EL SISTEMA DOSIMETRICO SULFATO CERICO (CERICO-CEROSO). DESARROLLO Y APLICACION EN CUBA

Enrique Fco. Prieto Miranda

Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia
Carretera Guatao Km 3 1/2, La Lisa 19200, Ciudad de la Habana, Cuba

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra el desarrollo alcanzado en la preparación y aplicación del sistema dosimétrico sulfato cérico (cérico-ceroso), donde se han establecido las concentraciones de cérico adecuadas para un rango de dosis determinado, la influencia del coeficiente de extinción molar en el valor de la dosis absorbida, factor de dilución de las muestras, tiempo de duración de la solución antes de irradiar y almacenamiento de la información una vez irradiado y diluido. El Sistema dosimétrico se calibró en dos irradiadores de laboratorios diferentes y se ha empleado en la dosimetría de calibración y de control del proceso de irradiación de varios productos a escala semi industrial en la instalación Producto I en distintas variantes de trabajo como son el sulfato cérico y el cérico-ceroso para los rangos de dosis de 0,6 - 5 y de 5 - 40 kGy, según el diseño tecnológico de la instalación y en las cercanías de la fuente de irradiación.

I. INTRODUCCION

En el proceso de irradiación es importante disponer de un sistema dosimétrico confiable para la medición de la dosis absorbida en el rango de los kGy debido a la diversa aplicación industrial de las radiaciones ionizantes. El sistema dosimétrico sulfato cérico, el cual se encuentra entre los dosímetros estándares de referencia, es el más conveniente para la determinación de la dosis absorbida en este rango de dosis, puede ser empleado desde 1,0 a 1000 kGy y es particularmente adecuado entre los 1,0 y 40 kGy y por tanto es utilizado en el control del proceso de irradiación de alimentos, productos biológicos y en la esterilización de material médico - farmacéutico (1, 2, 3).

Este sistema dosimétrico presenta entre sus ventajas una excelente estabilidad antes y después de la irradiación, su respuesta es independiente de la tasa de dosis en un amplio rango y posee un mecanismo de reacción bien definido (1). El valor de la dosis absorbida depende de la concentración de iones céricos presente por lo que una concentración inicial adecuada debe ser seleccionada para el rango de dosis que será determinado (4), donde el valor del rendimiento radiolítico (G) varía con esta concentración inicial, generalmente este valor G viene expresado en tablas, aunque existen expresiones de cálculo que permiten obtenerlo aproximadamente (5).

El objetivo del presente trabajo es mostrar los estudios realizados y los resultados obtenidos con este sistema dosimétrico que nos ha permitido ir perfeccionando esta técnica de medición de la dosis absorbida, como es obtener la concentración de cérico adecuada para un rango de dosis determinado, influencia del coeficiente de extinción molar en el valor de la dosis, factor de dilución de las muestras, tiempo de duración de la solución dosimétrica antes de irradiar y estabilidad de la información una vez irradiado (diluido y sin diluir), su aplicación en el control del proceso de irradiación de diferentes productos a escala semi industrial en la instalación Producto I en diferentes variantes de trabajo del sistema dosimétrico como son el sulfato cérico y el cérico - ceroso y en los regímenes de operación de la instalación, según su diseño tecnológico de explotación y en las cercanías de la fuente de irradiación.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se preparó una solución primaria de una concentración de 100 mM de sulfato cérico en un litro de 0,8 N de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A partir de esta se prepararon dos soluciones, una de concentración 1,5 mM a la cual le corresponde un rango de dosis de 0,6 - 5,0 kGy y otra de una concentración de 10 mM para un rango de dosis de 5,0 - 40,0 kGy, siendo los valores del rendimiento radiolítico de 2,32 y 2,26 respectivamente (6,7).

Para obtener las soluciones de cérico - ceroso, a la solución primaria se le añadió peróxido de hidrógeno con el objetivo de reducir 50 mM de iónes céricos a cerosos y posteriormente se prepararon las soluciones de cérico - ceroso de iguales concentraciones a las soluciones de cérico (8, 9).

Las soluciones, tanto la primaria como todas las obtenidas a partir de ésta fueron valoradas potenciométricamente con sulfato ferroamónico (10). Además se determinó el valor del coeficiente de extinción molar al espectrofotómetro en el cual se realizaron las mediciones, a una longitud de onda de 320 nm, donde tanto la solución no irradiada como la irradiada fueron diluidas con H_2SO_4 0,8 N y obteniéndose el valor del factor de dilución adecuado para la medición de la dosis. Tanto el dosímetro de sulfato cérico como el de sulfato cérico - ceroso fueron calibrados en dos irradiadores de laboratorio, tipos Gamma Cell 500 y MPX - γ - 25 M con fuentes de cobalto 60, la tasa de dosis en el punto de calibración se determinó previamente mediante el dosímetro Fricke.

La dosis absorbida se calculó por la expresión siguiente:

$$D = \frac{0{,}944 \cdot 10^4 \cdot \Delta A \cdot d}{\varepsilon \cdot G}$$

donde:

D - dosis absorbida (kGy)
Δ A - cambio de densidad óptica
d - factor de dilución
ε - coeficiente de extinción molar ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
G - rendimiento radiolítico (valor G)
$0{,}944 \cdot 10^4$- factor que considera la densidad de la solución y el factor de conversión de energía.

Todas las irradiaciones del proceso de calibración se efectuaron en aire a temperatura ambiente de la instalación de irradiación, manteniendo las condiciones de equilibrio electrónico. La solución dosimétrica fue contenida en tubos Pyrex de diámetro interior de 10 mm y una capacidad de 5 ml. El proceso estadístico se realizó mediante un programa de computación en lenguaje Turbo Pascal, desarrollado por nosotros, el cual permite obtener los parámetros dosimétricos más empleados en el proceso de irradiación, así como la curva de calibración, por medio de las expresiones de cálculo de diferentes sistemas dosimétricos.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tablas 1 y 2 se muestran los valores de dosis absorbidas para diferentes tiempos de irradiación durante el proceso de calibración del dosímetro cérico y el cérico - ceroso para una concentración de 1,5 mM, a la cual le corresponde el rango de dosis de 0,6 - 5,0 kGy, donde se observa la correspondencia que existe, en ambos casos, entre los valores de dosis esperados y los obtenidos experimentalmente. Además se aprecia la reproducibilidad de ambas variantes de preparación del sistema de medición para este rango de dosis, dado esto por los valores del coeficiente de variación obtenidos durante el proceso de calibración.

Además en el proceso de calibración de ambas variantes del sistema cérico para este rango de dosis donde el valor de la tasa de dosis esperado según el Sistema Fricke era de 0,035 kGy/min se obtuvo un valor de tasa de dosis para el sistema cérico de 0,036 kGy/min y un coeficiente de correlación de 0,997 y para el sistema cérico - ceroso igual valor de tasa de dosis y un coeficiente de correlación de 0,999 lo que representa un error relativo con relación al sistema Fricke del 2,7 %, estando este valor en correspondencia con lo reportado internacionalmente (11) pero además se obtuvo un valor del coeficiente de correlación mayor en el sistema cérico - ceroso lo que indica que con este sistema se alcanza una respuesta más lineal (12).

TABLA 1. Valores de Dosis Absorbidas por el Dosímetro Cérico para Diferentes Tiempos de Irradiación

Tiempo de Irradiación (min)	Dosis Esperada (kGy)	Dosis Experimental (kGy)	Coeficiente de Variación
17,1	0,6	0,63 ± 0,01	0,01587
28,6	1,0	1,1 ± 0,02	0,1818
85,7	3,0	3,5 ± 0,08	0,02285
114,2	4,0	4,2 ± 0,08	0,01904
142,8	5,0	5,2 ± 0,11	0,02115

TABLA 2. Valores de Dosis Absorbidas por el Dosímetro Cérico - Ceroso para Diferentes Tiempos de Irradiación

Tiempo de Irradiación (min)	Dosis Esperada (kGy)	Dosis Experimental (kGy)	Coeficiente de Variación
17,1	0,6	0,66 ± 0,0141	0,2136
28,6	1,0	1,05 ± 0,0212	0,02019
85,7	3,0	3,28 ± 0,2731	0,08326
114,2	4,0	4,19 ± 0,0081	0,00193
142,8	5,0	5,15 ± 0,0212	0,00411

Por otra parte en las Tablas 3 y 4 se observan los valores de dosis absorbida para diferentes tiempos de irradiación durante el proceso de calibación del dosímetro cérico y el cérico - ceroso pero para la concentración de 10 mM, la cual posee un rango de dosis de 5,0 - 40 kGy, donde se observa al igual que para la concentración anterior la correspondencia que existe entre los valores de

dosis esperados y los obtenidos experimentalmente. En el caso del sistema cérico el valor de tasa de dosis esperado era de 0,715 kGy/h y se obtuvo un valor experimental de 0,70 kGy/h con un coeficiente de correlación de 0,999 lo que representa un error relativo del 2 % y para el cérico - ceroso el valor de la tasa de dosis esperado era de 0,315 kGy/h y el obtenido por este sistema fue de 0,318 con un coeficiente de correlación de 0,999, siendo el valor del error relativo del 0,9 % demostrándose además que para valores de concentraciones mayores de iones céricos el sistema es más estable y por tanto más reproducible.

TABLA 3. Valores de Dosis Absorbidas por el Dosímetro Cérico para Diferentes Tiempos de Irradiación

Tiempo de Irradiación (min)	Dosis Esperada (kGy)	Dosis Experimental (kGy)	Coeficiente de Variación
7,23	5,0	5,13 ± 1,46	0,2346
14,46	10,0	10,52 ± 0,63	0,05988
21,70	15,0	15,38 ± 0,91	0,05916
28,93	20,0	20,75 ± 1,44	0,06939
43,40	30,0	30,65 ± 0,90	0,02936
57,87	40,0	40,65 ± 0,71	0,01746

TABLA 4. Valores de Dosis Absorbidas por el Dosímetro Cérico - Ceroso para Diferentes Tiempos de Irradiación

Tiempo de Irradiación (min)	Dosis Esperada (kGy)	Dosis Experimental (kGy)	Coeficiente de Variación
15,87	5,0	5,15 ± 0,344	0,0667
31,74	10,0	10,34 ± 0,108	0,0104
47,61	15,0	15,41 ± 0,621	0,0402
63,49	20,0	20,63 ± 0,521	0,0252
95,23	30,0	30,72 ± 0,352	0,0114
126,98	40,0	40,52 ± 0,754	0,0186

Influencia del Coeficiente de Extinción Molar en el Valor de la Dosis. Debido a que el valor del coeficiente de extinción molar puede variar ligeramente en correspondencia con el equipo de medición empleado, para obtener un valor exacto de la dosis absorbida medida es conveniente determinar el valor del coeficiente para el equipo en cuestión, donde un error del 5 % encontrado entre el valor de este reportado en la literatura y el calculado para el equipo representa también 5 % de error en el valor de la dosis absorbida, sin tener en cuenta otros factores;por lo que se determinó un valor del coeficiente de extinción molar para las concentraciones de 1,5 y 10 mM de 5622 y 5645 $M^{-1}. cm^{-1}$ respectivamente, lo que representa un error experimental del 0,6 % para el mayor valor con relación al valor generalmente reportado en la literatura que es de 5610 $M^{-1}. cm^{-1}$ (1, 3, 13).

Factor de Dilución. Con el objetivo de que la densidad óptica de la solución tanto no irradiada como irradiada cumpla con la Ley de Lambert-Beer (0,04 - 0,2 mM) es necesario realizar diluciones cuidadosamente, donde factores de dilución tan elevados son recomendados como es el valor de 250 (13). Sin embargo con valores tan elevados no obtuvimos buenos resultados y por tanto se realizó un estudio donde se determinó para la concentración de 1,5 mM un factor de dilución de 12,5 y para la de 10 mM de 100, obteniéndose con esto resultados satisfactorios tanto para el sistema cérico como para el cérico - ceroso.

Estabilidad de las Soluciones de Sulfato Cérico antes de la Irradiación. Como es conocido las soluciones de sulfato cérico son afectadas por la luz y más cuando estas se encuentran diluidas, por lo que se debe tener mucho cuidado en este aspecto, para evitar errores en la dosimetría debido a la fotorreducción.

Luego de una buena preparación, del empleo de una cristalería limpia y de un adecuado almacenamiento se obtuvo con la solución de cérico primaria una estabilidad de hasta 6 meses para su empleo posterior en la preparación de las diluciones que se estudiaron, lo que no ocurrió así para estas últimas una vez preparadas, donde se encontró una mayor estabilidad de hasta 4 meses para la solución de 10 mM, todo lo cual se corresponde con lo reportado en otros trabajos (3, 11).

En cuanto a las soluciones de sulfato de cérico - ceroso no hubo igual comportamiento, donde la solución primaria mostró una estabilidad mayor de hasta un año para su posterior empleo en las diferentes diluciones. Sin embargo las diluciones preparadas inmediatamente después de obtenida la solución primaria mostraron una estabilidad de hasta 8 meses para su empleo.

Estabilidad de la información una vez Irradiada la Solución. En la Tabla 5 se muestra el comportamiento de la información para el dosímetro diluido inmediatamente después de irradiado y diluido en el instante de la medición para diferentes tiempos. Se observa que para el primer caso ya a las 24 horas existe un error de -14,2 % con relación al valor de la dosis medida inmediatamente y este error se incrementa significativamente a medida que pasa el tiempo, sin embargo para la segunda variante se observa un error menor del 10 % para la medición de una semana y este valor no se incremena tanto con relación a la primera condición de la experiencia. Además para un caso existe un aumento del valor de la dosis y para el otro una pérdida de la información con el tiempo.

TABLA 5. Comportamiento de la Información con el Tiempo de Medición

Tiempo de Medición	Diluido Inmediatamente Después de Irradiado			Diluido en el Instante de la Medición		
	Dosis (kGy)	Coeficiente de Variación	Error Relativo (%)	Dosis (kGy)	Coeficiente de Variación	Error Relativo (%)
Inmediatamente	10,893 ± 0,104	0,0096	-	10,96 ± 0,212	0,0193	-
3 horas	11,613 ± 0,291	0,025	-6,1	10,746 ± 0,115	0,0107	1,9
24 horas	12,696 ± 0,052	0,0041	-14,2	10,672 ± 0,035	0,0032	2,6
1 semana	13,102 ± 0,104	0,0079	-16,86	10,084 ± 0,081	0,0080	7,9
2 semanas	13,357 ± 0,050	0,0037	-18,44	9,272 ± 0,062	0,0066	15,3
3 semanas	14,978 ± 0,052	0,0034	-27,27	9,274 ± 0,071	0,0076	15,3
4 semanas	17,002 ± -	-	-35,93	8,023 ± 0,047	0,0058	26,7

Aplicación del Sistema Dosimétrico en el Control del Proceso de Irradiación. En la Tabla 6 se observan las diferentes variantes de trabajo del dosímetro sulfato cérico, así como sus rangos de dosis empleados, dosis esperada y obtenida experimentalmente en los diferentes regímenes de operación de la instalación Producto I en varios productos lo que demuestra la disponibilidad y confiabilidad de este sistema en el control del proceso de irradiación.

Por último debemos señalar que recientemente se participó en un ejercicio de intercomparación con el Servicio Internacional de Aseguramiento de Dosis (SIAD) del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) donde se obtuvo como resultado una diferencia menor del 3 % entre los valores de dosis comparados, lo que significa que nuestro sistema dosimétrico es confiable y seguro para la medición de dosis medias y altas.

TABLA 6. Aplicación del Dosímetro Sulfato Cérico (cérico - ceroso) en el Control del Proceso de Irradiación.

Variante de Trabajo del Dosímetro	Tipo de Producto	Dosis Esperada (kGy)	Dosis Experimental (kGy)	Régimen de Operación
Sulfato Cérico (0,6 - 5 kGy)	Tripa para Embutidos	3,0 5,0	3,3 ± 0,09 5,4 ± 0,07	Tecnología de la Instalación
	Cocoa Micropulverizada	2,0	2,2 ± 0,041	Tecnología de la Instalación
	Pimienta Negra	4,0	4,27 ± 0,0512	Tecnología de la Instalación
Sulfato Cérico (5 - 40 kGy)	Pimentón Dulce	5,0	5,51 ± 0,091	Tecnología de la Instalación
	Piel de Cerdo	10,0 15,0 20,0	11,5 ± 0,034 16,6 ± 0,082 21,2 ± 0,051	En las cercanías de la fuente de irradiación
Sulfato Cérico - Ceroso (0,6 - 5 kGy)	Nuez Moscada	4,0	4,07 ± 0,125	Tecnología de la Instalación
	Cocoa Micropulverizada	2,0 3,0 4,0 5,0	2,19 ± 0,014 3,2 ± 0,05 4,12 ± 0,042 5,22 ± 0,014	Tecnología de la Instalación
Sulfato Cérico - Ceroso (5 - 40 kGy)	Materia Fílmico	20,0	20,22 ± 0,412	En las cercanías de la fuente de irradiación
	Otros Productos Biológicos	-	-	“
	Placas de Pesquisaje	10,0	10,15 ± 0,098	“
	Material Médico-Quirúrgico	25,0	25,86 ± 2,12	“
	Mezcla Renal	7,0	7,31 ± 0,08	“

IV. CONCLUSION

Los estudios realizados han permitido desarrollar una metodología de preparación de este sistema dosimétrico donde se determinó el rango de dosis para una concentración determinada, obteniéndose coeficientes de corelación de 0,999 en la mayoría de las calibraciones del sistema. Se determinó el valor del coeficiente de extinción molar del equipo en el cual se realizaron las mediciones, así como el factor de dilución para cada concentración de cérico estudiada lo cual nos permite obtener un valor de dosis más exacto.

Se obtuvo que la estabilidad de la solución dosimétrica antes de irradiar depende tanto de la concentración de iones céricos como si se trata de una solución de sulfato cérico o de cérico - ceroso. Además se obtuvo que la información en la solución dosimétrica irradiada se mantiene por más tiempo y con un error menor cuando los dosímetros son diluidos en el momento de la medición.

Los estudios realizados con este sistema dosimétrico así como el desarrollo alcanzado en su preparación, en el método de análisis de los resultados y su aplicación nos permite concluir que se dispone de una técnica de medición de la dosis segura y confiable para el rango de dosis medias y altas.

BIBLIOGRAFIA

[1] Matthews, R.W. **An evaluation of the ceric - cerous system as an impurity - insensitive Megarad Dosimeter**. Int. J. Appl. Rad. Isot. Vol. 22, 199 - 207, 1971.

[2] Wills, P. S., Clouston, J. G., Matthews, R. W. **Industrial and dosimetric aspect of radiation sterilization in Australia. Radiosterilization of medical products 1974.** 101 - 111, IAEA, Vienna. 1975.

[3] Matthews, R.W. **Aqueus Chemical Dosimetry.** Int. J. Appl. Rad. Isot. Vol. 33, 1159 - 1170, 1982.

[4] Bjergbakke, E. **Manual on Radiation Dosimetry.** Marcel Dekker, New York, 323, 1970.

[5] Doyle, Y. **The COMPU-DOSE Ceric - Cerous Dosimetry System.** Tech. Paper No. 19. AECL. 1980.

[6] Prieto, E, Fco. **Dosímetro Cérico. Aplicación para el intervalo de 5 a 40 kGy.** Informe Técnico IIIA. C. de la Habana, Cuba, 1989.

[7] Prieto, E, Fco. y col. **Aplicación del sistema cérico en el rango de dosis de 0,6 a 5 kGy.** Boletín Técnico No. 37 Aplic. de la Tecnol. Irrad, 19 - 26, 1990.

[8] Prieto, E, Fco. **Aplicación del sistema dosimétrico sulfato cérico - ceroso para la dosimetría de altas dosis.** Reporte CEAC-R 3/91. 1991.

[9] Prieto, E, Fco. **El dosímetro sulfato cérico. Su empleo en la dosimetría de calibración y control del proceso de irradiación.** Conferencia Internacional de Ciencia y Tecnología de loa Alimentos (CICTA-III). Memorias, Tomo 1, pág 7,15. 1992.

[10] Harley, J. D., Wiberley, S. E. **Instrumental analysis.** Eds. John Wiley and Sons, Inc. New York, London. 1962.

[11] Matthews, R.W. **Use of Pre-irradiated Solutions in Ceric Dosimetry.** Int. J. Appl. Radiat. Isot. Vol. 33, 53-55, 1981.

[12] Matthews, R.W. **Effect of solute concentration and temperature on the ceric-cerous dosimeter.** Rad. Research. Vol 55, No. 2, 1973.

[13] Draganic, I. G. et. al. **Laboratory Manual for some High-Level Chemical Dosimeters.** Riso. Report No. 22. 1961.

ABSTRACT

The paper shows the development obtained in the preparation and application of the (ceric- cerous) ceric sulphate dosimetric. It was found the suitable ceric concentrations for determinated dose range, the molar extinction coefficient influence in the absorbed dose value, the dilution factor, stability of solutions before the irradiation, fading information after the irradiation. The dosimetric system was calibrated in two laboratory irradiators, it was used in the calibration dosimetry and the irradiation process control of different product at semi scale production in the Product I facility as ceric and ceric - cerous sulphate for the dose range of 0,6 - 5 and 5 - 40 kGy, according to technological design facility and near of the irradiation source.