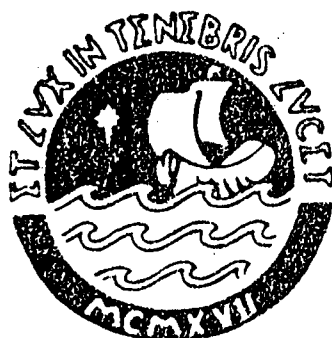


PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DEL PERU

ESCUELA DE GRADUADOS



**DETERMINACION DE CADMIO MEDIANTE
ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA**

**Tesis para optar el Grado de
MAGISTER EN QUIMICA**

Patricia Socorro Bedregal Salas

LIMA - PERU

1996

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de manera muy especial a las siguientes personas e Instituciones.

Al MSc. Eduardo Montoya Rossi, excelente profesional químico dedicado a la investigación en el Instituto Peruano de Energía Nuclear del Perú (IPEN), por su gran apoyo científico, académico y bibliográfico.

A mi asesor de tesis, el MSc. Rómulo Ochoa Luna por su dedicación y paciencia durante el desarrollo de esta investigación.

A mis profesores de la Maestría en Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, por todos los conocimientos impartidos durante mis estudios.

Al grupo de Química de la Dirección General de Promoción y Desarrollo Tecnológico del IPEN, por su apoyo cotidiano y muy especialmente al Bachiller Marco Ubillús y al Ing. Mario Mendoza, quienes colaboraron en la implementación del laboratorio donde se realizó esta investigación.

Al Instituto Peruano de Energía Nuclear por brindarme la oportunidad de hacer investigación y por las facilidades que me dieron para la culminación de este trabajo.

A la Pontificia Universidad Católica por darme la oportunidad de seguir estudios de Maestría.

Al CONCYTEC por el apoyo económico brindado durante mis estudios de Maestría.

INDICE

INTRODUCCION	01
CAPITULO I : ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA RADIOQUIMICA	
1.1. Activación Neutrónica	03
1.2. Análisis por Activación Neutrónica	07
1.3. Análisis por Activación Instrumental y Radioquímica	11
1.3.1. Análisis por Activación Neutrónica Instrumental	12
1.3.2. Análisis por Activación Neutrónica Radioquímica	12
1.4. Espectrometría Gamma	14
1.4.1. Detectores	15
1.4.2. Preamplificador	19
1.4.3. Amplificador	19
1.4.4. Analizador Multicanal	19
1.5. Análisis por Activación Neutrónica del Cadmio	20
1.6. El Intercambio Iónico como Método de Separación	24
1.7. Química del Cadmio	28
CAPITULO II : CADMIO Y TOXICIDAD	
2.1. Presencia del cadmio	31
2.2. Cadmio como contaminante	32
2.3. Fuentes de contaminación	33
2.4. Toxicidad del cadmio	35
2.5. Efectos por toxicidad	37
CAPITULO III : PARTE EXPERIMENTAL	
3.1. Procedimiento de Análisis	39
3.1.1. Preparación de muestras y estándares	39
3.1.2. Irradiación	40
3.1.3. Procedimiento de separación	40
3.1.4. Medición de la actividad inducida	42
3.2. Resultados y Discusión	44
3.2.1. Cálculos y Resultados	44
3.2.2. Discusión de Resultados	46
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS	48
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	49
APENDICE I : Figuras	
APENDICE II : Tablas de Resultados	

RESUMEN

Se ha desarrollado un método de análisis para la determinación de trazas de cadmio en muestras de alimentos y material biológico mediante la técnica de Análisis por Activación Neutrónica con separación radioquímica post- irradiación. Se irradia la muestra por 8 horas a un flujo de 10^{13} n/cm²s. Después de la digestión de la muestra con ácido nítrico y ácido perclórico en presencia de 5 mg de portador de cadmio y evaporación a sequedad, se la hace pasar por una columna de intercambio iónico cargada con resina Dowex 1-X8 en forma cloruro y acondicionada con HCl 6M. El cadmio es retenido en la resina, se la lava con porciones de HCl 6M, HCl 0,25M y HCl 0,024M para eliminar interferencias de otros elementos, luego se eluye el cadmio con buffer amoníaco - cloruro de amonio y se mide la actividad inducida utilizando un detector de NaI(Tl).

El método ha sido puesto a punto analizando varios materiales de referencia certificados cuyos valores de concentración de cadmio están en el rango de 0,020 a 200 partes por millón.

Los resultados obtenidos coinciden con los valores certificados dentro de una discrepancia de hasta 5% y revelan la sensibilidad y confiabilidad del método propuesto.

INTRODUCCION

El cadmio es un elemento catalogado como tóxico acumulativo con una vida media biológica de varios años ocasionando daño significativo al organismo.

La producción comercial de cadmio empezó a principios de este siglo. El consumo de éste ha cambiado en años recientes, incrementándose el uso del metal en baterías y trabajo electrónico especializado.

El cadmio es introducido al aire, tierra y agua por las actividades humanas. Las dos principales fuentes de contaminación son la **producción y la utilización** de cadmio y otros metales no ferrosos y los depósitos de residuos que contengan este elemento.

El contenido de cadmio en el suelo conlleva un incremento del contenido del mismo en las plantas. Los procesos que acidifican el suelo (lluvia ácida) pueden incrementar la concentración promedio de cadmio en los alimentos.

Una vía de contaminación por cadmio son los **alimentos**, acumulándose el metal principalmente en el hígado y riñón.

Actualmente existen varios métodos para la determinación de cadmio en muestras de material biológico; entre ellos están los métodos electroquímicos como la **polarografía**, la **voltametría inversa** y los **electrodos ion selectivos**, siendo la voltametría inversa la más sensible para el análisis de cadmio, alcanzando límites de cuantificación de hasta niveles de ppb, pero se requiere trabajar con muestras líquidas por lo que es necesaria la completa destrucción de la materia orgánica y por lo tanto el uso de reactivos puros, para evitar contaminarla. La técnica es óptima para el análisis de agua donde generalmente no se necesita tratamiento de la muestra. Se ha usado la técnica para medir cadmio en material biológico como orina, con límites de detección de 0.1 mg/litro

(Jagner et al., 1981), así como en alimentos y tejidos (Danielsson et al., 1981) (1).

Otro método utilizado para la determinación de cadmio es la **Espectrometría por Absorción Atómica** que también ofrece la posibilidad de un análisis simple y rápido a niveles bajos de concentración. Esta técnica utiliza para atomizar la muestra el método de flama y los atomizadores electrotérmicos (horno de grafito). El de flama se usa generalmente en muestras líquidas usando flama de aire-acetileno y no se alcanzan límites de detección lo suficientemente bajos para muestras de material biológico, siendo necesario el uso de accesorios del equipo para aumentar la sensibilidad a niveles de 0.1 - 0.3 mg/litro, presentándose problemas de interferencias, sobre todo dispersión de luz de las partículas y absorción no específica de la banda ancha de absorción molecular formada, por ejemplo, por el cloruro de sodio y iones fosfato. Algunos de estos problemas se pueden solucionar usando sistemas de corrección de "background", así como separación y preconcentración con pirrolidina ditiocarbamato de amonio (APDC) en metil isobutil cetona (MIBK) (2).

Ante los métodos mencionados, el **Análisis por Activación Neutrónica Radioquímica** da la posibilidad de obtener resultados confiables a nivel de trazas (ppb). Diferentes autores han descrito separaciones radioquímicas para el análisis de elementos traza en muestras biológicas y alimentos (3), (4). Estas se basan principalmente en el uso de resinas de intercambio iónico o de medios especiales de retención de iones como el uso de pentóxido de antimonio hidratado, sulfuro de cobre o dióxido de estaño.

El método propuesto en este trabajo es una alternativa para la determinación de cadmio, combinando el análisis por activación con el intercambio iónico como método de separación. Esto permite sensibilizar la detección, dando resultados confiables, pues el proceso de destrucción de la materia orgánica se hace después de la irradiación de la muestra, evitando la contaminación, además de la versatilidad y limpieza que ofrece el método de separación usando la variación de estabilidad de los clorocomplejos en la resina Dowex 1-X8.

CAPITULO I

ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA RADIOQUIMICA

1.1. ACTIVACION NEUTRONICA

Se define la activación neutrónica como el fenómeno que consiste en la transformación de un núclido cualquiera en otro artificialmente radiactivo, mediante la captura de un neutrón.

Para provocar la activación de un material es necesario el bombardeo con neutrones. Estos últimos pueden ser producidos por un reactor nuclear, por un acelerador de partículas cargadas o por fuentes de neutrones de laboratorio.

El proceso se puede describir de la siguiente manera: una muestra que contiene diversos elementos se expone por un período de tiempo t_i a un flujo uniforme y estable de neutrones térmicos ϕ . En estas condiciones, pequeñas fracciones del número de nucleídos de los diferentes isótopos estables de todos los elementos presentes, capturarán un neutrón térmico. Por ejemplo, si la muestra contiene una determinada cantidad de cobre, que consiste de una mezcla de los isótopos estables ^{63}Cu y ^{65}Cu , una pequeña fracción del nucleído ^{63}Cu capturarán un neutrón térmico para formar el nucleído ^{64}Cu y una pequeña fracción diferente del nucleído ^{65}Cu capturarán un neutrón térmico para formar el nucleído ^{66}Cu . En cada evento el nuevo núcleo formado está en un estado de energía nuclear excitado, el que rápidamente decaerá del estado

excitado al estado fundamental del núcleo producto, emitiendo fotones de rayos gamma de diferentes energías características (5).

Para el caso de un solo isótopo determinado, se puede representar la activación con neutrones de un elemento E de número atómico Z y de peso atómico A, de la siguiente manera :



así, se produce un isótopo del elemento E con el mismo número atómico y con un peso atómico una unidad mayor, entonces nos referimos a una reacción nuclear tipo (n,γ) o captura de neutrones. Esta reacción nuclear es característica y se produce con una cierta probabilidad, la que está dada por la sección eficaz de captura para cada isótopo.

Si representamos a N como el número de átomos del isótopo ${}^A_Z E$, la velocidad de formación del nucleído producto es $N\phi\sigma$, donde ϕ es el flujo de neutrones y σ es la sección eficaz. Si el producto de la reacción (n,γ) es radiactivo este nucleído decaerá a una velocidad λN^* , donde λ es la constante de semidesintegración característica y N^* es el número de átomos del isótopo radiactivo presente en un tiempo dado, entonces la velocidad de formación neta por unidad de tiempo de los átomos del isótopo radiactivo N^* , viene dada por :

$$\frac{dN^*}{dt} = N\phi\sigma - \lambda N^* \quad (1)$$

integrando esta ecuación se obtiene la **Ecuación General de Activación** :

$$A_0 = -\frac{dN^*}{dt} = N\phi\sigma(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2)$$

donde:

$$\begin{aligned} A_0 &= \text{Actividad} \\ &\quad (\text{desintegraciones/segundo} = \text{Becquerel}) \\ t_i &= \text{Tiempo de irradiación} \\ \lambda &= \text{Constante de decaimiento} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \end{aligned}$$

Esta ecuación se aplica de manera independiente para cada radioisótopo producido en la muestra, por una reacción (n,γ) , durante la irradiación.

La actividad total de la muestra, al final de la irradiación, es la suma de los diferentes valores de A_0 . En el proceso dos términos son comunes a todos los radioisótopos producidos en la muestra durante la irradiación : ϕ y t_i ; ellos difieren en sus valores de N , σ y λ y por lo tanto los valores individuales de A_0 serán diferentes.

La expresión $(1 - e^{-\lambda t})$ o $(1 - e^{\frac{-0.693 \cdot t}{T_{1/2}}})$ es un parámetro importante y se le llama **factor de saturación S**. Su valor numérico está en el rango entre 0 y 1 : 0 para no irradiación y tiende a 1 para tiempos de irradiación largos comparados con la vida media. Cuando $S = 1$ la actividad obtenida es $A_0 = N\phi\sigma$ y se denomina **actividad a saturación**. El término saturación significa que a partir de ese momento la velocidad de decaimiento del

radionúclido es igual a la velocidad de formación, así A_0 no se incrementa más aunque se prolongue el tiempo de irradiación.

Teniendo en cuenta que el número de átomos N del elemento estable existente en la muestra irradiada es :

$$N = \frac{N_A w a}{AW} \quad (3)$$

donde :

N_A = Número de Avogadro 6.022×10^{23} át/g-át.

w = Masa del elemento presente en la muestra

a = Abundancia isotópica

AW = Peso atómico químico del elemento

y que según Högdahl (6) el factor $\phi\sigma$ se puede expresar en la forma siguiente :

$$\phi\sigma = \phi_t \sigma_0 + \phi_e I$$

donde :

σ_0 = Sección eficaz

I = Integral de resonancia del elemento

ϕ_t = Flujo térmico de neutrones

ϕ_e = Flujo epitérmico de neutrones

entonces, la Ecuación General de Activación se puede escribir de la siguiente manera :

$$A_0 = \frac{N_A w a}{AW} (\phi_t \sigma + \phi_e I) (1 - e^{-0.693t/T_{1/2}}) \quad (4)$$

La ecuación (4) expresa la actividad absoluta producida durante la irradiación de w gramos de un elemento, en función de los diversos parámetros que la determinan.

1.2. ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA.

El Análisis por Activación Neutrónica (AAN), es un método de análisis químico que utiliza el proceso de activación de una muestra con un flujo de neutrones, por lo general térmicos, para identificar y cuantificar un elemento determinado.

En el ejemplo de la irradiación del cobre, el núcleo producto que se encuentra en un estado de energía nuclear excitado, al caer al estado fundamental, lo hace emitiendo rayos gamma de energías características. Si el núcleo producto es otro isótopo estable del elemento, no se le usa para aplicar el método de AAN, pero si por el contrario, éste es un radioisótopo del elemento, su decaimiento radiactivo subsecuente se puede usar para detectar, identificar y medir la actividad inducida.

El análisis por activación neutrónica ha progresado significativamente desde su descubrimiento en 1936 por G. Hevesy y H. Levi, convirtiéndose en una herramienta analítica versátil y sensible en muchos campos de la ciencia y tecnología (7).

A diferencia de prácticamente todos los otros métodos analíticos, el AAN se basa en reacciones que ocurren con los núcleos atómicos y no con los electrones de los orbitales. Debido a las propiedades nucleares muy características y bien definidas de

los elementos, este método se aproxima al ideal presentando las siguientes ventajas :

- Alta sensibilidad, lo que permite analizar elementos a nivel de trazas.

- Requiere sólo un mínimo de manipulación de la muestra antes de la irradiación, minimizando el riesgo de contaminación y pérdida de trazas del elemento.

- El procedimiento de calibración es fácil y exacto.

- Permite hacer un análisis multielemental de gran exactitud.

- Se pueden analizar materiales, manteniéndolos intactos y con la posibilidad de repetir la medición de la misma muestra.

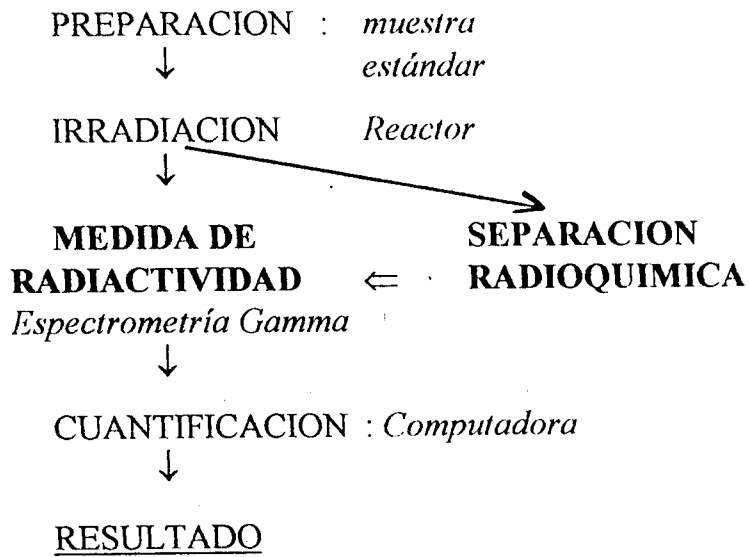
El método presenta las siguientes desventajas:

- Es caro, pues la fuente de neutrones es un equipo costoso.

- El riesgo que implica el manejo de material radiactivo.

- Es lento, pues para algunos elementos es necesario esperar un tiempo de decaimiento antes de su cuantificación.

Las etapas del método de AAN se pueden representar mediante el siguiente esquema :



La ecuación (4) es la Ecuación Básica del Análisis por Activación. Para usar dicha ecuación en el trabajo analítico, se necesita conocer los valores numéricos de a , N_A , AW , ϕ , σ , t_i y $T_{1/2}$, algunos de los cuales se conocen con exactitud o pueden medirse exactamente, esto cuando se usa el método absoluto para hacer la cuantificación. Sin embargo, si se usa el método comparativo sólo es necesario conocer el valor de $T_{1/2}$, puesto que tanto en la muestra como en el patrón los otros parámetros tienen el mismo valor y la actividad de la muestra se compara con la actividad de la muestra estándar del elemento.

Cuando se escribe la ecuación (4) para muestra y estándar y luego se divide una ecuación entre la otra, ésta se simplifica y expresa de la siguiente manera :

$$\frac{A_0(\text{muestra})}{A_0(\text{estándar})} = \frac{w(\text{muestra})}{w(\text{estándar})} \quad (5)$$

Con esta ecuación no es necesario que el flujo se mantenga constante durante la irradiación.

Cuando se hace el conteo de los fotones gamma emitidos por un radioisótopo, en un detector de radiación, sólo una fracción ϵ de las desintegraciones que tienen lugar, será detectada. La magnitud de esta fracción depende de un número de parámetros: del esquema de decaimiento del radioisótopo; del tipo, tamaño, forma y condiciones de operación del detector y de la geometría de contaje. Como el estándar y la muestra se cuentan bajo las mismas condiciones, el valor de ϵ para un determinado radioisótopo es el mismo para ambos. Bajo estas condiciones para cada actividad inducida, $A'_0 = \epsilon A_0$, donde A'_0 es la razón de contaje en cuentas/segundo, donde A_0 es la razón absoluta de desintegración, expresada en desintegraciones/segundo, a tiempo de decaimiento cero.

La ecuación (5) se puede escribir expresando las razones de contaje de la siguiente forma:

$$\frac{A'_0(\text{muestra})}{A'_0(\text{estándar})} = \frac{w(\text{muestra})}{w(\text{estándar})} \quad (6)$$

El decaimiento de un radioisótopo cualquiera, sigue rigurosamente una cinética de primer orden y se puede calcular mediante la expresión:

$$A_t = A_0 e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t} \quad \text{ó} \quad A_t = e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t}$$

donde t es el tiempo de decaimiento.

La ecuación (6) se puede también escribir para un tiempo de decaimiento t , desde el final de la irradiación, de la siguiente manera:

$$\frac{A'_t(\text{muestra})}{A'_t(\text{estándar})} = \frac{w(\text{muestra})}{w(\text{estándar})} \quad (7)$$

En la práctica ésta es la ecuación usada. Esto requiere que ϵ de la muestra sea idéntico al del estándar, por lo que es necesario que ambos sean contados en el mismo detector y en la misma geometría, pero la muestra y el estándar no pueden ser contados simultáneamente, sino secuencialmente, por lo tanto una de las dos mediciones se debe corregir usando la siguiente expresión:

$$A'_t = A'_t e^{\frac{-0.693(t'-t)}{T_{1/2}}} \quad (8)$$

1.3. ANALISIS POR ACTIVACION INSTRUMENTAL Y RADIOQUIMICA

Un análisis por activación involucra dos etapas : 1) la producción de la actividad mediante la irradiación con neutrones , y 2) la identificación y medida de la actividad mediante detectores adecuados. Como la mayoría de los núclidos presentes en una muestra producen isótopos radiactivos es necesario medir selectivamente la actividad del radionúclido o radionúclidos deseados en presencia de otras actividades. Muchas veces es posible lograr esto mediante la **espectrometría de alta resolución**, pero otras veces no es posible hacer esta medición directa, ya que

predominan otras actividades que enmascaran e impiden la medida de la actividad deseada y/o la cantidad del componente buscado es tan pequeña que es indispensable usar detectores de alta eficiencia, los cuales tienen una pobre resolución. En estos casos se debe añadir una etapa más al análisis, denominada **separación radioquímica** que se efectúa después de la irradiación.

Así, se puede decir que hay dos formas de aplicar el método de análisis por activación : **1.** Forma instrumental, llamada Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI) y **2.** Con separación radioquímica, llamada Análisis por Activación Neutrónica Radioquímica (AANR).

1.3.1. Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.

En esta forma no se hace ningún tratamiento químico a la muestra irradiada y después de que ha sido activada, se la mide en un espectrómetro de rayos gamma después de esperar un tiempo determinado de decaimiento. Esta es una forma **no destructiva** del método.

1.3.2. Análisis por Activación Neutrónica Radioquímica.

Esta es una forma **destructiva del método** y juega un papel importante en la técnica del Análisis por Activación.

A pesar del gran desarrollo que han alcanzado los equipos electrónicos y los detectores gamma, que aumentan las posibilidades de un análisis no destructivo; no siempre es posible

determinar la actividad de un radionúclido usando AANI, por las siguientes razones:

1. Si se trata de un radionúclido que tiene actividad baja y están presentes otros elementos activados que interfieren en la medida.

2. Existe una necesidad cada vez mayor del análisis de elementos traza, para lo cual el AANR tiene una sensibilidad potencial, mayor que cualquier otro método analítico.

Una separación radioquímica consta principalmente de las siguientes etapas :

a) Disolución de la muestra irradiada en presencia de portadores.

Con los reactivos utilizados para disolver la muestra se añade, como portadores, cantidades conocidas de los elementos de interés, usualmente en el rango de 0,1 mg a 20 mg en forma no radiactiva y por lo general usando soluciones. La finalidad del portador es llevar la concentración del elemento traza de interés de su nivel original de traza a una concentración macro, de tal forma que se reducen al mínimo las pérdidas del elemento por adsorción o contaminación de los reactivos usados y también permite realizar la separación a escala macroquímica. Es necesario que tanto el portador del elemento como el elemento activado estén en la misma forma química y estado de valencia.

La disolución de la muestra se puede realizar siguiendo las diferentes técnicas utilizadas en la química analítica. Es importante

tener en cuenta la composición de la matriz y si se trata de muestras inorgánicas que requieren por lo general de una sola etapa de disolución, o de muestras orgánicas que necesitan una mineralización previa de la materia orgánica a la cual están ligados los elementos traza.

b) Separación química de la actividad o actividades de interés.

La separación química se puede hacer siguiendo cualquiera de los métodos de separación descritos en la Química Analítica. Algunos de los más usados son: precipitación; destilación, extracción con solventes; métodos cromatográficos: cromatografía por intercambio iónico, cromatografía sobre papel, cromatografía en capa fina, cromatografía de gases; usando separadores inorgánicos; etc.

1.4. ESPECTROMETRIA GAMMA

Casi todos los métodos de medida de radiación nuclear utilizan la Espectrometría de Rayos Gamma, que consiste en la obtención del espectro de energías de las radiaciones gamma emitidas por los radionúclidos. El desarrollo de esta técnica es responsable del mejoramiento en los métodos de Análisis por Activación.

La instrumentación nuclear básica en el AAN consta de:

- Un detector con un preamplificador asociado.
- Una fuente de alto voltaje

- Un amplificador espectroscópico lineal
- Un analizador multicanal de altura de pulsos (MCA).
- Un convertidor analógico digital (ADC)
- Una computadora con facilidades de entrada y salida conectada al analizador multicanal.

A veces se combinan dos o más de estas funciones, por ejemplo, el ADC y el MCA o el MCA y un sistema de computadora.

1.4.1. Detectores

El elemento básico de un detector es un cristal. La espectrometría gamma clásica utiliza los detectores de centelleo con cristales de NaI (Tl) y la espectrometría gamma de alta resolución involucra a detectores semiconductores de germanio-litio o de germanio hiperpuro.

La respuesta del detector a la radiación gamma y el registro obtenido en el espectro resultante está sujeta a si el fotón gamma cede total o parcialmente su energía al detector, mediante los procesos de efecto fotoeléctrico; efecto Compton y producción de pares.

1. Detectores de Germanio.

Los detectores de germanio están compuestos de un cristal simple de un material semiconductor con una estructura de diodo P-I-N. N- y P- corresponden a las impurezas en el cristal. Las impurezas N- son átomos pentavalentes, que actúan como donadores de electrones. Las impurezas P- son átomos trivalentes, que actúan como aceptores de electrones; I- es la capa intermedia, intrínseca, sensible a la detección, libre de donadores y aceptores (8).

Existen dos configuraciones de un detector de germanio: **coaxial** y **planar**. La geometría coaxial hace posible detectores con volúmenes grandes que se usan en la detección de rayos gamma de alta energía. Los fabricados con la configuración planar, son pequeños, con baja capacitancia y niveles bajos de ruido y por lo tanto con ellos se puede obtener una alta resolución. Estos detectores son usados para la detección de fotones de baja energía.

La mayoría de detectores de germanio están hechos de germanio puro (HPGe) aunque todavía en algunos laboratorios se encuentran detectores de germanio-litio. Los detectores semiconductores trabajan a la temperatura del nitrógeno líquido (77 °K). El cristal se monta en un crióstato al vacío, térmicamente conectado a una varilla de cobre que se le llama dedo frío, éste transfiere el calor disipado del cristal al medio frío. La fig.1A (apéndice I) muestra un montaje típico de un detector de Ge usado en AAN.

2. Detectores de Centelleo.

El proceso de centelleo consiste en la conversión de la energía de las partículas radiactivas en energía luminosa en el centelleador. El tipo de proceso por el cual esta conversión de energía se lleva a cabo es distinto según el tipo de partícula y el tipo de centelleador y depende de la propiedad de ciertos cristales de disipar la energía resultante de la ionización y excitación de sus átomos en forma de energía luminosa (9).

Existen dos tipos de detectores de centelleo: orgánico e inorgánico, siendo el más usado este último.

El detector de centelleo inorgánico más usado es el cristal de yoduro de sodio activado con talio NaI (Tl). El proceso por el cual la energía de radiación gamma se convierte en energía luminosa dentro de un cristal de NaI se puede describir de la siguiente manera:

Un fotón gamma interacciona con el cristal mediante uno de los procesos mencionados anteriormente y como resultado se producen electrones de alta energía cinética. "Estos electrones pierden su energía cinética por colisiones con los átomos del cristal a los que ceden su energía, lo cual resulta en la excitación e ionización de los constituyentes del cristal"(10).

Por la presencia de un activador de talio, en una concentración aproximada de 1%, en los cristales de NaI, la energía depositada en el cristal emigra a los centros activadores o de luminiscencia, en los cuales los átomos excitados sufren

transiciones a sus estados elementales, emitiendo su exceso de energía en forma de fotones cuyo número es esencialmente una función lineal de la energía depositada por el fotón gamma en el cristal. El destello luminoso producido es colectado por la capa fotosensible de un fotomultiplicador, interactuando con el fotocátodo, produciendo la emisión de uno o varios electrones, los que son acelerados por el campo eléctrico producido por una diferencia de potencial hacia el primer dínodo, alcanzando suficiente energía para que al golpearlo cada electrón emita de dos a cuatro electrones, los cuales son acelerados y dirigidos hacia el segundo dínodo sobre el que producen el mismo efecto y así a lo largo de toda una serie de dínodos, de tal forma que un gran número de electrones aparece sobre el ánodo produciéndose un pequeño pulso eléctrico. Fig. 1.B y Fig 1.C (apendice I)

Los sistemas de detección usando NaI(Tl) tienen la ventaja de presentar una alta eficiencia y son relativamente baratos. Pero debido a la pobre resolución, el uso de éstos está limitado a conteos de fracciones de uno o sólo unos pocos radionúclidos, siempre y cuando emitan fotones gamma de energías suficientemente alejadas entre sí, o tengan, cuando menos, vidas medias suficientemente diferentes. El procedimiento radioquímico es casi siempre necesario para el uso del detector NaI(Tl).

J. Kucera y J.J.M. de Goeij, investigadores del Nuclear Research Institute de Praga, Checoslovaquia (11), en su trabajo explican las ventajas y desventajas del uso de cada uno de los tipos de detectores para un esquema de separación radioquímica. Si bien no es necesario separar en fracciones pequeñas los radionúclidos para ser detectados con un Ge que presenta una alta resolución de

energía pero baja eficiencia en comparación con uno de NaI(Tl), las interferencias mutuas de los radionúclidos pueden desmejorar los límites de detección de los elementos. Otra desventaja de los sistemas de espectrometría que usan Ge es el precio alto del equipo.

1.4.2. Preamplificador.

El preamplificador tiene las funciones de ajustar la impedancia y de convertir la carga del pulso de entrada en un pulso de voltaje de salida, así como amplificar ligeramente la señal.

1.4.3. Amplificador.

Sus funciones son: amplificación lineal de los pulsos del preamplificador a niveles óptimos para el análisis de altura de pulsos (0-10 V), mejorar la producción señal-ruido y dar una forma apropiada al pulso.

1.4.4. Analizador Multicanal (MCA)

Los impulsos eléctricos suministrados por el detector y conducidos, a través de los dispositivos electrónicos mencionados, el preamplificador y amplificador, pasan al analizador multicanal, el cual tiene asociado un convertidor analógico digital (ADC) que se encarga de convertir la altura del pulso de la señal de salida del amplificador en información digital para ser almacenada en un número de canal en la memoria. El MCA está provisto de varios cientos de celdas en los que se registra el número de impulsos de

cada tamaño recibidos durante el tiempo total de la medida. El resultado es la obtención de un **Espectro de Radiación Gamma**.

La forma del espectro está relacionada con la respuesta del detector y con determinados parámetros del mismo, como su poder de resolución y su tamaño.

La Fig. 2 (apéndice I) muestra la instrumentación empleada en análisis por activación neutrónica.

1.5. ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA DEL CADMIO.

En análisis por activación con neutrones se utiliza para la determinación la medida de la actividad del núclido radiactivo, una vez identificado mediante sus características típicas que lo hacen inconfundible de cualquier otro radioisótopo: su período de semidesintegración y el tipo y energía de las radiaciones que emite.

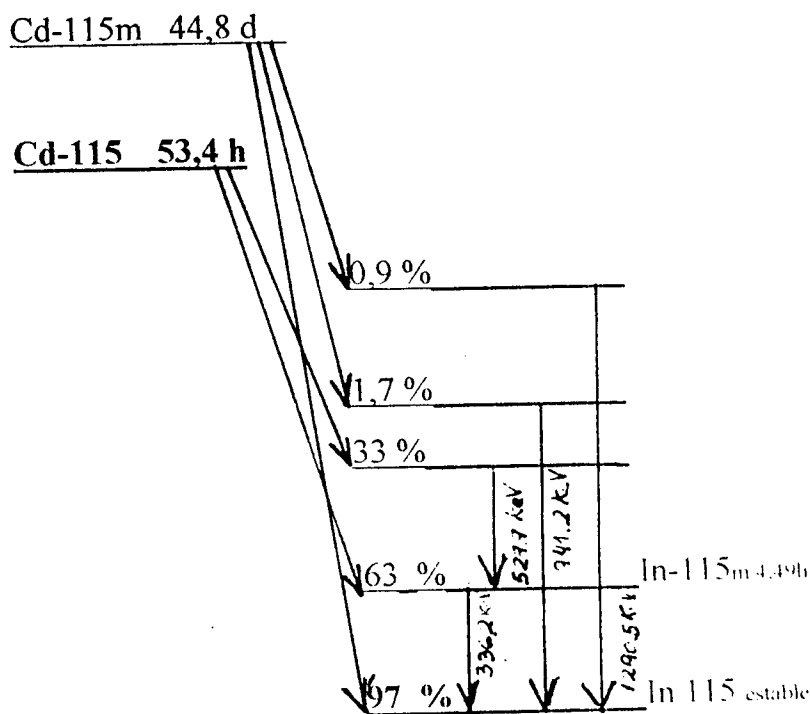
El cadmio es un elemento que puede ser muy bien determinado mediante AAN. Sólo se debe tener presente el tipo de muestra a analizar y el nivel de concentración en que se pueda encontrar en la muestra, así en caso de estar presente a nivel de trazas será necesaria la separación radioquímica para sensibilizar su detección.

El cadmio tiene ocho isótopos estables y la reacción nuclear más empleada para AAN es $^{114}\text{Cd} (n,\gamma) ^{115}\text{Cd}$ por sus características favorables (12).

Para la determinación de cadmio mediante AAN se usan neutrones térmicos, pues son los que tienen mayor probabilidad de producir reacciones nucleares del tipo (n, γ) con secciones eficaces relativamente altas del orden de 0,1 a varios miles de barns, haciendo posible la determinación de elementos traza, dadas las altas sensibilidades que se pueden obtener.

La sección eficaz del isótopo con neutrones térmicos es el factor que ejerce una gran influencia en la sensibilidad, así el cadmio-114 presenta una sección eficaz térmica de 0,29 barns, lo que favorece la reacción.

S. Landsberger (13) da para el ^{115}Cd el esquema de decaimiento siguiente :



El cadmio 115 metaestable con una vida media de 44,8 días tiene dos rayos gamma de baja probabilidad de emisión de 941 keV (1,7%) y 1291 keV (0,9%). Estas proporciones bajas no son óptimas para el análisis. El estado fundamental o basal del Cd-115 con una vida media de 53,4 horas tiene un decaimiento β de 33% seguido por una emisión γ a 527 keV y resulta en un estado metaestable de In-115m con una vida media de 4,49 horas. El estado fundamental de Cd-115 tiene otro decaimiento β (63%) el cual produce directamente el estado metaestable de In-115m, que emite un rayo gamma a 336 keV. Por consiguiente, con la finalidad de usar el pico de 336 keV de energía para determinar la concentración de Cd en la muestra, los dos radionúclidos Cd-115 e In-115m deben alcanzar un equilibrio de transición o estado estacionario en el cual la proporción de la actividad de los dos isótopos no cambie con el tiempo.

$$\frac{A(^{115m}\text{In})}{A(^{115}\text{Cd})} = C \{ 1 - \exp[(\lambda_{\text{In}} - \lambda_{\text{Cd}})t] \}$$

donde $A(^{115m}\text{In})$ y $A(^{115}\text{Cd})$ son las radioactividades de los dos isótopos; (s^{-1}) y λ_{In} y λ_{Cd} son las constantes de decaimiento de los isótopos, con 0,15403 y 0,01298 h^{-1} , respectivamente; C es una constante y t es el tiempo de decaimiento (en h). Para alcanzar una constante de 99% la duración del tiempo de decaimiento debe ser :

$$t = \frac{\ln(100)}{(\lambda_m - \lambda_{cd})} = 32,7 \text{ h}$$

Este tiempo de decaimiento también previene de interferencias del In-115 producidas por la reacción nuclear (n,n') si estuviera presente indio en la muestra.

Aunque no existe una interferencia espectral significativa para el fotopico del cadmio 115 de 528 keV, hay un pico en 334 keV a consecuencia del decaimiento de Np-239, producto de la reacción $U-238(n,\gamma)U-239$, que puede ser una interferencia espectral importante para el fotopico de cadmio de 336 keV en caso de haber una alta concentración de uranio en la muestra, pero éste no es el caso para las muestras de alimentos y material biológico. A 338.3 keV se presenta un pico de fondo del Th-232 (producto de la reacción $Th-232(n,\gamma)Th-233$ por la contribución de radiación de fondo de rayos cósmicos, así como la actividad natural presente en los materiales de construcción del equipo y de la sala de medición. Esta interferencia se soluciona fácilmente haciendo una medición larga del fondo durante 24 ó 48 horas bajo las mismas condiciones en las que se cuentan las muestras para luego restar la contribución del pico interferente en el espectro de la muestra. Así, se puede usar el fotopico de 336 keV de In-115m, que es el más sensible, para determinar la concentración de cadmio. Los rayos gamma de 528 y 336 keV no coinciden uno con otro, así que un sistema de supresión Compton puede mejorar significativamente el límite de detección y minimizar el error estadístico del pico que se detecta.

1.6. EL INTERCAMBIO IONICO COMO METODO DE SEPARACION.

De los métodos descritos en análisis por activación neutrónica radioquímica, el método por separación cromatográfica de Intercambio Iónico es uno de los más convenientes. Es una técnica de separación simple y sencilla, que ofrece grandes posibilidades y versatilidad y además se la puede aplicar a cantidades de elementos del orden de trazas, siendo usada por ejemplo por el NIST (National Institute of Standards and Technology) para el análisis de materiales de referencia certificados (14).

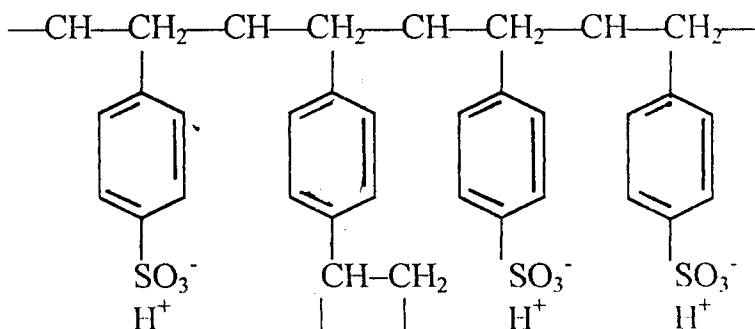
La aplicación del intercambio iónico se puede dar tanto en el análisis de muestras biológicas (15), (16), como en muestras ambientales, toxicológicas y biomédicas (17) o en muestras de alimentos (18).

Es posible, para sensibilizar el método y alcanzar bajos límites de detección, utilizar dos técnicas de separación, como el trabajo de Kueppers y Erdtman (19) donde desarrollan un procedimiento y combinan dos técnicas: precipitación y cromatografía por intercambio iónico para la determinación de trazas de fósforo en arseniuro de galio.

Existe una gran variedad de esquemas de separación usando la cromatografía de intercambio iónico y la bibliografía al respecto es amplia y variada.

La separación se basa en el intercambio de iones en la fase estacionaria que es un polímero de estireno entrecruzado con divinilbenceno y que corresponde a la resina, a la que se le introduce grupos funcionales iónicos, dando lugar a los cuatro tipos de resina más utilizados en Química Analítica: catiónica ácida fuerte, catiónica ácida débil, aniónica base fuerte y aniónica base débil.

Las resinas de intercambio catiónicas (ácidas) son preparadas por sulfonación del polímero. Una fórmula típica es :



Las resinas de intercambio aniónicas (básicas) se forman por clorometilación y luego por reacción con una amina terciaria para producir una resina fuertemente básica. Una estructura típica se formaría reemplazando el grupo sulfónico -SO_3^- , H^+ en la resina catiónica con $\text{-CH}_2\text{-NR}_3^+$, OH^- . Debido a que la forma OH^- es menos estable sobre los 50°C , la resina es comercializada en la forma Cl^- la cual puede ser convertida fácilmente a la forma OH^- lavándola con una solución diluída de NaOH .

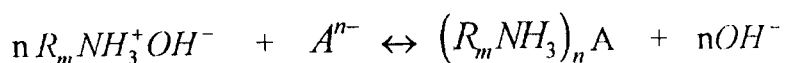
En la resina aniónica base fuerte, el grupo básico es el anión hidroxilo que puede ser intercambiado con otros aniones. Las

resinas tipo base fuerte tienen el grupo amonio cuaternario y las resinas base débil tienen el grupo amino.

Las reacciones de intercambio se pueden representar de la siguiente manera:



y



Una propiedad particular de algunas resinas es el efecto complejante, permitiendo la separación de iones metálicos en una resina de intercambio aniónica, al convertir los iones metálicos en complejos aniónicos. El agente complejante es un anión tal como Cl^- , (I^- o Br^-); se agrega un ácido del anión complejante en concentración alta para formar un complejo aniónico del metal.

El ácido clorhídrico concentrado forma clorocomplejos aniónicos con la mayoría de los metales, los que pueden ser adsorbidos en una columna de intercambio aniónico tipo amonio cuaternario como grupo funcional, con excepción de los alcalinos, alcalino térreos, $Al(III)$, $Ni(II)$ y $Cr(III)$.

Kraus y Nelson (20) han proporcionado datos sobre los coeficientes de distribución de muchos elementos de la tabla periódica en la resina aniónica fuertemente básica. Dowex I, para diversas molaridades de ácido clorhídrico y los han clasificado en tres grupos con respecto a su comportamiento en el intercambio aniónico:

1. Elementos que no son adsorbidos de las soluciones de ácido clorhídrico a ninguna concentración. En esta clase están los metales alcalinos, los alcalino-terreos y en gran parte los elementos del grupo III-B (Y a Ac). El Al(III) está también en este grupo de iones no-adsorbibles, así como también Ni(II) y Th(IV).

2. Elementos que muestran un incremento en la adsorción con el incremento en la molaridad del HCl y usualmente buena adsorción sólo a alta molaridad del HCl. Algunos de estos elementos muestran adsorción máxima.

3. Elementos ubicados principalmente en la parte central de la tabla periódica, que muestran adsorción decreciente con el incremento en la molaridad del HCl, al menos en la región de 1 a 12 M del HCl. En este grupo caen la segunda y tercera fila de los elementos de transición, los cuales son reconocidos por ser excelentes formadores de complejos con iones cloruro.

La figura 3 (apéndice I) muestra la adsorción de los elementos en ácido clorhídrico. Las gráficas del trabajo de Kraus y Nelson, (logaritmo del coeficiente de distribución versus normalidad del ácido clorhídrico), indican un aumento del coeficiente de distribución con el incremento de la concentración ácida a medida que los complejos se estabilizan, luego descienden a medida que los iones cloruro compiten crecientemente por los lugares en las resinas con los iones complejos metálicos. Cada metal tiene su propia y característica dependencia de absorción con respecto a la concentración de ácido clorhídrico (21).

Con la ayuda de estos datos, se ha diseñado el esquema de separación desarrollado en este trabajo.

Mediante dichos datos se pueden hacer separaciones escogiendo la concentración de HCl a la cual uno de los elementos tiene un coeficiente de distribución alto y el otro un coeficiente de distribución bajo. El primero será retenido por la resina mientras que el otro será eluído. Luego disminuyendo la concentración de HCl al nivel en el cual el coeficiente de distribución del segundo metal es bajo, el metal puede ser eluído y así se pueden eluir varios metales (22).

1.7. QUIMICA DEL CADMIO

El cadmio tiene una configuración electrónica en su estado fundamental con dos electrones s exteriores y capas d completas, $4d^{10}5s^2$, por lo que no puede tener estado de oxidación mayor de II. Este hecho puede justificarse en base al valor muy alto de su tercer potencial de ionización igual a 38 eV.

El cadmio es un metal blando, blanco de aspecto lustroso y muy electropositivo, que se opaca fácilmente y se asemeja a los elementos de transición en la facilidad con que forma complejos, particularmente con iones haluro, amoníaco, iones cianuro y aminas.



La química del cadmio es muy similar a la del cinc. El acuo ion Cd^{++} y la mayoría de sus sales (excepto CdO y CdS) no tienen color (blancas). Las sales de cadmio del común de ácidos minerales, HNO_3 , H_2SO_4 , y HCl son solubles en agua.

Aunque el $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ y CdSO_4 (en menor grado), están disociados iónicamente en solución acuosa, los haluros de cadmio, que son solubles, no tienen una disociación completa. Riley y Gallafant (23) demostraron que en una solución 0.01 F de CdCl_2 , las especies predominantes son CdCl^+ (56%) y Cd^{++} próximo a (41%), seguida por una especie no disociada CdCl_2 (3.9%) y concentraciones mucho más pequeñas de CdCl_3^- y CdCl_4^{--} . Con exceso de ion haluro forma los complejos aniónicos CdX_3^- y CdX_4^{--} .

Si bien el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ escasamente soluble es blanco, el CdO es marrón; esta propiedad fue el indicio para su descubrimiento original en el óxido de cinc (Stromeyer, 1817) (24),



la precipitación del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ desde Cd^{++} 0.01 M empieza a pH de 8.15 y es cuantitativa a pH por encima de 10. El carácter exclusivamente básico del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se muestra por el hecho que, a diferencia del $\text{Zn}(\text{OH})_2$, no se disuelve en presencia de exceso de OH^- .

Sin embargo, el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se disuelve fácilmente en exceso de $\text{NH}_3(\text{ac})$ como un ion complejo de amonio incoloro, en el cual 1 a 4 moléculas de NH_3 reemplazan las moléculas de H_2O del ion acuocadmio.

El cadmio reacciona con ácidos oxidantes con liberación de hidrógeno y forma el ión divalente Cd^{2+} . Los compuestos complejos que forma poseen el número de coordinación cuatro, con hibridación sp^3 y una geometría tetraédrica.

De acuerdo a la clasificación de Schwarzenbach (25), quien ordena a los cationes de acuerdo a su tendencia a complejarse, el cadmio pertenece al grupo B de los cationes con una subcapa d completamente llena. La tendencia al complejamiento del ion está sujeta a la diferencia de electronegatividad entre el ion metálico y el átomo donador, así no son factores predominantes la carga y el radio como en los cationes del grupo A. Esto significa que la fuerza de enlace aumenta con la facilidad con que el ion metálico acepta electrones y el átomo ligando los dona. Los complejos son tanto más estables cuanto más noble es el metal y menos electronegativo es el átomo donador del ligando. La tendencia al complejamiento del ligando depende de su átomo coordinador y decrece en el orden $\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$.

CAPITULO II

CADMIO Y TOXICIDAD

2.1. PRESENCIA DEL CADMIO

El cadmio está distribuido en toda la corteza terrestre en una concentración de 0,15 a 0,2 partes por millón y en el agua de mar en una concentración de 0,0001 partes por millón. No existe en su estado puro sino asociado a otros minerales como los de plomo, cobre y cinc. De éstos el más importante es el mineral de cinc que puede contener hasta 0,3 partes de cadmio por cada dos partes del mismo (26).

La primera purificación tuvo lugar en 1817 a partir de carbonato de cinc. El cadmio es considerado como un metal del siglo XX, pues más del 65% de la producción acumulativa del mundo tiene lugar en las últimas tres décadas.

Actualmente se produce en todo el mundo alrededor de 17244 toneladas de cadmio anualmente. De este total, 3576 toneladas (21%) son producidas en América Latina, principalmente por México (1983 ton) y Perú (1081 ton) (27).

El cadmio tiene una presión de vapor relativamente alta. Su vapor se oxida en el aire rápidamente para producir óxido de cadmio. Cuando están presentes gases o vapores de dióxido de carbono, vapor de agua, dióxido de azufre, trióxido de azufre o cloruro de hidrógeno, el vapor de cadmio produce carbonato.

hidróxido, sulfito, sulfato o cloruro, respectivamente. Estos compuestos se pueden formar en cantidades significativas y ser emitidos al ambiente.

Algunos compuestos de cadmio, tales como sulfuro, carbonato y óxido son insolubles en agua. No hay información sobre la solubilidad de éstos en fluidos biológicos, en el tracto gastrointestinal y pulmones. Los compuestos insolubles en agua pueden convertirse en sales solubles en la naturaleza bajo la influencia del oxígeno y ácidos; sulfato, nitrato y haluros de cadmio son solubles en agua. La mayoría del cadmio encontrado en mamíferos, aves y pescado probablemente está ligado a moléculas de proteína.

2.2. CADMIO COMO CONTAMINANTE

El cadmio se encuentra en casi todos los organismos en pequeñas cantidades, aunque no se sabe si tiene importancia para la fisiología de los organismos vivos. La presencia natural del cadmio en el medio aparentemente no ha ocasionado problemas significativos para la salud, pues se encuentra en concentraciones bajas. La amplia utilización del cadmio en la industria, en cambio, hace que sea uno de los más frecuentes contaminantes del ambiente.

El cadmio es considerado como un **contaminante**. El metal ha sido revisado por el Registro Internacional de Productos Químicos Potencialmente Tóxicos del Programa Ambiental de las Naciones Unidas y como resultado ha sido incluido en la lista de

procesos y sustancias químicas consideradas potencialmente dañinas a nivel global (28).

2.3. FUENTES DE CONTAMINACION

La contaminación del medio ambiente es producida por actividades humanas en minería e industria.

Los daños en la salud que se atribuyen a las fuentes antropogénicas del ambiente general de cadmio son distintos de los verificados en relación con las fuentes ocupacionales. Esto se debe en parte a las formas fisicoquímicas de presentación del cadmio, a los mecanismos de que se vale para llegar a los órganos por donde se absorbe y a los mecanismos de excreción (29).

2.3.1. FUENTES DE CONTAMINACION EN EL AMBIENTE OCUPACIONAL.

Las fuentes de contaminación en el ambiente ocupacional, que van a determinar en gran parte la exposición de la población, son :

1. **Actividades mineras;** que causan las concentraciones más altas del cadmio, cuya exposición es importante tanto para los mineros como para otros individuos que trabajen en las mismas instalaciones o cerca de ellas.
2. **Actividades industriales;** como componente de la materia prima, generando concentraciones ambientales muy altas, como es el caso de las industrias de baterías y colorantes o como parte de los subproductos de proceso, como es el caso de la obtención de

cinc. Las industrias que han presentado mayor riesgo por la presencia de cadmio son las siguientes: baterías y acumuladores, cables eléctricos, células fotoeléctricas, cloruro de polivinilo (PVC), colorantes de cadmio, equipos para ruedas, equipos nucleares, fusibles, joyería, laminados a vapor, soldadura, tapones de extinguidores y cinc.

2.3.2. FUENTES DE CONTAMINACION EN EL AMBIENTE GENERAL

Las fuentes de contaminación del ambiente exterior no ocupacional, sobre todo en ciudades, son las actividades industriales y las actividades mineras. Otras fuentes son la incineración de materiales de residuos, la combustión de carburantes fósiles y el uso de fertilizantes fosfatados. El cadmio y sus compuestos emitidos se distribuyen y se presentan de modo diferente en los siguientes medios:

1. **Aire**; el cadmio se presenta como óxido. En ciudades con grandes actividades industriales se ha encontrado concentraciones de 0,05 a 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en oposición a las áreas urbanas no contaminadas donde se encuentran niveles de 0,005 a 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El cadmio puede penetrar al organismo por vía respiratoria y ser absorbido. En áreas muy contaminadas un individuo puede llegar a inhalar 3,5 μg de cadmio al día (30).

2. **Agua**; en regiones donde hay contaminación por cadmio, las concentraciones de éste en ríos y océanos se pueden elevar mucho y se ha encontrado niveles de 0,001 hasta 0,115 mg/l (31). La

importancia de estas concentraciones varía según la utilización que se le dé, ya sea para consumo humano o para otros usos.

3. Suelo; en áreas no contaminadas se encuentra cadmio en el suelo en concentraciones de alrededor de 1ppm. La contaminación del suelo por depósito de partículas del aire o por agua contaminada por actividades industriales, ha determinado concentraciones de hasta 16 ppm.

4. Alimentos; determinaciones hechas en algunos países, demostraron que la ingestión de cadmio puede ser de 10 - 60 $\mu\text{g}/\text{día}$ para una persona de 70 kg. En algunas partes se ha encontrado casos con ingestión de hasta 150 $\mu\text{g}/\text{día}$. Entre el 90 y 95% del cadmio ingerido es eliminado por las heces, lo que hace que la importancia de la ingestión de cadmio sólo sea significativa cuando existe un alto índice de contaminación ambiental, lo cual repercute en las concentraciones de cadmio en los alimentos.

5. Tabaco; cada cigarrillo contiene alrededor de 1 - 2 μg de cadmio. Parte de éste se elimina con la combustión, pero se inhala de 0,1 a 0,2 $\mu\text{g}/\text{cigarrillo}$, lo que puede causar una acumulación de 15 mg de cadmio en el organismo al cabo de 20 años de haber fumado 20 cigarrillos diarios.

2.4. TOXICIDAD DEL CADMIO

El cadmio ingresa al organismo por inhalación o ingestión. El tamaño y la solubilidad de las partículas inhaladas determinan la concentración y la posibilidad de difusión del cadmio de los pulmones hacia la sangre, parte de las partículas inhaladas ascienden por acción de los cilios, pasan al esófago y se absorben parcialmente en el tracto intestinal. Las partículas que no son

absorbidas , ni digeridas, ni eliminadas en las secreciones, van a constituir los depósitos de cadmio en el árbol respiratorio.

Más del 70% del cadmio que circula en la sangre se encuentra en los hematíes. El cadmio es un **agente tóxico acumulativo** con una vida media biológica de varios años. La carga de cadmio en el organismo aumenta con la edad y es mayor en los fumadores que en los que no fuman (32).

El cadmio absorbido es transportado por la sangre a diversos órganos y tejidos, principalmente a riñones e hígado. En el organismo, el 50% del cadmio absorbido se encuentra en órganos. Otros órganos que acumulan cadmio son los músculos, páncreas, glándulas salivales y el sistema nervioso central. El cadmio atraviesa la barrera placentaria. La placenta hace de depósito de cadmio, el cual al ser saturado por éste permite el paso transplacentario del metal.

La eliminación de cadmio acumulado en el organismo se hace a través de la orina y las heces.

En los procesos de absorción y de transporte del cadmio en la sangre, tiene una participación importante una proteína de bajo peso molecular llamada metalotioneína, a la cual se une el cadmio.

Es posible encontrar cadmio en la leche materna de mujeres contaminadas, no expuestas ocupacionalmente, desde 35 µg/l en los primeros días después del parto hasta valores de 0,1 µg/l para el período de hasta 6 meses post-parto.

2.5. EFECTOS POR TOXICIDAD

La clínica de las intoxicaciones por cadmio es variable, según su vía de penetración, la cantidad absorbida, el tiempo de exposición y las características propias del individuo expuesto. Así, pueden presentarse :

1. **Manifestaciones agudas; por inhalación**, con fiebre, alteraciones digestivas, dolor torácico, disnea y edema agudo de pulmón, el que puede determinar la muerte por insuficiencia respiratoria o **por ingestión**, con síntomas de náuseas, vómitos, dolores abdominales y cefalea. Estos síntomas aparecen con la presencia de cadmio en agua o alimentos en concentraciones de alrededor de 15 ppm (33).

2. **Manifestaciones crónicas; por inhalación** prolongada de trabajadores expuestos que produce enfisema pulmonar y enfermedad de los túbulos renales, con proteinuria. También se presentan otros efectos como anemia, alteraciones hepáticas y cambios en el metabolismo de los minerales. La **ingestión** prolongada de cadmio produce una grave enfermedad ósea, problemas gastrointestinales, daño renal y trastornos hepáticos (34).

3. **Manifestaciones específicas;** algunos daños al organismo causados tanto por inhalación como por ingestión, son:

- **Riñones:** uno de los efectos más típicos y precoces de la larga exposición al cadmio es el daño que sufre la función renal, manifestándose con una intensa proteinuria tubular, que puede resultar en una excreción de proteínas 10 veces superior a lo

normal y hasta 1000 veces para las de bajo peso molecular, como la beta-2-microglobulina.

- Pulmones: son órganos críticos en la exposición al polvo de cadmio. Presentando neumonitis química, tos, expectoración, molestias torácicas y disfunción pulmonar.

- Aparato gastrointestinal: la administración oral de 10 mg de cadmio puede originar trastornos gastroduodenales con náuseas y vómitos.

- Sangre: el cadmio tiene efecto de interferencia en la absorción del hierro de los alimentos, provocando disminución de los niveles de hemoglobina.

- Aparato cardiocirculatorio: eleva la hipertensión arterial cuando el índice de cadmio es alto.

- Huesos: causa la enfermedad itai-itai con dolores óseos y musculares, además, osteomalacia y grados variables de osteoporosis.

- Efectos carcinógenos: el cadmio incrementa la incidencia del cáncer de próstata y del aparato respiratorio en trabajadores expuestos por largo tiempo a óxido de cadmio.

- Efectos mutagénicos y teratogénicos: en estudios experimentales se han observado alteraciones cromosómicas en personas expuestas al cadmio.

No se han descrito alteraciones teratogénicas en los hijos de personas expuestas a cadmio.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PROCEDIMIENTO DE ANALISIS

3.1.1. Preparación de muestras y estándares.

Se analizaron materiales de referencia certificados por cuadruplicado y cuyas concentraciones cubren un rango de 189 ppm a 21 ppb de cadmio.

Las muestras corresponden a material biológico y alimento. Todos los reactivos usados fueron de calidad para análisis. En la tabla 1 se indica el nombre y procedencia de cada muestra.

Tabla 1. Materiales de Referencia Analizados

NOMBRE	PROCEDENCIA	CODIGO
HorseKidney	IAEA (Austria)	IAEA H-8
DogfishLiver	NRCC (Canadá)	DOLT - 1
Pig Kidney	BCR (Bélgica)	CRM - 186
Rice Flour	NIES (Japón)	CRM - 10C
Copepodo	IAEA (Austria)	MA -A- 1
Total Diet	NIST (USA)	SRM - 1548
Fish Flesh	IAEA (Austria)	MA -A- 2
Wheat Flour	ARC/CL (Finlandia)	WHEAT FLOUR RM

IAEA : International Atomic Energy Agency
NRCC : National Research Council Canada
BCR : Community Bureau of Reference
NIES : National Institute of Environmental Studies
NIST : National Institute of Standards and Technology
ARC/CL : Agricultural Research Centre/Central Laboratory

150 - 400 mg de muestra se pesaron en una balanza analítica SAUTER, con una precisión de 0,01 mg; en bolsitas de polietileno limpio, previamente lavadas en ácido nítrico 1:1.

Los estándares se prepararon depositando en trozos de 3x2 cm de papel filtro Whatman 42, 50 µg de cadmio, con una micropipeta Eppendorf calibrada, a partir de una solución patrón de cadmio de 1000 µg/ml y se evaporó bajo lámpara infrarroja. Se dobló cada estándar y se empacó en bolsitas de polietileno.

Las bolsitas conteniendo las muestras y estándares se empaquetaron en trozos de papel aluminio limpio y se rotularon. Se les acomodó en un cartucho de aluminio, intercalando muestra-estándar, se selló el cartucho y se irradió. Fig. 4 (apéndice I).

3.1.2. Irradiación

El cartucho de aluminio conteniendo las muestras y estándares se irradió en la caja de la posición I-9 de la grilla del núcleo en el reactor RP-10 del Centro Nuclear RACSO de Huarangal, a un flujo aproximado de 3×10^{13} n/cm² s y por un tiempo de 8 horas.

3.1.3. Procedimiento de Separación

Después de dos días de enfriamiento de las muestras y estándares, se procedió al tratamiento químico, para lo cual se desempacaron dichas muestras, tomando las debidas medidas de seguridad para manipular material radiactivo, y se las colocó en un vaso de 100 ml debidamente rotulado. Se les dejó en pre-digestión con 1 ml de portador de cadmio de 5000 ppm y 5 ml de ácido nítrico concentrado, por 12 horas por lo menos. Se calentó la mezcla a temperatura moderada hasta que la materia orgánica fue destruída. Se retiraron los vasos y se le agregó a cada uno, 3 ml de ácido perclórico concentrado, se trató a reflujo unos minutos más para luego evaporar lentamente hasta sequedad. Fig.5 (apéndice I)

Se retomó la muestra con 10 ml de HCl 6M, haciendo lavados del vaso con porciones de dicho ácido para asegurar la recuperación completa de la muestra, luego se pasaron estos lavados por la columna de intercambio iónico. Figs.6 y 7 (apéndice I) -con resina Dowex 1X8, básica fuerte en forma cloruro, de 100-200 mallas - la cual fue previamente preparada de la siguiente manera:

Se llenó la columna con la resina de intercambio previamente lavada con alcohol y enjuagada con abundante agua destilada. Luego se la acondicionó pasando 30 ml de agua destilada para asegurar que no queden burbujas de aire y así tener una velocidad de flujo constante. Finalmente, se pasaron 15 ml de HCl 6M.

Los elementos metálicos de la muestra están bajo la forma de clorocomplejos aniónicos y entre ellos están el cadmio, hierro, cinc, molibdeno, antimonio; todos ellos son retenidos en la resina, siendo eluidos aquéllos que no forman complejos aniónicos con iones cloruro o cuyo coeficiente de distribución, a esa concentración del ácido, no es lo suficientemente alto.

Se pasaron 30 ml más de HCl 6M para eliminar el fósforo de la muestra, que ocasiona interferencia espectral en el análisis (ya que se trata de muestras de alimentos y material biológico, que en general, presentan altos contenidos de este elemento) Fig. 8 (apéndice I). Se eluyó el hierro con 10 ml de HCl 0,25M, el cinc con 10 ml de HCl 0,024M y por último el cadmio con 10 ml de buffer amoniaco-cloruro de amonio de pH = 10. Fig.9 (apéndice I)

El estándar de cadmio se procesó de la misma manera que la muestra, excepto que no se procede a la separación radioquímica. Después de llevar a sequedad se le retomó con 10 ml de HCl 6M y se envasó en el vial para su conteo.

3.1.4. Medición de la actividad inducida

El eluato que contiene al cadmio (fracción de cadmio) y el estándar se midieron después de 24 horas para lograr el equilibrio Cd-115 - In-115 (capítulo I, subtítulo 1.5). La medición se llevó a cabo en un detector de NaI (TI), tipo pozo de 3" x 3" marca 15216 HARSHAW/FILTROL 12SW12 - Serie 06173. El detector trabaja acoplado a un amplificador ORTEC modelo 485 y a un analizador multicanal CANBERRA Serie 40 con un ADC

modelo 4202. Tanto la muestra como el estándar se midieron bajo las mismas condiciones y posición en el detector.

La cadena de medición se controló y calibró con fuentes patrón de Cesio-137 y Cobalto-60 empleando los fotopicos a 661.7 keV y 1332.5 keV, respectivamente.

La tabla 2 muestra las condiciones instrumentales de medición.

Tabla 2. Condiciones Instrumentales de Medición

MULTICANAL	TENSION DEL FOTOMULTIPLICADOR	AMPLIFICADOR	DETECTOR
Canberra Serie 40 ADC Gain 254 Memoria 256	640 Voltios	Ortec GG = 50 GF = 0	Harshaw/filtrol Nal (TL) tipo pozo

Los tiempos de conteo varían según el contenido de cadmio en la muestra; éstos van de 1000 segundos para muestras con más de 100 ppm de cadmio, 1-2 horas para muestras con contenidos mayores que 1 ppm y hasta 15 horas para contenidos a niveles de ppb. Fig.10 (apéndice I)

3.2. RESULTADOS Y DISCUSION

3.2.1. Cálculos y Resultados

La evaluación del área neta de los picos se realizó utilizando el programa VISPENB, cedido por el personal científico de la División de Radioquímica del Instituto de Pesquisas Energeticas y Nucleares de Brasil y que fue desarrollado por el Prof. D. Picot del Centro Nuclear de Saclay en Francia. Las razones de contaje de la muestra, A_m y del estándar A_s se calcularon dividiendo el área neta del pico de interés entre el tiempo de contaje de la muestra. Las concentraciones del elemento en partes por millón se calcularon mediante un programa elaborado en Quattro Pro para DOS, y utilizando la siguiente expresión :

$$[\text{Cd}]_{\text{ppm}} = \frac{\frac{A_m}{A_s e^{\lambda_d t_d}} W_s (\mu\text{g})}{W_m (\text{g})} \quad (9)$$

donde :

W_s = masa del estándar en μg

W_m = masa de la muestra en g

$e^{\lambda_d t_d}$ = corrección por tiempo de decaimiento

Los resultados se han expresado en base seca, determinándose el contenido de humedad mediante el método de pérdida de peso a 80°C por un tiempo de 3 horas, tal como establecen los certificados de los materiales analizados.

El experimento se realizó en dos etapas: en la primera etapa se utilizó columnas de intercambio iónico de 13 cm de longitud y 0.07 cm de diámetro, se analizaron 5 réplicas de las muestras de los materiales de referencia, los resultados se reportan en las tablas 3 a 7 (apéndice II). En la segunda etapa se empleó columnas cortas de 7 cm de longitud y 0.07 cm de diámetro, con la finalidad de reducir el tiempo del experimento y así mejorar la sensibilidad de la detección de cadmio en la muestra; los materiales de referencia se analizaron por cuadruplicado y los resultados se reportan en las tablas 8 a 15 (apéndice II).

Para determinar el rendimiento del proceso global de ataque y separación radioquímica empleado, se aplicó dicho procedimiento a un conjunto de muestras del material de referencia **dogfish liver**, previamente marcadas con Cd-109 radiactivo. Paralelamente se prepararon 04 testigos, depositando 1.0 ml de trazador de ^{109}Cd y 9.0 ml de HCl 6 M en un vial para conteo. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 16 (apéndice II).

Las figuras 11 a 17 (apéndice I) corresponden a los espectros de una serie de fracciones colectadas en el proceso de separación del análisis de cadmio: la figura 11 corresponde al espectro del eluato de la columna después de que el cadmio ha quedado retenido en la resina. Las figuras 12, 13 y 14 corresponden a los espectros después del primer, segundo y tercer lavado de la resina con el HCl 6M respectivamente. La figura 16 muestra el espectro del eluato de Fe, donde se procedió a eluirlo con HCl 0.25M. La figura 15 corresponde al espectro después de eluir el Zn de la

resina. Por último, la figura 17 corresponde al espectro final donde se ha eluido el cadmio con buffer $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$

En la tabla 17 (apéndice II) se muestra la razón de contaje de una serie de patrones irradiados en la caja de la posición I-9 del núcleo del reactor, bajo las condiciones experimentales mencionadas.

3.2.2. **Discusión de Resultados.**

Los resultados obtenidos en el experimento usando las columnas cortas muestran un menor coeficiente de variación y por lo tanto los resultados tienen una mayor precisión. Esto se explica porque el tiempo del experimento se ha reducido a la mitad, lo que permite una mayor sensibilidad en la detección de cadmio.

En el experimento de rendimiento, se obtiene para el proceso una recuperación de $97,98\% \pm 0,58$ que representa un intervalo de confianza de 97,40% a 98,56% ($\pm 1\sigma$) y 96,82% a 99,14% ($\pm 2\sigma$).

En el espectro de la fig.11 se observa una gran interferencia espectral debido al "bremsstrahlung", provocado por la emisiones β^- del fósforo contenido en la muestra. En las fig.12, fig.13 y fig.14 se observa una disminución paulatina y significativa del "bremsstrahlung" debido a los lavados de la resina con HCl 6M. En la fig.15 se observa el espectro característico de Fe-59 cuya energía corresponde a 1099.3 keV. La figura 16 aparece el pico característico del cinc en una energía de 1115.6 keV. En la fig. 17

se observan los dos picos de cadmio a 336.3. keV y 527.9 keV respectivamente.

Las razones de contaje de los estándares irradiados demuestran que no hay una variación significativa de flujo en la posición I-9 de la caja del núcleo del reactor, donde se obtuvo, para las condiciones experimentales de la presente investigación, un promedio de 171.3 cuentas/segundo y cuyos límites de confianza están en el intervalo de 179.8 a 162.8.

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

En la presente investigación se ha puesto a punto un método para la determinación de cadmio a nivel de trazas para muestras de alimentos y material biológico, usando análisis por activación neutrónica con separación radioquímica.

Los resultados analíticos obtenidos muestran una discrepancia con los resultados de los materiales de referencia certificados de hasta 5%. El límite de cuantificación se determina en 0.040 partes por millón (40 ppb) donde la discrepancia aumenta hasta 31% y 24% con las muestras de "wheat flour" y "total diet", respectivamente.

Se ha estandarizado la posición de irradiación I-9 en la caja del núcleo del reactor para muestras de alimentos y material biológico, asegurándose que la muestra no se deteriore durante la irradiación y que tenga una actividad óptima para la manipulación de la misma, después de dos días de enfriamiento.

Los materiales de referencia utilizados permitieron verificar los datos experimentales obtenidos, en cuanto a precisión, exactitud y sensibilidad del método diseñado, comprobándose la necesidad e importancia de dichos materiales en la Química Analítica y en el Control de Calidad de resultados.

Se sugiere profundizar en el método para lograr límites de cuantificación inferiores a los obtenidos. Extender la aplicación del método a otro tipo de muestras, por ejemplo, ambientales, sedimentos, minerales, etc. Combinar dos métodos de separación para mejorar aún más la sensibilidad de la detección.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) OMS ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 134, "Cadmium", Ginebra; OMS; (1992), p.32.
- (2) AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, "Standar Methods for Examination of Water and Wastewater", 303 B; (1985), p.160-161.
- (3) Y. YVENGAR, G.V. J. Radioanal. Nucl. Chem. 110 (1987), 503.
- (4) PIETRA, R., SABBIONI, E., GALLORINI M., ORVINI, E., "Environmental, Toxicological and Biomedical Research on Trace Metals: Radiochemical Separations for Neutron Activation Analysis", J. Radioanal. Nucl. Chem. 102 (1986), 69.
- (5) VARIOS AUTORES, "Elemental Anlysis of Biological Materials", Technical Reports serie 197; Ch.7, p. 105.
- (6) HÖGDAHL, O. T., "Neutron Absorption in Pile Neutron Activation Analysis. Determination of Copper and Gold in Silver"; (1962), citado en Tesis de MSc. de Eduardo Montoya Rossi, "Evaluación y Estandarización del Análisis por Activación Neutrónica según el Método del k-sub cero en el Reactor Nuclear RP-10".
- (7) AMIEL S., "Non Destructive Activation Analysis", in Studies of Analytical Chemistry, Vol. 3 (1981).
- (8) IAEA - DOCUMENTO TECNICO-564. "Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory", Vienna, (1990) p. 53.
- (9) TRAVESI A., "Análisis por Activación Neutrónica: Teoría Práctica y Aplicaciones", (1975) p. 5.
- (10) TRAVESI, A., ob. cit.

- (11) KUCERA, J. y M de GOEIJ. "A Comparison of Two Separation Techniques using NaI(Tl) and Ge(Li) Spectrometry for Trace Element Determination". J. of Radioanal. Chem., vol. 63, N° 1 (1981) 23-40.
- (12) LANDSBERGER, S., LARSON, S. and D. WU. "Determination of Airbone Cadmium en Environmental Tobacco Smoke by INAA with a Compton Suppression System", Anal. Chem., 65, 1506-1509, (1993).
- (13) LANDSBERGER, S., LARSON, and D. WU. Ob. Cit. ref. 12
- (14) GREENBERG R., "Elemental Characterization of the National Bureau of Standars Milk Powder Standard Reference Material by Instrumental and Radiochemical Neutron Activation Analysis", Anal. Chem., 58, 2511-2516 (1986).
- (15) BRANDONE, A., BORRONI, P.A., GENOVA, N., "Determination of Arsenic, Cadmium and Mercury in Biological Samples by Neutron Activation Analysis", 57, 2, 83-94, (1983).
- (16) HAAS, H.F., "Ein Trennerfahren zur Bestimmung von Ag, Cd, Hg und Zn in Biologischem Material durch radiochemische Neutronenaktivierungsanalyse", Anal. Chem. 324, 13-18, (1986).
- (17) PIETRA, R., SABBIONI, E., ob. cit. referencia (4).
- (18) CORTE, E., GRAS, N., MUÑOZ, L., CASSORLA, V., "A Study of Some Trace Elementes in Infant Foods", J. of Radioanal. Chem., Vol. 69, 1-2, 401-415, (1980).
- (19) KUEPPERS AND ERDTMAN, J. of Radioanal. Nucl. Chem., 168(2), 457-464, (1993).
- (20) KRAUS, K.A. AND NELSON, F. "Anion Exchange Studies of the Fission Products", copyright 1955 by UN-IAEA, reprinted from Proc. 1st. U.N Intern. Conf. Peaceful, Geneva, vol. 7, 113-125, (1955).

- (21) WALTON, H. "Principios y Métodos de Análisis Químicos", 2da. de. De. Reverté, México p.166, (1970).
- (22) GARY D., CHRISTIAN. "Analytical Chemistry", 4ta. de. p. 454, (1986).
- (23) J. LINGANE JAMES. "Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements", Ch. 7, p. 36.
- (24) J. LINGANE JAMES. "Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements", Ch. 7, p. 35.
- (25) SCHWARZENBACH, G. Citado en RINGBON, A. "Formación de Complejos en Química Analítica", De. Alhambra, p.5, (1979).
- (26) GALVÃO AC, LUIS. "Cadmio", Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, OMS", Mexico Serie 4 (1987).
- (27) GALVÃO, LUIS. Ob. cit., Cuadro Producción de algunos Metales en Latinoamérica, 1983, U.S. Dpto. of the Interior, Washington , (1984).
- (28) VARIOS AUTORES. "Cadmium", OMS, Ginebra, (1983).
- (29) GALVÃO, L. A.C. "Cadmio", Ob. Cit. ref. 23, p.3
- (30) GALVÃO, L. A. C. "Cadmio", Ob. Cit. ref. 23, p.4
- (31) GALVÃO, L. A.C. "Cadmio", Ob. Cit. ref. 23, p.4
- (32) OMS. "Informe de un Grupo de Estudio. Límites de Exposición Profesional de los Metales Pesados que se Recomiendan por Motivos de Salud", Ginebra, (1980). p. 23
- (33) GALVÃO, L. A. C. "Cadmio", Ob. Cit. ref. 23, p.11
- (34) GALVÃO, L. A. C. "Cadmio", OB. Cit. ref. 23, p.12

APENDICE I: FIGURAS

FIGURA 1.A. MONTAJE DE UN DETECTOR DE GERMANIO

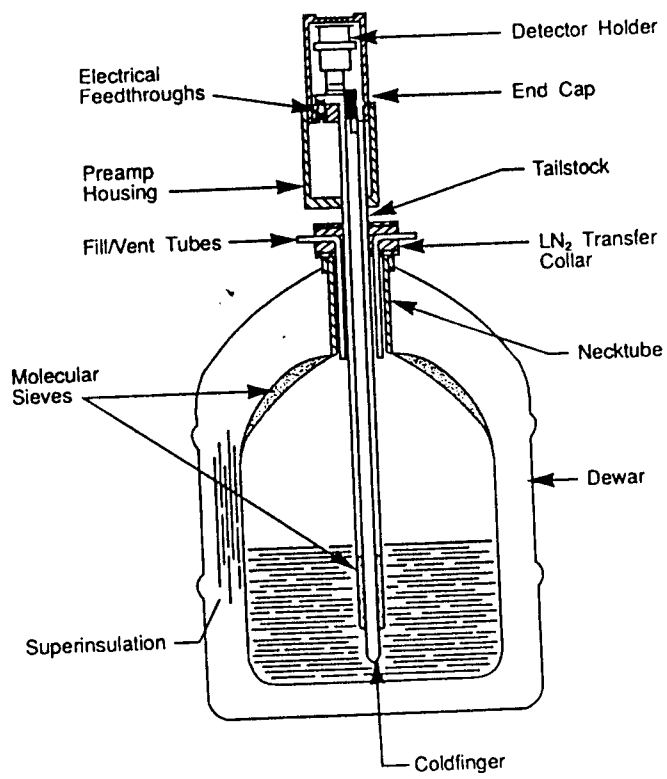


FIGURA 1.B DETECTOR DE CENTELLEO

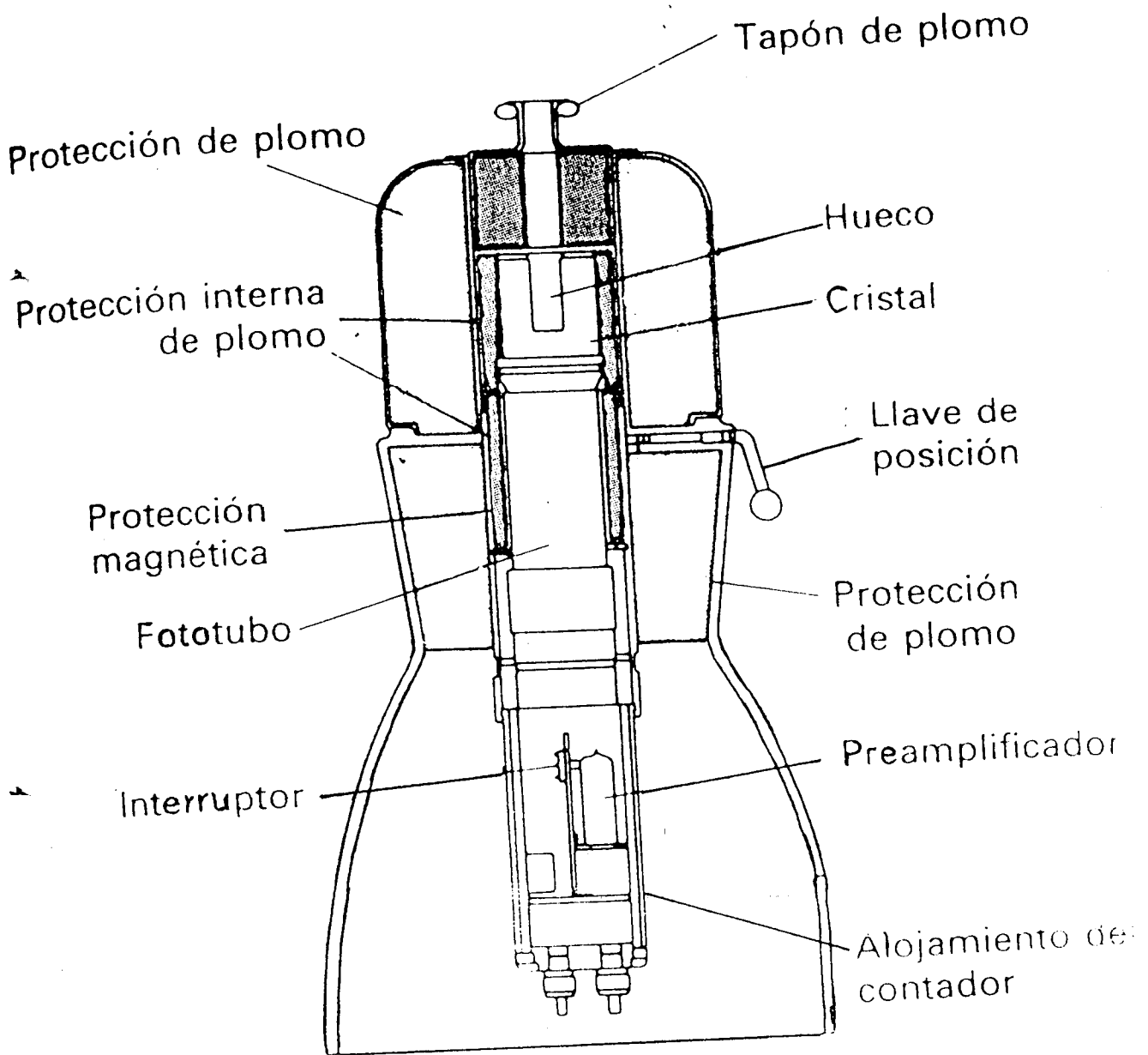


FIGURA 1.C SECCION TRANSVERSAL DEL TUBO FOTOMULTPLICADOR

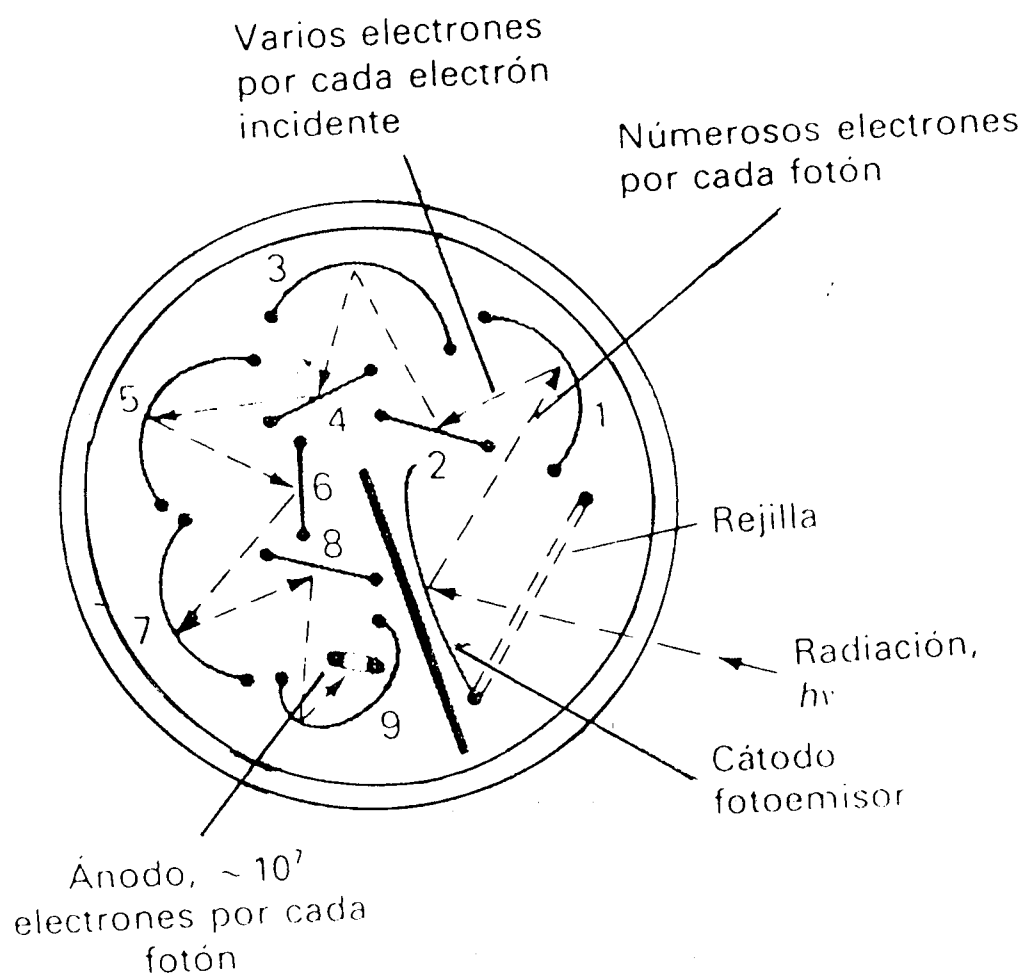


FIGURA 2. INSTRUMENTACION UTILIZADA EN ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA

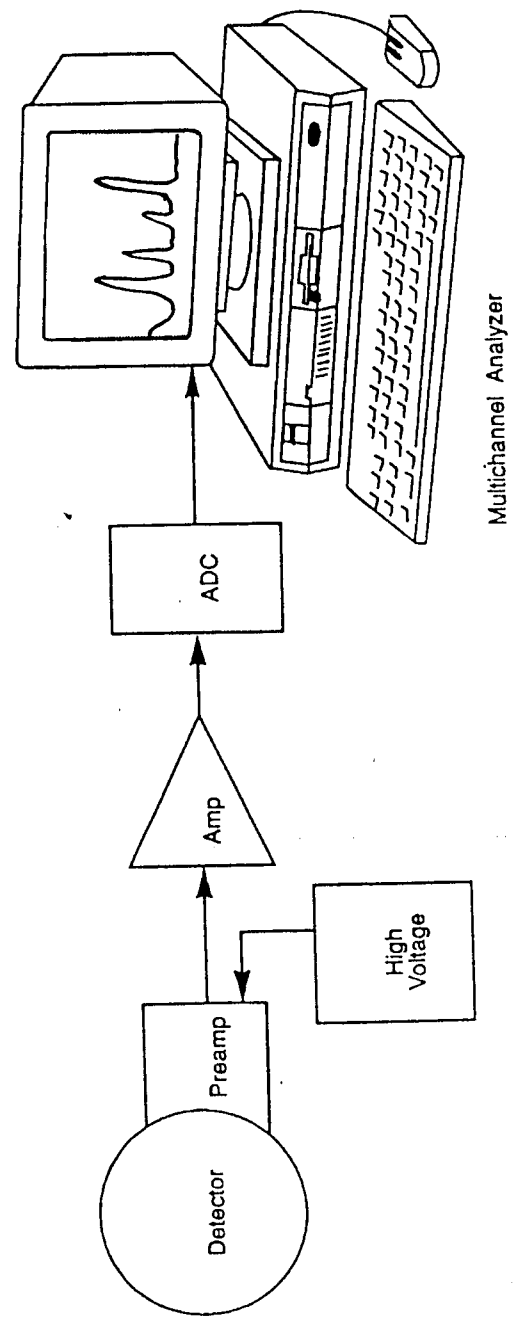


FIGURA 3. ADSORCION DE LOS ELEMENTOS DE HCl

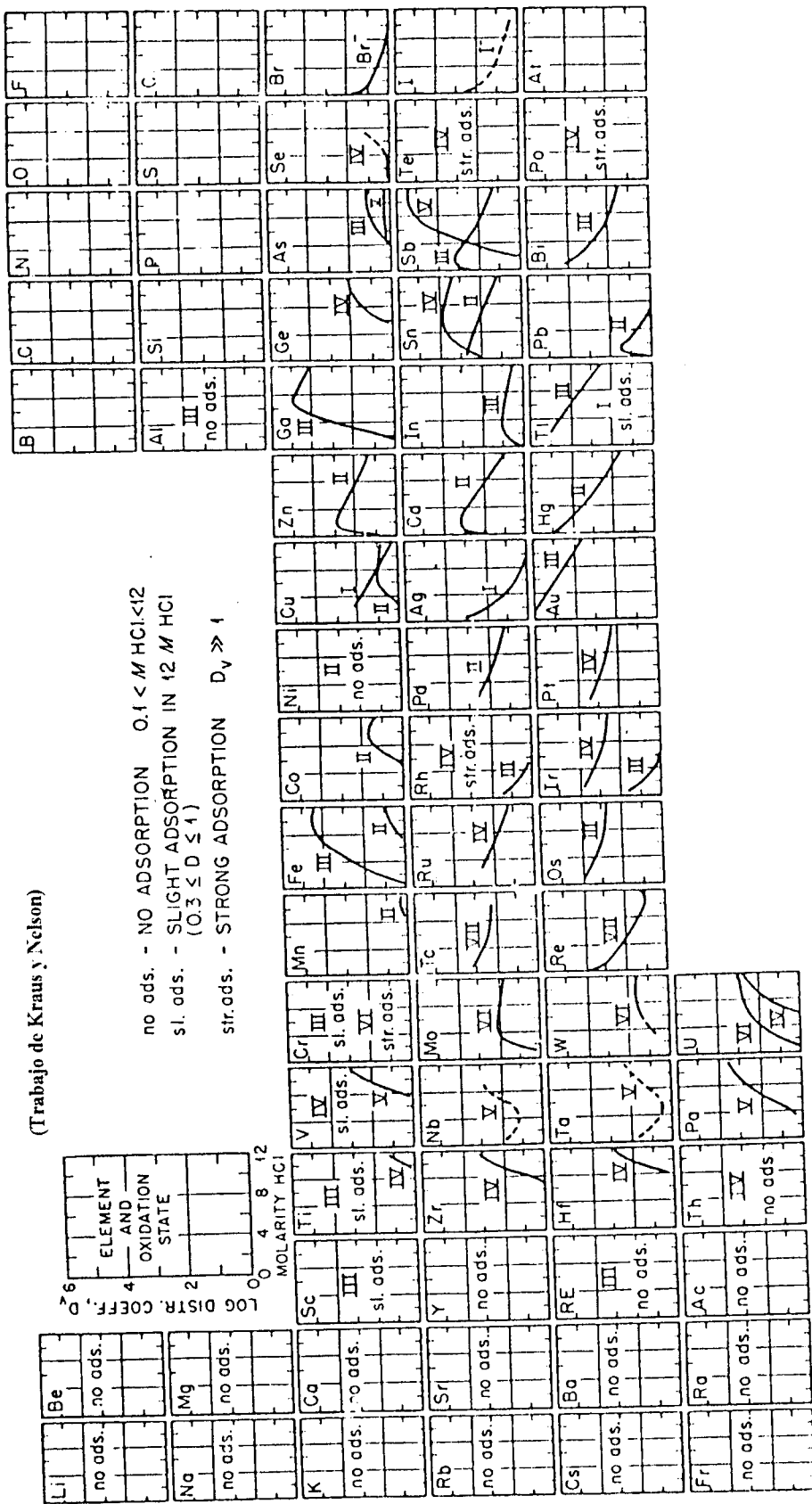


FIGURA 4.

- A) BOLSITA DE POLIETILENO
- B) EMPAQUE DE MUESTRA
- C) CARTUCHO DE ALUMINIO PARA IRRADIACIÓN

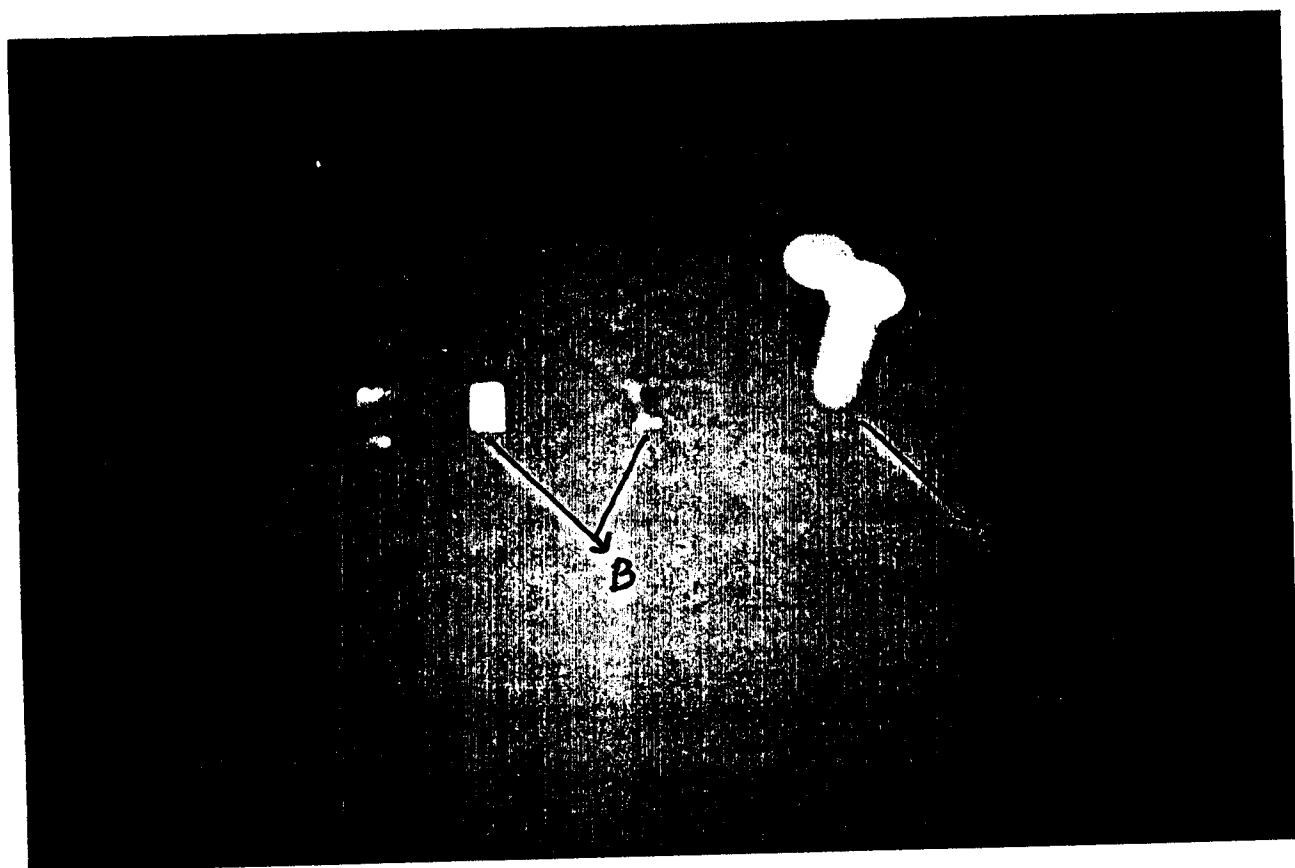


FIGURA 5. ATAQUE DE MUESTRAS HASTA SEQUEDAD

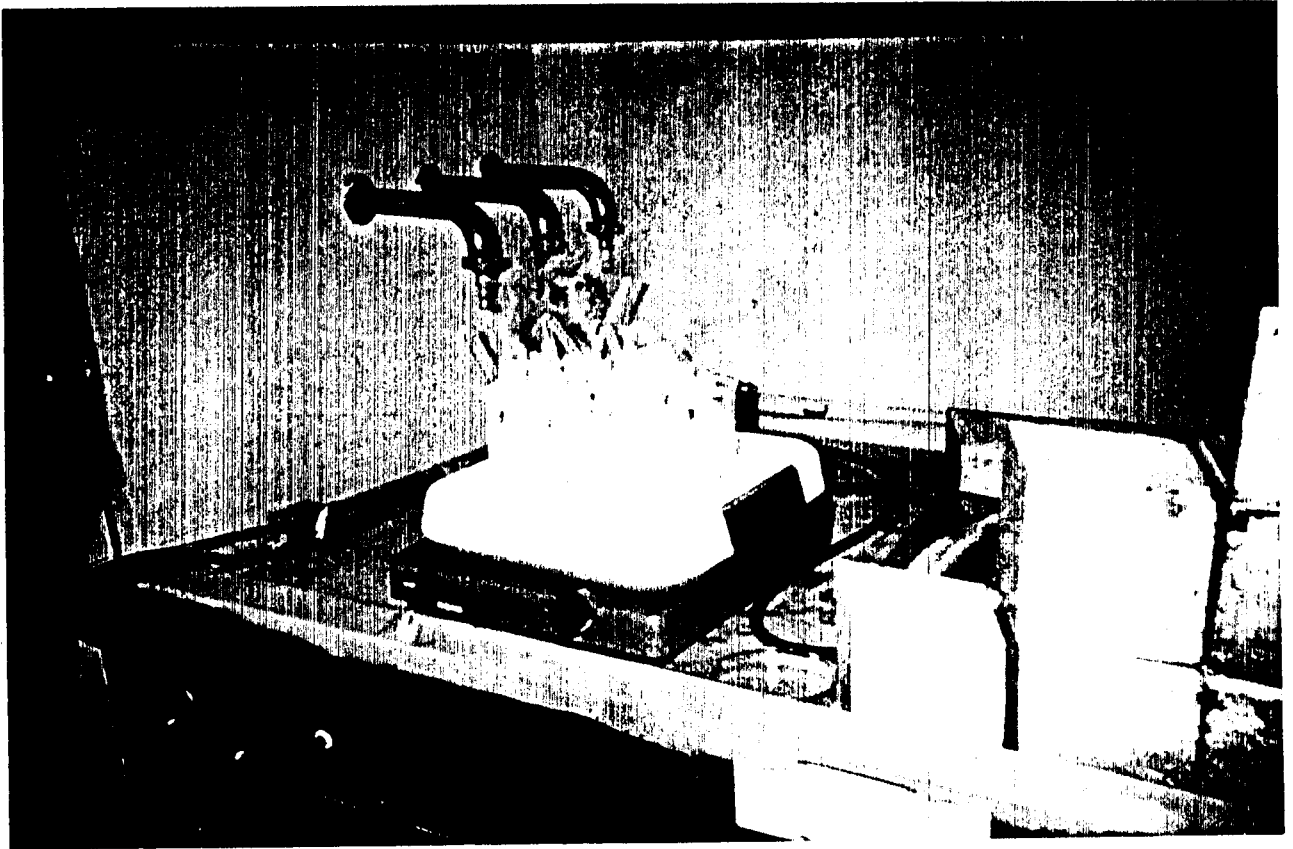


FIGURA 6. RETOMA DE MUESTRA CON HCI 6M

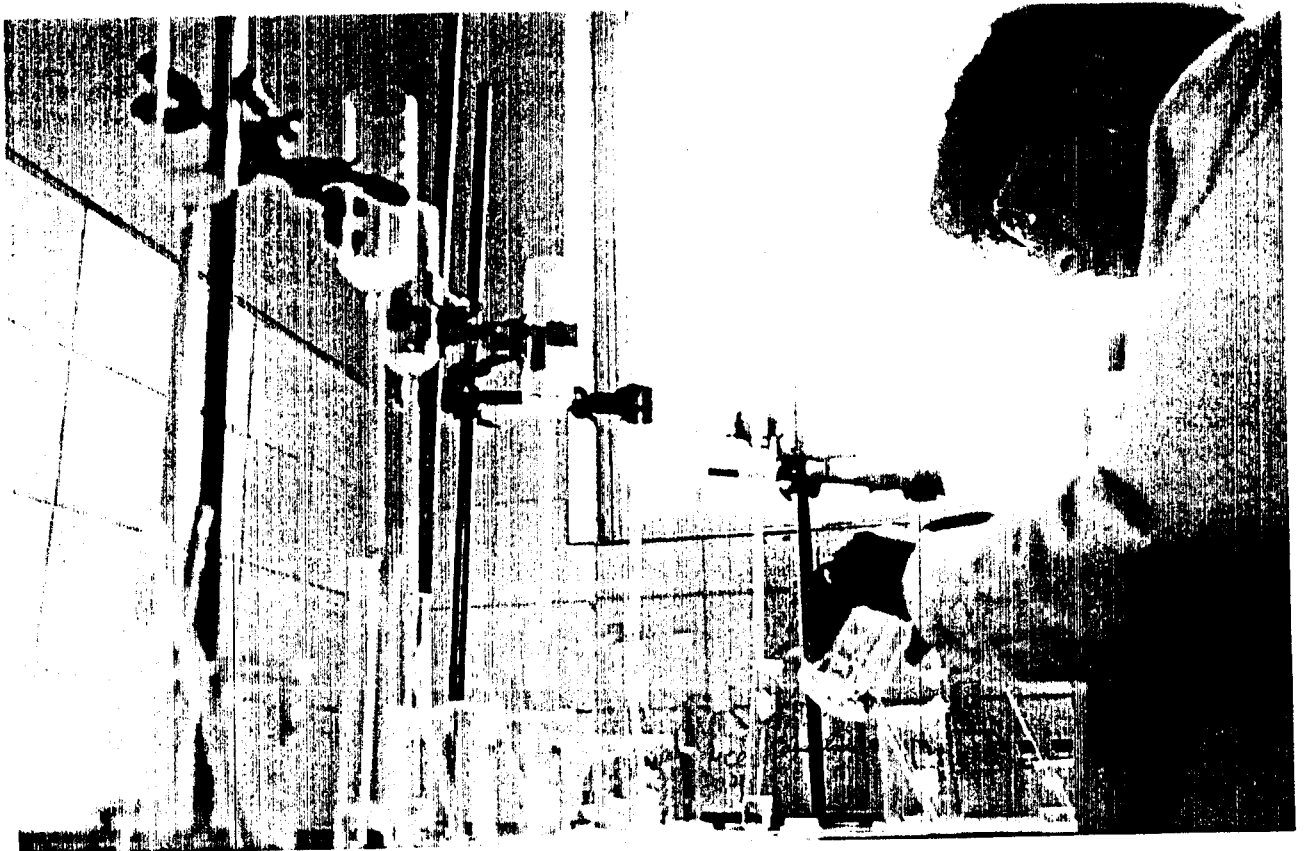


FIGURA 7. RETENCION DE CADMIO EN LA RESINA

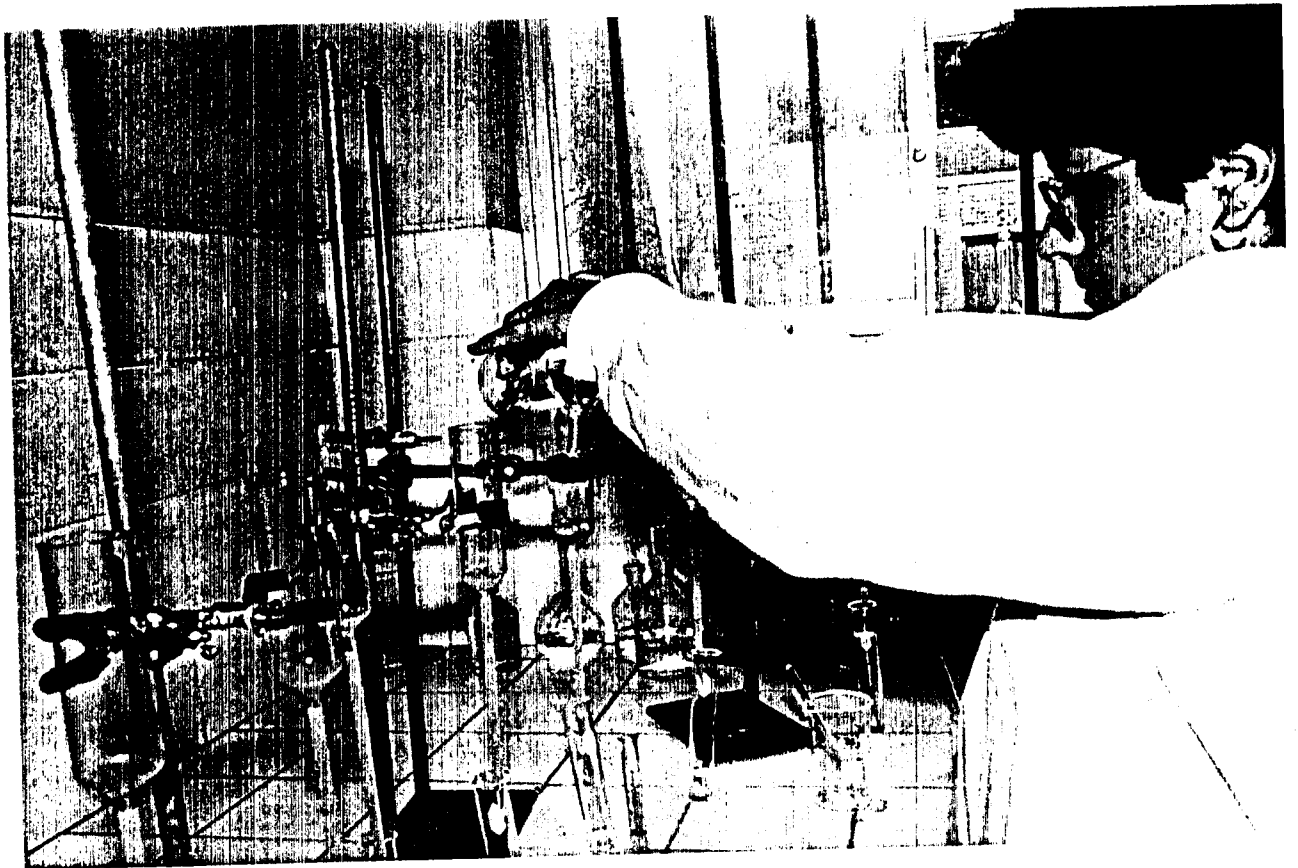


FIGURA 8. LAVADOS DE RESINA CON HCl 6M

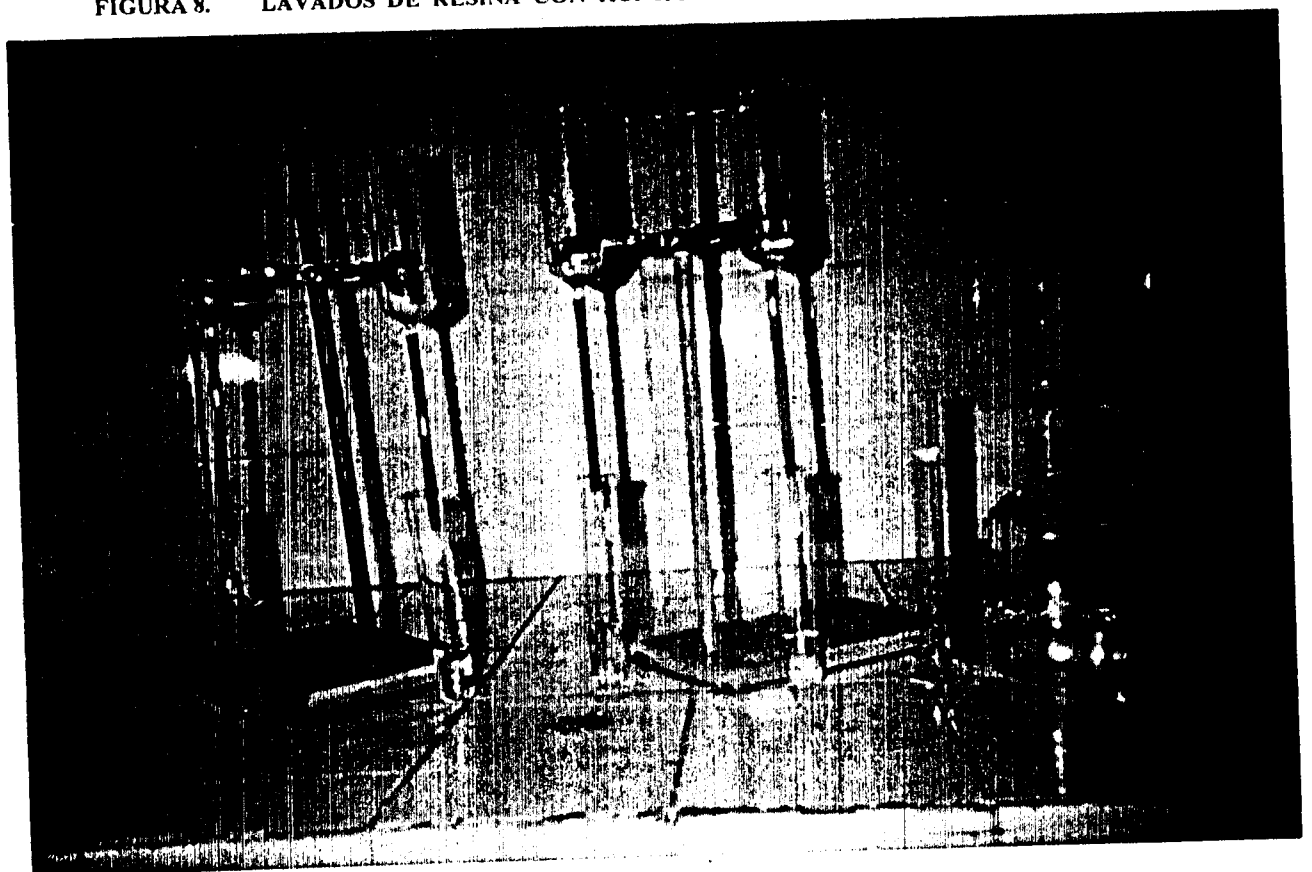


FIGURA 9. ELUCION DE CADMIO CON BUFFER NH_3 - NH_4Cl EN VIALES PARA CONTEO

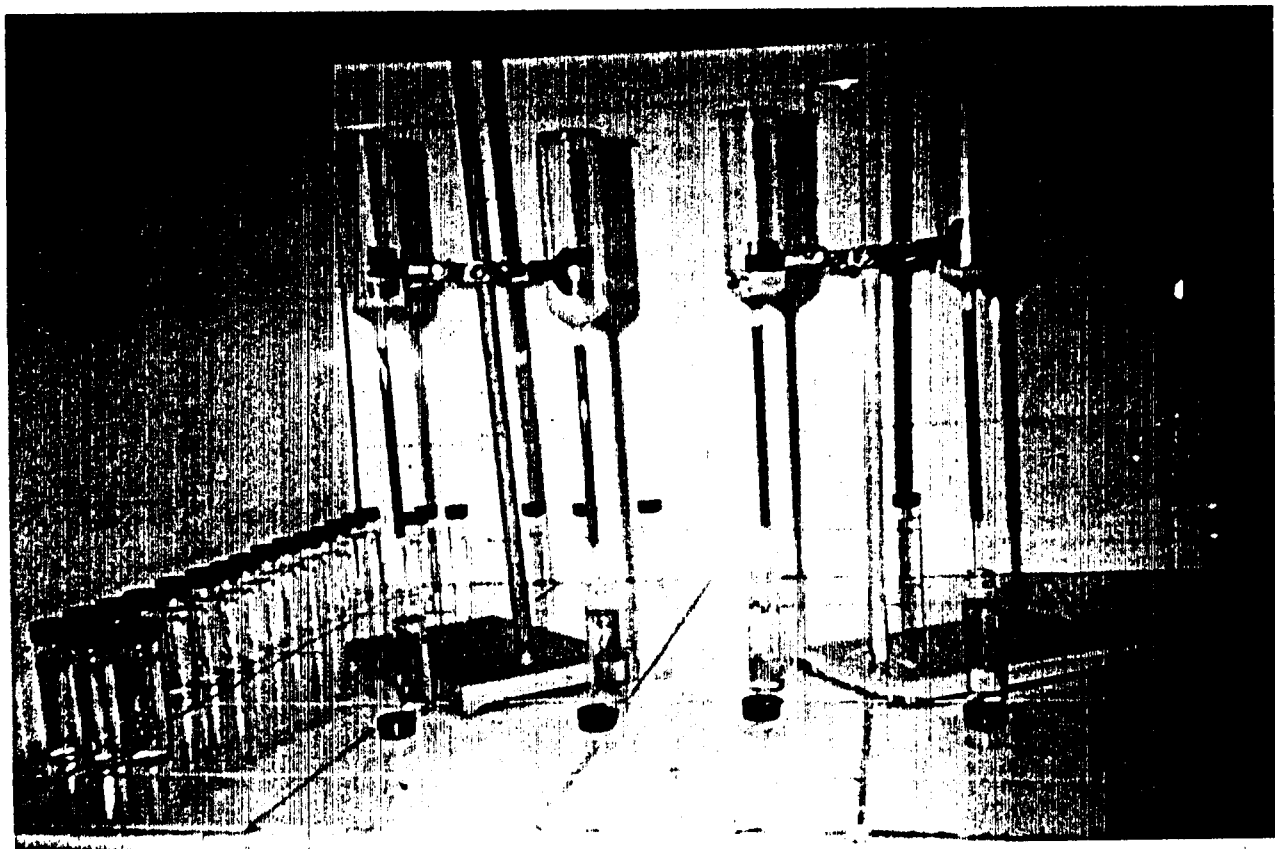
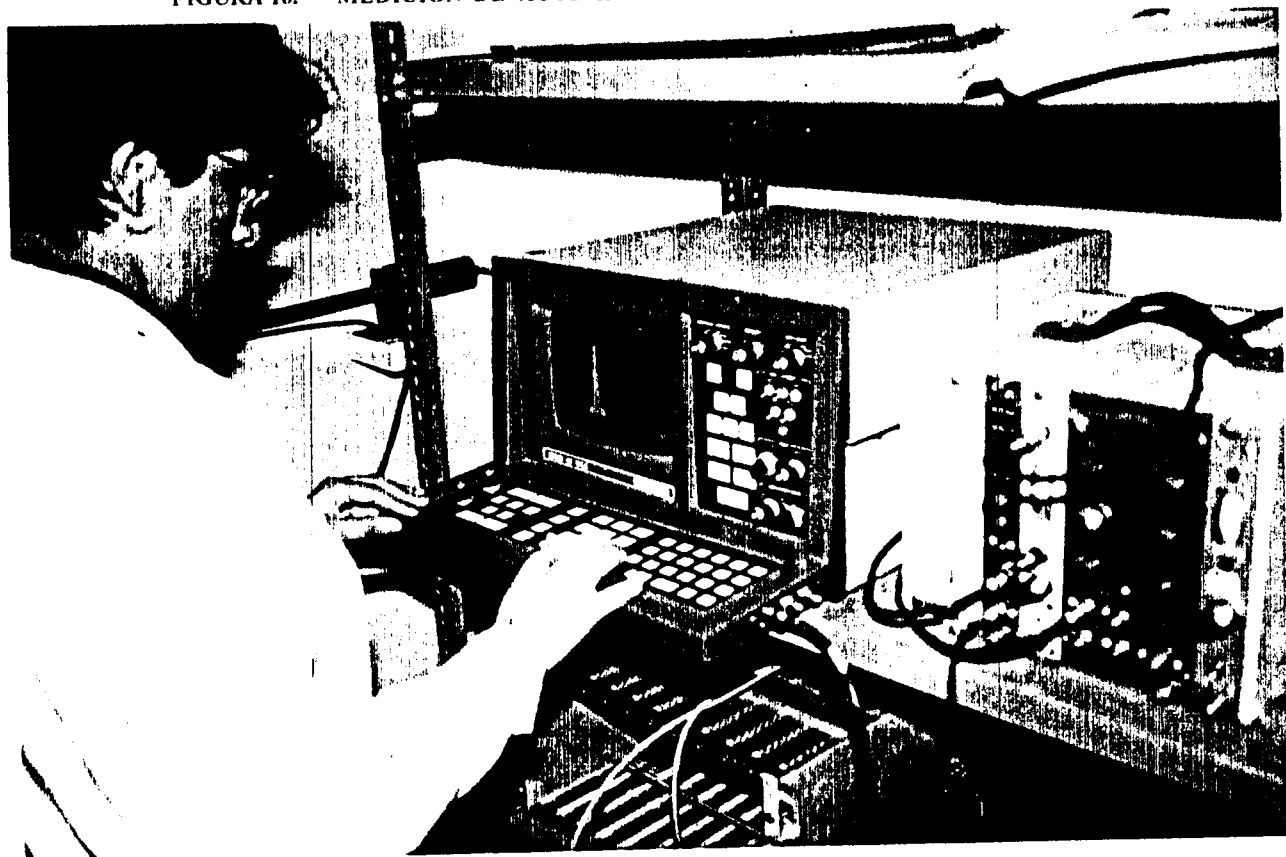
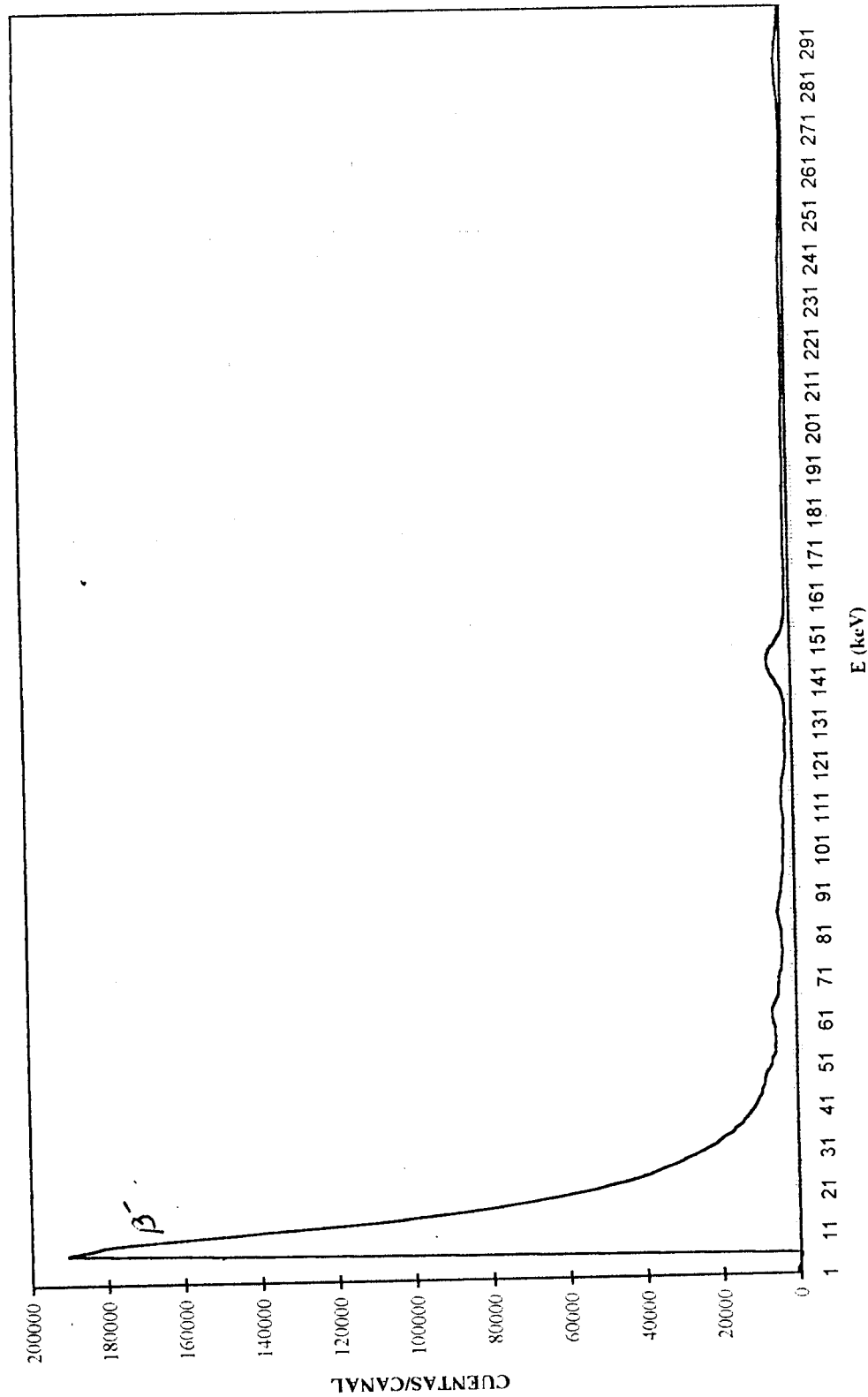


FIGURA 10. MEDICION DE ACTIVIDAD: OBTENCION DEL ESPECTRO



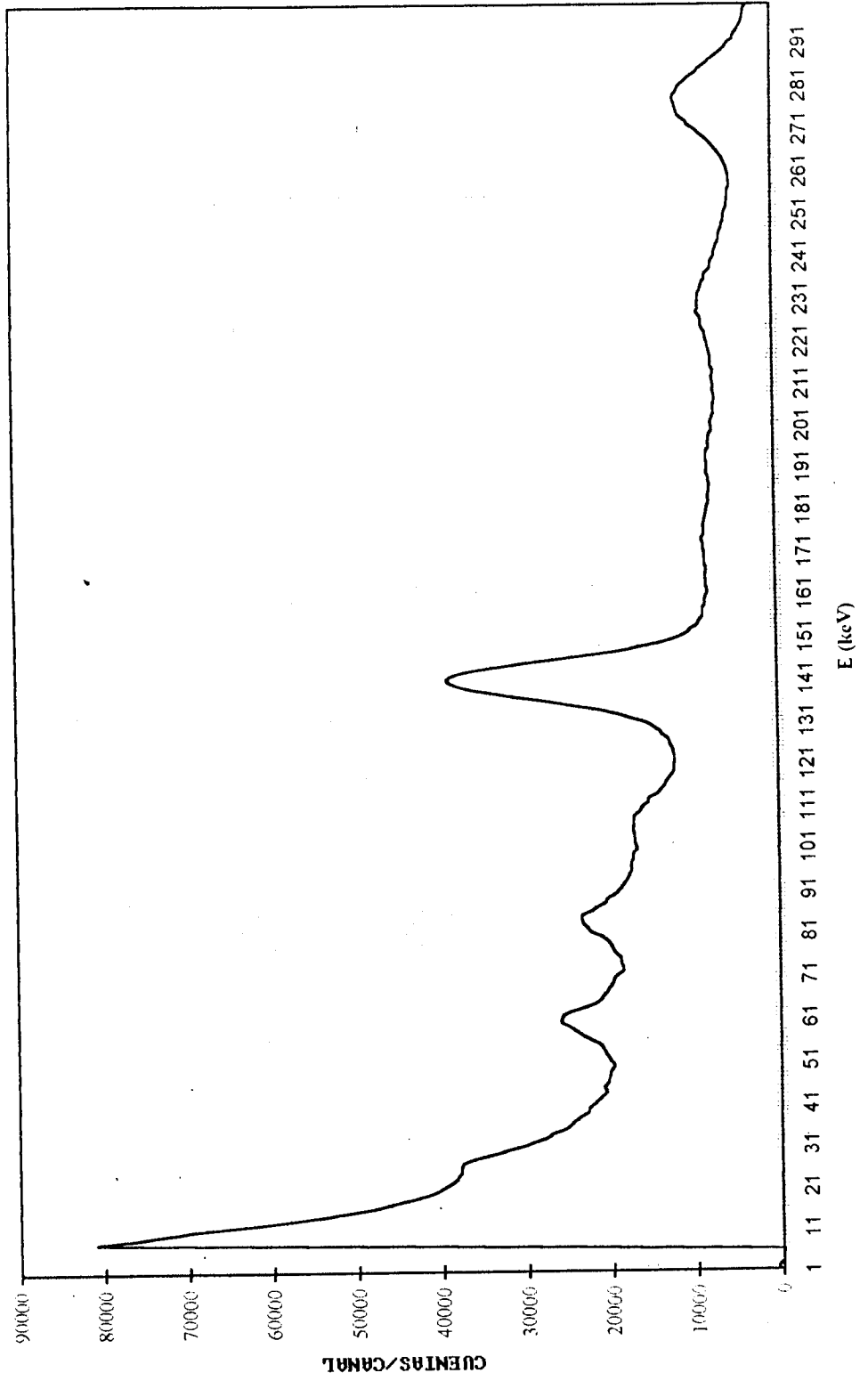
APENDICE I (cont)

FIG. 11 ESPECTRO DE FLUATO DESPUES DE RETENCION DE CADMIO EN LA RESINA



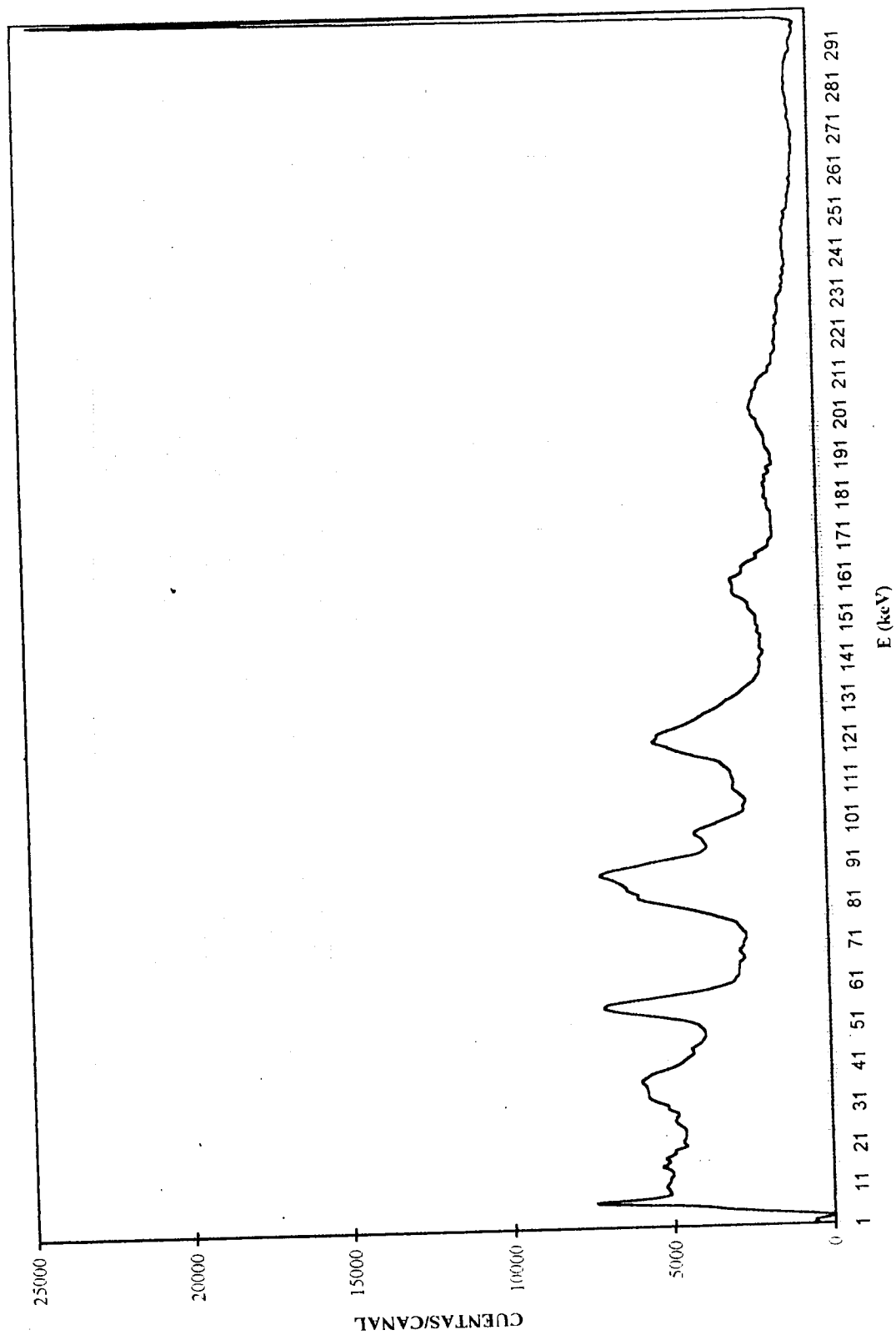
APENDICE I (cont)

FIG. 12 ESPECTRO I DE LAVADO DE RESINA



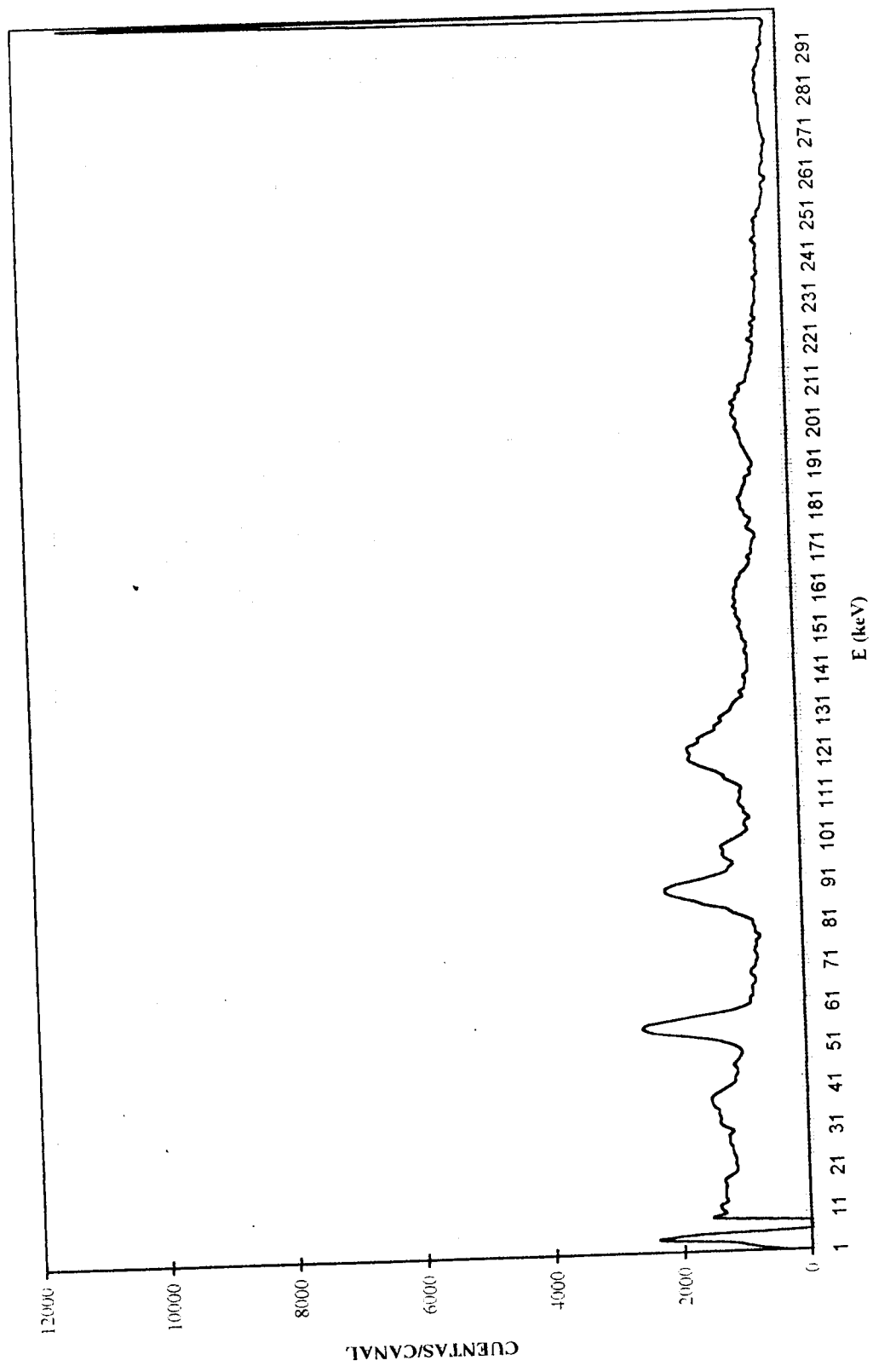
APENDICE I (cont)

FIG. 13 ESPECTRO II DE LAVADO DE RESINA



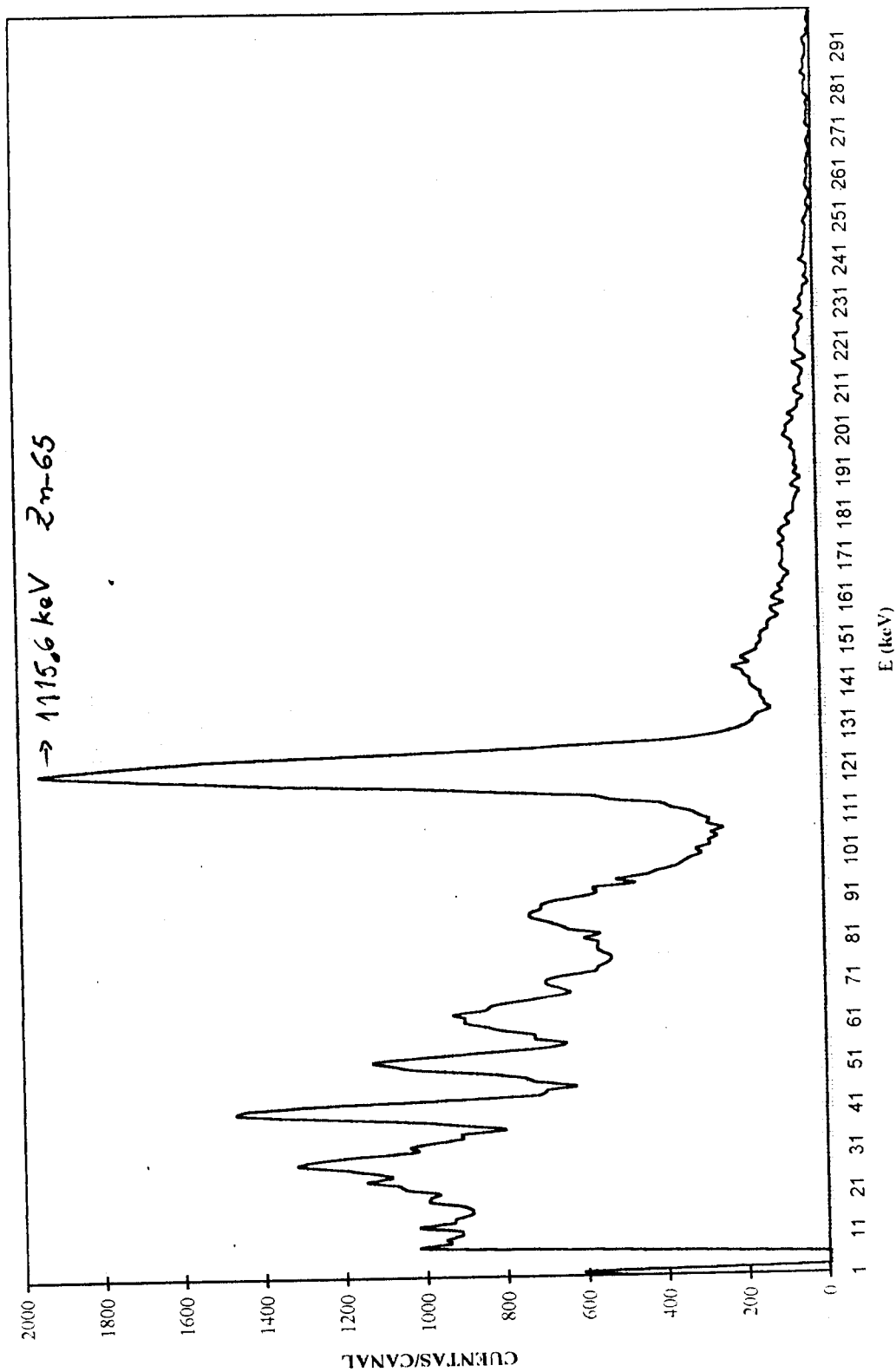
APENDICE I (cont)

FIG.14 ESPECTRO III DE LAVADO DE RESINA



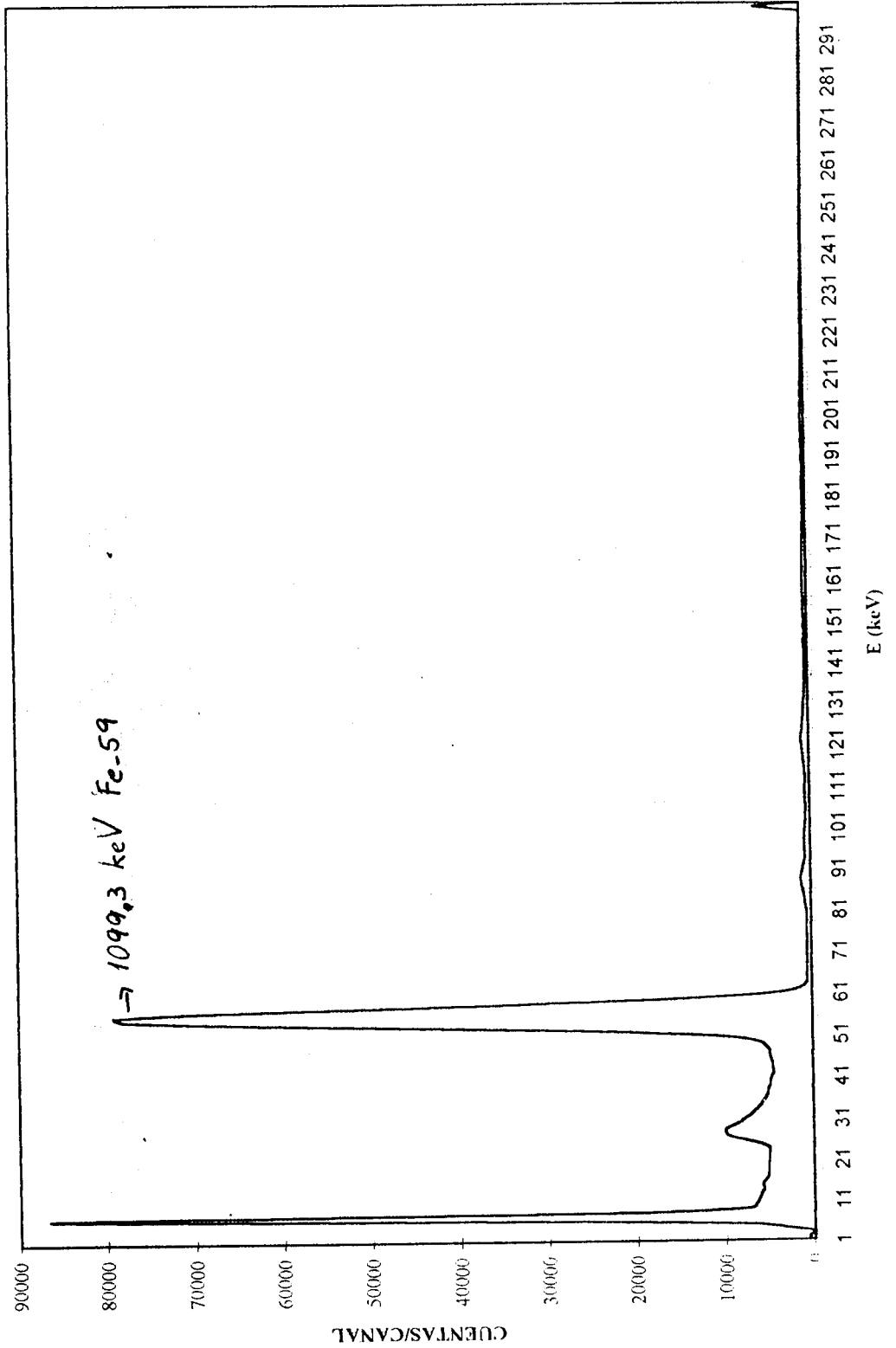
APENDICE I (cont)

FIG. 15 ESPECTRO DE ELUATO DE ZINC



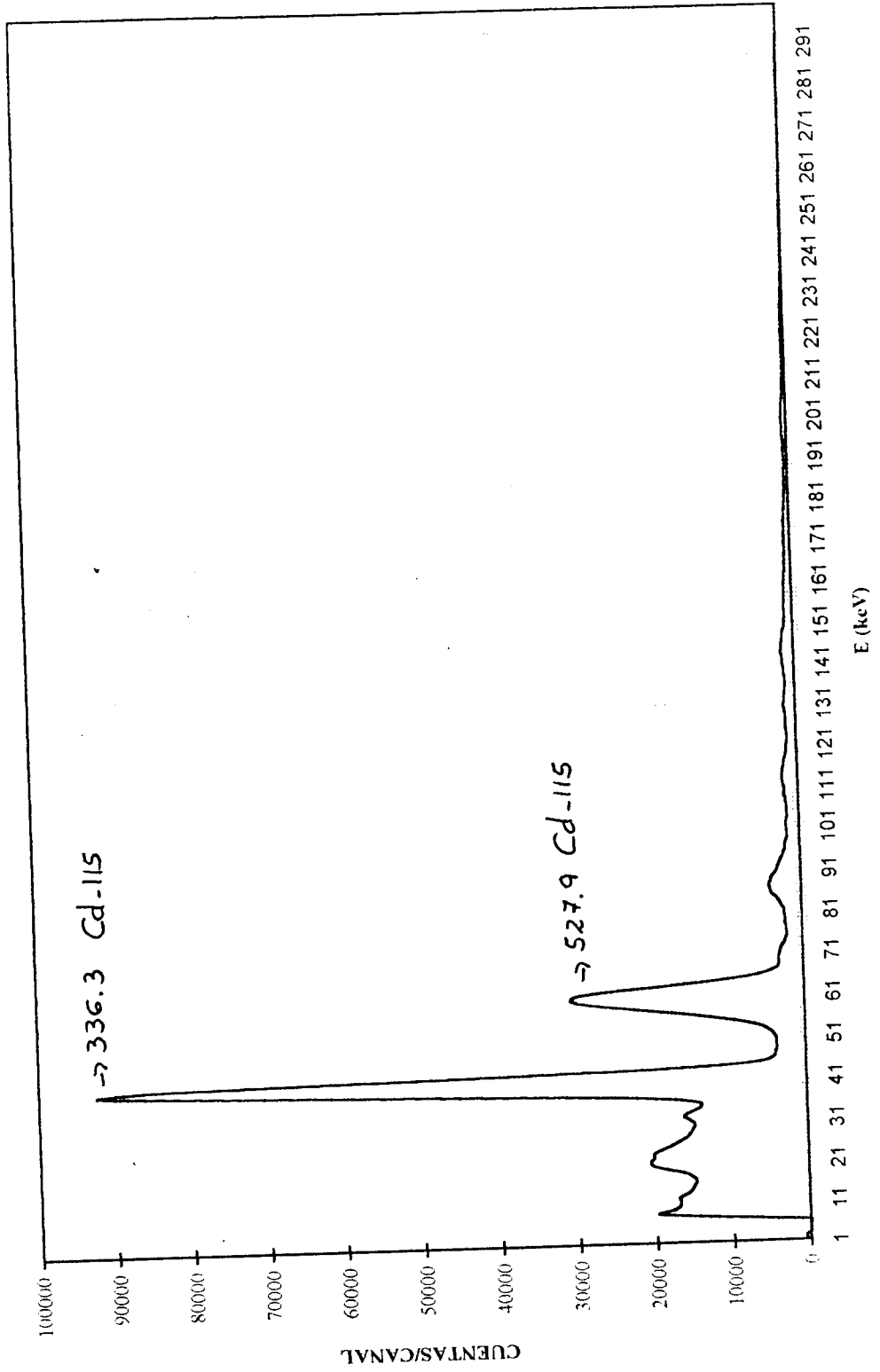
APENDICE I (cont)

FIG. 16 ESPECTRO DE ELUATO DE HIERRO



APENDICE I (cont)

FIG. 17 ESPECTRO DE ELUATO DE CADMIO (fracción de cadmio)



APENDICE II : TABLAS DE RESULTADOS

A. RESULTADOS ANALITICOS OBTENIDOS EMPLEANDO SEPARACION RADIOQUÍMICA EN COLUMNA LARGA						
TABLA 3. MUESTRA: PIG KIDNEY (Riñón de Cerdo)						
Nº Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coefic de Variación
1	2.83					
2	2.46					
3	2.63	2.66	0.25	2.71+/- 5.5%	1.84%	9.4%
4	2.98					
5	2.39					

APENDICE II (cont)

TABLA 4. MUESTRA: HORSE KIDNEY (Riñón de Caballo)						
Nº Muestras	Conc. Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coeffic. Variación
1	193.80					
2	206.55					
3	188.21	192	9.3	189 +/- 2.4%	-1.6 %	4.8 %
4	181.84					
5	188.0					

APENDICE II (cont)

TABLA 5. MUESTRA: DOGFISH LIVER (Higado de pescado)						
Nº Muestras	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coefic. de Variación
1	4.47					
2	4.08					
3	4.31	4.41	0.24	4.18 +/- 6.7%	5.5%	5.4 %
4	4.73					
5	4.47					

APENDICE II (cont)

TABLA 6. MUESTRA: RICE FLOUR (Harina de arroz)						
Nº Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coefic. Variación
1	1.67					
2	1.82					
3	1.50	1.70	0.16	1.82+/-3.3%	0.12%	9.4%
4	1.82					

APENDICE II (cont)

TABLA 7. MUESTRA: COPEPODO						
Nº Muestra	Conc.de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coeffic. de Variación
1	0.86					
2	0.58					
3	0.51	0.62	0.14	0.75 +/- 4%	17%	22%
4	0.60					
5	0.56					

APENDICE II : TABLAS DE RESULTADOS

B. RESULTADOS ANALITICOS OBTENIDOS EMPLEANDO SEPARACION RADIOQUIMICA EN COLUMNA CORTA						
TABLA 8. MUESTRA: PIG KIDNEY (Riñón de Cerdo)						
Nº Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coefic. de Variación
1	2.57					
2	2.90					
3	3.0	2.8	0.19	2.71 +/- 5.5%	3.3%	7%
4	2.9					

op. med. compuestas

APENDICE II (cont)

TABLA 9. MUESTRA: HORSE KIDNEY (Riñón de Caballo)						
Nº Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coeffic. de Variación
1	188.3					
2	180					
3	191.3	185.5	5.2	189 +/- 2.4%	2.1%	2.8%
4	182.6					

APENDICE II (cont)

TABLA 10. MUESTRA: DOGFISH LIVER						
N° Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Cofic. de Variación
1	3.89					
2	4.05					
3	3.97	3.98	0.07	4.18 +/- 6.7%	5%	1.76%
4	4.01					

APENDICE II (cont)

TABLA 11. MUESTRA: RICE FLOUR (Harina de Arroz)						
Nº Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coeffic. de Variación
1	1.85					
2	1.60					
3	1.78	1.76	0.11	1.82 +/- 3.3%	3.3%	6.2%
4	1.81					

APENDICE II (cont)

TABLA 12. MUESTRA: COPEPODO						
Nº Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Cofic. de Variación
1	0.73					
2	0.75					
3	0.79	0.78	0.05	0.75 +/- 4%	4%	6.4%
4	0.86					

APENDICE II (cont)

TABLA 13. MUESTRA: FISH FLESH						
Nº Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Cofic. de Variación
1	0.061					
2	0.057					
3	0.075	0.067	0.01	0.066 +/- 6.6%	1.5%	15%
4	0.076					

APENDICE II (cont)

TABLA 14. MUESTRA: WHEAT FLOUR (Harina de Trigo)						
N° Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Coeffic. de Variación
1	0.024					
2	0.028					
3	0.031	0.026	0.004	0.038 +/- 5.9%	31%	15%
4	0.021					

APENDICE II (cont)

TABLA 15. MUESTRA: TOTAL DIET						
Nº Muestra	Conc. de Cd (ppm)	Conc. Promedio	Desviación Estándar	Valor Certificado	Diferencia %	Cofic. de Variación
1	0.017					
2	0.021					
3	0.012	0.016	0.004	0.021 +/- 14.3%	24%	25%
4	0.015					

APENDICE II (cont)

TABLA 16. RESULTADOS DEL EXPERIMENTO DE RENDIMIENTO

A. RESULTADOS PARA LAS MUESTRAS CON Cd-109				
Nº Muestras	Razón de Contaje	Promedio	Desviación Estándar	Coefic. de Variación
1	10.02			
2	10.06			
3	10.31			
4	10.18			
5	10.08	10.17	0.0562	0.553%
6	10.15			
7	10.50			
8	10.09			
B. RESULTADOS PARA LOS PATRONES DE Cd-109				
Nº Patrones	Razón de Contaje	Promedio	Desviación Estandar	Coefic. de Variación
1	10.39			
2	10.38			
3	10.33	10.38	0.0205	0.2%
4	10.43			
RENDIMIENTO +/- DESVIACION ESTÁNDAR = 97.98% +/- 0.58%				

APENDICE II (cont)

TABLA 17. VARIACION DE FLUJO NEUTRONICO EN LA CAJA I-9 DEL REACTOR			
Nº Patrones	Razón de Contaje	Promedio	Desviación Estándar
1	179.67		
2	163.55		
3	166.63		
4	174.87		
5	170.46	171.3	5.6
6	168.9		
7	175.1		
LIMITES DE CONFIABILIDAD para 99% de confianza = 171 +/- 8.5			



Determinación de cadmio mediante análisis por activación neutrónica por Patricia Socorro Bedregal Salas se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).