se incluye la fotocopia del detalle publicado por el laboratorio CSF de Munich, sobre el resultado de la intercomparación para altas dosis organizado por la IAEA, donde participamos en el año 1977 y 1978.

Para este trabajo de calibración se utilizó el dosímetro Nitrato-Nitrito de K, teniendo como dosímetro de referencia el método Fricke.

Se puede observar que la discrepancia con el laboratorio GSF no superó el 2,5% para el año 1977 y el 3,3% para el año 1978.

DETAILED GSF RESULTS ON THE IAEA-HIGH DOSE INTERCOMPARISON 1977

1. ESR (Alanine)

Dose range: 0.1 - 0.5 Mrad H₂O

Irradiating Laboratory:	NPL United Kingdom Dr.Ellis	BARC India Dr.Gupta	RISO Denmark Dr.Miller	CNEA Argentina Ing. Mugliaroli	AECL Canada' Dr.Chu	NBS USA Dr.McLaughlin	ITAL Netherlands Dr.Chadwick	Inst.Isot. Hungary Prof.Földiak
given dose (Mrad H ₂ O)	0.250	0.271	0.300	0.428	0.360	0.460	0.120	0.410
evaluated dose (Mrad H ₂ O):								
N° 1	0.2638	0.2989	0.2871	0.4280	0.3406	0.4538	0.1205	0.3702
N° 2	0.2595	0.2940	0.2905	0.4275	0.3504	0.4845	0.1205	0.3660
N° 3	0.2600	0.2901	0.2949	0.4188	0.3441	0.4748	0.1230	0.3806
N° 4	0.2624	0.3028	0.2925	0.4246	0.3455	0.4670	0.1225	0.3916
N° 5	0.2566	0.2930	0.2920	0.4377	0.3445	0.4490	0.1225	0.3759
N° 6	0.2522	0.2857	0.2944	0.4304	0.3509	0.4665	0.1225	0.3853
\bar{x}	0.260	0.294	0.292	0.428	0.346	0.466	0.122	0.378
σ (%)	± 2.15	± 2.08	± 0.98	± 1.47	± 1.14	± 2.81	± 0.89	± 2.52

DETAILED GSF RESULTS ON THE IAEA-HIGH DOSE INTERCOMPARISON 1977

2. ESR (Alanine)

Dose range: 2 - 5 Mrad H₂O

	NPL Irradiating Laboratory: United Kingdom Dr.Ellis	BARC India Dr.Gupta	RISO Denmark Dr.Miller	CNEA Argentina Ing. Mugliaroli	AECL Canada Dr.Chu	NBS USA Dr.McLaughlin	ITAL Netherlands Dr.Chadwick	Inst.Isot. Hungary Prof.Földiak
given dose (Mrad H ₂ O)	2.50	4.14	3.00	3.78	2.52	3.60	4.30	2.51
evaluated dose (Mrad H ₂ O)								
N° 1	2.600	4.577	3.028	3.592	2.509	3.703	4.245	2.489
N° 2	2.661	4.433	2.993	3.643	2.573	3.740	4.250	2.474
N° 3	2.605	4.423	3.057	3.824	2.499	3.789	4.295	2.496
N° 4	2.652	4.518	2.956	3.611	2.510	3.592	4.264	2.357
N° 5	2.583	4.376	3.059	3.728	2.505	3.636	4.267	2.379
N° 6	2.615	4.385	2.950	3.720	2.535	3.655	4.287	2.394
\bar{x}	2.62	4.45	3.01	3.69	2.52	3.69	4.27	2.43
σ (%)	±1.17	±1.78	±1.61	±2.37	±1.11	±1.96	±0.47	±2.54

DETAILED GSF RESULTS ON THE IAEA - HIGH DOSE
INTERCOMPARISON 1980

ESR ALANINE
Dose range 0,1 - 5 Mrad H₂O

Given dose CNEA	GSF D-Alanine E R S	ε
0.362	0.374	- 3.3%
0.608	0.627	- 3.1%
1.21	1.214	- 0.3%
3.44	3.345	2.8%
4.46	4.498	- 0.8%

RECONOCIMIENTO

Se agradece a la Ingeniera Renée ROJEL de FAEDO la orientación y colaboración prestadas en los inicios del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Nucleonics - abril 1963.
- 2.- CUNNINGHAM J. - J. Phys. Chem. 65, 628 (1961).
- 3.- TUNG HO CHEN - E. JOHNSON - J. Phy. Chem. 66, 755 (1962).
- 4.- SHINN - Ind. Eng.Chem.Anal. Ed. 13, 33 (1941).
- 5.- KOLTHOFF - Química Analítica Cuantitativa (1956) pág. 694.
- 6.- JOHNSON and FORTEN - Disc. of the Faraday Society N°31 (1961).
- 7.- FORTEN J. and JOHNSON R. Phy and Chem. of solids V 15, 218 (1960).