



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DOSIMETRO A BASE
DE
AZUL DE METILENO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Maestro en Ciencias Nucleares
P R E S E N T A :
CARLOS CHAVEZ MERCADO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

El presente trabajo describe aspectos cualitativos y cuantitativos relacionados con los efectos de la radiación gamma en soluciones acuosas y no acuosas de azul de metileno envasadas en ampollitas de vidrio, utilizadas como un dosímetro químico simple para la medición de dosis en el rango de 1-100 krad (10-1000 Gy). La concentración de azul de metileno remanente después de la irradiación se midió espectrofotométricamente en el ultravioleta y en el visible.

En solución acuosa el azul de metileno es destruido irreversiblemente por la radiación gamma. Esta destrucción corresponde a una reacción de primer orden. En solución no acuosa ocurre en parte, una reducción reversible así como la destrucción del compuesto, la cual resultó mucho menor que la ocurrida en solución acuosa expuesta a la misma dosis de irradiación.

ABSTRACT

This present work describes qualitative and quantitative findings relating to the effects of gamma-rays on aqueous and nonaqueous solutions of methylene blue sealed in glass ampoules, as a simple chemical dosimeter for measuring doses from 1-100 krad(10-1000 Gy). The unchanged concentration of methylene blue after irradiation was measured spectrophotometrically both, in the ultraviolet and visible regions.

In aqueous solution, methylene blue was irreversibly destroyed by gamma-rays. This destruction was a first-order reaction. In nonaqueous solution, reversible reduction occurred in part, as well as destruction which was much less than that of aqueous solution exposed to the same radiation dose.

CONTENIDO

	Página
Lista de ilustraciones	iii
Introducción.	1
Generalidades.	3
Sistemas Dosimétricos.	3
Guía para la dosimetría.	5
Dosímetros de referencia.	7
Dosimetría de rutina.	10
Trabajo experimental.	12
Descripción del sistema dosimétrico.	12
Reactivos.	13
Material y equipo.	14
Estudio de soluciones acuosas y no acuosas de azul de metileno.	14
Espectro U.V.-Visible.	14
Validez de la ley de Beer. Determinación de los coeficientes de absorptividad.	16
Elección de la solución dosimétrica.	16
Preparación e irradiación de la solución dosimétrica.	19
Efecto de la radiación gamma en el espectro de azul de metileno en solución acuosa.	20
Curvas de calibración. Cálculo de la dosis.	20
Precisión.	23
Estabilidad del sistema.	23

	Página
Dosis de inactivación. Rendimiento radioquímico.	27
Estudio de soluciones no acuosas de azul de metileno.	31
Mecanismos de reacción.	38
Radiólisis del agua.	38
Oxidación-reducción del azul de metileno en solución acuosa.	39
Reacciones en solución no acuosa.	40
Conclusiones.	42
Apéndice.	44
Bibliografía.	47

LISTA DE ILUSTRACIONES.

Figura.	Página
1.- Espectro de azul de metileno en agua tridestilada.	15
2.- Curva D.O. Vs Concentración de azul de metileno. $\lambda = 290\text{nm}$.	18
3.- Curva D.O. Vs Concentración de azul de metileno. $\lambda = 661\text{nm}$.	18
4.- Efecto de la radiación gamma en el espectro de azul de metileno a diferentes dosis en agua tridestilada.	21
5.- Curva de calibración D.O. Vs Dosis para azul de metileno en agua tridestilada. $\lambda = 290\text{ nm}$.	22
6.- Curva de calibración D.O. Vs Dosis para azul de metileno en agua tridestilada. $\lambda = 661\text{ nm}$.	22
7.- Variación de la densidad óptica con el tiempo en ampollita abierta post-irradiación a diferentes dosis. $\lambda = 290\text{ nm}$.	25
8.- Variación de la densidad óptica con el tiempo en ampollita abierta post-irradiación a diferentes dosis. $\lambda = 661\text{ nm}$.	25
9.- Variación de la densidad óptica con el tiempo en ampollita cerrada post-irradiación a diferentes dosis. $\lambda = 290\text{ nm}$.	26
10.- Variación de la densidad óptica con el tiempo en ampollita cerrada post-irradiación a diferentes dosis. $\lambda = 661\text{ nm}$.	26
11.- Curva $\log C/C_0$ Vs Dosis para una solución de azul de metileno de concentración $6.5\ \mu\text{g/ml}$.	28

	Página
12.- Curva de calibración D.O. Vs Concentración para azul de metileno en agua tridestilada.	28
13.- Dosis de inactivación como una función de la concentración de azul de metileno en agua tridestilada.	30
14.- Espectro de azul de metileno en mezcla 80-20% de etanol-tetracloruro de carbono.	33
15.- Espectro de azul de metileno en mezcla 80-20% de etanol-cloroformo.	34
16.- Efecto de la radiación γ en el espectro de azul de metileno a diferentes dosis en 80-20% etanol-tetracloruro de carbono.	35
17.- Efecto de la radiación γ en el espectro de azul de metileno a diferentes dosis en 80-20% etanol-cloroformo.	36
18.- Curva de calibración D.O. Vs Dosis para azul de metileno en mezcla 80-20% etanol-tetracloruro de carbono. $\lambda = 292 \text{ nm}$.	37
19.- Curva de calibración D.O. Vs Dosis para azul de metileno en mezcla 80-20% etanol-tetracloruro de carbono. $\lambda = 664 \text{ nm}$.	37

I. INTRODUCCION

La radiación ionizante produce particularmente, efectos marcados en soluciones de colorantes, y la química de radiaciones de estas soluciones ha sido constantemente estudiada a partir de 1930⁽¹⁾. Se ha puesto atención especial en el cambio de coloración que ocurre bajo irradiación, el cual puede ser de dos tipos: aquel asociado con la oxidación-reducción reversible del colorante, y el asociado con la oxidación irreversible. Los colorantes pueden también resultar afectados por ácidos producidos por solventes clorados durante la irradiación.

Ciertos aspectos cualitativos del uso de soluciones de ciertos colorantes (entre ellos el azul de metileno) en el monitoreo visual de procesos de irradiación, fueron señalados por primera vez por Proctor y Goldblith en 1950⁽²⁾. Desde entonces se han efectuado diversos estudios al respecto, ya que su gran simplicidad de uso y procedimientos de lectura hace ver a estos sistemas como dosímetros muy útiles en trabajos de rutina⁽³⁻¹²⁾. Sin embargo, en el caso particular de la irradiación de soluciones de azul de metileno, los resultados obtenidos por algunos investigadores parecen no concordar unos con otros⁽¹⁴⁻¹⁸⁾.

En vista de que las condiciones de irradiación en una planta de procesamiento industrial pueden ser muy diferentes a aquellas en que los sistemas dosimétricos son desarrollados, resulta esencial que todos los efectos que puedan influenciar la respuesta de un sistema dado sean completamente comprendidos antes de que pueda ser usado con absoluta confianza.

Como una contribución en el desarrollo e implementación de dosímetros químicos confiables para trabajos de rutina, el presente trabajo describe aspectos cualitativos y cuantitativos observados en forma experimental, relacionados con los efectos de la radiación gamma en soluciones acuosas y no acuosas de azul de metileno.

II. GENERALIDADES

A. Sistemas Dosimétricos

El propósito principal en dosimetría es determinar la cantidad de dosis absorbida, D , en los puntos de interés de un medio absorbente dado. Esta cantidad se define⁽¹³⁾ como el incremento en la energía impartida por la radiación a un pequeño volumen de materia dividido por la masa de ese elemento de volumen:

$$D = \frac{dE}{dm}$$

La razón o intensidad de dosis absorbida, \dot{D} , es la razón a la cual la energía es depositada por unidad de masa en un tiempo dado, t :

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt}$$

En la selección de sistemas óptimos de medida para las muy diversas aplicaciones de la radiación en la industria, agricultura, biología, medicina, química etc., es factor determinante el nivel de dosis requerido. Por tanto, los sistemas dosimétricos pueden caracterizarse según el rango o límite de dosis absorbida, tomándose por lo general los siguientes límites⁽¹⁴⁾:

Bajo: 1-500 krad (10^{-5} - 5×10^3 Gy)

Medio: 0.5 - 5 Mrad (5×10^3 - 5×10^4 Gy)

Alto: 5 - 100 Mrad (5×10^4 - 10^5 Gy)

Por otra parte, la dosis absorbida puede determinarse de una forma directa o no, así, los métodos dosimétricos comúnmente se clasifican en métodos primarios o absolutos y métodos secundarios o relativos.

En los métodos primarios, la lectura está basada en la medición de una cantidad física básica, tal como la temperatura o la corriente de ionización, mientras que en los métodos secundarios, la respuesta a la radiación absorbida se conoce por comparación con dosímetros primarios. Como dosímetros primarios se tienen a los calorímetros y a las cámaras de ionización, y como dosímetros secundarios a las soluciones acuosas (dosímetros químicos), emulsiones fotográficas, colorantes, cristales, plásticos, sales, monitores biológicos y enzimáticos, etc.

Una clasificación menos estricta que la anterior, es la de considerar a la dosimetría dividida en dosimetría de referencia y dosimetría de rutina. Los dosímetros de referencia se definen como sistemas estándar cuya lectura, además de estar basada en cantidades físicas básicas, puede medir el producto químico debido a la radiación en soluciones estándar fácilmente disponibles y reproducibles en cualquier tiempo y de un laboratorio a otro.

La función de los dosímetros de rutina difiere de la de los dosímetros de referencia. Los dosímetros de rutina deben ser de fácil manejo, así como tener una respuesta que sea fácilmente medible. Generalmente son usados en un mayor número y frecuencia que los sistemas de referencia, de aquí, que su respuesta tenga que ser correctamente calibrada contra un sistema primario o de

referencia. Algunos de los dosímetros de rutina pueden ser usados en forma cualitativa como monitores de radiación en un paquete de producto o para determinar perfiles de campo en un proceso dado. En otras palabras, puede no tenerse una muy buena precisión o reproducibilidad en su respuesta a la radiación, pero son mucho más prácticos y versátiles para uso continuo.

B. Guía para la dosimetría

Un requerimiento muy importante para llevar a cabo una buena dosimetría, es que el operador de un proceso dado demuestre su habilidad y conocimiento en el campo de la dosimetría. Esto involucra:

- a) Medición de la dosis absorbida en el material de interés de una forma precisa y exacta.
- b) Interpretación correcta del significado de las medidas realizadas mediante técnicas de calibración y factores apropiados de corrección, que permitan convertir la dosis en un sistema de rutina, en la dosis recibida en el producto.
- c) Determinación correcta de la distribución de dosis en el sistema montado.
- d) Tener libre acceso a dosímetros de referencia precisos para calibrar la respuesta de la dosimetría de rutina.
- e) Guiarse por criterios de selección prescritos de dosimetría en orden a proveer precisa, relevante y eficiente dosimetría o monitoreo.

f) Guardar registro preciso de la dosimetría y utilizar listas de comprobación en todos los pasos involucrados de un proceso dado.

Una lista de comprobación para dosimetría, puede incluir los siguientes datos.

- 1.- Razón de flujo de producto y parámetros de control del proceso; velocidad del transportador, tiempo de detención, número de pasos, información del escudriñador y cualesquiera otros datos de importancia que provengan del irradiador.
- 2.- Parámetros de la fuente; magnitud de la fuente (rayos gamma), eficiencia de conversión (rayos X), poder efectivo del haz (electrones).
- 3.- Espectro incidente aproximado.
- 4.- Tamaño efectivo del haz, forma y dirección.
- 5.- Dimensiones del producto.
- 6.- Dosímetros calibrados requeridos, incluyendo dosímetros monitores de rutina y sistemas de pruebas químicas y biológicas.
- 7.- Información sobre el perfil de distribución de dosis a través del producto.
- 8.- Frecuencia de muestreo (monitores, indicadores biológicos, pruebas químicas, etc.).
- 9.- Máxima y mínima dosis requerida.
- 10.- Condiciones ambientales y procedimientos de seguridad.
- 11.- Requerimientos estadísticos^{13,14)}

C. Dosímetros de referencia

1. 'Calorimetría.- Cualquier material colocado en un campo de radiación absorbe energía. La cantidad de energía absorbida depende de las propiedades del campo y de las propiedades del material absorbente. Casi toda esta energía es eventualmente convertida en calor. Un conocimiento exacto de las cantidades de calor involucradas en tales interacciones, puede proporcionar información útil acerca del campo de radiación y de la energía depositada en el material absorbente.

En procesos donde los campos de radiación son intensos, la calorimetría es uno de los mejores métodos estándar para la medición de dosis absorbida⁽¹¹⁾.

El primer aspecto que surge en dosimetría calorimétrica, es determinar el grado de sofisticación posible con que conviene efectuar la medición de la energía térmica impartida en la sustancia o material irradiado, es decir, es necesario considerar ciertos factores como son: si el dosímetro debe ser o no adiabático, contener cuerpos calorimétricos de referencia, tipo de equipo para medición y control de temperatura, equipo de calibración, etc.

Uno de los calorímetros más práctico y simple, consiste de una caja Petri de poliestireno conteniendo agua y un termistor o termopar. El calorímetro se encuentra revestido de espuma de poliestireno para evitar la rápida pérdida de calor. La dosis absorbida se calcula como sigue:

$$D = K \times \Delta T$$

donde ΔT es el cambio de temperatura del agua en $^{\circ}\text{C}$, y K es una constante determinada para un cuerpo calorimétrico en particular:

$$K = \frac{m_1 C_1}{m_1 \times 2.389}$$

donde m_1 es la masa de cada componente contribuyente al cambio de temperatura (agua, poliestireno, termistor, etc.) y C_1 es la capacidad calorífica de cada uno de los componentes. El factor 2.389 representa un factor de conversión (calorías por gramo de material irradiado a una dosis de 1 Mrad) ⁽¹⁹⁾.

2. Cámaras de ionización.- Ya que la interacción de los varios tipos de radiaciones con la materia consiste en la ionización de los elementos en los cuales se disipa la energía de radiación, un método de detectarla consiste en la recolección de los iones producidos y su posterior transporte en circuitos eléctricos. Instrumentos de este tipo usados en dosimetría son las cámaras de ionización. Las características principales de tales instrumentos son contar con un sistema de electrodos donde los iones son recolectados, y un circuito a través del cual pasa la corriente originada cuando los iones son atraídos hasta los electrodos por medio de una diferencia de potencial aplicada entre ellos.

Si bien se produce ionización cuando la radiación pasa a través de cualquier estado de la materia, uno de los medios más apropiados para realizar la recolección de los iones producidos

es un gas contenido en una cavidad cuya pared actúa como cátodo, y con un alambre central que actúa como ánodo, de manera que bajo condiciones apropiadas, una corriente debe pasar desde el alambre central hasta el otro electrodo y a través de un circuito externo^(20,21).

Existen varios tipos de cámaras de ionización. Por la forma de sus electrodos se clasifican en planos y cilíndricos; los primeros poseen electrodos planos y paralelos, mientras que en los segundos se encuentran formados por un cilindro metálico y un alambre o varilla situada en su eje.

Por su forma de operar las cámaras de ionización se dividen en cámaras de corriente continua y cámaras de impulsos. Las primeras están diseñadas para medir la intensidad media de corriente que atraviesa la cámara, que es proporcional a la intensidad de radiación que recibe. En las cámaras de impulsos se procura detectar por separado los impulsos eléctricos individuales a que dan lugar cada conjunto de iones creados por cada partícula ionizante que atraviesa el volumen de la cámara⁽²²⁾.

Por último, las cámaras de ionización pueden dividirse en cámaras de ionización absolutas para estandarización de una fuente de radiación, cámaras de medición de corriente para comparación relativa de intensidad de las fuentes, y tipos integrados para medición de dosis total de radiación acumulada⁽²³⁾.

3. Dosimetría química acuosa.- Para el rango de dosis absorbida de 4 a 40 krad (40 - 400 Gy), el dosímetro de Fricke es considerado como un método primario debido a que el rendimiento

radioquímico del ión férrico (valor G) y el coeficiente de extinción molar a 305 nm están bien establecidos, lo que permite una precisión de $\pm 1\%$ utilizando un espectrofotómetro ultravioleta de calidad^(24,25). Las principales limitaciones son los requerimientos de reactivos de alta pureza, agua tridestilada, y contenedores extremadamente limpios.

Es posible medir dosis mayores a 40 krad(400 Gy) utilizando otros tipos de soluciones, tales como la de sulfato ferroso-sulfato férrico⁽²⁶⁾, o la de sulfato cérico-sulfato ceroso⁽²⁷⁾. En estos sistemas, aunque los valores G y coeficientes de extinción molares son bien conocidos, las impurezas suelen causar aún mayores problemas que en el dosímetro de Fricke.

D. Dosímetros de rutina

En principio, un gran número de sistemas tanto químicos como físicos se emplean para dosimetría secundaria y de rutina. En particular los sistemas químicos se han desarrollado extensamente con resultados satisfactorios.

Las principales características que deben reunir estos sistemas son las siguientes⁽²⁸⁾.

1. Ser similar al producto de interés en términos de las propiedades de absorción de la radiación.
2. Tener una respuesta lineal con la dosis absorbida, o dar una curva de respuesta característica reproducible cuando sea calibrado en términos de efectos Vs dosis.
3. Ser fácil de preparar o estar disponible comercialmente

en grandes lotes y con buena reproducibilidad.

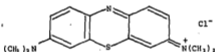
4. Tener un amplio rango de respuesta y buena precisión al nivel de dosis de interés.
5. Mostrar una respuesta lineal e independiente de la razón de dosis.
6. Ser independiente de las condiciones de irradiación (temperatura, presión, humedad, etc.).
7. Variación limitada en su respuesta cuando se use con diferentes espectros de radiación.
8. Fácil de calibrar y analizar para los efectos de la radiación de interés.
9. Fácil de transportar y larga vida de anaquel.
10. Ser estable durante el tiempo de irradiación y almacenaje previo al análisis para la interpretación de la dosis.
11. Bajo costo para uso rutinario.

III. TRABAJO EXPERIMENTAL

A. Descripción del sistema dosimétrico

El sistema dosimétrico consiste de una solución diluida de azul de metileno envasada en ampolletas de vidrio selladas a flama gas-oxígeno bajo condiciones atmosféricas normales. Esta solución es decolorada o "blanqueada" por efecto de la radiación ionizante.

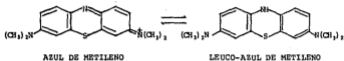
El azul de metileno es un colorante básico que pertenece al grupo de las tiazinas⁽²⁹⁾. En el Colour Index⁽³⁰⁾ se encuentra registrado como Azul Básico 9. (C.I. 52015) y presenta la siguiente estructura.



El nombre químico que le corresponde es el de cloruro de 3,7-(dimetilamino)-fenazationium, aunque en farmacia se le conoce como cloruro de metiltionina o cloruro de tetrametiltionina. El producto comercial se encuentra dihidratado con un peso molecular de 355.89 g/mol⁽³¹⁾.

Una de las causas por la que ocurre la decoloración de la

solución por efecto de la radiación, es la reducción del azul de metileno y formación de su leuco-base, la cual es incolora.



Como se observa, en el azul de metileno la conjugación de los dobles enlaces (lo que origina la absorción) se encuentra extendida a lo largo de toda la molécula, mientras que en la leuco-base la conjugación se limita a los anillos bencénicos, cuya absorción ocurre en el ultravioleta. Sin embargo, la reducción del azul de metileno no es la única causa de la decoloración, también ocurre la oxidación irreversible del compuesto. El mecanismo de este proceso aún no se ha definido completamente.

B. Reactivos

- Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$). Merck (art.1283).
- Alcohol etílico absoluto. R.A., J.T. Baker (9000-62).
- Cloroformo. R.A., Merck (art. 1/15854).
- Tetracloruro de carbono. R.A., J.T. Baker (1512).
- Agua tridestilada.

C. Material y equipo

- Material común de laboratorio (matraces y pipetas volumétricas, vasos de p.p., etc.).
- Ampolletas de vidrio de 10 ml de capacidad.
- Celdas de absorción rectangulares de cuarzo Bausch & Lomb de 1 cm de paso óptico.
- Espectrofotómetro marca Bausch & Lomb modelo Spectronic 21 UVD.
- Gammacell-200 de la Atomic Energy of Canada Limited (fuente de Co-60).
- Semi-microbalanza electrónica marca Sartorius modelo 1712
- Destilador de agua marca Corning modelo AG-11.
- Destilador de cuarzo marca Quartz & Silice modelo PB15.
- Pipeta semiautomática Selectapette.
- Equipo para soldar vidrio a fuego.
- Limpiador ultrasónico marca Mettler modelo ME-2.1

D. Estudio de soluciones acuosas de azul de metileno

Espectro U.V.-Visible.

La figura No. 1 muestra el espectro de absorción U.V. - Visible del azul de metileno en agua tridestilada. Pueden observarse dos picos de absorción principales, uno en la región ultravioleta a 290 nm y otro en la región visible a 661 nm. Estas dos longitudes de onda fueron utilizadas en todas las determinaciones.

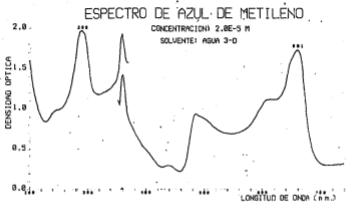


Fig. 1. Espectro de azul de metileno en agua tridestilada.

Validez de la ley de Beer.Determinación de los coeficientes de absorptividad.

Para determinar los coeficientes de absorptividad molares, y al mismo tiempo verificar la validez de la ley de Beer, se preparó una serie de disoluciones de concentración conocida y se determinó la densidad óptica a 290 y 661 nm. Los resultados aparecen en la tabla No. 1, y las curvas de densidad óptica en función de la concentración se ilustran en las figuras 2 y 3.

Puede observarse en ambas figuras una desviación a la ley de Beer cuando las concentraciones aumentan, siendo más notorio este efecto a 661 nm. Tomando solamente la región en donde el comportamiento es lineal, los coeficientes de absorptividad molares (pendientes de las rectas) resultaron ser a 290 y 661 nm, $3100 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($31000 \text{ cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$) y $6530 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($65300 \text{ cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$) respectivamente.

Elección de la solución dosimétrica.

Una observación más detenida de las figuras 2 y 3 permite las siguientes consideraciones.

Como es bien conocido, las condiciones de precisión en un aparato que no tiene amplificación, obligan a que las lecturas de densidad óptica o absorbancia queden comprendidas entre 0.15 y 0.80^(12,13). Tomando esto en cuenta, la solución dosimétrica más adecuada sería aquella cuya concentración diera una lectura de absorbancia cercana al límite superior, es decir $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ para 290 nm y $1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ para 661 nm. Sin embargo, el empleo de

TABLA No. 1. VALORES DE DENSIDAD OPTICA EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE AZUL DE METILENO EN AGUA TRI-DESTILADA.

CONCENTRACION.	DENSIDAD OPTICA	
	290 nm	661 nm
2.0×10^{-6} M	0.063	0.137
4.0×10^{-6} M	0.121	0.266
6.0×10^{-6} M	0.190	0.413
8.0×10^{-6} M	0.249	0.532
1.0×10^{-5} M	0.317	0.670
1.2×10^{-5} M	0.382	0.801
1.6×10^{-5} M	0.506	1.047
2.0×10^{-5} M	0.625	1.264
2.5×10^{-5} M	0.770	1.510

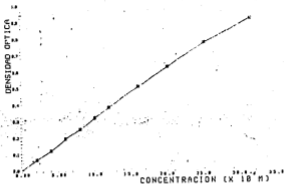


Fig. 2. Curva D.O. Va. Concentración de azul de metileno. $\lambda=290\text{nm}$. $\epsilon=3100\text{m}^2\text{mol}^{-1}$.

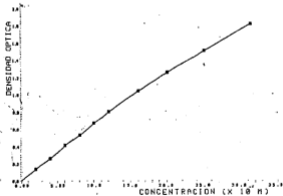


Fig. 3. Curva D.O. Va. Concentración de azul de metileno. $\lambda=661\text{nm}$. $\epsilon=6630\text{m}^2\text{mol}^{-1}$.

dos soluciones dosimétricas implicaría el doble de tiempo en la preparación e irradiación de las muestras. Una opción podría ser el empleo de la solución de mayor concentración, y después de haber efectuado la lectura de densidad óptica a 290 nm, hacer una dilución para obtener una lectura adecuada a 661 nm, pero esto provocaría un aumento en el error experimental y en el tiempo de análisis de la muestra.

Por lo anteriormente expuesto, se decidió en la elección de una solución de concentración intermedia ($2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) y efectuar ambas lecturas de densidad óptica en forma directa.

Preparación e irradiación de la solución dosimétrica.

Pesar 0.00711 g de azul de metileno, disolver en agua tridestilada y aforar a un litro en un matraz volumétrico. El matraz con la solución puede colocarse bajo ultrasonido durante 10 minutos para asegurar la completa disolución.

Tomar alícuotas de 8 ml y colocarlas en ampollitas de vidrio de 10 ml de capacidad previamente tratadas en HNO_3 1:1 caliente durante 24 horas y perfectamente enjuagadas con agua tridestilada.

Las ampollitas con la solución dosimétrica fueron selladas a flama gas-oxígeno y almacenadas en la obscuridad a temperatura ambiente hasta el momento de ser irradiadas.

Todas las irradiaciones se hicieron procurando conservar la misma geometría en series de 4 ampollitas para cada dosis suministrada.

Efecto de la radiación gamma en el espectro de azul de metileno en solución acuosa.

La figura No. 4. muestra el cambio en la densidad óptica de la solución dosimétrica por efecto de la radiación gamma a dosis comprendidas entre 0 y 90 krad(0-900 Gy). De la observación de esta figura puede establecerse que el límite máximo de dosis absorbida que puede medirse con esta solución es de aproximadamente 100 krad(1000 Gy).

Curvas de calibración. Cálculo de la dosis.

Las figuras 5 y 6 muestran las curvas de calibración D.O. Vs Dosis de irradiación a 290 y 661 nm respectivamente. Estas curvas se obtuvieron tomando el valor promedio de densidad óptica de cuatro muestras en función de la dosis suministrada entre 0 y 90 krad(0-900 Gy).

La dosis absorbida puede determinarse directamente a partir de las curvas de calibración, o bien, a partir de las ecuaciones siguientes.

$$D = - \frac{1}{0.0171} \ln \frac{D.O. (290 \text{ nm})}{0.55268}$$

$$D = - \frac{1}{0.0336} \ln \frac{D.O. (661 \text{ nm})}{1.2094}$$

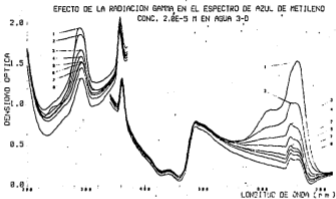


Fig. 4. Efecto de la radiación γ en el espectro de azul de metileno a diferentes dosis. 1- 0.0 Krad(0.0 Gy); 2- 15.2 Krad (152 Gy); 3- 30.5 Krad(305 Gy); 4- 45.8 Krad(458 Gy); 5- 61.1 Krad(611 Gy); 6- 76.4 Krad(764 Gy); 7- 91.6 Krad(916 Gy); 8- Blanco (agua tridestilada).

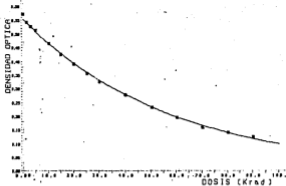


Fig. 5. Curva de calibración D.O. Vs Dosis para azul de metileno 2×10^{-5} M en agua tridestilada. $\lambda = 290\text{nm}$.

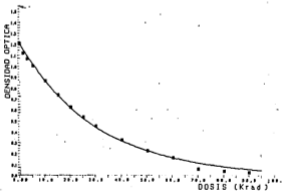


Fig. 6. Curva de calibración D.O. Vs Dosis para azul de metileno 2×10^{-5} M en agua tridestilada. $\lambda = 661\text{nm}$.

Precisión.

Para el cálculo de la precisión en la determinación de la dosis absorbida, se irradiaron 6 muestras durante un tiempo de 30 minutos (aproximadamente una dosis de 30 krad), se determinó la densidad óptica a 290 y 661 nm, y a partir de las ecuaciones correspondientes se calculó la dosis absorbida. Los resultados aparecen en la tabla No. 2.

Para un nivel de significación $\alpha = 0.05$, las precisiones obtenidas* fueron:

$$\% P(290 \text{ nm}) = \pm 6.6$$

$$\% P(661 \text{ nm}) = \pm 1.6$$

Estabilidad del sistema.

Las figuras 7 y 8 muestran, para 290 y 661 nm respectivamente, la variación de la densidad óptica con el tiempo en ampolla abierta a diferentes dosis de irradiación. La curva con el No. 1 muestra el caso para la solución no irradiada. Como puede observarse, una vez preparada la solución una pequeña fracción del compuesto se destruye, pero en poco tiempo se llega al equilibrio y la solución permanece estable por varios días (pa-

$$* \% P^{(14)} = \pm \frac{s \cdot t}{\sqrt{n} \cdot \bar{x}} \times 100$$

donde:

s = desviación estándar.

\bar{x} = media aritmética.

$t_{0.25} = 2.5706$ para $\alpha = 0.05$

TABLA No. 2. CALCULO DE LA DOSIS ABSORBIDA A PARTIR
DE LAS ECUACIONES DE LAS CURVAS DE CALIBRACION.*

MUESTRA	D.O. 290 nm	Dosis (krad)	D.O. 661 nm	Dosis (krad)
1	0.328	30.5126	0.456	29.0294
2	0.342	28.0683	0.463	28.5760
3	0.317	32.5074	0.447	29.6227
4	0.314	33.0635	0.445	29.7561
5	0.335	29.2776	0.458	28.8991
6	0.333	29.6278	0.457	28.9642

* Las muestras se irradiaron durante 30 minutos (dosis aproximada de 30 krad).

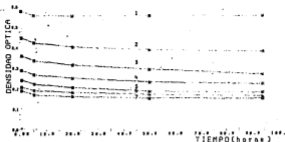


Fig. 7. Variación de la densidad óptica con el tiempo en ampollita abierta post-irradiación a diferentes dosis. Azul de metileno 2×10^{-5} M en agua tridestilada. $\lambda = 290$ nm. 1* 0.0 Krad(0.0 Gy); 2* 15.3 Krad(153 Gy); 3* 30.6 Krad(306 Gy); 4* 45.9 Krad(459 Gy); 5* 61.2 Krad(612 Gy); 6* 76.5 Krad(765 Gy); 7* 91.8 Krad(918 Gy).

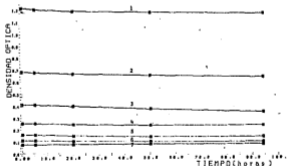


Fig. 8. Variación de la densidad óptica con el tiempo en ampollita abierta post-irradiación a diferentes dosis. Azul de metileno 2×10^{-5} M en agua tridestilada. $\lambda = 661$ nm. 1* 0.0 Krad(0.0 Gy); 2* 15.3 Krad(153 Gy); 3* 30.6 Krad(306 Gy); 4* 45.9 Krad(459 Gy); 5* 61.2 Krad(612 Gy); 6* 76.5 Krad(765 Gy); 7* 91.8 Krad(918 Gy).

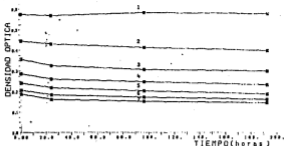


Fig. 9. Variación de la densidad óptica con el tiempo en ampollita cerrada post-irradiación a diferentes dosis. Azul de metileno 2×10^{-5} M en agua tridestilada. $\lambda = 290$ nm. 1- 0.0 Krad(0.0 Gy); 2- 15.3 Krad(153 Gy); 3- 30.6 Krad(306 Gy); 4- 45.9 Krad(459 Gy); 5- 61.2 Krad(612 Gy); 6- 76.5 Krad(765 Gy); 7- 91.8 Krad(918 Gy).

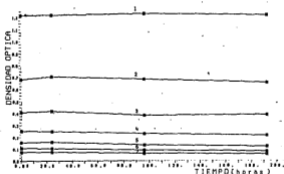


Fig. 10. Variación de la densidad óptica con el tiempo en ampollita cerrada post-irradiación a diferentes dosis. Azul de metileno 2×10^{-5} M en agua tridestilada. $\lambda = 551$ nm. 1- 0.0 Krad(0.0 Gy); 2- 15.3 Krad(153 Gy); 3- 30.6 Krad(306 Gy); 4- 45.9 Krad(459 Gy); 5- 61.2 Krad(612 Gy); 6- 76.5 Krad(765 Gy); 7- 91.8 Krad(918 Gy).

rece no haber cambio apreciable durante las primeras tres semanas), lo que permite preparar grandes lotes de ampollitas con solución dosimétrica para ser usadas en diferentes ocasiones.

En las soluciones irradiadas (curvas marcadas con los números 2 al 7), hay una pequeña variación de la densidad óptica con el tiempo, pero ésta no es mayor al error experimental si el análisis de la muestra se efectúa dentro de las primeras 24 horas, tal y como ocurre en la mayoría de los casos. No obstante, la determinación de la dosis absorbida podría hacerse aún varios días después de la irradiación sin tener un error considerable.

Las figuras 9 y 10 muestran el mismo tipo de estudio, pero para ampollita cerrada. Puede observarse un comportamiento muy similar al ya descrito.

Por todo lo anterior, puede concluirse que el sistema presenta una estabilidad adecuada antes y después de la irradiación para fines dosimétricos de rutina.

Dosis de inactivación. Rendimiento radioquímico.

La figura No. 11 muestra la gráfica de $\log C/C_0$ como una función de la dosis suministrada a una solución de azul de metileno de concentración 6.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$. El hecho de que la curva obtenida sea una línea recta, demuestra que la inactivación de esta solución obedece una cinética de primer orden.

Se define como dosis de inactivación, D_{37} , a la dosis que es necesario suministrar para inactivar a un soluto en un 63%

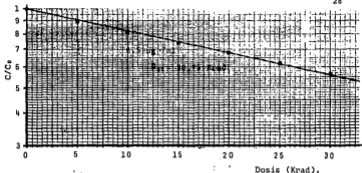


Fig. 11. Curva C/C_0 Vs Dosis para una solución de azul de metileno de concentración $6.5 \mu\text{g/ml}$.

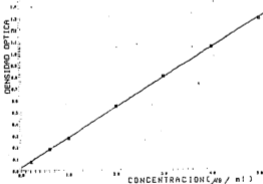


Fig. 12. Curva de calibración D.O. Vs Concentración para azul de metileno en agua tridestilada. $\lambda=290\text{nm}$.

en solución diluida, y puede calcularse a partir de la siguiente relación⁽¹⁵⁾,

$$N/N_0 = e^{-D/D_{37}}$$

donde N es la concentración original del soluto y N_0 , la concentración de soluto que permanece activa después de haber suministrado una dosis D . N_0 puede determinarse espectrofotométricamente utilizando una curva de calibración como la que se muestra en la figura 12.

Hutchinson y Ross⁽¹⁶⁾, indican que el rendimiento radioquímico o valor G para la dosis de inactivación, puede obtenerse a partir de la pendiente de la recta resultante al graficar los valores de dosis de inactivación de una serie de disoluciones en función de su concentración*. La figura No. 13. muestra el caso para una serie de disoluciones de azul de metileno. El recíproco de la pendiente de la recta mostrada corresponde al valor $G = 0.57$ moléculas inactivadas por cada 100 eV de energía absorbida.

* En el apéndice se encuentra la deducción de la expresión matemática en la que se fundamentan estos aspectos.

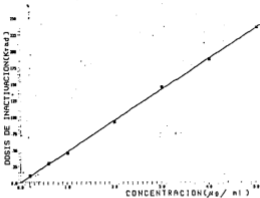


Fig. 13. Dosis de inactivación como una función de la concentración de azul de metileno en agua tri-distilada. El recíproco de la pendiente es el valor $G=0.57$ moléculas inactivadas por cada 100 eV.

E. Estudio de soluciones no acuosas de azul de metileno

Con el propósito de estudiar el comportamiento de soluciones no acuosas de azul de metileno bajo irradiación gamma y al mismo tiempo observar el efecto de la adición de solventes clorados, se eligieron mezclas de etanol-tetracloruro de carbono y etanol-cloroformo, ambas en proporción 80-20%.

Los espectros U.V.-Visible del azul de metileno en dichos solventes se muestran en las figuras 14 y 15. Puede observarse en estos dos espectros un desplazamiento hipsocrómico de los picos de absorción por efecto del aumento en la polaridad del solvente.

Las figuras 16 y 17 muestran los cambios que ocurren en el espectro de absorción al irradiar a diferentes dosis, soluciones de azul de metileno 2×10^{-5} M en las mezclas de solventes mencionadas. Obsérvese que para el caso de soluciones de azul de metileno en 80-20% etanol-tetracloruro de carbono, al comenzar a irradiar los picos de absorción se desplazan a una longitud de onda mayor (de 288 a 292 nm y de 651 a 666 nm), este efecto inutiliza el empleo de este sistema para propósitos dosimétricos a dosis bajas de irradiación.

En la irradiación de soluciones de azul de metileno en 80-20% etanol-cloroformo, se observó que para la obtención de un grado de decoloración similar al que ocurre en solución acuosa, es necesario una dosis mucho mayor, lo que impide todo uso práctico de este sistema no acuoso en fuentes de baja intensidad como la utilizada en el presente trabajo, debido a los largos

tiempos de exposición involucrados, así como a la falta de aditividad en la dosis absorbida en diferentes sesiones de irradiación.

Otro aspecto importante digno de mencionar es que en ambos sistemas no acuosos se observó cierto grado de reversibilidad, hecho que se puso de manifiesto por la recuperación parcial de la coloración pocos minutos después de haberse efectuado la irradiación.

Las figuras 18 y 19 muestran las curvas de calibración D.O. Vs Dosis para soluciones de azul de metileno 2×10^{-5} M en 80-20% etanol-tetracloruro de carbono a 292 y 664 nm. Obsérvese que este sistema, como ya se había mencionado, no puede aplicarse para la determinación de dosis bajas. La precisión en la determinación de la dosis absorbida en 6 muestras irradiadas durante 30 minutos utilizando estas curvas de calibración fue de $\pm 12\%$ a 292 nm y de $\pm 2\%$ a 664 nm.



Fig. 14. Espectro de azul de metileno en mezcla 80-20% de etanol-tetracloruro de carbono.

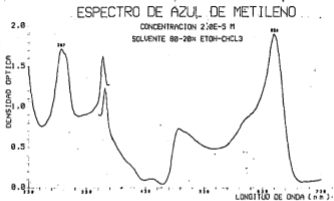


Fig. 15. Espectro de azul de metileno en mezcla 80-20% de etanol-cloroformo.

EFFECTO DE LA RADIACION GAMMA EN EL ESPECTRO DE AZUL DE METILENO
 CONCENTRACION 2.0×10^{-5} M
 SOLVENTE 80-20% ETOH- CCl_4

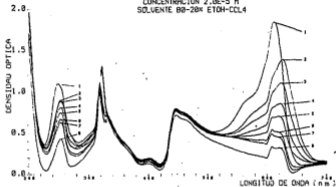


Fig. 16. Efecto de la radiación γ en el espectro de azul de metileno a diferentes dosis. 1 \rightarrow 0.0 Krad(0.0 Gy); 2 \rightarrow 15.1 Krad(151 Gy); 3 \rightarrow 30.2 Krad(302 Gy); 4 \rightarrow 45.3 Krad(453 Gy); 5 \rightarrow 60.4 Krad(604 Gy); 6 \rightarrow 75.6 Krad(756 Gy); 7 \rightarrow 90.7 Krad(907 Gy); 8 \rightarrow Blanco (80-20% etanol-tetracloruro de carbono).

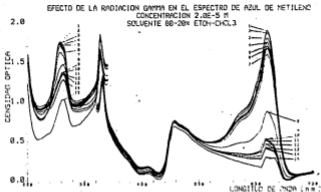


Fig. 17. Efecto de la radiación γ en el espectro de azul de metileno a diferentes dosis. 1- 0.0-Krad(0.0 Gy); 2- 30.3 Krad(303 Gy); 3- 60.7 Krad(607 Gy); 4- 91.1 Krad(911 Gy); 5- 118.8 Krad(1188 Gy); 6- 148.5 Krad(1485 Gy); 7- 178.2 Krad(1782 Gy); 8- 208 Krad(2080 Gy); 9- 238.2 Krad(2382 Gy); 10- 268 Krad(2680 Gy); 11- 297.7 Krad(2977 Gy) 12- 327.5 Krad(3275 Gy); 13- 357.6 Krad(3576 Gy); 14- 387.3 Krad(3873 Gy); 15- Blanco (80-20% etanol-cloroformo).

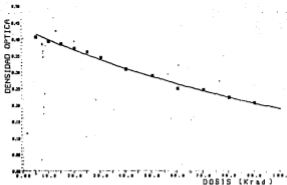


Fig. 18. Curva de calibración D.O. Vs Dosis para azul de metileno 2×10^{-3} M en mezcla 80-20% etanol-tetracloruro de carbono. $\lambda = 292\text{nm}$.

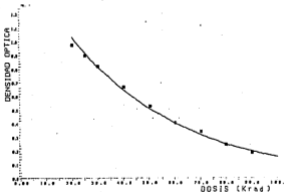


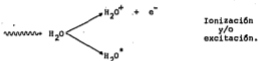
Fig. 19. Curva de calibración D.O. Vs Dosis para azul de metileno 2×10^{-3} M en mezcla 80-20% etanol-tetracloruro de carbono. $\lambda = 664\text{nm}$.

F. Mecanismos de reacción

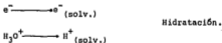
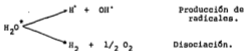
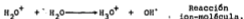
Radiólisis del agua.

Cuando una solución aerada de azul de metileno se somete a irradiación, el primer efecto de la energía absorbida es la descomposición del agua de acuerdo al siguiente esquema ⁽¹³⁾.

Etapa Física.

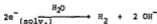


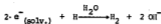
Etapa Fisicoquímica.



Etapa Química.

a) Combinación.





b) Recombinación.



Oxidación-reducción del azul de metileno en solución acuosa

La reducción del azul de metileno (AM) se efectúa a través del radical semiquinona (AMH^{\cdot}) para formar la leuco-base (AMH_2)⁽⁷⁸⁾.



Los radicales OH^{\cdot} formados pueden reaccionar con el radical semiquinona, o bien, con la leuco-base.



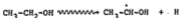
Sin embargo, si sólo se efectuaran las reacciones anteriores, la decoloración irreversible no tendría lugar, por lo que deben ocurrir otros tipos de reacciones, como por ejemplo⁽⁷⁾:

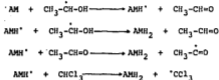
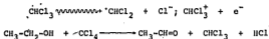


El ataque del radical OH^{\bullet} a la molécula de azul de metileno, probablemente consista en una múltiple hidroxilación con producción de fenoles, aunque también puede ocurrir la destrucción de la estructura anular⁽¹⁸⁾. El mecanismo de estos procesos aún no se ha definido.

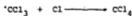
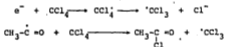
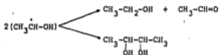
Reacciones en solución no acuosa.

La radiólisis de las soluciones de azul de metileno en las mezclas de solventes utilizadas en el presente trabajo, involucra a un gran número de reacciones que dan lugar a una amplia gama de compuestos orgánicos y sus derivados clorados, así como a la formación de HCl , de tal forma que un mecanismo de reacción relacionado resulta muy difícil de esclarecer. No obstante son de esperarse, entre otras muchas, las siguientes reacciones^(17,18+2):





Otras reacciones son las siguientes.



IV. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, es perfectamente factible la implementación de un sistema dosimétrico a base de azul de metileno en solución acuosa, para dosis en el rango de 1-100 krad (10-1000 Gy). El sistema presenta las siguientes particularidades.

- Fácil de preparar y procedimientos sencillos en la determinación de la dosis absorbida.
- Adecuada estabilidad antes y después de la irradiación, lo que permite la preparación de grandes lotes de solución para su utilización en dosimetría de rutina.
- Buena precisión cuando las lecturas de densidad óptica se efectúan a 661 nm.
- Rango de dosis de gran utilidad en numerosos procesos industriales, esterilización de insectos dañinos, inhibición de brotes en vegetales y semillas, y como un medio muy eficaz para prolongar la vida de anaquel de frutas y legumbres.

El empleo de soluciones de azul de metileno en las mezclas de solventes seleccionadas, no se considera adecuado para propósitos dosimétricos debido a la inestabilidad que presentan

estos sistemas después de la irradiación. Este hecho se pone de manifiesto por una recuperación parcial de la coloración, la cual origina una pobre reproducibilidad en la determinación de la dosis absorbida.

APENDICEAlgunos aspectos cinéticos sobre el efecto indirecto de la radiación ionizante en solución acuosa *

La siguiente nomenclatura será utilizada en la discusión del efecto de la radiación ionizante en solución acuosa.

N_s = Concentración de soluto de tipo s.

X_j = Concentración de radical tipo j producido por la radiación.

D = Dosis suministrada en unidades de 100 eV por unidad de volumen.

G(j) = Rendimiento radioquímico del radical tipo j por unidad de dosis.

$G_j(s)$ = Número de radicales de soluto tipo s por unidad de volumen, inactivadas por unidad de dosis por radicales tipo j bajo condiciones donde todos los radicales tipo j reaccionan con el soluto s (por ejemplo, el rendimiento debido a los radicales de tipo j donde N_s es grande).

k_{sj} = Razón a la cual las moléculas de tipo s reaccionan con radicales de tipo j en unidades de concentración.

* Hutchinson, F., and Ross, D. A., Radiation Research 10,477(1959).

Si $(N_s)_a$ es la concentración de moléculas de tipo s que permanecen activas a un tiempo dado, entonces

$$-\frac{d(N_s)_a}{dt} = \sum_j k_{sj} (N_s)_a X_j = \frac{G_j(s)}{G(j)} \quad (1)$$

donde el cociente $\frac{G_j(s)}{G(j)}$ representa la fracción de moléculas reaccionando con moléculas tipo s , las cuales se inactivan.

En el equilibrio, la razón de producción de radicales es igual a la razón a la cual reaccionan estos mismos

$$G(j) \frac{dD}{dt} = \sum_s k_{sj} N_s X_j$$

o bien

$$X_j = \frac{G(j)}{\sum_s k_{sj} N_s} \frac{dD}{dt} \quad (2)$$

Sustituyendo en la ecuación (1)

$$-\frac{d(N_s)_a}{dt} = (N_s)_a \frac{dD}{dt} \sum_j \frac{k_{sj} G_j(s)}{\sum_s k_{sj} N_s} \quad (3)$$

reordenando

$$-\frac{d(N_s)_a}{dt} = (N_s)_a \sum_j \frac{k_{sj} G_j(s)}{\sum_s k_{sj} N_s} \quad (4)$$

De la definición de dosis de inactivación, D_{37}

$$(N_B)_a = N_B e^{-D/D_{37}}$$

$$-\frac{d(N_B)_a}{dD} \Big|_{D=0} = \frac{N_B}{D_{37}} \quad (5)$$

Comparando las ecuaciones (4) y (5) y reordenando

$$\frac{1}{D_{37}(s)} = \sum_j \frac{k_{sj} G_j(s)}{\sum_s k_{sj} N_s} \quad (6)$$

Debido a la doble sumatoria, es difícil reordenar la ecuación (6) en términos de parámetros que puedan obtenerse experimentalmente. Si uno de los radicales predomina, o bien, si varios radicales se reemplazan por un "promedio", la sumatoria sobre j puede omitirse. De esta forma se tiene

$$D_{37}(p) = \frac{N_p}{G(p)} + \frac{1}{G(p)} \sum_{s \neq p} \frac{k_B}{k_p} N_s \quad (7)$$

La ecuación (7) predice que una gráfica de D_{37} Vs concentración de soluto, da una línea recta con una intersección positiva. La intersección es una medida del efecto que tienen otras sustancias (solutos) sobre los radicales formados, y el recíproco de la pendiente es el rendimiento radioquímico, $G(s)$, para la inactivación del soluto N_B .

BIBLIOGRAFIA

1. Swallow, A. J., Radiation Chemistry of Organic Compound, Pergamon Press, London (1960), Chap.VII.
2. Proctor, B. E., and Goldblith, S. A., Nucleonics, 7, No. 2, 83(1950).
3. McLaughlin, W. L., Manual on Radiation Dosimetry(Edited by Holm, N. W., and Berry, R. J.),Marcel Dekker, New York(1970) Chap. VI.
4. Manual of Food Irradiation Dosimetry., I.A.E.A., Technical Reports Series No. 178., Vienna, Austria(1977).Chap. V.
5. Clark, G. L., and Bierstedt, P. E. X-Ray Dosimetry by Radio-lysis of Some Organic Solutions., Radiation Research,2,295 (1954).
6. Day, M. J., and Stein, G., The Action of Ionizing Radiations on Aqueous Solutions of Methylene Blue., Radiation Research, 6, 666(1957).
7. Hayon, E., Scholes, G., and Weiss, J., Chemical Action of Ionizing Radiations in Solution. Part XIX. Some Aspects of the Reduction of Methylene-blue by X-Rays in Aqueous Systems. J. Chem. Soc. 52,301(1957).
8. Lafuente, B., Goldblith, S. A., and Proctor, B. E., Some Further Studies on the Application of Methylene Blue in Aqueous Solution as a Dosimeter for Intense Beams of High-energy Radiation., Int. J. Appl. Rad. Isotopes,3, 119(1958).

9. McLaughlin, W. L., and Hussmann, E. K., A Chemical Dosimeter for Monitoring Gamma-Radiation Doses of 1-100 krad., *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 22, 135(1971).
10. Ohno, S., Sakamoto, A., Sasaki, T., Kawatsura, K., and Furakawa, K., Measurements of Optical Absorption Spectra under $^{60}\text{Co-}\gamma$ Irradiation. Aqueous Methylene Blue Solutions Containing Oxygen., *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44,3265(1975).
11. Solar, S., Getoff, N., Solar, W., and Mark, F., A Kinetic Study of Multiple H-Attack on Methylene Blue in Aqueous Solution., *Radiat. Phys. Chem.* 17, 107(1981).
12. Solar, S., Solar, W., and Getoff, N., Pulse Radiolysis of Methylene Blue in Acid Aqueous Solutions., *Radiat. Phys. Chem.* 20, No.2, 165(1982).
13. International Commission on Radiation Units and Measurements, Radiation quantities and units, ICRU Report 19 and Supplement. ICRU, Washington, D.C., 1971.
14. McLaughlin, L. W., Topics in radiation dosimetry., *Notas de Física.*, Vol. 4, No. 2., Instituto de Física, U.N.A.M., México D.F., 1981.
15. Manual of Food Irradiation Dosimetry., I.A.E.A., Technical Reports Series No. 178., Vienna, Austria(1977). Chap. I.
16. Weiss, J., and Rizzo, F. X., Manual on Radiation Dosimetry (Edited by Holm, N. W., and Berry, R. J.), Marcel Dekker, New York(1970). Chap. IX.
17. Laughlin, J. S., Calorimetry., *Radiation Dosimetry*, Vol. 2

- 2nd Ed., Attix, F. H., Roesch, W. C., eds. Academic Press, New York(1966), Chap. 16.
18. Radak, B. B., Markovic, V. M., Manual on Radiation Dosimetry (Edited by Holm, N. W., and Berry, R. J.), Marcel Dekker, New York(1970), Chap.III.
19. Dose, S. R., Absorbed Dose Water Calorimeter, Med. Phys, 7 157(1980).
20. Whyte, G. N., Principles of Radiation Dosimetry, Wiley & Sons, New York(1959).
21. Burlin, T. E., Manual on Radiation Dosimetry (Edited by Holm, N. W., and Berry, R. J.), Marcel Dekker, New York(1970),Chap. II.
22. Tanarro, S. A., Instrumentación Nuclear., Publicaciones Científicas de la Junta de Energía Nuclear., Madrid, España (1970).
23. Dosimetría de la radiación ionizante e instrumentación asociada., Notas del curso de capacitación para la comisión Nacional de Energía Nuclear., Enero(1968).
24. Fricke, H., and Hart, E. J., Chemical Dosimetry, Vol.2, 2nd ed., Attix, F. H., Roesch, W. C., eds. Academic Press, New York(1966), Chap. 12.
25. Manual of Food Irradiation Dosimetry., I.A.E.A., Technical Reports Series No. 178., Vienna, Austria(1977). Chap. V.
26. Bjergbakke, E., Sehested, K., Lang Rassussen, O., The reaction mechanism and rate constants in the radiolysis of Fe^{2+} - Cu^{2+} solution. Radiation Research, 66, 433(1976).

27. Bjergbakke, E., Ceric-cerous sulfate dosimetry., Trends in Radiation Dosimetry, McLaughlin, W. L., ed. Pergamon Press, Oxford(1981).
28. McLaughlin, W. L., Radiation measurement and quality control, Radiat. Phys. Chem. 9, 147(1977).
29. Gurr, E., Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry. Academic Press., London(1971). p. 76-81.
30. Griffiths, J., Colour and Constitution of Organic Molecules. Academic Press, London(1976). p. 262-265.
31. The Merck Index., Eighth Ed., Merck & Co. Inc., Rahway, N.J. U.S.A.(1968). p. 684-85.
32. Pecsok, R. L. and Shields, L. D., Modern Methods of Chemical Analysis., Wiley & Sons, New York(1968). Chap. 9.
33. Willard, H. H., Merritt, L. L., and Dean, J. A., Métodos Instrumentales de Análisis. C.E.C.S.A., México(1974). Cap. 4.
34. Miller, I., and Freund, J. E., Probability and Statistics for Engineers., Prentice-Hall, N.J.(1965). Chap. 8.
35. Goldblith, S. A., Proctor, B. E., and Hammerle, O. A., Evaluation of Food Irradiation Procedures., Quantitative chemical measurements utilizing high energy cathode rays. Industrial and Engineering Chemistry, 44, No. 2 (1952).
36. Hutchinson, F., and Ross, D. A., Some Kinetics of the Indirect Effect of Ionizing Radiation on Aqueous Solutions. Radiation Research 10,447(1959).
37. Spinks, J. W., and Woods, R. J., An Introduction to Radiation Chemistry. Wiley & Sons, New York(1976).

38. Allen, A. O., The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions., D. Van Nostrand Co. N.J. (1961).
39. Freeman, G. R., Radiation Chemistry of Ethanol., U.S. Dept. Commerce. National Bureau of Standards, Washington, D.C. , NSRDS-NBS 48 (1974).
40. Cooper, R., and Thomas, J. K., Nanosecond Pulse Radiolysis of Carbon Tetrachloride. Radiation Chemistry-II. Advances in Chemistry Series. No. 82. American Chemical Society, Washington, D.C., (1968) p. 351-60.
41. Heiba, E. I., and Anderson, L. C., γ - Ray Initiated Reactions. III. Aldehyde Reactions Affected by Carbon tetrachloride. J. Am. Chem. Soc. 81, 1117(1959).
42. Radlowski, C., and Sherman, W. V., The γ -Radiolysis of 2-propanol. V. Oxidation by Carbon tetrachloride. J. Phys. Chem. 74, 3043(1970).