



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA GAMMA
EN MATRICES CON DENSIDAD DE 0.8 A 1.2 g/cm³ EN EL
RANGO DE 200 A 1600 keV DEL ESPECTRÓMETRO GAMMA
“SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)”
MODELO GCD-40180X DEL LABORATORIO DE VIGILANCIA
AMBIENTAL RADIATIVA DE LA SCAN**

TRABAJO DE TITULACIÓN

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar el Grado Académico de:

BIOFÍSICA

AUTORA: ARACELY NOEMÍ SATÁN CENTENO

DIRECTOR: Mg. Sc. FREDDY BENALCÁZAR

RIOBAMBA-ECUADOR

2019

© (2019), Aracely Noemí Satán Centeno.

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPEROR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que el trabajo experimental “**Validación del método de espectrometría gamma en matrices con densidad de 0.8 a 1.2 g/cm³ en el rango de 200 a 1600 keV del espectrómetro gamma “Software Spectra Line Gamma Precision (GP)” Modelo GCD-40180X del Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva de la SCAN**” de responsabilidad de la señorita Aracely Noemí Satán Centeno, ha sido prolijamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Titulación, quedando autorizada su presentación.

| | FIRMA | FECHA |
|--|--------------|--------------|
| Mg. Sc. Freddy Benalcázar DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN | _____ | _____ |
| Biof. Nataly Bonilla MIEMBRO DEL TRIBUNAL | _____ | _____ |

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Aracely Noemí Satán Centeno, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales y que la propiedad intelectual de este trabajo de titulación pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Aracely Noemí Satán Centeno

CI: 060429384-5

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por haberme dado la bendición de recibir una educación amplia en su fe y valores, a mi padre Pedro Pablo Satán Sánchez por darme su cariño y ejemplo de responsabilidad y esfuerzo en el ámbito laboral, a mi madre Nancy Margot Centeno Centeno por brindarme su amor y apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, a mis hermanos Henry, Aarón y Dámaris por su afecto y a mi amiga Estefanía Chávez por ayudarme de manera incondicional.

De la misma forma agradezco a mi Director de tesis Dr. Freddy Benalcázar, a mi co-director Biof. Javier Carrasco y a mi asesor externo Ing. Omar Suárez por su apoyo y confianza en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Aracely

DEDICATORIA

*A Dios por amarme cada día y edificar en mí una fe inquebrantable.
A mi familia por todo su apoyo y confianza depositada en mí.*

Aracely

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|------|
| RESUMEN | xi |
| SUMARY | xvii |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO I | |
| 1 MARCO REFERENCIAL | 3 |
| 1.1 Antecedentes | 3 |
| 1.2 Planteamiento del problema..... | 5 |
| 1.3 Justificación | 6 |
| 1.3.1 <i>Justificación teórica</i> | 6 |
| 1.3.2 <i>Justificación metodológica</i> | 7 |
| 1.3.3 <i>Justificación práctica</i> | 7 |
| 1.4 Objetivos | 8 |
| 1.4.1 <i>Objetivo general</i> | 8 |
| 1.4.2 <i>Objetivos específicos</i> | 8 |
| CAPÍTULO II | |
| 2 MARCO TEÓRICO | 10 |
| 2.1 Radionúclidos..... | 10 |
| 2.1.1 <i>Desintegraciones nucleares</i> | 10 |
| 2.2 Interacción de la radiación con la materia..... | 12 |
| 2.2.1 <i>El efecto fotoeléctrico</i> | 13 |
| 2.2.2 <i>El efecto Compton</i> | 13 |
| 2.2.3 <i>Producción y aniquilación de pares</i> | 14 |
| 2.3 Fuentes de radiación y detección de radiación..... | 15 |
| 2.3.1 <i>Fuentes radiactivas</i> | 16 |
| 2.3.2 <i>Detectores de radiación</i> | 20 |
| 2.3.3 <i>Detectores semiconductores de estado sólido</i> | 22 |
| 2.3.4 <i>Espectrometría gamma con detector de Germanio Hiperpuro (GeHP)</i> | 26 |
| 2.3.5 <i>Análisis de la altura de los picos en el espectro</i> | 30 |
| 2.4 Norma Internacional ISO/IEC 17025 | 36 |
| 2.4.1 <i>Validación de métodos analíticos</i> | 36 |
| CAPÍTULO III | |
| 3 DISEÑO Y EXPERIMENTACIÓN | 42 |
| 3.1 Características del equipo “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” MODELO GCD-40180X..... | 43 |

| | | |
|------------------------------|--|-----|
| 3.1.1 | <i>Diseño del espectrómetro</i> | 44 |
| 3.1.2 | <i>Diseño del blindaje de plomo para la protección de la radiación</i> | 45 |
| 3.1.3 | <i>Orden de encendido de la unidad de detección</i> | 47 |
| 3.2 | Variables dependientes e independientes..... | 48 |
| 3.3 | Tipos y caracterización de pruebas elementales..... | 49 |
| 3.4 | Recolección, Organización, y procesamiento de datos..... | 51 |
| 3.5 | Modelación matemática de la experimentación..... | 56 |
| 3.5.1 | <i>Cuantificación de incertidumbre utilizando la Hoja de Cálculo de Kragten</i> | 56 |
| CAPÍTULO IV | | |
| 4 | RESULTADOS OBTENIDOS Y ANÁLISIS | 59 |
| 4.1 | Espectros obtenidos..... | 59 |
| 4.1.1 | <i>Cálculo de la MDC y DLC del primer grupo de espectros de Background</i> | 68 |
| 4.1.2 | <i>Cálculo del MDL del primer grupo de espectros del estándar multinúclidos</i> | 73 |
| 4.1.3 | <i>Cálculo del RE del primer grupo de espectros del estándar multinúclidos</i> | 80 |
| 4.1.4 | <i>Cálculo de la repetibilidad con el segundo grupo de espectros del estándar multinúclidos</i> | 85 |
| 4.1.5 | <i>Cálculo de la Reproducibilidad con el tercer grupo de espectros del estándar multinúclidos</i> | 87 |
| 4.1.6 | <i>Cuantificación de la incertidumbre usando la hoja de cálculo de Kragten</i> | 88 |
| 4.1.7 | <i>Cálculo del MDL del primer grupo de espectros del agua radiactiva</i> | 91 |
| 4.1.8 | <i>Cálculo del RE del primer grupo de espectros del agua radiactiva</i> | 97 |
| 4.1.9 | <i>Cálculo de la repetibilidad con el segundo grupo de espectros del agua radiactiva</i> | 100 |
| 4.1.10 | <i>Cálculo de la Reproducibilidad con el tercer grupo de espectros del agua radiactiva</i> | 102 |
| 4.1.11 | <i>Cuantificación de la incertidumbre utilizando la aproximación de la hoja de cálculo Kragten</i> | 105 |
| 4.1.12 | <i>Informe de validación final del método de espectrometría gamma</i> | 108 |
| CONCLUSIONES | | 115 |
| RECOMENDACIONES | | 116 |
| BIBLIOGRAFÍA | | 117 |
| ANEXOS | | |

INDICE DE TABLAS

| | | |
|--------------------|--|----|
| Tabla 1-2: | Esquema de detección de partículas energéticas cargadas..... | 21 |
| Tabla 1-3: | Esquema de los parámetros principales del espectrómetro gamma con sus respectivos valores | 43 |
| Tabla 2-3: | Características técnicas de la unidad de detección (DU) | 43 |
| Tabla 3-3: | Operacionalización de variables..... | 48 |
| Tabla 4-3: | Radionúclidos seleccionados para su posterior análisis | 49 |
| Tabla 1-4: | Reporte general correspondiente al 11-01-2016 a las 14:11:28 horas..... | 61 |
| Tabla 2-4: | Actividades obtenidas para el Co-60 | 66 |
| Tabla 3-4: | Datos del canal de inicio (Ci) y el canal final (Cf) de los picos de los radionúclidos analizados | 69 |
| Tabla 4-4: | Áreas (Ar1 ... n) que pertenecen a cada uno de los espectros medidos con su respectivo promedio..... | 70 |
| Tabla 5-4: | MDC y DLC del equipo en unidades de mBq/kg | 72 |
| Tabla 6-4: | Actividad obtenida por el analista (Aexcel) del radioisótopo Ce-139 | 74 |
| Tabla 7-4: | Aexcel del primer grupo de espectros para el estándar multinúclidos | 75 |
| Tabla 8-4: | Desviación estándar y MDL con las actividades de la Tabla 7-4 | 75 |
| Tabla 9-4: | Areporte del primer grupo de espectros del estándar multinúclidos..... | 76 |
| Tabla 10-4: | Desviación estándar y MDL con las actividades de la tabla 9-4..... | 76 |
| Tabla 11-4: | Actividad obtenida por el analista (Aexcel) del radioisótopo Co-60 con su respectivo promedio (muestra de estándar multinúclidos) | 77 |
| Tabla 12-4: | Aexcel del primer grupo de espectros y su promedio correspondiente (muestra de estándar multinúclidos) | 78 |
| Tabla 13-4: | Desviación estándar y MDL con los datos de la Tabla 12-4 | 78 |
| Tabla 14-4: | Areporte del primer grupo de espectros y su promedio correspondiente..... | 79 |
| Tabla 15-4: | Desviación estándar y MDL con los datos de la Tabla 14-4 | 79 |
| Tabla 16-4: | Actividad obtenida por el analista (Aexcel) del radioisótopo Y-88 | 80 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Tabla 17-4: | Error relativo para el estándar multinúclidos calculado con el <i>Areal</i> y <i>Aexcel</i> | 81 |
| Tabla 18-4: | Error relativo para el estándar multinúclidos utilizando <i>Areal</i> y <i>Areporte</i> | 82 |
| Tabla 19-4: | Promedio de la actividad del segundo grupo de espectros | 83 |
| Tabla 20-4: | Límite de repetibilidad con su incertidumbre correspondiente para el estándar multinúclidos | 85 |
| Tabla 21-4: | Promedio de la actividad del tercer grupo de espectros del estándar multinúclidos..... | 86 |
| Tabla 22-4: | Límite de reproducibilidad con su incertidumbre correspondiente para el estándar multinúclidos | 88 |
| Tabla 23-4: | Actividad obtenida por el analista (<i>Aexcel</i>) del radioisótopo Cs-137..... | 92 |
| Tabla 24-4: | <i>Aexcel</i> del primer grupo de espectros para el agua radiactiva..... | 93 |
| Tabla 25-4: | Desviación estándar y mdl con las actividades de la Tabla 24-4..... | 94 |
| Tabla 26-4: | <i>Areporte</i> del primer grupo de espectros del agua radiactiva..... | 94 |
| Tabla 27-4: | Desviación estándar y MDL con las actividades de la Tabla 26-4..... | 94 |
| Tabla 28-4: | Actividad obtenida por el analista (<i>Aexcel</i>) del radioisótopo Co-60 con su respectivo promedio (muestra de agua radiactiva)..... | 95 |
| Tabla 29-4: | <i>Aexcel</i> del primer grupo de espectros con su promedio correspondiente (muestra de agua radiactiva)..... | 95 |
| Tabla 30-4: | Desviación estándar y MDL con los datos de la Tabla 29-4..... | 96 |
| Tabla 31-4: | <i>Areporte</i> del primer grupo de espectros y su promedio correspondiente (muestra de agua radiactiva)..... | 96 |
| Tabla 32-4: | Desviación estándar y mdl con los datos de la Tabla 31-4..... | 97 |
| Tabla 33-4: | Actividad obtenida por el analista (<i>Aexcel</i>) del radioisótopo K-40..... | 98 |
| Tabla 34-4: | Error relativo para el agua radiactiva calculado con el <i>Areal</i> y <i>Aexcel</i> | 98 |
| Tabla 35-4: | Error relativo para el agua radiactiva utilizando <i>Areal</i> y | 99 |

Areporte.....

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Tabla 36-4: | Promedio de la actividad del segundo grupo de espectros para el agua radiactiva..... | 100 |
| Tabla 37-4: | Límite de repetibilidad con su incertidumbre correspondiente..... | 102 |
| Tabla 38-4: | Promedio de la actividad del tercer grupo de espectros del agua radiactiva..... | 103 |
| Tabla 39-4: | Límite de reproducibilidad con su incertidumbre correspondiente para el agua..... | 104 |
| Tabla 40-4: | Equipo de espectrometría gamma del laboratorio VAR..... | 109 |
| Tabla 41-4: | Radionúclidos analizados en la validación del método de espectrometría gamma..... | 109 |
| Tabla 42-4: | Reproducibilidad del estándar multinúclidos con la actividad..... | 110 |
| Tabla 43-4: | Repetibilidad del estándar multinúclidos con la actividad..... | 110 |
| Tabla 44-4: | Reproducibilidad del agua radiactividad con la actividad..... | 111 |
| Tabla 45-4: | Repetibilidad del agua radiactividad con la actividad..... | 111 |
| Tabla 46-4: | Error relativo de las mediciones para el estándar multinúclidos..... | 111 |
| Tabla 47-4: | Error relativo de las mediciones para el agua radiactiva..... | 112 |
| Tabla 48-4: | Evaluación final de los radionúclidos solicitados del estándar multinúclidos..... | 113 |
| Tabla 49-4: | Evaluación final de los radionúclidos analizados del agua radiactiva..... | 114 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 1-2: | Espectro electromagnético con sus respectivas frecuencias y longitudes de onda..... | 12 |
| Figura 2-2: | La cinemática de la dispersión por efecto Compton..... | 14 |
| Figura 3-2: | Esquema del sistema de detección por espectrometría gamma..... | 27 |
| Figura 4-2: | Parámetros del pico representativo de un espectro..... | 31 |
| Figura 1-3: | Diseño del blindaje de plomo para la protección de background..... | 46 |
| Figura 2-3: | El diseño del blindaje de plomo interno para la protección de background.. | 47 |
| Figura 3-3: | Esquema de conexiones eléctricas correctas del espectrómetro gamma..... | 47 |
| Figura 4-3: | Reporte de datos detallados para cada uno de los picos identificados por el software..... | 52 |
| Figura 5-3: | Reporte específico del espectro..... | 53 |
| Figura 6-3: | Hoja de cálculo modelo para realizar el cálculo de propagación de incertidumbres..... | 57 |
| Figura 1-4: | Reporte específico correspondiente al 11-01-2016 a 14:11:28 h..... | 66 |
| Figura 2-4: | Clasificación de los datos obtenidos en la lectura de las muestras..... | 68 |
| Figura 3-4: | Selección de la región de interés (ROI)..... | 69 |
| Figura 4-4: | Clasificación del conjunto de datos para estimar el límite de detección del método..... | 73 |
| Figura 5-4: | Clasificación del conjunto de datos para estimar el error relativo del método | 80 |

ÍNDICE DE GRÁFICOS

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Gráfico 1-3: | Espectro que señala la energía del pico en la parte superior junto..... | 51 |
| Gráfico 2-3: | Valor del área del pico para una región de interés (ROI)..... | 55 |
| Gráfico 1-4: | Espectro correspondiente al 11-01-2016 a las 14:11:28 horas..... | 60 |
| Gráfico 2-4: | Porcentaje de contribución de la incertidumbre estándar..... | 106 |

ÍNDICE DE ANEXOS

- Anexo A:** Espectros, reportes generales y reportes específicos.
- Anexo B:** Certificados de fábrica.
- Anexo C:** Tablas de probabilidad de transición gamma.
- Anexo D:** Hoja de cálculo de Kragten para cuantificar la incertidumbre.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

| | |
|------------|---|
| Am^{241} | Americio 241 |
| AMEXCID | Agencia Mexicana de Cooperación Internacional para el Desarrollo |
| ANNIGL | Línea de aniquilación (для аннигиляционной линии (idioma ruso)) |
| Bq/g | Becquerel por gramo |
| Bq/g | Becquerel por kilogramo |
| CEEA | Comisión Ecuatoriana de Energía Atómica |
| Ce^{139} | Cerio 139 |
| Co^{60} | Cobalto 60 |
| Cs^{137} | Cesio 137 |
| EURACHEM | Analytical Chemistry in Europa |
| FWHM | Anchura a media altura (Full Width at Half Maximum) |
| GeHP | Germanio HiperPuro |
| GP | Gamma Precision |
| IAEA | Agencia Internacional de Energía Atómica (International Atomic Energy Agency) |

| | |
|---------------|--|
| INEN | Instituto Ecuatoriano de Normalización |
| INTN | Instituto Nacional de Tecnología Normalización y Metrología de Paraguay |
| IRAM | Instituto Argentino de Normalización y Certificación |
| K^{40} | Potasio 40 |
| LVAR | Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva |
| MDC | Concentración mínima detectable (Minimum detectable concentration) |
| MDL | Nivel de Detección de Medición (Measurement Detection Level) |
| Norma ISO/IEC | ISO (International Organization for Standardization) e IEC (International Electrotechnical Commission) |
| OIEA | Organismo Internacional de Energía Atómica |
| ONA | Organismo Nacional de Acreditación de Paraguay |
| PTB | Instituto Alemán de Metrología |
| R | Límite de reproducibilidad |
| RE | Error relativo |
| rL | Límite de repetibilidad |
| ROI | Región de interés |
| S | Desviación estándar |
| SAE | Servicio de Acreditación Ecuatoriano |
| SCAN | Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares |
| Sr | Desviación estándar de repetibilidad |
| SR | Desviación estándar de reproducibilidad |
| UNSCEAR | Comité Científico de Naciones Unidas sobre los Efectos de la Radiación |
| γ^{88} | Ítrio 88 |

RESUMEN

La investigación tuvo como objetivo validar el método de espectrometría gamma en matrices con densidad de 0.8 a 1.2 g/cm³ en el rango de 200 a 1600 keV del espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” Modelo GCD-40180x del Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva de la Subsecretaría De Control De Aplicaciones Nucleares (SCAN) del Ecuador. Se procedió a la validación realizando varias lecturas experimentales utilizando dos muestras certificadas: un estándar multinúclidos y agua radiactiva contenidos en frascos de polietileno, las cuales al ser analizadas generaron un espectro de energía y dos archivos de texto denominados reporte general y reporte específico. La información de cada análisis se dividió en tres grupos de acuerdo a los criterios de evaluación según la guía Química Analítica en Europa (EURACHEM). Con el primer grupo se calculó la desviación estándar, límite de detección del método (MDL) y el error relativo; el segundo grupo sirvió para obtener el límite de repetibilidad y con el tercer grupo el límite de reproducibilidad del método. El margen de error al comparar los datos obtenidos con los que se encuentra en el certificado de fábrica y la evaluación de la incertidumbre estándar relativa de las mediciones con la hoja de cálculo de Kragten fue menor al 10 % lo cual según la guía tiene un índice de aceptación (A), por lo tanto se comprobó que las mediciones con el espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” modelo GCD-40180x cumplen las directrices EURACHEM y los requisitos de la Norma ISO/IEC 17025, por lo cual se concluye que el método está validado para el espectrómetro gamma mencionado anteriormente. Se recomienda verificar los valores expuestos en los certificados para los materiales de referencia utilizados, porque no corresponden necesariamente a valores obtenidos por medio de la técnica de espectrometría gamma.

PALABRAS CLAVE: <HOJA DE CÁLCULO DE KRAGTEN>, <INCERTIDUMBRE>, <LECTURAS EXPERIMENTALES>, <MÉTODO DE ESPECTROMETRÍA GAMMA>, <NORMA ISO/IEC 17025>, <QUÍMICA ANALÍTICA EN EUROPA (EURACHEM)>, <RADIOISÓTOPOS>, <VALIDACIÓN>.

SUMMARY

The objective of the research was to validate the gamma spectrometry method in matrices with a density of 0.8 to 1.2 g/cm^3 in the range of 2000 to 1600 keV of the gamma spectrometer “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” model GCD-40180x of the Surveillance Radioactive Environmental Laboratory of the Sub-secretary of Control of Nuclear Applications (SCAN) of Ecuador. The validation was carried out by making several experimental readings using two certified samples: a multinucleate standard and radioactive water contained in polyethylene bottles, which when analyzed generated an energy spectrum and two text files called general report and specific report. The information of each analysis was divided into three groups according to the evaluation criteria of the Analytical Chemistry Guide in Europe (EURACHEM). With the first group the standard deviation was calculated, method detection limit (MDL) and relative error, the second group worked to obtain the limit of repeatability and with the third group the limit of reproducibility of the method. The margin of error when comparing the data obtained with those found in the factory certificate and the evaluation of the relative standard uncertainty of the measurements with the Kragten calculation sheet was less than 10%, which according to the guide has an index of acceptance (A). Therefore it was verified that the measurements with the gamma spectrometer “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” model GCD-40180x comply with the EURACHEM guidelines and the requirements of Standard ISO/ IEC 17025, for which it is concluded that the method is validated for the aforementioned gamma spectrometer. It is recommended to verify the values stated in the certificates for the reference materials used, because they do not necessarily correspond to values obtained by means of the gamma spectrometry technique.

Keywords:

<Kragten Calculation>, <Uncertainty>, <Experimental Readings>, <Gamma Spectrometry Method>, <Standard ISO/IEC 17025>, <Química Analytical Chemistry en Europa (EURACHEM)>, <Radioisotopes>, <Validation>.

INTRODUCCIÓN

Existen muchos laboratorios a nivel mundial que evalúan la radiactividad, algunos de ellos utilizan métodos normalizados y otros crean sus propios métodos de evaluación. Validar la técnica de análisis es indispensable para que los resultados obtenidos proporcionen un nivel de confianza aceptable y cumplan las normas nacionales e internacionales de este campo.

Internacionalmente varias metodologías han sido desarrolladas en los últimos años, mismas que permiten dar cumplimiento al Reglamento de Seguridad Radiológica nacional mediante las normas internacionales ISO/IEC para laboratorios de ensayo y calibración. En los requisitos técnicos de dichas normas se estipula la validación de métodos analíticos; una de las mejores guías que les han permitido a múltiples países cumplir con los requisitos antes mencionados es “The Fitness for Purpose of Analytical Methods” (Métodos analíticos adecuados a su propósito), la cual es una guía para la validación de métodos y temas relacionados con los laboratorios, desarrollada por una red de organizaciones de química analítica en Europa, EURACHEM.

En términos generales, esta guía muestra la manera de llevar a cabo una validación, el uso de los métodos validados y el manejo de los datos de validación para plantear el control de calidad de acuerdo a las normas preestablecidas. (EURACHEM, 1998)

La espectrometría de rayos gamma proporciona un método rápido, multielemental y no destructivo de medición de radioactividad; se usa considerablemente para estudiar la presencia de radionúclidos en la naturaleza. Aunque es menos sensible que los métodos radioquímicos tradicionales, todas las características mencionadas hacen que el método a aplicarse sea superior a aquellos métodos radioquímicos.

Este método en una sola lectura experimental y con la preparación de una muestra pequeña, detecta varios radionúclidos emisores de rayos gamma en el material de análisis para una variedad de matrices. Como resultado de la medición se obtiene un espectro de energías, cuya amplitud es proporcional a la actividad del radionúclido y su posición en el eje horizontal da una idea de su energía.

El presente trabajo procura validar el procedimiento analítico para la determinación de emisores gamma en muestras ambientales mediante el método de espectrometría gamma. El presente

documento está estructurado por capítulos. En el capítulo I se presenta el marco referencial que permite el desarrollo del trabajo.

En el capítulo II se describe la base teórica para la aplicación de los métodos analíticos en la determinación de diferentes isótopos y la metodología de validación para dar cumplimiento a los requisitos generales de la Norma Internacional ISO/ IEC 17025 para laboratorios de ensayo y calibración.

En el capítulo III se presenta el diseño y experimentación de la investigación de una forma detallada. Toda la metodología utilizada se basó en la guía EURACHEM.

En el capítulo IV se especifican los cálculos realizados para la evaluación del método en términos de repetibilidad y reproducibilidad, teniendo en cuenta todas las posibles fuentes de incertidumbres en la medición y utilizando la hoja de cálculo de Kragten.

CAPÍTULO I

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 Antecedentes

Conociendo que nuestro país tiene la responsabilidad básica de promover y crear condiciones favorables para mejorar el nivel de salud de su población y confiando en que las autoridades nacionales comprendan la necesidad de proteger de los efectos nocivos de las radiaciones ionizantes a la población y el medio ambiente, la CEEA puso en 1979 a consideración un reglamento para el control de radiaciones que cubran las necesidades del país en esta materia y que continúa en vigencia.

La Ley constitutiva de la Comisión Ecuatoriana de Energía Atómica, expedida por Decreto Supremo No. 3306, 8 de marzo de 1979, publicado en el Registro Oficial No. 798, de 23 de 1979, manifiesta en el artículo 10, letra g, que ésta entidad se obliga a reglamentar la producción, adquisición, transporte, importación, exportación, utilización y manejos de elementos fértiles radiactivos, así como de los radioisótopos artificiales importados o producidos en el país y de las máquinas generadoras de radiación ionizante. (CEEA, 1979)

El Reglamento de Seguridad Radiológica del Ecuador, según el Registro Oficial del Consejo Supremo de Gobierno, expone que la energía atómica es un patrimonio científico técnico de la civilización moderna cuyos usos pacíficos en medicina, agricultura, industria, investigaciones científicas y muchos otros campos, envuelven un riesgo tanto somático como genético.

Los efectos de la radiación en el ser humano pueden ser beneficiosos o perjudiciales, dependiendo de que las fuentes generadoras y emisoras de radiación, así como los isótopos radiactivos, sean utilizados o no en forma apropiada. (CEEA, 1979)

La naturaleza y el carácter acumulativo de las radiaciones ionizantes pueden producir efectos nocivos inquietantes desde el punto de vista de la salud, como cáncer, y también mutaciones genéticas que afectarán inclusive a generaciones futuras.

Varias metodologías han sido desarrolladas en los últimos años para dar cumplimiento al Reglamento de Seguridad Radiológica mediante las normas internacionales ISO/IEC para laboratorios de ensayo y calibración.

En los requisitos técnicos de dichas normas se estipula la validación de métodos analíticos; una de las mejores guías que les ha permitido a múltiples países cumplir con los requisitos antes mencionados es “The Fitness for Purpose of Analytical Methods” (Métodos analíticos adecuados a su propósito) el cual es una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados, desarrollada por una red de organizaciones de química analítica en Europa, EURACHEM.

Esta guía describe ampliamente como se lleva a cabo una validación, el uso de los métodos validados y el manejo de los datos de validación para plantear el control de calidad de acuerdo con las Normas preestablecidas. (EURACHEM, 1998)

El método de espectrometría gamma de alta resolución para determinar radiación gamma es usado a nivel mundial, pero no en todos los países de Latinoamérica se ha validado dicho método incluido el nuestro conforme a la Norma ISO/IEC 17025.

El pasado 16, 17 y 18 de marzo del 2015 el Servicio de Acreditación Ecuatoriana organizó un Curso/Taller “Introducción a la Norma NTE INEN ISO/IEC 17025:2006 y criterios de acreditación del servicio de acreditación ecuatoriano” con el objetivo de implementar un sistema de gestión de calidad para laboratorios de ensayo y calibración.

Al siguiente mes, abril del mismo año, la Embajada de Alemania, la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), el Centro Nacional de Metrología de México, el Organismo Nacional de Acreditación de Paraguay (ONA), el Instituto Nacional de Tecnología Normalización y Metrología de Paraguay (INTN), el Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE), el Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN), el Instituto Alemán de Metrología (PTB) y la Agencia Mexicana de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AMEXCID), participaron en un evento denominado “LABORATORIOS-Validación de métodos analíticos y estimación de la incertidumbre”.

1.2 Planteamiento del problema

El Laboratorio de Vigilancia Ambiental de la Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares (SCAN) del Ecuador realizó la determinación del contenido de radiactividad gamma en agua, leche, suelo, pescado de exportación, desechos, aire, muestras de material radiactivo, determinación de material radiactivo de origen natural, entre otros.

Múltiples mediciones analíticas se realizan diariamente en el “Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radioactiva”, pues la determinación de radionúclidos naturales y artificiales por este laboratorio es de suma importancia sanitaria y ambiental, lo cual asegura la confiabilidad, calidad y verificación de: pruebas de fuga en fuentes selladas (verificación de la hermeticidad en fuentes radiactivas), contaminación en el uso de fuentes radiactivas o equipos generadores de radiación ionizante, certificación del contenido radiactivo en bienes diversos, análisis alfa-beta grueso en muestras de agua, análisis del contenido de tritio en muestras acuosas y espectrometría gamma en muestras diversas. (SCAN, 2015)

Para la validación de los resultados obtenidos por cualquier laboratorio de ensayos o de calibraciones, el laboratorio debe encontrarse certificado, por lo cual se deben utilizar preferentemente los métodos de normativa para laboratorios de ensayo y calibración publicados como normas internacionales, regionales o nacionales y estos a su vez deben ser validados tan ampliamente como sea preciso para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicaciones dados.

El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método para el uso previsto. (INTE-ISO/IEC, 2006 págs. 9-10)

La Norma internacional ISO/IEC 17025 contiene las directrices que necesitan cumplir los laboratorios de ensayo y de calibración si desean demostrar que poseen un sistema de gestión, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados válidos.

Los métodos de caracterización de los materiales radioactivos deben estar bien definidos acorde con los organismos de control, porque deben ser adecuados a su propósito.

Hay innumerables razones para realizar mediciones analíticas, por ejemplo, una forma de evaluar bienes con propósito de comercio, como apoyo a la salud, para verificar la calidad del agua para el consumo humano, para el análisis de la composición elemental de una aleación o

composición para confirmar su conveniencia en la construcción de viviendas, entre otras; entonces resulta importante determinar correctamente dichas mediciones debido a que si el resultado de una prueba no es confiable entonces tiene poco valor. (EURACHEM, 1998 pág. 8)

Para que un resultado analítico concuerde con el propósito requerido, la medición debe realizarse bajo una normativa aprobada legalmente; por consecuencia, el desempeño del método utilizado debe estar validado y tener una incertidumbre aceptable, ya que la validación del método permite demostrar que el mismo es adecuado para su propósito.

La falta de validación de los métodos analíticos en el Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva para el nuevo equipo “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)”, no permite que el resultado de las mediciones con dicho equipo tenga un soporte técnico legal y por lo tanto sean confiables.

Específicamente este trabajo de investigación se centrará en la validación del método de espectrometría gamma mediante mediciones cercanas y lejanas de estándares multinúclidos y background con beaker marinelli vacío; estimando los límites de detección, el error relativo menor al 10 % y la incertidumbre (se verificarán utilizando la hoja de cálculo Excel).

1.3 Justificación

1.3.1 Justificación teórica

La Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares (SCAN) es la dependencia del Ministerio de Electricidad y Energías Renovables encargada del control y regulación del uso pacífico de las radiaciones ionizantes en el Ecuador. La SCAN ejerce sus funciones basada en reglamentos nacionales y en las recomendaciones emitidas desde el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), fomentando siempre el mantenimiento de altos estándares de protección radiológica y seguridad física en las instalaciones donde se operan fuentes de radiación ionizante. (SCAN, 2015)

Uno de los medios por el cual se puede garantizar el desempeño de lo anteriormente estipulado es validando un método eficiente conforme a los requerimientos de la norma internacional ISO/IEC 17025 para el equipo “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)”.

1.3.2 Justificación metodológica

Un método debe validarse cuando se desea incorporar mejoras, nueva instrumentación, un nuevo equipo, el método preestablecido ya ha cambiado con el tiempo, o para demostrar la equivalencia entre dos métodos, debido a que la validación es la confirmación a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se efectúan los requisitos particulares para un uso específico previsto. (INTE-ISO/IEC, 2006)

Las mediciones en todos los laboratorios nacionales e internacionales tienen un porcentaje de error en sus análisis, entonces, la incertidumbre de la medida debe encontrarse en los parámetros descritos por la guía EURACHEM (Analytical Chemistry in Europa), para que los datos obtenidos sean confiables tanto para el analista como para el cliente. (EURACHEM, 1998)

El Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva asume la responsabilidad mencionada utilizando el método de espectrometría gamma como método a validar por su alto poder de resolución, permitiendo determinar cuantitativamente los radioelementos emisores gamma presentes en las muestras objeto de estudio.

La importancia del presente trabajo radica en contar con un equipo y método de análisis validado que garantice obtener y entregar a los usuarios resultados de calidad y confiabilidad con una incertidumbre mínima al momento de realizar el estudio de una muestra específica, lo cual también dependerá de la repetibilidad y reproducibilidad que se mantenga estable en el tiempo.

1.3.3 Justificación práctica

Existe un plan a escala nacional que tiene como objetivo transformar de forma positiva e histórica al Ecuador. Este plan entre muchos otros propósitos tiene como meta mejorar la calidad de vida de los ecuatorianos que se encuentran dentro y fuera de nuestro país, mediante el cumplimiento de desafíos técnicos y políticos e innovaciones metodológicas e instrumentales.

La Constitución, en el artículo 66, establece “el derecho a una vida digna, que asegure la salud, alimentación y nutrición, agua potable, vivienda, saneamiento ambiental, educación, trabajo, empleo, cultura física, vestido, seguridad social y otros servicios sociales necesarios”. Por ello, mejorar la calidad de vida de la población es un proceso multidisciplinario y complejo (Senplades, 2013).

“Entre los derechos para mejorar la calidad de vida se incluyen el acceso al agua y a la alimentación (art. 12), a vivir en un ambiente sano (art. 14), a un hábitat seguro y saludable, a una vivienda digna con independencia de la situación social y económica (art. 30), al ejercicio del derecho a la ciudad (art. 31) y a la salud (art. 32). La calidad de vida se enmarca en el régimen del Buen Vivir, establecido en la Constitución, dentro del Sistema Nacional de Inclusión y Equidad Social (art. 340), para la garantía de servicios sociales de calidad en los ámbitos de salud, cultura física y tiempo libre, hábitat y vivienda, transporte y gestión de riesgos.” (Senplades, 2013)

El Ministerio de Electricidad y Energía Renovable contribuye con el avance de este plan nacional, mediante la implementación de nuevos equipos y cumplimiento de las normas establecidas por organismos internacionales que buscan el desempeño eficiente de las diversas áreas del ministerio.

En septiembre del 2015, la Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares adquirió un equipo de espectrometría gamma denominado software “SpectraLine Gamma Precision (GP)”, el cual se encuentra en el subsuelo tres (SB3) del edificio central del TAMAGAR, lo que hace necesario que el método a ser ejecutado para la utilización de este equipo sea validado de acuerdo a las normas internacionales preestablecidas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Validar el método de espectrometría gamma en matrices con densidad de 0.8 a 1.2 g/cm³ en el rango de 200 a 1600 keV del espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” Modelo GCD-40180x del Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva de la SCAN.

1.4.2 Objetivos específicos

- Determinar el límite de detección y cuantificación de los rayos gamma emitidos por una fuente natural o artificial con el espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” modelo GCD-40180x.
- Comprobar la veracidad, repetibilidad y reproducibilidad del método de ensayo a aplicarse con el espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA

PRECISION (GP)” modelo GCD-40180x para el análisis de estándares multinúclidos y beaker marinelli vacío.

- Poner en marcha el espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” modelo GCD-40180x.

CAPÍTULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Radionúclidos

Es un núcleo atómico cuya disposición no respeta las reglas físicas que aseguran la máxima estabilidad, sino que se halla en proceso de transformación para tratar de alcanzar dicha estabilidad mediante la emisión de partículas energéticas. Un núcleo puede contener de 1 a 112 protones, pero mantener juntas a partículas eléctricamente cargadas del mismo signo es contrario a las leyes elementales de la electrostática; por esta razón los núcleos sólo existen si contienen la proporción adecuada de neutrones por medio de una fuerza especial, denominada interacción fuerte, la cual permite que todos los protones y neutrones permanezcan unidos.

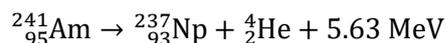
Un núcleo inestable debe transformarse en otro núcleo emitiendo partículas para que alcance el equilibrio adecuado entre protones y neutrones. Algunos núcleos pueden sufrir más de una decena de transformaciones sucesivas antes de lograr una configuración estable; entonces se puede denominar desintegración radiactiva a la transformación espontánea de un núcleo en otro, y radiactividad a las emisiones de partículas producto de dicha desintegración. (CAVEDON, 2005 págs. 11-12)

2.1.1 *Desintegraciones nucleares*

Los núcleos pesados tienen la posibilidad de regular su exceso de masa-energía a través de desintegraciones alfa, beta y gamma.

2.1.1.1 *Desintegración Alfa*

La partícula alfa, estructuralmente equivalente al núcleo de un átomo de helio y es denotado por la letra griega α , consiste en dos protones y dos neutrones. Es emitido como un producto de las desintegraciones de muchos radionúclidos predominantemente de número atómico superior a 82 que expulsan las partículas sobrantes en grupos de cuatro. Por ejemplo, el radionúclido ${}_{95}^{241}\text{Am}$ decae por emisión de partículas alfa para producir el nucleído hijo ${}_{93}^{237}\text{Np}$ de acuerdo con la siguiente ecuación:



En las ecuaciones nucleares como el ejemplo anterior, el subíndice indica el número de protones o número atómico (Z) y el superíndice indica el número másico, es decir, la suma de los protones y neutrones (A). El proceso tiene lugar espontáneamente debido a que energéticamente es favorable, siendo mayor la masa del núcleo progenitor que la masa del núcleo descendiente más la masa de la partícula alfa y más la energía liberada durante la desintegración. (EISBERG, y otros, 1991 pág. 633)

2.1.1.2 Desintegración beta

Los núcleos que tienen un exceso de neutrones tienden a emitir un electrón (partícula β^-), dejando así el núcleo con un neutrón menos y un protón más, es decir, el número atómico Z se incrementa en 1. Por el contrario, los núcleos con exceso de protones normalmente emiten positrones (partícula β^+) reduciendo Z en 1 al tiempo que aumenta el recuento de neutrones en 1. La emisión del rayo beta deja muchos tipos de núcleos en un estado excitado, y uno o más rayos gama se emiten a continuación para alcanzar el estado fundamental. (ATTIX, 1986 pág. 88)

2.1.1.3 Desintegración gamma

Después que un núcleo ha emitido una partícula beta, por lo general sigue siendo inestable, entonces tiene la posibilidad de deshacerse de su exceso de energía sin cambiar su estructura emitiendo corpúsculos de energía electromagnética (fotones) inmediatamente después de la partícula beta. El tiempo de retardo entre las dos emisiones es tan corta (menos de una millonésima de segundo) que nos referimos a ellas como simultáneas. Los rayos gamma son radiación de alta energía emitidos desde los núcleos de los átomos radiactivos.

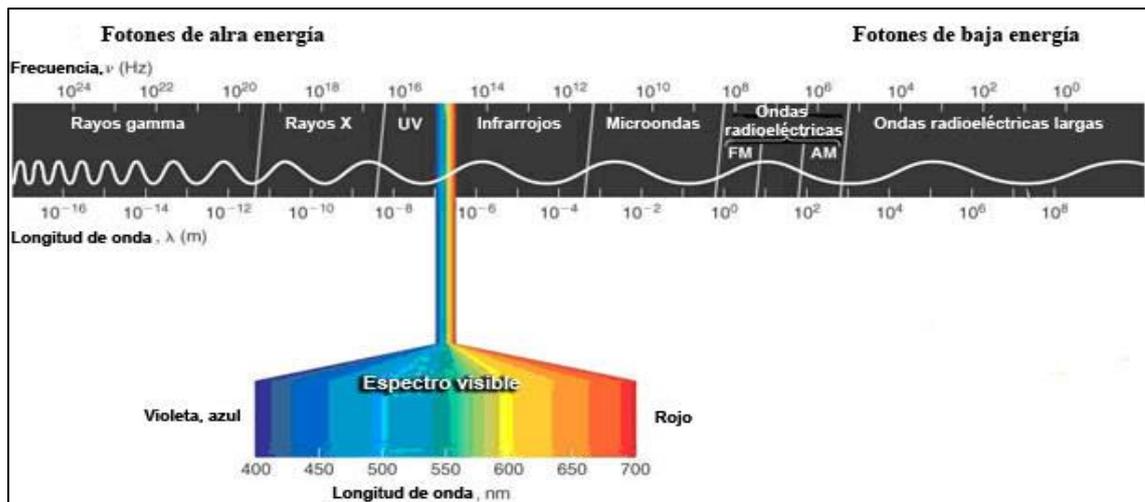


Figura 1-2: Espectro electromagnético con sus respectivas frecuencias y longitudes de onda

Fuente: (COMMISSION, 2008 pág. 10)

Todas estas partículas invisibles, silenciosas, inasequibles, inodoras e insípidas pertenecen al mundo ínfimamente pequeño del átomo y el núcleo, por ende el ser humano carece de un sentido especial capaz de percibir este tipo de radiaciones, y los científicos no han podido crear instrumento alguno para ampliar una respuesta del cuerpo humano a las mismas. (CAVEDON, 2005 pág. 15)

La técnica más usada para medir las energías de los rayos γ aprovecha que los fotones transfieren sus energías a los electrones mediante procesos como el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton o la producción de pares. Las energías se miden utilizando un contador de centelleo de NaI (yoduro de sodio), o un contador de semiconductor, los cuales tienen una respuesta proporcional a la energía que una partícula cargada deposita en él. (EISBERG, y otros, 1991 pág. 661)

2.2 Interacción de la radiación con la materia

La radiación electromagnética al propagarse lo hace de manera ondulatoria pero al interactuar con la materia se comportará como una partícula. La energía de las partículas incidentes se transfieren a los átomos eléctricamente neutros ocasionando la dispersión o absorción de la radiación.

Con las partículas α o β la interacción produce colisiones directamente ionizante porque se trata de partículas con carga y masa, pero su poder de penetración en la materia es baja; a las partículas α , se las puede detener con una simple hoja de papel, no atraviesan la piel humana y se frenan en unos pocos centímetros de aire; las partículas β recorren en el aire una distancia de

un metro aproximadamente, y son detenidas por unos pocos centímetros de madera o una hoja delgada de metal. (CEMBER, 1996 pág. 27)

Los rayos gamma tienen un poder de penetración elevada, atravesando fácilmente la piel pueden provocar mutaciones cromosómicas, causar daños graves en los órganos internos dependiendo de la energía que posean dichos rayos.

2.2.1 El efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico es la más importante interacción de fotones de baja energía con la materia. Consiste en la emisión de electrones fuertemente ligados desde una superficie metálica por la incidencia de radiación electromagnética la cual desaparece.

Einstein logró explicar con éxito el efecto fotoeléctrico mediante la suposición de que la energía del haz luminoso viaja a través del espacio en paquetes a los cuales posteriormente se los llamó fotones. Cabe mencionar que la energía del fotón está relacionada con la frecuencia ν mediante la ecuación:

$$E = h\nu \quad (2-1)$$

Donde h es la constante de Planck, la cual tiene un valor de 6.63×10^{-34} J.s (FLORES, y otros, 2007 pág. 31)

2.2.2 El efecto Compton

Se produce cuando existe una interacción entre un fotón incidente y un electrón como blanco (libre y estacionario).

En la figura posterior se muestra esquemáticamente un fotón de energía $h\nu$ interactuar con un electrón. El impulso incidente del fotón es $h\nu/c$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío (3×10^8 m/s). El electrón blanco estacionario no tiene energía cinética inicial o impulso.

Después de la colisión el electrón se desplaza con un ángulo ϕ , con una energía cinética E y un momento p . El fotón se dispersa en un ángulo θ , disminuye su energía cuántica a $h\nu'$ y momento $h\nu'/c$, pese a esto su longitud de onda aumenta porque depende del ángulo θ .

En la figura 2-2 se observa la cinemática de la dispersión por efecto Compton, en el que un fotón choca con un electrón inicialmente en reposo. Las leyes de conservación de la energía y del impulso implican una frecuencia y un impulso p' únicos del fotón dispersado como función del ángulo de dispersión θ .

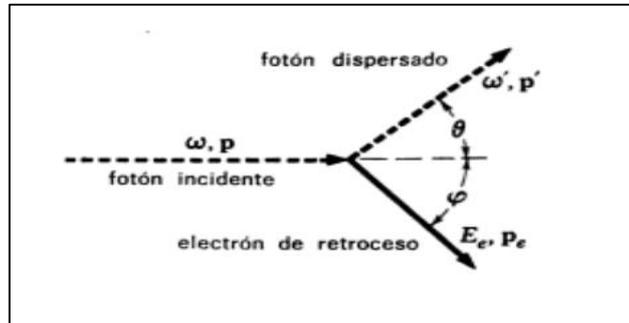


Figura 2-1: La cinemática de la dispersión por efecto Compton,

Fuente: (WICHMANN, 1986 pág. 169)

Esta colisión se basa en la conservación de la energía y el impulso. La variación de la longitud de onda se le conoce como corrimiento Compton, está dada por:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos\varphi) \quad (2-2)$$

El término h/m_0c es la longitud de onda Compton con un valor de 0.0243 \AA , siendo h la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), m_0 la masa del electrón ($9,1 \times 10^{-31}$) y c la velocidad de la luz en el vacío ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$).

Existe también la posibilidad de que en la colisión el fotón no cambie su longitud de onda. Si el electrón está fuertemente ligado a un átomo del blanco o la energía del fotón incidente es muy pequeña, existe alguna posibilidad de que el electrón no sea expulsado del átomo; en tal caso se puede considerar que la colisión tiene lugar entre el fotón y el átomo completo, a este fenómeno lo denominamos dispersión Thomson. (EISBERG, y otros, 1991 pág. 59)

2.2.3 Producción y aniquilación de pares

Es un proceso de absorción en el que un fotón desaparece y da lugar a un electrón y un positrón. Solo puede ocurrir en un campo de la fuerza de Coulomb, usualmente cerca del núcleo atómico; sin embargo, hay una probabilidad mínima que ocurra en el campo de un electrón atómico. Este último proceso se suele llamar “producción de triplete”. Así dos electrones y un positrón son expulsados.

Una energía mínima del fotón $2m_0c^2 = 1.022 \text{ MeV}$ se requiere para la producción de pares que se produce en el campo nuclear. $4m_0c^2$ es la energía umbral para la producción de un triplete debido a la conservación del momento lineal.

La aniquilación de pares sucede cuando un electrón y un positrón que se encuentran cerca entre sí se unen y se aniquilan, la energía cinética desaparece y en su lugar se tiene energía radiante.

Podemos entonces concluir que la absorción o dispersión de fotones (dependiendo el caso), cuando interactúan con la materia ocurre principalmente mediante el proceso fotoeléctrico para energías bajas, por el efecto Compton para energías medias y mediante producción de pares para energías altas. (ATTIX, 1986 pág. 146)

2.3 Fuentes de radiación y detección de la radiación

La palabra radiación se utilizó hasta 1900 para describir las ondas electromagnéticas. A comienzos de ese siglo, los electrones, rayos X y la radiactividad natural fueron descubiertos y también se incluyeron en el marco de la radiación. La radiación recién descubierta mostró características de las partículas, en contraste con la radiación electromagnética, que fue tratado como una onda.

En la década de 1920, De Broglie desarrolló su teoría de la dualidad de la luz (viaja como onda e interactúa con la materia como partícula), la cual resultó ser correcta de acuerdo a los experimentos de difracción de electrones. Hoy en día, la radiación se refiere a todo el espectro electromagnético, así como a todas las partículas atómicas y subatómicas que se han descubierto. (CEMBER, 1996 pág. 58)

Una de las formas en las que se agrupan diferentes tipos de radiación es en términos de ionizante y no ionizante. La palabra ionizante se refiere a la capacidad de la radiación para convertir los átomos y moléculas que se encuentran en estado basal en partículas eléctricamente cargados.

La radiación no ionizante es la radiación electromagnética con longitud de onda $\lambda=10\text{nm}$ o más. Esta parte del espectro electromagnético incluye las ondas de radio, microondas, luz visible ($\lambda = 770 - 390\text{nm}$), y parte de la luz ultravioleta ($\lambda = 390 - 10 \text{ nm}$).

La radiación ionizante incluye el resto del espectro electromagnético (parte de la radiación ultravioleta, rayos X, $\lambda \approx 0.01 - 10\text{nm}$) y los rayos gamma con longitud de onda más corta que la de los rayos X. También incluye todas las partículas atómicas y subatómicas, tales como electrones, positrones, protones, alfas, neutrones, iones pesados y mesones. (KNOLL, 1999 pág. 1)

Según la Física Clásica, el intercambio o liberación de energía se lleva a cabo de manera continua; es decir, cualquier cantidad de energía, por pequeño que sea, puede ser intercambiada, siempre y cuando el cambio es consistente con las leyes de conservación. El destino de un sistema se determina exactamente si se dan las condiciones y fuerzas iniciales que actúan sobre ellas. Se puede decir que la Física Clásica describe una vista “determinística” del mundo.

La Teoría Cuántica cambió todo eso. De acuerdo con esta teoría, en los niveles atómicos y subatómicos, la energía puede ser cambiada solo en cantidades discretas cuando un sistema pasa de un estado a otro. El hecho de que las leyes de conservación se cumplan es una condición necesaria pero no una condición suficiente para el intercambio de energía y el cambio de un sistema.

Aun cuando se conocen las condiciones y fuerzas iniciales, el destino del sistema no se determina con exactitud, sólo se puede hablar de la probabilidad de que el sistema seguirá este desarrollo o aquel otro; que va a hacer algo o nada. Por lo tanto, con la introducción de la Teoría Cuántica, el estudio del mundo físico cambia de “determinístico” a probabilístico.

La emisión de radiación atómica y nuclear obedece a las reglas de la teoría cuántica. No se puede medir el número exacto de electrones emitidos por unidad de tiempo, porque estas sucesiones de emisión varían. Sólo se puede determinar el número promedio de partículas emitidas. Ese promedio lleva consigo un grado de incertidumbre, un error. La determinación de este error es una parte integral de cualquier medición de la radiación. (TSOULFANIDIS, y otros, 2015 págs. 34-35)

2.3.1 Fuentes radiactivas

Desde el principio de los tiempos hasta la actualidad todos los seres vivos han sido, y seguimos siendo expuestos a la radiación ionizante y no ionizante. La vida ha evolucionado significativamente gracias a ella; se las utiliza con fines pacíficos en medicina, la industria, la investigación y la educación. No obstante, la mayoría de las personas no conocen las fuentes naturales y artificiales existentes en nuestro medio.

2.3.1.1 Fuentes radiactivas naturales

Existen diversas fuentes naturales en el suelo, agua y aire que son materia prima para la obtención de fuentes artificiales.

La exposición de los seres humanos a la radiación ionizante de fuentes naturales es una característica permanente e ineludible de la vida en la tierra. Para la mayoría de las personas, esta exposición supera al de todas las fuentes artificiales combinadas.

Hay dos principales contribuyentes a las exposiciones naturales de radiación: alta energía cósmica, rayos incidentes en la atmósfera terrestre y nucleídos radiactivos que se originaron en la corteza terrestre y están presentes en todas partes en el medio ambiente, incluyendo el propio cuerpo humano. Los seres humanos llevan a cabo sus actividades diarias normales bajo radiación de fondo natural.

El UNSCEAR (Comité Científico de Naciones Unidas sobre los Efectos de la Radiación Atómica) identifica cuatro tipos principales como fuentes de exposición a la radiación natural para la población.

2.3.1.1.1 Radiación cósmica

Los rayos cósmicos son núcleos atómicos y electrones que viajan a través de la galaxia a una velocidad cercana a la de la luz. La capa de ozono del planeta Tierra nos protege de la mayoría de ellos. Sin embargo, estos rayos cósmicos interactúan con los núcleos de los componentes de la atmósfera, produciendo una cascada de interacciones y productos de reacción secundarios que contribuyen a la exposición de las personas a dichos rayos los cuales disminuyen en intensidad con la profundidad de la atmósfera. Las interacciones de rayos cósmicos también producen un número de núcleos radioactivos conocidos como radionucleídos cosmogénicos. Los más conocidos son ^3_1H , $^{14}_6\text{C}$, ^7_4Be y $^{22}_{11}\text{Na}$. (UNSCEAR, 2000 pág. 19)

Las partículas incidente de alta energía en la atmósfera interactúan con los átomos y las moléculas en el aire y generan un complejo conjunto de partículas secundarias cargadas y no cargadas, incluyendo protones, neutrones, piones y núcleos con menor número de protones, produciendo lo que mencionamos anteriormente, una cascada nucleónica en la atmósfera. Debido a su trayectoria libre, los neutrones prevalecen en altitudes más bajas.

Como resultado de las diversas interacciones los neutrones entre 50 y 500 MV se producen por desexcitación nuclear (evaporación).

2.3.1.1.2 *Radiación terrestre*

Los radionucleídos de origen natural terrestre (también llamados radionucleídos primordiales) están presentes en diversos grados en todo el medio ambiente, incluido el propio cuerpo humano. Sólo los radionucleídos con vidas medias comparables a la edad de la tierra, y sus productos de desintegración, existen en cantidades significativas. La irradiación del cuerpo humano a partir de fuentes externas es principalmente por la radiación gamma emitida por radionucleídos del $^{238}_{92}\text{U}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ y del $^{40}_{19}\text{K}$.

Las exposiciones al aire libre surgen de radionucleídos terrestres presentes en niveles de trazas en todos los suelos. Los niveles de radiación más altos están asociados a rocas ígneas, como el granito, y los niveles más bajos con las rocas sedimentarias. Hay excepciones; sin embargo, ya que algunas lutitas y rocas de fosfato tienen relativamente alto contenido de radionucleídos. (UNSCEAR, 2000 págs. 20-22)

Ha habido muchos estudios para determinar los niveles de fondo de los radionucleídos en los suelos, que pueden a su vez estar relacionados con las tasas de dosis absorbidas en aire.

Además de las variaciones de lugar en lugar, la tasa de dosis gamma ambiental en el aire en cualquier ubicación específica no es constante en el tiempo porque está sujeta a fuertes fluctuaciones de los descendientes de los radionucleídos antes mencionados.

Una persona puede ser expuesta a la radiación más de lo normal si tomamos en cuenta que la mayoría de los materiales de construcción son obtenidos del suelo, a veces, dentro de una edificación hay mayor concentración de radiación que al aire libre dependiendo del tiempo de contacto. Los edificios construidos con madera tienen niveles de radiación semejantes a los del aire libre. (CAVEDON, 2005 pág. 13)

2.3.1.1.3 *Radiación interna*

Las radiaciones internas surgen de la incorporación de radionucleídos terrestres por inhalación, por ingestión o por contaminación, debido a que algunas partículas radiactivas se pegan a las partículas de aire y estas a su vez a algunos alimentos de consumo masivo. Las dosis por inhalación son consecuencia de la presencia en el aire de partículas de polvo que contienen radionucleídos de $^{238}_{92}\text{U}$ y $^{232}_{90}\text{Th}$ provenientes de las cadenas de desintegración.

El componente dominante de la exposición por inhalación son los productos de la desintegración de vida corta del radón el cual a su vez es descendiente del uranio. Las dosis por ingestión son principalmente debido al $^{40}_{19}\text{K}$ y de los radionucleídos de la serie del $^{238}_{92}\text{U}$ y $^{232}_{90}\text{Th}$ presentes en los alimentos y el agua potable.

A partir de mediciones externas se puede estimar la tasa de dosis de concentración del $^{40}_{19}\text{K}$ en el cuerpo. El análisis del contenido de radionúclidos de la serie del uranio y del torio del cuerpo requiere un análisis químico más complejo de los tejidos, y no hay los suficientes datos disponibles. (CEMBER, 1996 pág. 40)

Los análisis de los contenidos de radionúclidos de alimentos y agua, junto con los datos de bioensayo y un conocimiento del comportamiento metabólico de los radionucleídos proporcionan una base alternativa para la estimación de la dosis. La recolección de muestras es más fácil y al ser examinadas reflejan ampliamente las características de un lugar determinado. Con estos datos, las estimaciones de dosis para los niños así como para los adultos se pueden derivar.

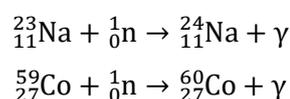
2.3.1.2 Fuentes radiactivas artificiales

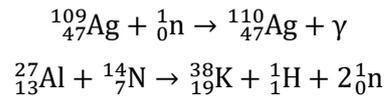
Se puede obtener una fuente radiactiva artificial mediante la estimulación de un isótopo por reacción nuclear, es decir, que tal isótopo se forma cuando un átomo es bombardeado con partículas altamente energéticas, cambiando la estabilidad del mismo.

El sodio tiene 11 protones y 12 neutrones en su núcleo, es estable, cuando lo bombardean con neutrones o partículas cargadas de alta energía como protones, deuterones, partículas alfa, o iones pesados; estas partículas entran en el núcleo y perturban el equilibrio estable de protones y neutrones.

En algunos casos, este nuevo balance constituye un núcleo estable, pero en la mayoría de los casos, el nuevo sistema formado es inestable y comienza a emitir partículas alfa, beta y rayos gamma como los isótopos radiactivos naturales.

Estos radioisótopos artificiales una vez producidos decaen como los radioisótopos naturales; a continuación algunos ejemplos:





Los isótopos, ya sean radioactivos o no, conservan sus propiedades físicas y químicas, lo que se aprovecha para múltiples usos en diferentes ramas como la medicina, agricultura, educación, investigación entre otros. (MITTAL, y otros, 2011 pág. 117)

Los radioisótopos artificiales se encuentran en fuentes selladas o dentro de una cápsula con el blindaje adecuado, considerando factores como el radionúclido, la forma física y química, y la actividad; debido a que estas fuentes pueden contaminar el medio sean manipuladas o no.

2.3.2 Detectores de radiación

Como se ha visto anteriormente hay múltiples radioisótopos naturales y artificiales que existen en nuestro medio, y es necesario que los seres humanos podamos estimar con certeza la cantidad de radiación a la que estamos expuestos diariamente, si fuera el caso en un hospital, en una central nuclear, en la vivienda, al consumir un alimento o utilizar el agua; en definitiva donde desarrollemos nuestras actividades cotidianas.

La mayoría de los detectores de radiación presentan un procedimiento semejante. La radiación ingresa en el detector e interacciona con los átomos de éste. La radiación cede totalmente o gran parte de su energía a los electrones ligados de estos átomos, por consecuencia, se libera electrones de energía relativamente baja que son recogidos y analizados mediante un circuito electrónico. (KNOLL, 1999 pág. 103)

El tipo de material del detector depende de la clase de radiación a estudiar y de la información que se busca obtener. Para detectar partículas alfa de desintegraciones radiactivas o partículas cargadas de reacciones nucleares a baja energía (MeV), basta con detectores muy finos, dado que el recorrido máximo de estas partículas en la mayoría de los sólidos es típicamente inferior a las 100 micras.

En el caso de los electrones, como los emitidos en las desintegraciones beta, se necesita un grosor para el detector de 0.1 a 1 mm; sin embargo, para detectar rayos gamma puede que un grosor de 5 cm resulte aún suficiente para convertir estos fotones tan energéticos en un pulso eléctrico.

Para medir la energía de la radiación en un tiempo corto, debemos escoger un detector en el cual la amplitud del pulso de salida sea proporcional a la energía de la radiación incidente. Se debe elegir un material en el que el número de electrones sea grande para evitar que posibles fluctuaciones estadísticas afecten al valor de la energía.

Para medir la radiación emitida en un tiempo determinado, debemos seleccionar un material en el que los electrones sean recogidos rápidamente en un pulso, siendo el número de éstos aquí menos importante.

Para determinar el tipo de partícula, debemos elegir un material en el que la masa o carga de la partícula proporcione un efecto conocido; y para medir el spin o la polaridad de la reacción, debemos escoger un detector que pueda separar distintos estados de polarización o spin.

El detector adecuado para un ritmo de cuentas extremadamente alto deberá tener la capacidad de recuperarse rápidamente de una irradiación antes de poder contar la siguiente.

Para un ritmo de cuentas muy bajo, sin embargo, es más importante buscar reducir el efecto de las radiaciones de fondo. Pero si nuestro objetivo es reconstruir la trayectoria de las radiaciones detectadas, debemos utilizar un detector que sea sensible a la localización en la que la radiación penetra.

Tabla 1-2: Esquema de detección de partículas energéticas cargadas

| MÉTODO DE DETECCIÓN | TIPO DE DETECTOR | MEDIO DE DETECCIÓN |
|---|---|--|
| Detección de portadores libres de carga | Cámaras de ionización | Gases Semiconductores (Silicio, Germanio, y compuestos semiconductores) Elementos nobles en forma condensada |
| | Contadores proporcionales | Gases Líquidos de elementos nobles |
| | Contador Geiger-Müller y contadores de avalanchas | Gases |
| Sensores de luz | Detectores de centelleo | Cristales inorgánicos Líquidos orgánicos y |

| | | |
|---|---------------------------------|---|
| | | plásticos |
| | | Elementos nobles |
| | Detectores Cherenkov | Gases. Líquidos y sólidos transparentes |
| Detección de portadores de carga libres + sensor de luz | Detectores híbridos | Gases y líquidos de elementos nobles (Argón, Xenón) |
| Visualización de trayectoria | Detectores de grabado de trazas | Minerales Vidrio Plástico |

Fuente: (KAPOOR, y otros, 2005 pág. 2)

El número de detectores de radiación nuclear es tan extensa que la Tabla 1-2 sólo puede ser tomada como representativo de los principios involucrados en la detección de la radiación y no como una lista exhaustiva de todos los tipos de detectores.

2.3.3 Detectores semiconductores de estado sólido

La manera en que la radiación gamma interactúa con la materia se explica en términos de diversos mecanismos, donde existe transferencia de energía de los rayos gamma a los electrones y, en el caso de producción de pares, positrones. Las partículas pierden su energía cinética dentro del detector, creando átomos ionizados y pares de iones. Estas múltiples partículas forman la base de la señal del detector.

Se debe considerar las diversas propiedades básicas y necesarias para que un detector de espectrometría gamma funcione correcta y óptimamente. El detector debería tener un coeficiente de absorción suficientemente alto para la radiación gamma de manera que exista una absorción probablemente completa. Se puede lograr si el material del detector tiene un número atómico alto, capaz de absorber la radiación gamma y producir diversas partículas cargadas (pares electrón-hueco). (HLAWICZKA, 1977 pág. 21)

En un átomo libre, los electrones están dispuestos en diferentes niveles de energía. La combinación de diferentes átomos en una estructura sólida amplía los niveles de energía, transformándose estos en bandas de energía, cada uno de los cuales puede contener un número fijo de electrones y a su vez puede excluir a otros.

La banda de energía más alta ocupada es responsable de las reacciones químicas, conocida como banda de valencia. Un electrón con la suficiente energía puede ser capaz de moverse de un átomo a otro o saltar a niveles de energía superiores, si un campo eléctrico externo aplicado al material produjera un flujo de corriente. (BASOLO, y otros, 1980 págs. 32-33)

Existen tres tipos de materiales: aisladores, conductores y semiconductores, los cuales difieren en sus estructuras electrónicas.

En un aislante, la banda de valencia está llena y los próximos estados de energía disponibles están en una banda más alta, llamada la banda de conducción, separados por una región prohibida. Para que un electrón pueda migrar a través del material, debe ganar suficiente energía para saltar de la banda de valencia a través de la banda prohibida y llegar a la de conducción. En un aislante, esta brecha es del orden de 10 eV. (WILLIAM, y otros, 2007 pág. 617)

Prácticamente los electrones son inmóviles y el material es incapaz de pasar una corriente eléctrica, por grande que sea el campo eléctrico. En un metal, las bandas de valencia no están llenas y la banda de conducción es continua con la banda de valencia, por lo que si se impone un campo eléctrico por pequeño que sea, hará que la corriente fluya. (ALBERT, 1956 págs. 33-34)

Desde el punto de vista de la construcción de un detector de rayos gamma práctico, un metal como unidad de detección es de poca utilidad debido a que la corriente extra causada por la interacción de los rayos gamma sería insignificante en comparación con la corriente de fondo (background) normal. (KRAGH, 1999 págs. 371-372)

La estructura de bandas de los semiconductores es diferente a la de los aislantes. Las bandas de valencia están llenas pero el intervalo de banda es mucho menor, del orden de 1 eV, similar a las energías alcanzables por excitación térmica. En condiciones normales siempre habrá una pequeña población de electrones en la banda de conducción y el material exhibirá un grado limitado de conductividad. La probabilidad de que un electrón sea removido a la banda de conducción está fuertemente influenciada por la temperatura. (WILLIAM, y otros, 2007 pág. 618)

Al enfriar el material disminuye el número de electrones en la banda de conducción, reduciendo de este modo la corriente de background (en términos del detector, la corriente de fuga) para que sea mucho más fácil detectar la excitación adicional debido a las interacciones de rayos gamma. Esta es la base de un detector semiconductor de rayos gamma. (GILMORE, 2006 pág. 88)

Cuando un electrón es promovido desde la banda de valencia, o cualquier otra, hacia la banda de conducción, surge una vacante que se carga positivamente, denominado "hueco". Estos

huecos son móviles. Entonces un electrón dentro de la banda de valencia puede llenar así el hueco y a su vez dejar otro. En presencia de un campo eléctrico externo, el hueco puede parecer que se mueve hacia el cátodo, fluyendo en una dirección contraria a los electrones.

El número final de electrones recogidos puede crear un pulso eléctrico cuya amplitud es proporcional a la energía de la radiación incidente. Además dado que ambos electrones y huecos llevan carga, ambos contribuyen a la conductividad del material, y a una redistribución electrónica. (ALBERT, 1956 págs. 39-40)

Aunque los materiales semiconductores proporcionan un medio fácil por el cual los pares electrón-hueco se pueden colectar, en la práctica este proceso debe llevarse a cabo en un plazo de tiempo razonablemente breve. Se necesita un material semiconductor con coeficiente de absorción grande, que proporcione el mayor número de pares electrón-hueco, a su vez que permita una buena movilidad de los mismos, y sea de alta pureza con monocristales distribuidos perfectamente. En base a estas características tenemos dos elementos, germanio y silicio. (SCHULER, 1986 págs. 8-9)

Para controlar la conducción eléctrica de los semiconductores son añadidas pequeñas cantidades de materiales llamados dopantes. En el proceso de dopado son introducidos en la red cristalina átomos con valencia 3 o 5. En el caso de átomos de valencia 5 (P, As, Sb) cuatro de los electrones forman enlaces covalentes con los átomos vecinos de Si o Ge. El quinto se puede mover libremente a través de la red cristalina y forma un conjunto de estados de energía discretos justo bajo la banda de conducción.

Debido a que existe un exceso de portadores de carga negativa, este material se llama semiconductor de tipo-n. Por otro lado, se pueden usar átomos de valencia 3 los cuales intentan formar 4 enlaces covalentes con los átomos vecinos de Si o Ge, produciendo vacantes. Estos forman estados aceptores justo sobre la banda de valencia y el material recibe el nombre de semiconductor tipo-p debido a que los portadores dominantes de carga son los huecos cargados positivamente. (HLAWICZKA, 1977 pág. 30)

Cuando se ponen en contacto un material de tipo-p y uno de tipo-n, los electrones del semiconductor de tipo-n pueden difundirse a través de la unión en el semiconductor de tipo-p y combinarse con los huecos. En las proximidades de la unión p-n, los conductores de carga son neutralizados, creando una región denominada zona de depleción.

La difusión de electrones de la región tipo-n deja atrás estados ionizados, mientras que en la región tipo-p quedan estados aceptores fijos cargados negativamente. Se crea por tanto un campo eléctrico que finalmente impide que la difusión continúe. Se forma una unión p-n típica de un diodo. El número de electrones recogidos crea un pulso eléctrico cuya amplitud es proporcional a la energía de la radiación incidente. (ADAMS, y otros, 1970 pág. 60)

En la práctica estos detectores operan con grandes voltajes inversos (1000-3000V) que aumentan la magnitud del campo eléctrico en la región de depleción haciendo más eficiente la recolección de la carga y aumentando el ancho de la región de depleción, es decir el volumen sensible del detector, forzando que más cargas se desplacen de un tipo de material al otro.

A la hora de construir estos detectores se puede partir de un semiconductor de tipo-p en el que se difunden átomos de Li. La capa de tipo-n creada al producir detectores como Ge(Li) o Si(Li) es del orden de 1 μm de grosor, la cual es fácilmente penetrada por rayos gamma de energía media (el rango de un fotón de 100 kV en Ge es de unos 4 mm y en Si es de unos 2 cm). Sin embargo, para partículas cargadas el alcance es mucho menor, por ejemplo, para un electrón de 1 MeV, el alcance es de 1 mm en Si y Ge; mientras que el alcance es de tan sólo 0,02 mm en ambos detectores para una partícula α de 5 MeV. (HLAWICZKA, 1977 págs. 36-39)

Así una capa del grosor de 1 mm como puede tener la capa-n, impediría a las partículas alcanzar la zona de depleción (zona de transición entre la banda de conducción y la banda de valencia)

Para partículas cargadas, la mejor elección es un detector de barrera de superficie, en el que una capa tipo-p extremadamente fina se deposita en una superficie de Si de tipo-n. Una fina capa de oro es entonces evaporada en la superficie frontal para servir de contacto eléctrico. (SCHULER, 1986 págs. 11-13)

El grosor total que las partículas deben penetrar para alcanzar la zona de depleción es de aproximadamente de 0,1 mm. El tiempo necesario para recoger la carga de un detector de gran volumen se encuentra en el rango de 10 ns – 100 ns, dependiendo de la geometría del detector (plano o coaxial) y en el punto de entrada de la radiación respecto a los electrodos.

La principal desventaja de este tipo de detectores reside en que la distribución de Li a temperatura ambiente resulta sumamente inestable, por lo que estos detectores se deben almacenar y operar a bajas temperaturas (normalmente la que corresponde a la de evaporación del nitrógeno líquido a presión atmosférica, -196 °C). (KNOLL, 1999 págs. 383-384)

El silicio tiene un número atómico pequeño, lo que significa que en la práctica sólo se utiliza para mediciones de fotones de baja energía (Rayos X), en cambio el germanio tiene un número atómico alto, de tal manera que se usa para medir radiación gamma.

2.3.3.1 Detector de germanio hiperpuro

Existe la disponibilidad del germanio en un estado excepcional de pureza, 10^{10} átomos/cm³, con lo que se pueden conseguir detectores cuyos volúmenes activos son comparables a los de Ge(Li), y que reciben el nombre de detectores de germanio hiperpuro.

La técnica que se utiliza para conseguir un grado tan bajo de impurezas, es el calentamiento localizado en un extremo del cristal, haciendo de esta zona un material fundido, el cual atrae y barre las impurezas de todo el detector. Después de muchas repeticiones, llegamos a un límite de pureza deseada, es decir, que siempre habrá un número pequeño de impurezas donadoras oceptoras, que hacen al cristal del detector ser de tipo n o p respectivamente. (ALBERT, 1956 pág. 36)

La configuración básica de un detector de germanio hiperpuro es del tipo $n^+ - p - p^+$ (la designación + corresponde a alto grado de dopaje). La zona n^+ esta generalmente constituida por un depósito de litio logrado por evaporación y al cual se lo ha hecho migrar ligeramente por efecto térmico. La zona de carga espacial queda constituida en la zona de juntura $n^+ - p$ polarizada en inversa y el contacto p^+ , por un depósito metálico adecuado.

Polarizando con valores suficientemente altos de tensión la zona p^+ negativamente respecto de la zona n^+ , puede lograrse que el volumen efectivo se extienda a todo lo largo de la región p y que los tiempos de colección se reduzcan suficientemente para minimizar la recombinación de pares electrón-hueco que degradan la resolución. (HLAWICZKA, 1977 págs. 41-42)

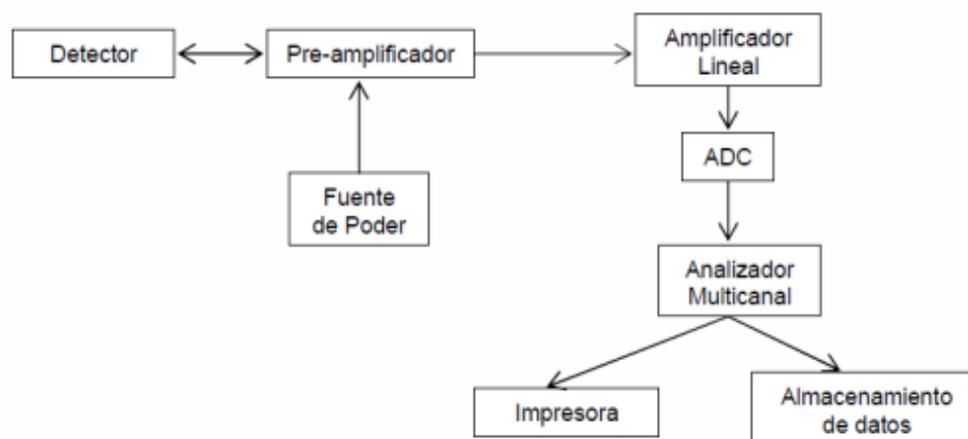
2.3.4 Espectrometría gamma con detector de Germanio Hiperpuro (GeHP)

La espectrometría de rayos gamma es un método analítico que permite la identificación y cuantificación de los isótopos emisores gamma en una variedad de matrices. En una sola medida con un intervalo de tiempo específico y con poca preparación de la muestra, la espectrometría de rayos gamma con GeHP es muy eficiente.

La fuente de radiación gamma o muestra a ser analizada se coloca sobre el detector semiconductor de germanio hiperpuro (HPGe), enfriado con nitrógeno líquido y alimentado con

alto voltaje. Los fotones gamma emitidos por la fuente y que inciden sobre el detector generan pulsos eléctricos producidos por la ionización del medio, y que son amplificados, analizados y registrados por los dispositivos electrónicos asociados.

El parámetro a determinar mediante esta técnica es la actividad específica (actividad por unidad de masa o de volumen) para cada uno de los radionúclidos naturales o artificiales que se encuentren en la muestra objeto de ensayo, presentes en cantidades superiores a las cantidades mínimas detectables del sistema. Esta cantidad mínima detectable es diferente para cada tipo de muestra y para cada radionúclido, además es función del tipo de geometría y del tiempo de conteo. Un sistema de detección y adquisición de datos por espectrometría gamma de alta



resolución puede ser esquematizado de la siguiente manera:

Figura 3-2: Esquema del sistema de detección por espectrometría gamma

Fuente: (SUAREZ, 2015)

La altura del pulso eléctrico generado depende de la energía del fotón gamma incidente (E_g). Estos pulsos son identificados, clasificados y contados, obteniéndose así un espectro en forma de histograma del número de pulsos o desintegraciones detectadas durante el tiempo de medición, siendo la localización del pico de absorción total característico de una energía incidente específica. Este espectro también recibe el nombre de espectro de emisión gamma, y permite identificar el respectivo radionúclido emisor gamma en cualquier muestra. (SUAREZ, 2015)

La identificación de radionúclidos se realiza con el auxilio de las bibliotecas de radionúclidos de programas de cómputo o publicaciones, conteniendo energías de los fotones gamma correspondientes a cada transición, y sus respectivas probabilidades de emisión por desintegración.

La localización es dada por la altura del pulso y corresponde a un cierto canal del analizador multicanal, siendo determinada a partir del centroide del pico. Así mismo, la identificación de la energía exige una curva de calibración del espectrómetro gamma, que relaciona la energía E_g con el canal (localizado) del analizador multicanal. Esta curva es llamada curva de calibración canal-energía, o simplemente calibración en energía, siendo dependiente del ajuste del amplificador de la señal.

El área del fotopico de absorción total es directamente proporcional a la actividad del respectivo radionúclido en la muestra, y es corregida por la eficiencia del sistema de conteo. El cálculo del área es realizado con programas de cómputo que calculan el área y el centroide simulando una gaussiana. (KNOLL, 1999 pág. 113)

La relación entre el área de un fotopico de absorción total y la actividad de los radionúclidos correspondientes a una muestra es establecida por las curvas de calibración en eficiencia.

Para un mismo sistema de detección, son definidas curvas de eficiencia para cada geometría de conteo de la muestra.

2.3.4.1 Instrumentación del sistema de espectrometría gamma

Un sistema de espectroscopia gamma basado en un detector HPGe consiste en una fuente de alimentación de alto voltaje, un preamplificador, un amplificador, convertidor analógico digital (ADC) y un analizador multicanal (MCA).

El primer estándar establecido para la Física Nuclear es un sistema de alta energía modular denominado NIM (módulo de instrumentación nuclear). En este sistema, el aparato electrónico básico está construido en forma de módulos de acuerdo a los contenedores normalizados.

El sistema NIM ofrece enormes ventajas en cuanto a flexibilidad, intercambio de instrumentos, reducción de esfuerzo de diseño, facilidad en la actualización de los instrumentos, entre otros. Por consecuencia existe una reducción de costos y un uso más eficiente de los instrumentos. (ALBERT, 1956 pág. 245)

La función del preamplificador es el de extraer la señal del detector sin degradar significativamente la razón señal a ruido (S/R). La carga creada dentro del detector después de la interacción de los fotones con el cristal del detector es recogida por el preamplificador (PA). La carga creada da lugar a la corriente y esta se convierte en un pulso de voltaje de salida

proporcional a la carga de entrada. Para maximizar el rendimiento, el preamplificador debe estar ubicado en el detector.

En la práctica el preamplificador es el único módulo electrónico que se diseña y construye para un tipo específico de detector.

El amplificador sirve para dar forma al pulso, y observarlo con mayor detalle. En este módulo, el tamaño (altura) de los pulsos se incrementa, y se va formando cuidadosamente para eliminar problemas con el ruido electrónico, los cambios en la línea de base, y los pulsos se "montan" para obtener una señal de forma gaussiana o triangular. (GILMORE, 2006 pág. 225)

El analizador multicanal (MCA) es la base de la mayoría de las mediciones experimentales. Realiza la clasificación de los pulsos en función de su altura, proporcionando un monitoreo visual, ya sea en la forma de los resultados finales o datos para su posterior análisis.

El analizador multicanal recoge pulsos en todos los rangos de energía a la vez y muestra esta información en tiempo real. Cada uno de los niveles en que se clasifican los pulsos se denomina canal. Mediante el proceso de calibración en energías, se determina la relación entre el número de canal o altura del pulso y la energía. (MELISSINOS, 2003 págs. 72-74)

El analizador multicanal (MCA) consiste básicamente en un convertidor analógico-digital (ADC) que realiza la conversión de los pulsos cuyo resultado se almacena posteriormente.

El número en el ADC va cambiando rápidamente y debe de alguna manera "almacenarse" para su uso posterior en una memoria que puede ser externa o interna en un ordenador personal. El proceso de almacenamiento puede ser descrito por las siguientes etapas:

1. El contenido del contador ADC (un número) se utiliza como una dirección para identificar un contador (o canal) del analizador multicanal.
2. El contenido de este canal se incrementa en "1".
3. El MCA utilizado para espectroscopia gamma contiene 4096 (4 K), 8192 (8 K) o 16384 (16 K) canales. Si una ganancia de conversión equivalente a 0,25 keV / canal se utiliza 8192 canales del MCA, para que la región de energía de 0 a 2000 keV puedan ser cubiertos. Cada canal tiene la capacidad de almacenar al menos 106 pulsos.

Los contenidos de los diferentes canales (número de recuentos) como función del número de canal (dirección), se conocen como el espectro de la altura del pulso; tanto para la representación analógica y digital.

Los modos de adquisición de datos pueden ser de dos tipos:

- Análisis de la Altura del Pulso (PHA)
- Multi-entrada de PHA

En el modo de funcionamiento PHA, un tren de pulsos a partir de un detector de radiación se aplica a la entrada del MCA. Estos pulsos tienen amplitudes (alturas) que son proporcionales a las energías de la radiación incidente que fue absorbido por el detector. Contando el número de ocurrencias de pulsos de cada altura y formando un histograma, el MCA registra el espectro de energía de radiación. (GILMORE, 2006 págs. 9-10)

Un MCA utilizando múltiples entradas PHA permite recoger y almacenar múltiples espectros simultáneos.

2.3.5 Análisis de la altura de los picos en el espectro

2.3.5.1 Forma del pico

Si se cuenta un único nucleído que emita fotones con diferentes energías (por ejemplo, $^{137}_{55}\text{Cs}$ a 661 keV), todos los pulsos eléctricos que tengan la misma energía teóricamente deben tener la misma altura. En la práctica los valores de altura se extienden por una estrecha banda de canales del MCA. La forma del pico se puede representar como una distribución gaussiana, la anchura total a la mitad de la altura máxima (FWHM) de un pico en el espectro se utiliza como una medida de esta energía.

El aumento del parámetro FWHM depende de las propiedades intrínsecas del detector, el tipo y la configuración de los módulos electrónicos que se utilizan. Los datos son procesados por el software debido a que es un algoritmo complejo. Esto es un indicativo cuantitativo de la resolución esperada de un detector. (GOULDING, 1988 págs. 119-124)

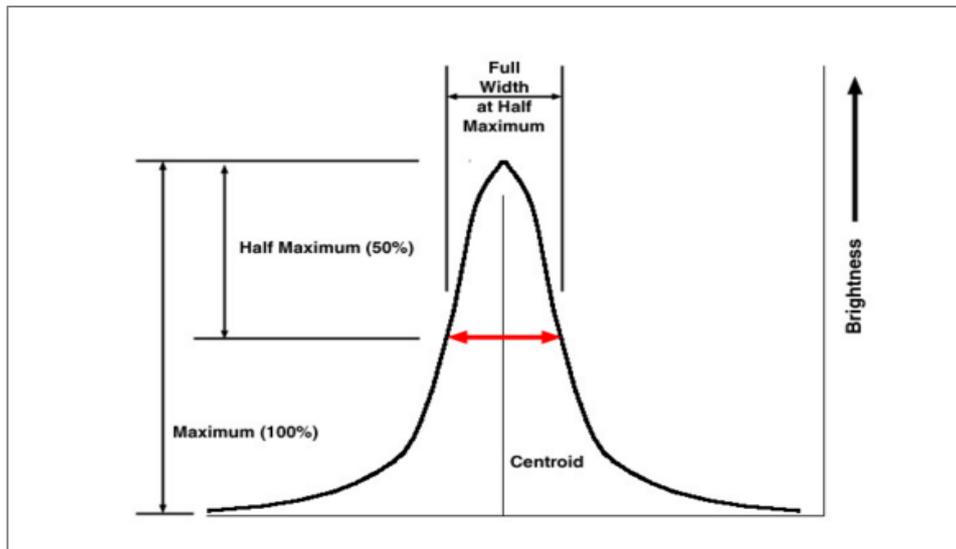


Figura 4-2: Parámetros del pico representativo de un espectro

Fuente: <http://www.faculty.virginia.edu/>

2.3.5.2 Búsqueda del pico

El cálculo del centroide del pico permite el análisis automático de los espectros desconocidos. La capacidad de búsqueda automática del pico se utiliza comúnmente con detectores gamma.

Es relativamente fácil de observar el espectro de altura de pulso mostrado por el MCA. Se debe tener en cuenta que no todos los picos que están presentes en el espectro son útiles, por lo tanto la biblioteca nucleído es esencial en este proceso. Se trata de una lista (inventario) de nucleídos que son seleccionados por el analista de antemano, y que contienen al menos la siguiente información.

- Por cada nucleído enumerado: el símbolo del isótopo y la vida media
- Por cada línea de energía del fotón emitido por este radionúclido: La energía fotónica aceptada (kV) y el rendimiento de esa línea (número de fotones por desintegración). (GILMORE, 2006 pág. 63)

2.3.5.3 Resolución pico

El analista mediante espectrometría gamma a menudo tiene que hacer frente a situaciones en las que dos picos adyacentes se superponen en cierta medida.

La situación se puede mejorar mediante el uso de detectores de muy alta resolución, pero el problema no puede ser eliminado por completo. En algunas de las aplicaciones (por ejemplo, análisis de activación) los espectros son muy ricos en líneas, de manera que tres o más líneas pueden solaparse. A veces las líneas están demasiado juntas que el "valle" entre los dos picos desaparece, por lo que el analista no puede estar seguro de cuántos picos están presentes.

El software tiene un identificador de solapamiento que indica cuando el valor esperado FWHM para una región de interés (ROI) en particular es mayor que el valor esperado para un solo pico a la misma energía.

Todos los datos (es decir, número de cuentas en cada canal) están sujetos al error estadístico normal. Cuando la contribución del pico más grande se resta de los datos de la ROI, el error probable puede aumentar en los datos restantes.

Esta propagación de error continúa a medida que se "retiran" más picos. Si el número de picos individuales que son necesarios para describir los datos experimentales es mayor, pero a su vez estos picos en el espectro se encuentren superpuestos, los resultados finales se convertirán en menos fiables.

Puede suceder que el procedimiento de búsqueda de picos falle, entonces el software en la mayoría de casos, supone que el valor de referencia es la región del "valle" entre dos picos superpuestos.

La única manera de asegurar que los datos no fueron tratados de esta forma, es inspeccionar visualmente el espectro de la altura del pulso, y determinar cómo se resolvieron los picos y donde se colocó la línea de base. Este enfoque, por razones de tiempo que genera un costo adicional, no se puede aplicar a cada espectro que se encontró por el analista. (MELISSINOS, 2003 pág. 65)

2.3.5.4 Determinación del área del pico

Para determinar el área del pico es necesario eliminar el background tomando una región de interés, además de trazar una línea que defina la base de la gaussiana.

El FWHM del pico, se compara con el valor esperado para este detector a esta energía. Si los valores coinciden, se supone que sólo un fotón es responsable de este pico. Si el pico es más ancho de lo esperado, se supone que es una combinación de dos o más picos, y se aplica un

proceso complejo denominado pico de deconvolución (operación matemática para la recuperación de datos que han sido degradados).

Si existe un pico demasiado estrecho el software lo rechaza en el proceso de búsqueda. El área del pico (número de recuentos) correspondiente al evento de energía es calculado por un algoritmo único del sistema del equipo. (KEYSER, 1991 págs. 10-14)

El analista puede seleccionar el número de canales en ambos lados del pico que se utilizarán para el cálculo del valor de la "base" de la gaussiana. La selección de un número mayor (base más amplia) mejorará la calidad del resultado, reduciendo el error probable, pero va a causar problemas cuando las ROI adyacentes estén muy juntas.

El software también calcula un error probable en el área del pico neto, mediante la aplicación de las estadísticas de conteo estándar y la adición de los errores en los valores.

También se determina la posición centroide del pico (número de canal). Este valor se convierte a continuación en el valor de energía correspondiente (kV) mediante el uso de los parámetros de calibración en energía actuales que se dispone en la base de datos del equipo.

La fiabilidad de los valores de área y posición de pico son extremadamente sensibles a los errores en la línea de base: Si el software realiza cálculos sin tomar en cuenta este parámetro importante, todos los valores calculados más tarde se convierten en inciertos por que no se podrá identificar al nucleído verdadero.

2.3.5.5 Cálculo de la actividad

El paso final en el análisis del nucleído es determinar la intensidad de la radiactividad correspondiente a cada isótopo. El área neta del pico está directamente relacionada con la intensidad, pero también es necesaria para corregir la eficiencia del detector, la proporción de rendimiento de la fuente, y la vida media (si se desea relacionar la actividad a un tiempo anterior o actual). Existe un porcentaje ya establecido para las desintegraciones de cada radionúclido que conducen a los diversos rayos gamma, conocido como probabilidad de transición gamma. (ATTIX, 1986 pág. 102)

Aunque el software de análisis espectral computarizado puede realizar varias tareas de búsqueda de picos para obtener la actividad del radionúclido, se puede también realizar los cálculos manualmente. El analista identificaría por inspección visual el fotopico y utilizando una tabla de

las energías de desintegración puede comprobar la existencia de los nucleídos inciertos. (GILMORE, 2006 pág. 94)

La actividad específica de la muestra (Bq / kg) se calcula de la siguiente manera:

$$A = 1000 \frac{N}{T} \frac{1}{m \epsilon P_{\gamma}} \quad (2-3)$$

donde N son los conteos netos del fotopico, T es el tiempo vivo de las mediciones (segundos), m es la masa de la muestra utilizada (gramos), ϵ es la eficacia de recuento de la energía del nucleído específica y P_{γ} es la probabilidad de transición gamma para una energía específica. No hay correcciones sobre la auto- absorción u otros efectos que se realicen en este momento. (FERRER, 2006 pág. 159)

El software puede hacer todos estos cálculos de manera muy eficiente y presentará al analista todas las posibilidades y los valores de actividad específica corregidos.

2.3.5.6 Correcciones de fondo

En el espectro el pico de energía total de la altura del pulso es impuesto sobre una base relativamente suave. Esta "base" se denomina a veces como "fondo" y en la práctica como "background". En espectrometría gamma las contribuciones de fondo pueden ser identificadas sin afectar a la línea analítica, por lo tanto, no se requieren correcciones de fondo.

Hay casos aislados donde la línea del radionúclido también está presente en el espectro de la altura del pulso obtenida sin una muestra en la unidad de detección (por ejemplo $^{214}_{83}\text{Bi}$ en 609 kV). Bajo estas circunstancias, se hace necesario medir un espectro de altura de pulso solamente para el fondo y calcular la contribución efectiva en la línea del radionúclido. Este valor en blanco se resta de la cantidad de actividad medida teniendo en cuenta lo siguiente:

- El espectro de fondo debe ser procesado en varias ocasiones con los valores "de masas" que se aplican a las muestras correspondientes.
- La interferencia es causada a menudo por el recipiente de la muestra, y no por los alrededores.
- La actividad de fondo calculada se resta, y no el espectro de fondo. (GOULDING, 1988 pág. 214)

2.3.5.7 *Distorsiones del tren de impulsos debido al choque en cadena*

Para reducir las distorsiones debidas a los choques en cadena o ruido electrónico, son usados los pulsos de decaimiento generados por el equipo en tiempos largos en las etapas iniciales de conteo. A altas tasas de conteo hay entonces una posibilidad de que podría ocurrir un segundo evento en el detector antes de que el pulso desde el evento anterior haya decaído. El segundo pulso se "añade" en la cola de la primera.

Este efecto se conoce como pulso pile-up, y dará lugar a un valor de altura de pulso medido para el segundo pulso que es mayor que el valor verdadero. El resultado final del choque en cadena en el tren de pulsos es que algunos de estos pulsos en el pico de energía completa se desplazan a valores más altos; dando una gran degradación de alta energía del pico en el espectro de la altura del pulso. (HLAWICZKA, 1977 pág. 76)

El efecto de pulso pile-up puede ser eliminado por el hardware, utilizando un sensor de voltaje para controlar continuamente la entrada del ADC. Si la tensión es cercana a cero, un nuevo pulso es aceptado y procesado por el ADC. Si la tensión no es cercana a cero, el ADC está cerrado, y no aceptará nuevos pulsos hasta alcanzar un valor cercano a cero. (La eliminación del pulso distorsionado crea otro problema: algunos de los impulsos entrantes se rechazan y no se puede procesar).

2.3.5.8 *Medida y correcciones del tiempo*

El ADC requiere un poco de tiempo para procesar un pulso entrante. Durante este período, conocido como el tiempo muerto del instrumento, no puede aceptar otro pulso. Por consiguiente, este segundo pulso se pierde. Esto dará lugar a resultados inexactos.

Otro problema surge para muestras que contienen nucleídos de corta duración, si el periodo de recuento es del mismo orden que la vida media de estos nucleídos, y disminuye el tiempo muerto durante el periodo de conteo. El sistema compensa los impulsos perdidos mediante la adición de más tiempo para el recuento al final del período seleccionado. Pero la actividad del nucleído de corta duración es entonces menor que el valor al comienzo del período de medición, porque se perdieron más impulsos debido a un mayor tiempo muerto del ADC. El efecto neto es que la corrección de tiempo muerto procesada por el software en la calibración, compensa los nucleídos de corta duración; y el exceso compensa los de larga vida. (EURACHEM, 1998)

2.4 Norma Internacional ISO/IEC 17025

La primera edición (1999) de esta Norma Internacional fue producto de la amplia experiencia adquirida en la implementación de la Guía ISO/IEC 25 y de la Norma EN 45001, a las que reemplazó. Contiene todas las directrices que tienen que cumplir los laboratorios de ensayo y de calibración si desean demostrar que poseen un sistema de gestión, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados técnicamente válidos.

La primera edición hacía referencia a las Normas ISO 9001:1994 e ISO 9002:1994. Dichas normas han sido reemplazadas por la Norma ISO 9001:2000, acorde a esta Norma se hizo necesario organizar la Norma ISO/IEC 17025.

El creciente uso de los sistemas de gestión ha producido un aumento de la necesidad de asegurar que los laboratorios que forman parte de organizaciones mayores o que ofrecen otros servicios, puedan funcionar de acuerdo con un sistema de gestión de la calidad que se considera que cumple la Norma ISO 9001 así como esta norma internacional. Por ello, se ha tenido el cuidado de incorporar todos aquellos requisitos de la Norma ISO 9001 que son pertinentes al alcance de los servicios de ensayo y de calibración cubiertos por el sistema de gestión del laboratorio.

La aceptación de los resultados de ensayo y de calibración entre países debería resultar más fácil si los laboratorios cumplen con esta Norma Internacional y obtienen la acreditación de organismos que han firmado acuerdos de reconocimiento mutuo con organismos equivalentes que utilizan esta norma internacional en otros países.

El uso de esta norma internacional facilitará la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayudará al intercambio de información y experiencia, así como a la armonización de normas y procedimientos.

Entre los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración tenemos “Requisitos Técnicos” donde se encuentra especificado los métodos de ensayo, de calibración y validación de los métodos, que son de interés fundamental para el presente trabajo. (INTE-ISO/IEC, 2006)

2.4.1 Validación de métodos analíticos

Los métodos analíticos utilizados en un laboratorio deben ser confiables y reproducibles, debido a que estos se desempeñan bajo ciertos parámetros para un fin preestablecido.

La verificación de los parámetros utilizados por un método es la confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva que el método es idóneo para su uso previsto. (VIM, 2012)

La validación de un procedimiento analítico establece pruebas documentales que demuestren científicamente que un método analítico tiene las características de desempeño que son adecuadas para cumplir los requerimientos de las aplicaciones analíticas pretendidas. Además, nos permite emitir resultados exactos y precisos, que sean reproducibles para generar confianza, lo que nos lleva a cumplir con requisitos de las normas internacionales.

Si se desea validar métodos analíticos se debe realizar un conjunto de pruebas para:

1. Comprobar varios aspectos del comportamiento del método.
2. Establecer que sirve para el fin previsto

La validación implica la demostración de la determinación de las fuentes de variabilidad y del error sistemático y al azar de un procedimiento, en el análisis de muestras reales.

La gama y la exactitud de los valores que se obtienen empleando métodos validados (por ejemplo, la incertidumbre de los resultados, el límite de detección, la selectividad del método, la linealidad, el límite de repetibilidad o de reproducibilidad, la robustez ante influencias externas o la sensibilidad cruzada frente a las interferencias provenientes de la matriz de la muestra o del objeto de ensayo) tal como fueron fijadas para el uso previsto, deben responder a las necesidades de los clientes. (INTE-ISO/IEC, 2006 págs. 13-15)

Para cumplir con los requerimientos de validación de métodos establecidos en la norma ISO/IEC 17025 es necesario tomar la guía EURACHEM (Analytical Chemistry in Europe) de métodos analíticos adecuados a su propósito, que es una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.

Desde que la validación de métodos es un requerimiento importante en la práctica de análisis, la guía EURACHEM establece directrices pertinentes para una validación adecuada, puesto que algunos analistas ven la validación de métodos como algo que solo puede hacerse en colaboración con otros laboratorios y por consiguiente no la realizan. (EURACHEM, 1998)

Esta guía da una descripción de varios pasos que pueden ser tomados para la validación de métodos; por ello estos pasos han sido implementados por el Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva de la Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares.

Para asegurar la ejecución correcta y sistemática del protocolo de validación se escribió un procedimiento simplificado. En este procedimiento, las directrices fueron dadas en el criterio de la muestra y estándar usados en la validación del método. Sin embargo, el primer paso para la validación del método de espectrometría gamma llevado a cabo para implementar la guía EURACHEM consistió en establecer requerimientos mínimos los cuales tienen que ver con especificaciones de aceptación esenciales para el método.

Por lo tanto, la siguiente lista fue definida y acordada por el laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiológica.

- Límite de detección del método
- Límite de repetibilidad (precisión intraserial)
- Límite de reproducibilidad (precisión entre distintas series)
- Error relativo (veracidad)
- Incertidumbre de la medida

La validación debe ser realizada bajo condiciones normales del laboratorio.

2.4.1.1 Límite de detección del método (MDL)

Es utilizada para saber cuál es la concentración más baja del radionúclido o el valor de su propiedad relacionada que puede detectarse con confianza por el método. Se puede utilizar como mínimo 3 duplicados de una muestra para analizar este parámetro, cuya concentración y actividad son conocidas de acuerdo al certificado de producción.

En primera instancia se debe calcular la desviación estándar, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{I=1}^{I=n} (X_I - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (2-4)$$

donde X_I es la primera medida del conjunto de datos, \bar{X} es el promedio de todas las medidas y n el número de medidas del conjunto de datos.

Entonces el MDL puede ser calculado:

$$\text{MDL} = 3 * S \quad (2-5)$$

Los valores MDL pueden incrementarse o reducirse de acuerdo al tiempo de conteo, el tamaño de la muestra y la eficiencia de conteo. (CURRIE, 1968 págs. 586-593)

2.4.1.2 Concentración mínima detectable (MDC)

Conocida también como actividad mínima detectable (MDA). En algunos casos suelen haber medidas de actividad tan bajas que son levemente superiores al fondo, tanto es así que, si se sustrajera el fondo del recuento total de sucesos el resultado sería infinitesimal, también, existe la posibilidad de que esta medida haya sido una simple fluctuación estadística.

Se necesita un nivel de confianza determinado para detectar la actividad presente de una muestra en la tasa de recuento que debe estar por encima del fondo

Normalmente, el “nivel de confianza determinado” se fija en el 95%, es decir, una muestra que contenga exactamente la actividad mínima detectable se considerará libre de radiactividad, a consecuencia de fluctuaciones aleatorias, en el 5% de los casos.

Se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\text{MDC} = C * (2.71 + 4.66\sqrt{C_b}) \quad (2-6)$$

y

$$C = \frac{1}{(e * T * m)} \quad (2-7)$$

donde C es la restauración química, C_b el conteo del blanco, T es el tiempo de conteo, m la masa de la muestra y e es igual a 2.71.

La unidad del MDC es en Bq/kg o Bq/g.

La segunda aproximación está relacionada con la concentración del nivel de decisión (DLC), la cual simplemente indica si la muestra puede ser detectada o no. El DLC puede ser calculado con la siguiente ecuación: (GREENLAW, 2002 págs. 3-5)

$$DLC = C * 2.33\sqrt{C_b} \quad (2-8)$$

2.4.1.3 Límite de repetibilidad (precisión intraserial)

Es la precisión bajo las condiciones de repetibilidad; es decir, la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma muestra, con el mismo método en ítems de análisis idénticos, en el mismo laboratorio por el mismo operador y utilizando el mismo equipamiento dentro de intervalos cortos de tiempo. (EURACHEM, 1998 pág. 55)

Es útil calcular el límite de repetibilidad (rL) de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$rL = Sr * 2.8 \quad (2-9)$$

donde Sr es la desviación estándar de repetibilidad. (EURACHEM, 1998)

2.4.1.4 Límite de reproducibilidad (precisión entre distintas series)

Es la precisión bajo las condiciones de reproducibilidad; es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre la misma muestra, en el mismo laboratorio por el mismo operador y utilizando el mismo equipamiento dentro de intervalos largos de tiempo

Es útil calcular el límite de reproducibilidad (R) de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$R = SR * 2.8 \quad (2-10)$$

donde SR es la desviación estándar de reproducibilidad. (ISO-2602, 1980)

2.4.1.5 Error relativo (veracidad)

Permite determinar el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado. Para espectrometría gamma se puede calcular el error relativo con la siguiente ecuación.

$$RE\% = \frac{A_r - A_c}{A_r} * 100 \quad (2-11)$$

Donde A_r es la actividad real que se encuentra en el certificado y A_c la actividad calculada. (AL-MASRI, y otros, 2004 pág. 364)

2.4.1.6 Incertidumbre de la medida

Se denota con U_c y representa el parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente a los radionúclidos. Se podrá calcular con la siguiente ecuación.

$$U_c = \sqrt{\left(\frac{U_s}{S}\right)^2 + \left(\frac{U_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_f}{Ef}\right)^2 + \left(\frac{U_P}{P}\right)^2} \quad (2-12)$$

donde S es el área o número de cuentas y U_s es la incertidumbre de S , m es la masa de la muestra y U_m es la incertidumbre de m , Ef es la eficiencia del equipo para el conteo de cada radionúclido y U_f es la incertidumbre de Ef , P es la probabilidad de transición gamma del radionúclido a una determinada energía y U_P es la incertidumbre de P (BAIRD, 1995 pág. 98)

2.4.1.7 Documentación del método validado

Un vez que el proceso de validación está completo, es importante documentar los procedimientos aplicados para que el método pueda ser implementado claramente y sin ambigüedades.

Existe un gran número de razones para hacerlo, las diversas evaluaciones del método garantizan que el método validado puede ser usado de la misma forma siempre. De no ser así, el desempeño real del método no corresponderá a aquél predicho por los datos de validación. De esta forma, la documentación debe indicar el límite del alcance del método e introducir variaciones esporádicas. Además, la documentación adecuada es necesaria para propósitos de auditoría y de evaluación, y puede requerirse para fines contractuales o normativos (CENAM, 2005 págs. 37-38).

La documentación apropiada del método ayudará a asegurar que la aplicación del mismo sea consistente en cada ocasión.

CAPÍTULO III

3 DISEÑO Y EXPERIMENTACIÓN

3.1 Características del equipo “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” MODELO GCD-40180X

El espectrómetro gamma GCD-40180X, (mas - DU) enfriado con nitrógeno líquido, está destinado a la detección de rayos gamma en vigilancia radiológica emitidos por objetos ambientales, productos de la industria y la agricultura, la medicina, entre otros.

El espectrómetro contiene 9 piezas de plomo que evitan el ingreso de radiación natural o artificial al momento de medir la muestra de interés.

Consta de las siguientes partes:

- Unidad de detección de rayos gamma basado en coaxiales del detector tipo HPGe con un contacto delgado en la parte delantera y un preamplificador (SCD)
- Tipo de criostato vertical (el nitrógeno líquido (LN2) enfría el detector)
- Un recipiente dewar de 30 litros
- Escudo de plomo con mesa de apoyo.
- Monitor con sensor para verificar el nivel de nitrógeno líquido.
- Dispositivo de espectrometría digital MCA- 527
- Cables y conectores que establecen relaciones.
- Software Spectraline GP.
- Software Nuclide Master Plus.
- Impresora portátil y láser
- Almacenamiento de LN2 y sistema de llenado TP- 35.

Características técnicas:

Tabla 1-3: Esquema de los parámetros principales del espectrómetro gamma con sus respectivos valores

| No | NOMBRE DE LOS PARÁMETROS | VALOR TOTAL DEL SISTEMA | VALOR ACTUAL |
|--|--|------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Rango de energía de radiación gamma en kV | 5-10000 | 5-10000 |
| 2 | Resolución para las energías, no más de: 122 kv 1332kV | <875 <1800 | 814 1774 |
| “Resolución total del sistema para una fuente con 1000 cuentas/s se mide de acuerdo con la norma ANSI/IEEE Std, 325-1996 , mediante el analizador multicanal MCA-527, GBS Ltd” | | | |
| 3 | La eficiencia relativa de energía de 1.33 MV a (NaI) TI, % (Fuente de Co- 60 montado 25 cm por encima del detector) Pico / índice Compton, no menos que Parámetros de pico FW.1M / FWHM , no más de FW.02M / FWHM , no más de | 40 63:1 1.90 2.65 | 41.2 64:1 1.87 2.50 |
| 4 | Voltaje de funcionamiento óptimo de SCD (HV) , V, positivo | 1000-4000 | 2500 |
| 5 | Factor de conversión , no menos que , mV/MV | 220 | 225 |
| 6 | Señal de polaridad de salida | Negativo | |
| 7 | Señal del tiempo (µs) al aumentar la tensión, no más de | 0.15 | 0.15 |
| 8 | Señal del tiempo (µs) al disminuir la tensión, no más de | 50 | 65 |

Fuente: Manual de pasaporte y operación No 2169-15 del espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” Modelo GCD-40180x.

Tabla 2-3: Características técnicas de la unidad de detección (DU)

| No | NOMBRE DE LOS PARÁMETROS | VALOR |
|----|--|----------------------|
| 1 | Área sensible: Diámetro (mm) Profundidad (mm) Espesor de contactos frontales (µm) | 61.4 61.4 ~0.3 |
| 2 | Espesor de la tapa de fibra de carbón (mm) | 0.8 |
| 3 | El espacio entre la cara del detector y la ventana del extremo de la tapa (mm) | 8 |
| 4 | Tasa de energía máxima (MV / s) no menos de | 2000 000 |

Continuará

Continúa

| | | |
|-----------|--|--------------|
| 5 | Función de conversión no lineal integral (%) no más de | 0.04 |
| 6 | Fuente de alimentación del preamplificador PA (V) | ± 12 |
| 7 | Resistencia de salida del preamplificador (Ohm) | 50 ± 1 |
| 8 | Longitud de los cables (m) | 3 |
| 9 | Tiempo de enfriamiento (horas) no más de | 8 |
| 10 | Volumen del recipiente Dewar (litros) | 30 |
| 11 | Período de recarga de nitrógeno líquido (días) no menos que | 15 |
| 12 | Dimensión total de la parte componente del espectrómetro (mm) no más de: | |
| | -Unidad de detección con blindaje de plomo y mesa de ayuda | 629x539x1344 |
| | -MCA-527 | 164x11x145 |
| 13 | Peso de las partes componentes del espectrómetro (kg), no más de: | |
| | -Unidad de detección (en vaso Dewar vacío) | 20.00 |
| | -MCA-527 | 0.840 |
| | -Blindaje de Plomo y la mesa de apoyo | 750.0 |

Fuente: Manual de pasaporte y operación No 2169-15 del espectrómetro gamma "SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)" Modelo GCD-40180x.

3.1.1 Diseño del espectrómetro

El detector y el armazón de entrada del preamplificador se colocan en la cámara de vacío del criostato y se enfrían hasta la temperatura del nitrógeno líquido. La parte no enfriada del preamplificador (PA) está fuera de la cámara de vacío, y se cierra herméticamente con la tapa.

Hay 4 cables llevados desde esta sección para conectar la unidad de detección (DU) en el equipo de espectrometría. El criostato se coloca en el cuello del recipiente Dewar y está sujeto con 3 tornillos, alrededor de éste se ubican los elementos de plomo de bajo blindaje para protegerlo de la radiación natural o artificial del laboratorio que contribuiría probablemente al background.

El elemento sensor se conecta a un circuito de monitorización que se incorpora en la electrónica del preamplificador PA.

El detector contiene un criostato unido a la trayectoria de enfriamiento, que detecta mediante el elemento sensor. El elemento sensor se conecta a un circuito de monitorización que se incorpora en la electrónica del preamplificador.

La señal de alto voltaje (HV) de salida de inhibición del circuito de control se suministra a través del cable de alimentación a la entrada de control de HV de la fuente del dispositivo de espectrometría y actúa de la siguiente manera:

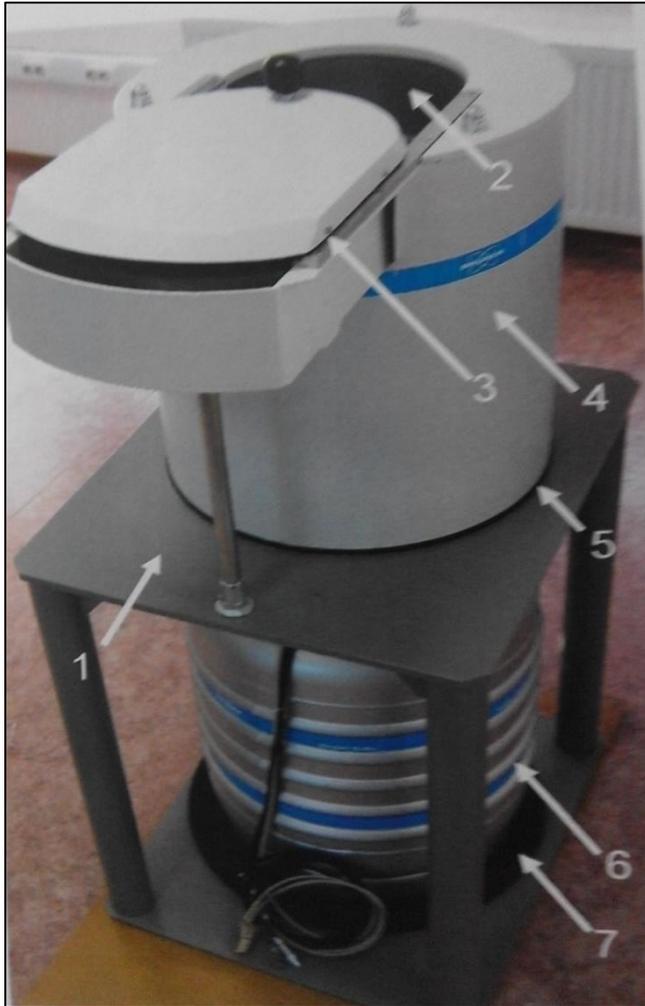
- 0V- bajar el HV al detector si la temperatura aún no tiene el nivel requerido (LED verde no encendido);
- 0V- apagar HV, antes de suministrar el detector, si la temperatura ha superado el nivel aceptable (por ejemplo debido a la evaporación del nitrógeno líquido (LN2));
- + 5V- indica al suministro HV del detector si la temperatura está dentro del rango aceptable (LED verde se ilumina);

Existen dos diodos indicadores que emiten luz (LED): verde – Detector de temperatura y rojo - alta velocidad, que se instala en el monitor en el extremo del cable, traído hacia fuera del conector de alimentación. El LED verde - Detector de temperatura indica el exceso de temperatura del detector por encima de lo establecido y el LED rojo – Detector de alta velocidad indica la alta tasa de mediciones de conteo.

El enchufe del criostato tiene un mango de unión para rellenar el nitrógeno líquido. La boquilla de salida se utiliza para los vapores de nitrógeno de salida cuando se realiza el llenado y para los procesos de operación. El enchufe tiene instalado un sensor de nivel de nitrógeno líquido. El cambio del nivel de nitrógeno líquido se evidencia a través de un sensor que es transferido al monitor de nitrógeno líquido mediante el conector "sensor LN2" y el cable conectivo.

3.1.2 Diseño del blindaje de plomo para la protección de la radiación

El blindaje de plomo para la protección de la radiación está previsto para la protección de la unidad de detección contra radiación de fondo para aumentar su sensibilidad al nivel mínimo de la actividad del radionúclido medido.



1. Cimiento de la mesa
2. Elementos de blindaje de plomo
3. Elemento del blindaje móvil
4. Caja
5. Carcasa decorativa
6. Recipiente Dewar
7. Tapete de hule

Figura 1-3: Diseño del blindaje de plomo para la protección de background.

Fuente: Manual de pasaporte y operación No 2169-15

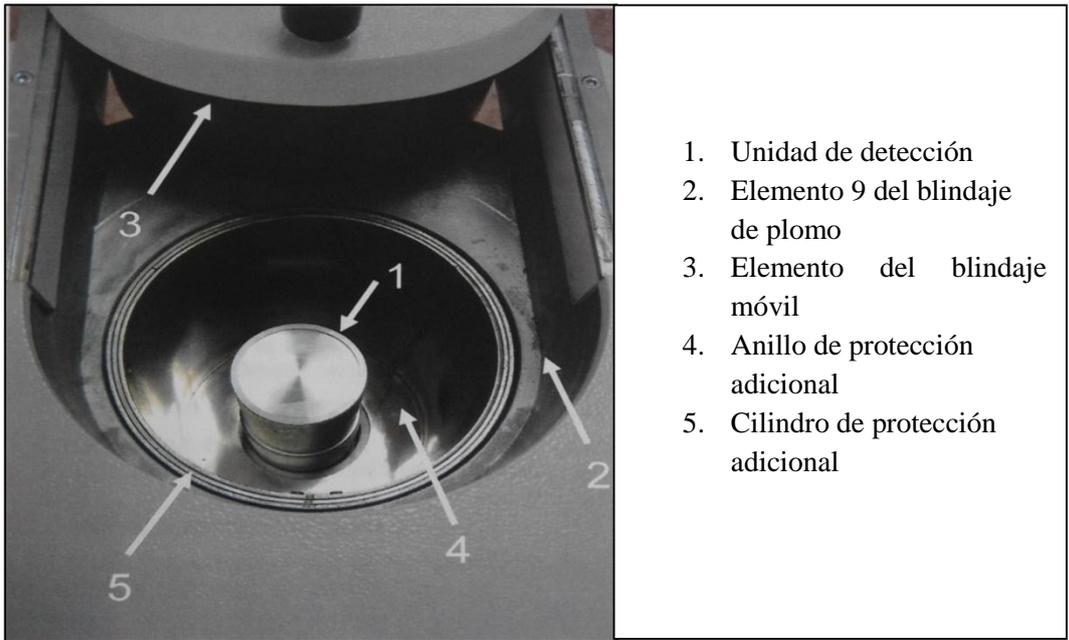


Figura 2-3: El diseño del blindaje de plomo interno para la protección de background.

Fuente: Manual de pasaporte y operación No 2169-15

3.1.3 Orden de encendido de la unidad de detección.

Realizar las conexiones del espectrómetro de acuerdo con el diagrama de conexiones eléctricas usuales, que se muestra a continuación.

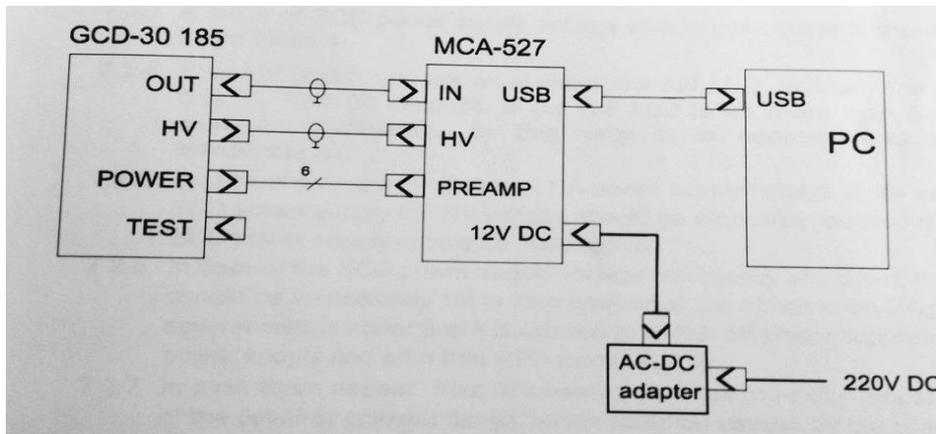


Figura 3-1: Esquema de conexiones eléctricas correctas del espectrómetro gamma

Fuente: Manual de pasaporte y operación No 2169-15

El voltaje de operación supera los 2500 V, con una tasa de cuentas de 100 cuentas por segundo (cps).

3.2 Variables dependientes e independientes

La validación del método de espectrometría gamma en matrices con densidad de 0.8 a 1.2 g/cm^3 en el rango de 200 a 1600 kV del espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” Modelo GCD-40180x le permitirá al Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva de la SCAN brindar un servicio certificado.

Variable independiente: Método de espectrometría gamma

Variable dependiente: Servicio certificado

Tabla 3-1: Operacionalización de variables

| Variable Independiente | Definición conceptual | Dimensión | Indicador | Índice |
|---------------------------------------|---|--------------------|--|---------------|
| Método de espectrometría gamma | Técnica analítica que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de emisores gamma presentes en distintos tipos de muestra utilizando detectores semiconductores, en donde la radiación gamma interacciona con el detector produciendo una cantidad de carga eléctrica que es proporcional a la energía entregada por la radiación al detector. | Método de análisis | Espectro energético | Nº cuentas/kV |
| Variable Dependiente | Definición conceptual | Dimensión | Indicador | Índice |
| Servicio certificado | Actividad desarrollada por una institución pública o privada la cual posee un comprobante legal que respalda la calidad del servicio brindado. | Método validado | Histogramas de porcentaje de contribución de la eficiencia | Incertidumbre |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

3.3 Tipos y caracterización de pruebas experimentales

Las lecturas experimentales a través del espectrómetro gamma, se realizan mediante la replicación del método de espectrometría gamma, de acuerdo a la metodología EURACHEM.

Se analizará un estándar multinúclidos y agua radiactiva contenidos en un beaker marinelli. Estas dos muestras están certificadas por el Instituto Checo de Metrología y el departamento de energía MAPEP, respectivamente.

El estándar multinúclidos, es una resina de silicona donde se ha dispersado homogéneamente el material radiactivo.

El agua radiactiva, es agua común donde se ha dispersado homogéneamente el material radiactivo.

Cada muestra posee una concentración conocida de diversos radionúclidos (ver anexo B). En función de la energía y tiempo de vida media de las fuentes disponibles, se prefiere los radioisótopos que poseen energías entre 60 y 2000 kV. Este es el rango de energía más usual en el que se encuentran las muestras a analizar en el laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva de la SCAN. Bajo este contexto, para el estándar multinúclidos se prefiere el Am, Ce, Cs, Co, Y y para el agua radiactiva el Cs, Co, K.

Tabla 4-3: Radionúclidos seleccionados para su posterior análisis.

| Radionúclido | Americio (Am) | Cerio (Ce) | Cesio (Cs) | Cobalto (Co) | Cobalto (Co) | Itrio (Y) | Itrio (Y) | Potasio (K) |
|----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| Número másico | 241 | 139 | 137 | 60 | 60 | 88 | 88 | 40 |
| Energía (kV) | 59,6 | 165,9 | 661,7 | 1173,2 | 1332,5 | 898,04 | 1836,1 | 1460,8 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

El estándar multinúclidos viene sellado de fábrica en el beaker marinelli adecuado para la geometría de la unidad de detección.

El agua radiactiva se encuentra en un frasco de vidrio; por lo tanto, antes y después de depositar la muestra en el beaker marinelli se deberá estimar la masa del mismo.

Se procede a determinar el fondo natural (background) realizando las mediciones cuatro veces con el marinelli vacío y con un intervalo de tiempo de 4 horas. Este procedimiento permite evaluar y cuantificar la radiactividad que proviene de todo el ambiente, del marinelli y del equipo, el cual no corresponde a la muestra en análisis, para la posterior sustracción del mismo.

Con los espectros de emisión gamma obtenidos en el procedimiento anterior y mediante la utilización del zoom de la zona del espectro se realiza un análisis manual del ancho de los picos señalando el número de canales que ocupa la base del mismo, por lo tanto se procede a definir un canal inicial y un canal final para cada pico de cada radionúclido de interés, luego se abre la ventana “pattern edit” donde se presenta un cuadro de diálogo con todas las características de la “región de interés (ROI)” del pico señalado; de toda la información que se puede visualizar se toma como dato relevante el área del pico.

Con los datos adquiridos se procede al cálculo de la concentración mínima detectable (MDC) y la concentración del nivel de decisión (DLC). El MDC sirve para estimar con un grado de confianza aceptable del 95 % las actividades más bajas que se encuentran ligeramente por encima del fondo y el DLC indica si la muestra puede ser detectada o no.

En cuanto a la medición de las muestras tendrán dos rangos de tiempo de conteo, es decir que se realizarán mediciones consecutivas con intervalos de tiempo de una hora (primer rango) y con intervalos de tiempo de 24 horas (segundo rango) el primer rango servirá para estimar el límite de repetibilidad, y el segundo rango servirá para estimar el límite de reproducibilidad. Se realizan nueve medidas consecutivas (primer rango) y en tres diferentes días de la semana (segundo rango). Cada lectura de la muestra en el equipo dura 14399,84 s y el intervalo entre cada lectura es de 3600 s.

El software “SpectraLine Gamma Precision (GP)” muestra la información del análisis en un espectro de energía, una base de datos ordenada en un reporte general y un reporte específico, los cuales se describe más adelante. Cabe recalcar que básicamente en cada uno de estos se visualiza los radionúclidos detectados con su respectiva actividad y el área del pico que formaron en el espectro, por lo tanto se verifica que los radionúclidos de interés hayan sido identificados por el software y se procede a subrayar (en el reporte general) los radionúclidos escogidos con anterioridad para la validación (tabla 4-3).

3.4 Recolección, organización y procesamiento de datos

El software “SpectraLine Gamma Precision (GP)” realiza una búsqueda automática de picos en el espectro; la efectividad de la búsqueda depende de la calibración, identificación de radionúclidos por la librería preestablecida y contribuciones de corrección para la intensidad de los rayos gamma.

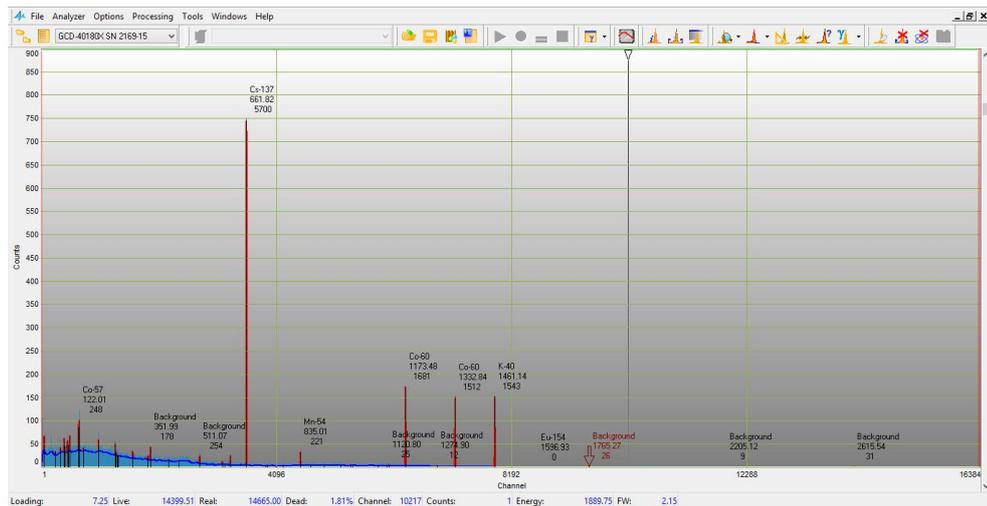


Gráfico 1-3: Espectro que señala la energía del pico en la parte superior junto con el nombre del radionúclido correspondiente.

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Básicamente cuando se analiza una muestra, en la pantalla del ordenador se presenta el espectro de emisión gamma (gráfico 1-3) con la información que se va adquiriendo en tiempo real. Las líneas rojas que se visualizan en el espectro representan los fotopicos cuya forma verdadera es la de una gaussiana (se puede apreciar mejor con la opción de zoom del espectro), estas se forman en base a las cuentas (eje y) que se vayan detectando por canal (eje x).

Al final del análisis de la muestra, el software en cada fotopico traza una línea vertical automática que representa la línea de energía medida en el centroide de la gaussiana, en la parte superior de la misma se muestra el valor de la energía y el nombre del radioisótopo correspondiente. Además, se puede observar en la parte inferior del espectro el tiempo de conteo vivo (real y muerto).

Se puede tener el control independiente de inicio, finalización, almacenamiento y visualización de espectros en todos los canales de medición. El almacenamiento de los espectros medidos como resultado del procesamiento en la base de datos, se realiza con el fin de analizar las medidas repetidas para la concordancia de los criterios dados (la estimación de la calidad).

Toda esta información se almacena en un archivo de texto denominado reporte general, que nos permite visualizar con detalle todos los parámetros que fueron detectados para cada pico de energía.

El programa cuenta con un editor incorporado, que permite hacer los reportes de diversas formas y conectar programas externos, es decir, SpectraLine es compatible con los formatos de los espectros más conocidos:

- .spc (SPC " Aspecto");
- .CHN (Ortec);
- .mca (BSI , XIA) ;
- .cnf (Canberra) ;
- .wsp ;
- .asc (OIEA) ;
- .ats (Atomtex);
- .spm (Extendida, " LSRM ") .

```

AGUA
Peak search results for spectrum C:\Lsrm\Work\GCD-40180X SN 2169-15\Spe\Quito\ARACELY AGUA_1.spe
Configuration file: C:\Lsrm\Work\GCD-40180X SN 2169-15\lrm.cnf
Measuring date: 14-01-2016
Measuring time: 10:32:43
Live=14399.51
Real=14665.00
Integral=104448.00
Peaks=52

```

| N | Channel | Cha uncert. | Energy | Energy uncert. | Area | FWHM | Area uncert. | Efficiency | Count rate | Chi square | Nuclide |
|----|----------|-------------|---------|----------------|------|-------|--------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 56.479 | 0.120 | 10.341 | 0.022 | 123 | 0.656 | 50 | 1.3E-05 | 0.0085 | 9.363 | Background |
| 2 | 251.152 | 0.266 | 46.350 | 0.049 | 42 | 0.730 | 13 | 0.00828 | 0.0029 | 1.383 | Background |
| 3 | 342.469 | 0.226 | 63.241 | 0.042 | 49 | 0.756 | 13 | 0.0165 | 0.0034 | 1.500 | Background |
| 4 | 405.576 | 0.117 | 74.914 | 0.022 | 138 | 0.773 | 17 | 0.022 | 0.0096 | 1.301 | Background |
| 5 | 417.048 | 0.212 | 77.036 | 0.039 | 64 | 0.776 | 15 | 0.0229 | 0.0044 | 1.301 | Background |
| 6 | 458.882 | 0.137 | 84.774 | 0.025 | 115 | 0.786 | 17 | 0.0259 | 0.0080 | 1.301 | Background |
| 7 | 472.424 | 0.203 | 87.279 | 0.037 | 70 | 0.789 | 15 | 0.0268 | 0.0049 | 1.301 | Background |
| 8 | 501.434 | 0.109 | 92.645 | 0.020 | 152 | 0.796 | 15 | 0.0286 | 0.0106 | 1.020 | Background |
| 9 | 658.664 | 0.241 | 121.728 | 0.045 | 71 | 0.817 | 35 | 0.0346 | 0.0049 | 1.377 | Eu-152 |
| 10 | 660.173 | 0.241 | 122.007 | 0.045 | 248 | 0.817 | 65 | 0.0346 | 0.0172 | 1.377 | Co-57 |
| 11 | 665.633 | 0.241 | 123.017 | 0.045 | 43 | 0.818 | 34 | 0.0347 | 0.0030 | 1.377 | Eu-154 |
| 12 | 738.432 | 1.516 | 136.483 | 0.280 | 31 | 0.849 | 7 | 0.0352 | 0.00217 | 0.989 | Co-57 |
| 13 | 1004.810 | 0.421 | 185.755 | 0.078 | 132 | 0.903 | 15 | 0.0322 | 0.0091 | 0.989 | Background |
| 14 | 1291.383 | 0.128 | 238.763 | 0.024 | 144 | 0.956 | 15 | 0.0287 | 0.0100 | 1.125 | Background |

Figura 4-3: Reporte de datos detallados para cada uno de los picos identificados por el software con su respectivo valor de incertidumbre.

Realizado por: SATÁN, Aracely 201611

Además del espectro de emisión gamma que se genera en tiempo real, también se presenta como resultado del análisis una base de datos que se denomina reporte general como se observa en la figura 4-3. En la parte superior se describe información elemental del análisis como la fecha, hora, tiempo de conteo de la muestra y el número de picos que se formaron. En las filas y columnas se encuentran ordenados los datos correspondientes al canal, energía y área con sus respectivas incertidumbres, además de la anchura máxima a media altura, eficiencia, la tasa de conteo, chi cuadrado y el nombre del radionúclido perteneciente.

El software SpectraLineGP además de proporcionar la información antes mencionada, también ofrece las siguientes opciones:

- Adición / supresión de picos y zonas en un espectro.
- Visualización de los parámetros de las zonas indicadas o picos separados.
- La unificación de zonas o la división en zonas más pequeñas.
- Visualización de los resultados de la calibración, correcciones, cálculos, entre otros.

Es posible crear bibliotecas de configuración arbitraria dependiendo de la tarea que se deba resolver en el programa. El software evalúa todos los datos del reporte general (archivo de texto que detalla todos los parámetros que fueron detectados) para formar un reporte específico (figura 5-3) de los radionúclidos reconocidos en el espectro de energías. Las opciones mencionadas anteriormente junto con la sustracción automática del background para los datos puntualizados de cada radionúclido permiten obtener un reporte específico más acertado.

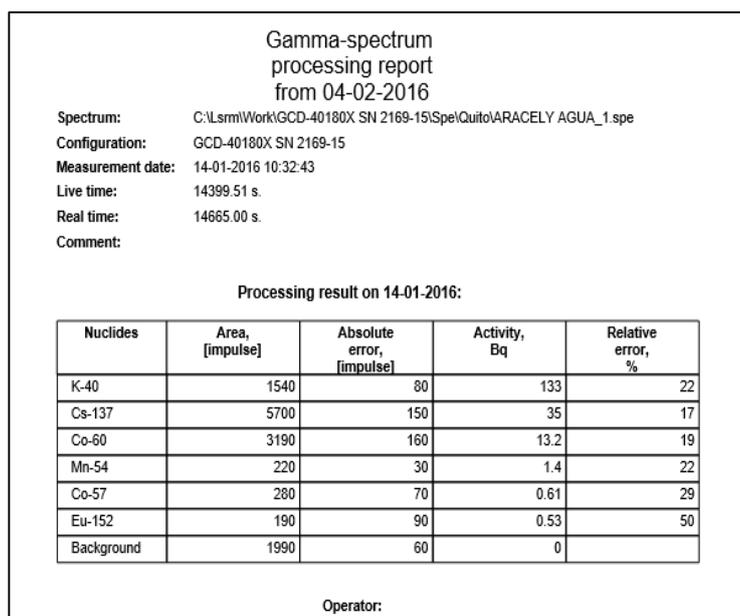


Figura 5-3: Reporte específico del espectro

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Cabe recalcar que se realizaron varias lecturas experimentales de cada muestra y se procedió a formar tres grupos con los datos obtenidos.

Para el primer grupo se eligió de forma aleatoria seis espectros con sus respectivos reportes, de los reportes generales se calculó manualmente la actividad de los radionúclidos de interés y consecuentemente se compararon los resultados con la actividad expuesta en el reporte específico y en el certificado de fábrica. Esta comparación a más de ser visual fue hecha estadísticamente mediante el cálculo de la desviación estándar, el MDL y el error relativo.

En el caso del segundo grupo fue necesario elegir los espectros de acuerdo a la fecha de análisis de los mismos, tomando en consideración que la fecha de análisis de los espectros coincida o sea consecutiva, debido a que con estos datos se evaluó el límite de repetibilidad del método de espectrometría gamma.

Para el tercer grupo también se verificó la fecha de análisis, con la diferencia de que estas no debían coincidir ni ser consecutivas, ya que con este grupo se calculó el límite de reproducibilidad del método de espectrometría gamma.

Para el procesamiento adecuado de los datos y resultados se eliminó la radiación de fondo, se usó factores de corrección de masa y actividad que están descritas en los certificados de las muestras utilizadas.

Primero se obtuvo un promedio de los cuatro espectros de background (fondo) medidos, a partir de señalar el número de canales en una región de interés (ROI) que abarque el inicio y el fin del pico.

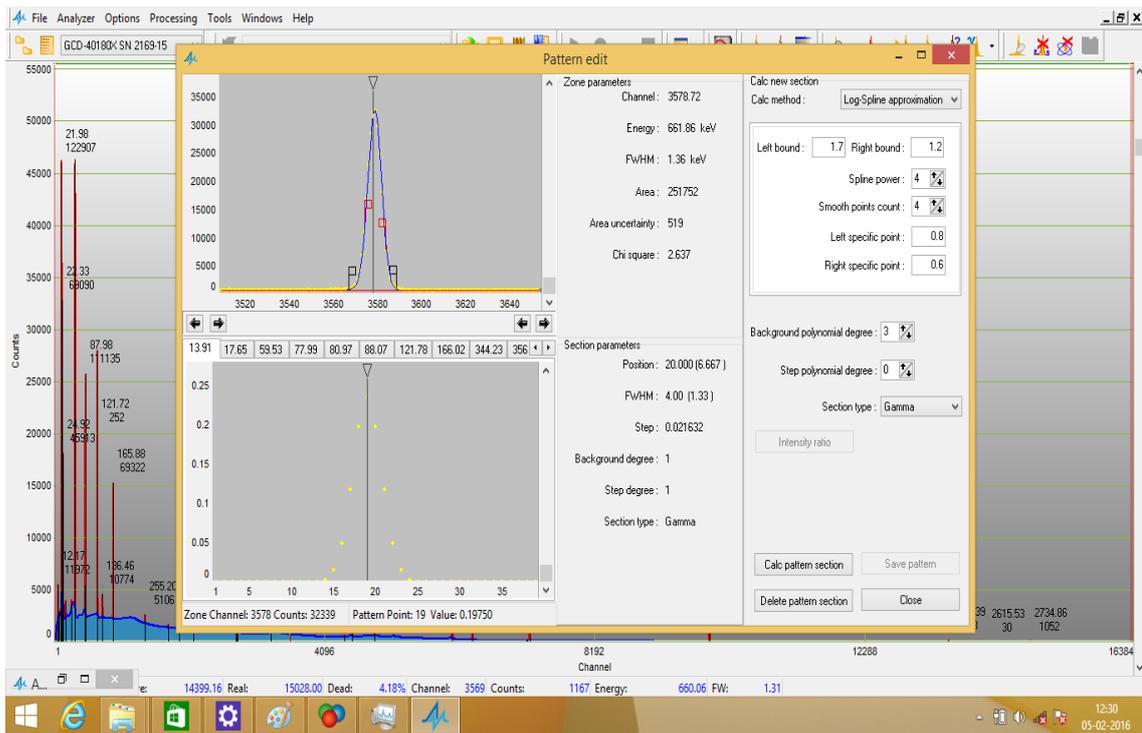


Gráfico 2-3: Valor del área del pico para una región de interés (ROI).

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Se tomó en cuenta un factor de corrección de masa para la muestra de agua debido a que su masa real es de 0,89 kg pero el equipo lo consideró como 1kg.

Los radionúclidos que se encuentran en las muestras van decayendo conforme su vida media, por lo tanto, los datos de actividad establecidos en el certificado de fábrica se actualizaron tomando como referencia la fecha de análisis de las mismas.

Para distinguir los datos de actividad se denotó como: A_{real} la actividad que se encuentra en el certificado de fábrica (actualizada a la fecha del análisis de las muestras), $A_{reporte}$ la actividad expuesta por el espectrómetro y A_{excel} la actividad calculada manualmente por el analista (estimada a la fecha de análisis de las muestras).

3.5 Modelación matemática de la experimentación

3.5.1 Cuantificación de incertidumbre utilizando la Hoja de Cálculo de Kragten

Este es un método numérico universal, sugerido por Kragten que hace efectivo el uso de software de una hoja de cálculo para proporcionar una incertidumbre total de incertidumbres estándar de entrada y un modelo de medición conocido.

El software mencionado se puede usar para simplificar los cálculos de derivadas parciales. En este sentido, el procedimiento toma ventaja de un método numérico de diferenciación, y requiere el conocimiento solamente del cálculo usado para obtener el resultado final (incluyendo cualquier factor o influencia de corrección necesaria) y de los valores numéricos de los parámetros y sus incertidumbres. (Kragten, 1994)

La expresión de la incertidumbre de un resultado que depende de una serie de parámetros $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ viene dada, de forma general, por:

$$u(y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2 + \sum_{\substack{i,k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{\partial y}{\partial x_i} \frac{\partial y}{\partial x_k} u(x_i, x_k)} \quad (3-1)$$

En los casos en los que $y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ es lineal en x_i o cuando $u(x_i)$ es pequeño en comparación con x_i , las diferenciales parciales ($\partial y / \partial x_i$) pueden ser aproximadas por:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)} \quad (3-2)$$

Multiplicando por $u(x_i)$ para obtener la incertidumbre $u(y, x_i)$ en y , debido a la incertidumbre en x_i , se obtiene:

$$u(y, x_i) \approx y(x_1 + u(x_1), x_2 + u(x_2), \dots, x_i + u(x_i)) - y(x_1, x_2, \dots, x_i) \quad (3-3)$$

Por lo que $u(y, x_i)$ es la diferencia de los valores de y calculados para $[x_i + u(x_i)]$ y x_i , respectivamente. (Kragten, 1994)

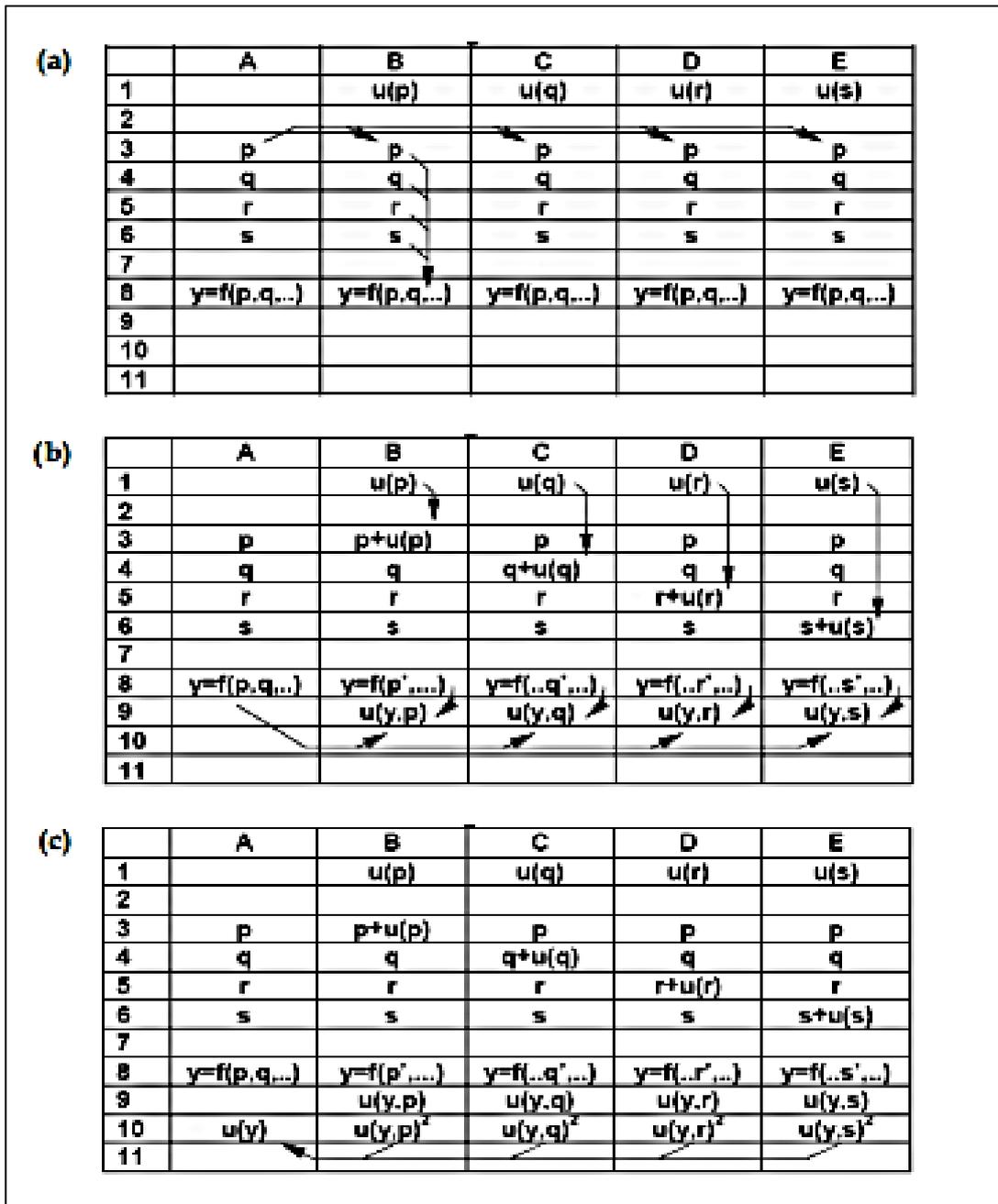


Figura 6-3: Hoja de cálculo modelo para realizar el cálculo de propagación de incertumbres según Kragten.

Fuente: (KRAGTEN, 1994)

El procedimiento con el que se han obtenido los datos, desde los asignados en el certificado de fábrica hasta los calculados manualmente por el analista produce una incertidumbre estándar en cada mediación realizada.

Es posible calcular una sola contribución de incertidumbre (incertidumbre combinada) que asociada a las incertidumbres estándar relevantes del análisis. Al multiplicar la incertidumbre combinada por un factor de cobertura se obtendrá la incertidumbre expandida.

El valor verdadero de un mensurando se podrá encontrar dentro del intervalo que proporciona el factor de cobertura (k), con un nivel de confianza específico, en una distribución normal cuando $k = 1$ corresponde al 68,27%, $k = 2$ abarca el 95,45%, y el valor $k = 3$ produce un intervalo con un nivel de confianza de 99%.

Mediante la hoja de cálculo de Kragten se puede calcular la incertidumbre total ingresando el valor de cada variable (área, eficiencia del equipo, probabilidad de transición γ , tiempo de conteo y masa) con su respectiva incertidumbre estándar y colocando el valor de k para una distribución normal.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS OBTENIDOS Y ANÁLISIS

4.1 Espectros obtenidos

Las muestras (estándar multinúclidos y agua radiactiva) fueron examinadas en períodos de tiempo diferentes en cuanto a la fecha de análisis, pero con un tiempo de lectura (tiempo vivo) en el equipo de 14399,84 s. Para los espectros de background se realizó cuatro repeticiones de lectura el mismo día.

El espectro de emisión gamma nos muestra el canal que ocupan todos los picos de energía encontrados en el tiempo de conteo; al tomar el centroide de cada pico, el software “Spectraline GP” con la ayuda del software “Nuclide Master Plus” (librería de radionúclidos) identifica el radioisótopo y su energía correspondiente que se visualizan claramente en la parte superior de cada pico.

A continuación se presenta la figura correspondiente a un espectro del estándar multinúclidos juntamente con su reporte general.

Los demás espectros y reportes generales correspondientes al estándar multinúclidos y al agua radiactiva se presentan en el anexo A.

Después que el software “Spectraline GP” realiza una búsqueda automática de picos genera una base de información de dichos picos presentados en un archivo de texto denominado reporte general, como el que se muestra a continuación, donde los datos y radioisótopos de interés se encuentran marcados debido a que estos serán analizados.

Peak search results for spectrum C:\Lsrn\Work\GCD-40180X SN 2169-15\Spe\Quito\ARACELY ESTANDAR_1.spe
 Configuration file: C:\Lsrn\Work\GCD-40180X SN 2169-15\lsrm.cnf
 Measuring date: 11-01-2016
 Measuring time: 14:11:28
 Live=14399.84
 Real=15018.00
 Integral=9317293.00
 Peaks=85

Tabla 1-4: Reporte general correspondiente al 11-01-2016 a las 14:11:28 horas.

| N | Channel | Cha uncert. | Energy | Energy uncert. | Area | FWHM | Area uncert. | Efficiency | Count rate | Chi square | Nuclide |
|----|---------|-------------|--------|----------------|-------|-------|--------------|------------|------------|------------|---------|
| 1 | 27.373 | 0.388 | 4.957 | 0.072 | 5391 | 1.373 | 1263 | 3.79E-06 | 0.374 | 36.870 | |
| 2 | 35.661 | 0.497 | 6.490 | 0.092 | 5499 | 1.386 | 1606 | 1.46E-05 | 0.382 | 36.870 | |
| 3 | 43.583 | 0.485 | 7.955 | 0.090 | 6381 | 1.397 | 2188 | 3.77E-05 | 0.443 | 36.870 | |
| 4 | 66.334 | 0.073 | 12.164 | 0.013 | 9895 | 0.697 | 730 | 0.000224 | 0.687 | 4.473 | |
| 7 | 75.528 | 0.193 | 13.864 | 0.036 | 1108 | 0.702 | 665 | 0.000367 | 0.077 | 4.473 | Am-241 |
| 8 | 81.215 | 0.193 | 14.916 | 0.036 | 69 | 0.705 | 219 | 0.000478 | 0.005 | 4.473 | Sr-85 |
| 9 | 81.264 | 0.193 | 14.925 | 0.036 | 139 | 0.705 | 383 | 0.000479 | 0.010 | 4.473 | Sr-85 |
| 10 | 96.142 | 0.235 | 17.678 | 0.043 | 4788 | 0.457 | 1518 | 0.000859 | 0.333 | 26.060 | |
| 11 | 118.975 | 0.047 | 21.901 | 0.009 | 85498 | 0.464 | 5684 | 0.00169 | 5.94 | 26.060 | |
| 12 | 120.643 | 0.040 | 22.209 | 0.007 | 87054 | 0.464 | 6664 | 0.00176 | 6.05 | 26.060 | |
| 13 | 122.451 | 0.107 | 22.544 | 0.020 | 21503 | 0.464 | 3803 | 0.00184 | 1.493 | 26.060 | |
| 14 | 131.035 | 0.194 | 24.132 | 0.036 | 9606 | 0.467 | 2554 | 0.00225 | 0.667 | 26.060 | |

| | | | | | | | | | | | |
|----|-----------|-----------|---------|---------|--------|-------|------|---------|---------|--------|------------|
| 15 | 134.621 | 0.078 | 24.795 | 0.014 | 30777 | 0.468 | 3177 | 0.00243 | 2.137 | 26.060 | |
| 16 | 136.785 | 0.097 | 25.195 | 0.018 | 21070 | 0.468 | 2879 | 0.00254 | 1.463 | 26.060 | |
| 18 | 173.517 | 0.148 | 31.990 | 0.027 | 6870 | 0.841 | 809 | 0.00474 | 0.477 | 3.761 | |
| 19 | 180.380 | 0.110 | 33.259 | 0.020 | 9215 | 0.843 | 859 | 0.00521 | 0.640 | 3.761 | |
| 20 | 203.793 | 0.286 | 37.590 | 0.053 | 1833 | 0.715 | 478 | 0.0069 | 0.127 | 2.304 | |
| 21 | 267.216 | 0.243 | 49.321 | 0.045 | 6507 | 1.525 | 847 | 0.0119 | 0.452 | 2.017 | |
| 22 | 314.602 | 0.536 | 58.086 | 0.099 | 1688 | 0.822 | 677 | 0.0156 | 0.117 | 3.331 | |
| 23 | 322.242 | 0.009 | 59.500 | 0.002 | 203448 | 0.824 | 1737 | 0.0162 | 14.13 | 3.331 | Am-241 |
| 24 | 328.236 | 0.210 | 60.608 | 0.039 | 4049 | 0.826 | 595 | 0.0167 | 0.281 | 3.331 | |
| 25 | 476.265 | 0.010 | 87.989 | 0.002 | 111810 | 0.843 | 1019 | 0.0262 | 7.765 | 1.853 | Cd-109 |
| 26 | 658.678 | 0.007 | 121.731 | 0.001 | 13 | 0.878 | 235 | 0.0329 | 0.001 | 1.030 | Eu-152 |
| 27 | 660.187 | 0.007 | 122.010 | 0.001 | 126706 | 0.878 | 829 | 0.0329 | 8.799 | 1.030 | Co-57 |
| 28 | 665.647 | 0.007 | 123.020 | 0.001 | 1575 | 0.879 | 319 | 0.033 | 0.109 | 1.030 | Eu-154 |
| 29 | 738.196 | 0.031 | 136.439 | 0.006 | 16102 | 0.897 | 392 | 0.0343 | 1.118 | 0.913 | Co-57 |
| 30 | 897.476 | 0.013 | 165.901 | 0.002 | 69642 | 0.921 | 723 | 0.0352 | 4.836 | 1.393 | Ce-139 |
| 31 | 1.323.476 | 3.260 | 244.699 | 0.603 | 3 | 0.961 | 54 | 0.029 | 0.0002 | 0.963 | Eu-152 |
| 32 | 1.341.008 | 3.260 | 247.942 | 0.603 | 118 | 0.965 | 234 | 0.0287 | 0.008 | 0.963 | Eu-154 |
| 33 | 1.380.515 | 0.091 | 255.250 | 0.017 | 5175 | 1.051 | 311 | 0.028 | 0.359 | 0.785 | |
| 34 | 1.600.490 | 2.391.006 | 295.939 | 442.268 | 0 | 1.010 | 3 | 0.0245 | 0.00001 | 0.885 | Eu-152 |
| 35 | 1.731.884 | 0.162 | 320.243 | 0.030 | 2310 | 1.007 | 260 | 0.0228 | 0.160 | 0.904 | |
| 36 | 1.861.831 | 47.056 | 344.280 | 8.704 | 8 | 1.053 | 141 | 0.0213 | 0.001 | 1.029 | Eu-152 |
| 37 | 1.903.856 | 0.116 | 352.053 | 0.021 | 189 | 1.060 | 15 | 0.0209 | 0.0131 | 1.029 | Background |
| 38 | 1.988.928 | 1.524.018 | 367.789 | 281.900 | 0 | 1.074 | 4 | 0.0201 | 0.00002 | 1.029 | Eu-152 |
| 39 | 2.118.819 | 0.012 | 391.815 | 0.002 | 115782 | 1.136 | 996 | 0.019 | 8.040 | 1.937 | Sn-113 |
| 40 | 2.223.166 | 384.553 | 411.116 | 71.131 | 1 | 1.111 | 10 | 0.0183 | 0 | 0.903 | Eu-152 |
| 41 | 2.400.755 | 384.553 | 443.965 | 71.131 | 1 | 1.138 | 13 | 0.0173 | 0.0001 | 0.903 | Eu-152 |
| 42 | 2.764.126 | 0.014 | 511.178 | 0.003 | 12734 | 1.209 | 4580 | 0.0157 | 0.88 | 1.836 | Zn-65 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|-----------|---------|-----------|---------|--------|-------|------|---------|---------|-------|------------|
| 44 | 2.764.126 | 0.014 | 511.178 | 0.003 | 4312 | 1.209 | 4674 | 0.0157 | 0.30 | 1.836 | ANNIGL |
| 45 | 2.764.112 | 2.916 | 511.176 | 0.539 | 256 | 1.209 | 24 | 0.0157 | 0.0178 | 1.836 | Background |
| 46 | 2.768.991 | 0.014 | 512.078 | 0.003 | 197 | 1.210 | 371 | 0.0157 | 0.014 | 1.836 | Rh-106 |
| 47 | 2.780.382 | 0.014 | 514.185 | 0.003 | 101110 | 1.212 | 920 | 0.0157 | 7.022 | 1.836 | Sr-85 |
| 48 | 2.787.390 | 0.351 | 515.482 | 0.065 | 1992 | 1.213 | 373 | 0.0156 | 0.138 | 1.836 | |
| 49 | 3.200.031 | 8.766 | 591.808 | 1.622 | 42 | 1.257 | 121 | 0.0142 | 0.003 | 0.882 | Eu-154 |
| 50 | 3.295.854 | 0.141 | 609.533 | 0.026 | 155 | 1.271 | 13 | 0.0139 | 0.0108 | 0.882 | Background |
| 51 | 3.362.713 | 9.921 | 621.900 | 1.835 | 84 | 1.281 | 117 | 0.0137 | 0.006 | 0.882 | Rh-106 |
| 52 | 3.579.195 | 0.007 | 661.943 | 0.001 | 247511 | 1.330 | 1051 | 0.0131 | 17.19 | 1.025 | Cs-137 |
| 53 | 3.585.704 | 0.129 | 663.147 | 0.024 | 5380 | 1.331 | 393 | 0.0131 | 0.374 | 1.025 | |
| 54 | 3.723.687 | 4.335 | 688.670 | 0.802 | 0 | 1.332 | 3 | 0.0128 | 0.00001 | 0.858 | Eu-152 |
| 55 | 3.911.014 | 0.750 | 723.320 | 0.139 | 203 | 1.358 | 84 | 0.0123 | 0.0141 | 1.062 | Eu-154 |
| 56 | 4.092.447 | 5.207 | 756.880 | 0.963 | 68 | 1.383 | 100 | 0.012 | 0.005 | 1.090 | Eu-154 |
| 57 | 4.211.514 | 5.207 | 778.904 | 0.963 | 2 | 1.399 | 39 | 0.0117 | 0.0001 | 1.090 | Eu-152 |
| 58 | 4.403.254 | 0.366 | 814.370 | 0.068 | 1566 | 1.700 | 237 | 0.0114 | 0.109 | 1.324 | |
| 59 | 4.515.589 | 0.012 | 835.149 | 0.002 | 222437 | 1.503 | 1479 | 0.0112 | 15.45 | 2.400 | Mn-54 |
| 60 | 4.689.798 | 594.103 | 867.373 | 109.892 | 1 | 1.464 | 11 | 0.0109 | 0 | 0.976 | Eu-152 |
| 61 | 4.857.599 | 0.012 | 898.411 | 0.002 | 104955 | 1.537 | 722 | 0.0106 | 7.289 | 1.066 | Y-88 |
| 62 | 5.212.603 | 186.743 | 964.077 | 34.542 | 2 | 1.533 | 36 | 0.0101 | 0.0001 | 0.891 | Eu-152 |
| 63 | 5.387.025 | 0.744 | 996.340 | 0.138 | 103 | 1.556 | 36 | 0.00987 | 0.0071 | 0.996 | Eu-154 |
| 64 | 5.432.761 | 0.694 | 1.004.800 | 0.128 | 175 | 1.562 | 57 | 0.00981 | 0.0122 | 0.996 | Eu-154 |
| 65 | 5.679.286 | 39.910 | 1.050.400 | 7.382 | 8 | 1.594 | 12 | 0.00951 | 0.0006 | 1.050 | Rh-106 |
| 66 | 5.871.040 | 39.910 | 1.085.869 | 7.382 | 1 | 1.619 | 24 | 0.0093 | 0.0001 | 1.050 | Eu-152 |
| 67 | 5.891.951 | 39.910 | 1.089.737 | 7.382 | 0 | 1.621 | 4 | 0.00927 | 0.00002 | 1.050 | Eu-152 |
| 68 | 6.015.356 | 0.016 | 1.112.563 | 0.003 | 2 | 1.643 | 42 | 0.00914 | 0.0001 | 1.896 | Eu-152 |
| 69 | 6.034.153 | 0.016 | 1.116.040 | 0.003 | 129172 | 1.645 | 1027 | 0.00912 | 8.970 | 1.896 | Zn-65 |
| 70 | 6.345.969 | 0.012 | 1.173.717 | 0.002 | 188946 | 1.727 | 1134 | 0.00881 | 13.12 | 1.703 | Co-60 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|------------|-----------|-----------|---------|--------|-------|------|---------|---------|-------|------------|
| 71 | 6.558.059 | 1.280.742 | 1.212.948 | 236.901 | 0 | 1.706 | 3 | 0.00861 | 0.00001 | 0.893 | Eu-152 |
| 72 | 6.890.986 | 4.279 | 1.274.530 | 0.791 | 299 | 1.748 | 109 | 0.00831 | 0.021 | 1.098 | Eu-154 |
| 74 | 7.024.034 | 4.279 | 1.299.140 | 0.791 | 0 | 1.764 | 3 | 0.0082 | 0.00001 | 1.098 | Eu-152 |
| 75 | 7.167.132 | 0.364 | 1.325.609 | 0.067 | 1450 | 1.785 | 199 | 0.00809 | 0.101 | 2.957 | |
| 76 | 7.207.517 | 0.018 | 1.333.079 | 0.003 | 172231 | 1.789 | 1412 | 0.00806 | 11.961 | 2.957 | Co-60 |
| 77 | 7.612.596 | 85.207 | 1.408.007 | 15.761 | 2 | 1.837 | 40 | 0.00776 | 0.0002 | 0.961 | Eu-152 |
| 78 | 7.880.939 | 2.312 | 1.457.643 | 0.428 | 0 | 1.870 | 1 | 0.00757 | 0 | 1.084 | Eu-152 |
| 79 | 7.901.607 | 0.326 | 1.461.466 | 0.060 | 58 | 1.873 | 8 | 0.00756 | 0.00405 | 1.084 | Background |
| 80 | 8.632.119 | 8.116 | 1.596.590 | 1.501 | 8 | 1.961 | 26 | 0.00711 | 0.0005 | 1.017 | Eu-154 |
| 81 | 9.543.984 | 0.553 | 1.765.259 | 0.102 | 27 | 2.070 | 6 | 0.00663 | 0.00186 | 1.111 | Background |
| 82 | 9.931.532 | 0.026 | 1.836.944 | 0.005 | 65120 | 2.120 | 663 | 0.00644 | 4.522 | 1.731 | Y-88 |
| 83 | 13.552.873 | 0.122 | 2.506.789 | 0.023 | 2246 | 2.331 | 96 | 0.00519 | 0.156 | 0.665 | |
| 84 | 14.141.024 | 1.944 | 2.615.580 | 0.360 | 32 | 2.393 | 6 | 0.00504 | 0.00223 | 0.134 | Background |
| 85 | 14.788.543 | 0.181 | 2.735.353 | 0.034 | 1065 | 2.460 | 65 | 0.00488 | 0.0740 | 0.134 | |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Los radionúclidos no subrayados carecen de interés para el análisis, porque algunos tienen un tiempo de vida media menor a los dos años mientras que los seleccionados bordean hasta los cuatrocientos treinta y dos años (ver anexo B), además no son de importancia para las investigaciones que realiza el laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva.

La contribución de background se evaluó previo al análisis de cada muestra realizando cuatro lecturas experimentales con un beaker marinelli vacío, por ello tampoco se hizo necesario señalar los datos del mismo en el reporte general.

En algunas partes del reporte general no se encuentra el nombre del radionúclido al que le pertenece la información de una determinada fila, esto se debe a que en el momento de especificar en el software “Nuclide Master Plus” los radionúclidos que se desea detectar no se consideró otros aparte de los señalados en el certificado de fabrica de las muestras, por ello no se reportó esta información.

En el reporte general también se halla información que le corresponde a las siglas ANNIGL que significa “Línea de aniquilación” (для аннигиляционной линии (idioma ruso)) lo cual no tiene relevancia para el objetivo de este trabajo, por lo tanto tampoco se tomó en cuenta.

La información detallada de cada radioisótopo permite que el analista estime la actividad utilizando la ecuación (2-3), la cual se presenta nuevamente a continuación:

$$A = \frac{N}{m \epsilon P_{\gamma}}$$

Por ejemplo, utilizando los datos del reporte general anterior para el Co-60 de la línea de energía 1173.717 keV y el valor de la probabilidad de transición gamma que se encuentra en el anexo C se tiene:

$$A = \frac{188946}{\frac{14399,84 \text{ s}}{(0,00881)0,999}} = 1490,87 \text{ Bq}$$

El cálculo de la actividad de cada radionúclido se realizó con la ayuda de la hoja de cálculo de Excel, por ello se denominó a esta actividad como A_{excel} .

En un reporte más simplificado el software “Spectraline GP” también da a conocer la actividad por defecto que calculó con los datos del reporte general, este archivo se denomina reporte específico y la información que contiene se muestra a continuación (los demás reportes específicos se muestran en el anexo A).

| Processing result on 11-01-2016: | | | | |
|----------------------------------|-----------------|---------------------------|--------------|-------------------|
| Nuclides | Area, [impulse] | Absolute error, [impulse] | Activity, Bq | Relative error, % |
| Cd-109 | 111800 | 1000 | 8100 | 14 |
| Am-241 | 203000 | 3000 | 2000 | 29 |
| Zn-65 | 142000 | 6000 | 1900 | 17 |
| Cs-137 | 247500 | 1100 | 1540 | 17 |
| Co-60 | 381200 | 2500 | 1490 | 18 |
| Mn-54 | 222400 | 1500 | 1380 | 16 |
| Y-88 | 170100 | 1400 | 720 | 16 |
| Sn-113 | 115800 | 1000 | 650 | 25 |
| Sr-85 | 99000 | 4000 | 420 | 24 |
| Co-57 | 142800 | 1200 | 310 | 13 |
| Ce-139 | 69600 | 700 | 172 | 16 |
| Eu-154 | 2800 | 1100 | 6.9 | 30 |
| Unidentified | 338800 | 2500 | | |
| Background | 717 | 28 | 0 | |

Figura 1-4: Reporte específico correspondiente al 11-01-2016 a 14:11:28 h.

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

La actividad obtenida por el equipo se denominó como $A_{reporte}$.

Al realizar una comparación entre la actividad calculada por el analista, como el mostrado anteriormente para el ejemplo del Co-60 (A_{excel}), la actividad obtenida por el equipo ($A_{reporte}$) y la actividad preestablecida en el certificado de fábrica y calculado a la fecha actual (A_{real}) que se muestra en el anexo B, se visualiza que los resultados presentan diferencias unos de otros.

A continuación se presenta la tabla de actividades obtenidas para el Co-60 como un ejemplo que permite visualizar la diferencia existente entre las diversas formas de determinación de la actividad para este radioisótopo:

Tabla 2-4: Actividades obtenidas para el Co-60

| Radionúclido | A_{real} Bq | A_{excel} Bq | $A_{reporte}$ Bq |
|------------------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| Co-60 (1173,2 kV) | 1488,4 | 1490,87 | 1490 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

En teoría A_{real} , A_{excel} y $A_{reporte}$ deberían ser iguales por estar calculados a la misma fecha, pero por métodos diferentes, debido a que estos datos pertenecen a un solo radionúclido de una muestra específica; sin embargo, en la práctica no es así porque existe un porcentaje de error al momento de la medición, este error puede ser producido por el analista, la instrumentación o por el medio donde se desarrolla dicho análisis.

Al comparar los resultados obtenidos en la tabla 2-4, se observa que A_{excel} difiere en 2,47 Bq más que A_{real} correspondiente al 0,17 % de diferencia, en el caso de $A_{reporte}$ es 1.6 Bq más que A_{real} correspondiente al 0,10 %. Como el margen de error en las mediciones debe ser menor al 10 % para la validación del método de espectrometría gamma, se puede decir que estas medidas se encuentran dentro de un parámetro aceptable.

Para realizar una comparación más específica y acertada de acuerdo a los requisitos de validación se orientó a la evaluación de aquellos parámetros de desempeño que son propios del laboratorio, esto es:

- Límites de detección (MDC, DLC, MDL) y el error relativo (porcentaje)
- Repetibilidad y reproducibilidad
- Incertidumbre

Entonces se procedió a agrupar los espectros de emisión gamma y a realizar los cálculos de los diferentes parámetros que permiten realizar la validación del equipo, siguiendo el esquema mostrado en la siguiente figura:

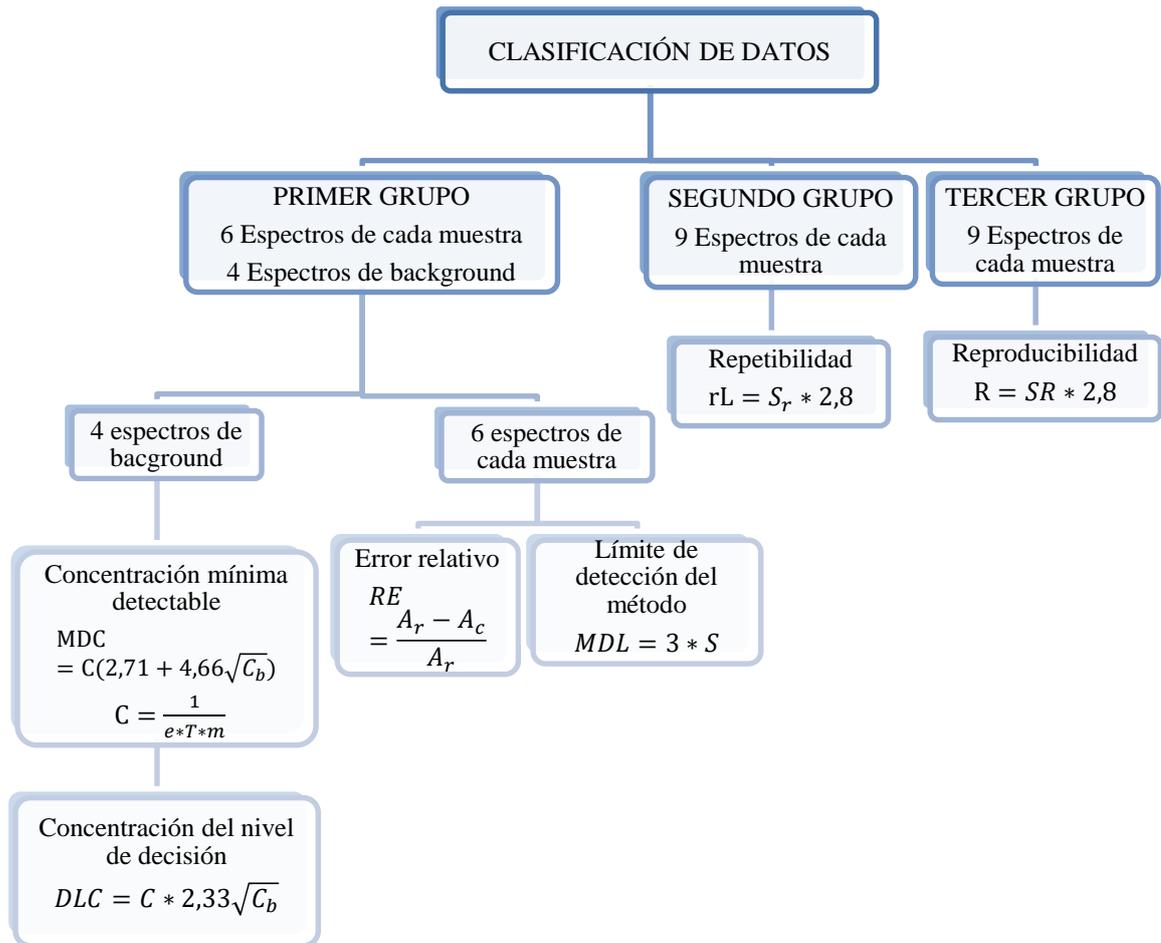


Figura 2-4: Clasificación de los datos obtenidos en la lectura de las muestras

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

4.1.1 Cálculo de la MDC y DLC del primer grupo de espectros de Background.

Para estimar la concentración mínima detectable (MDC) y la concentración del nivel de decisión (DLC) se realizó un análisis manual de la altura de los picos en los espectros de emisión gamma del background, mediante la utilización del zoom de la zona del espectro deseado, como se observa en la siguiente figura:

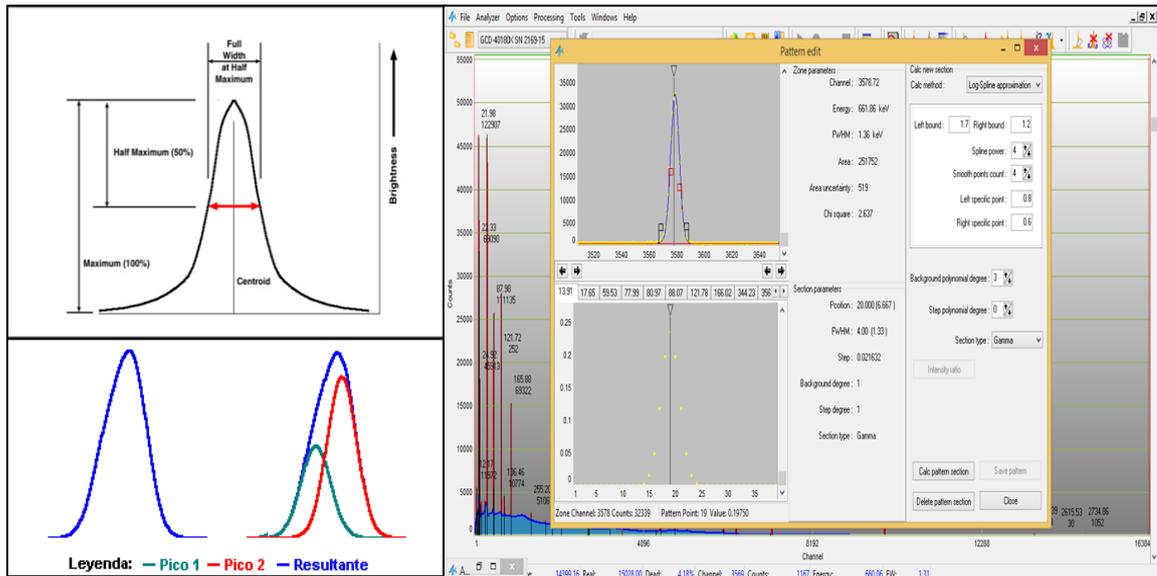


Figura 4-1: Selección de la región de interés (ROI)

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se procedió a señalar una región de interés que indica lo que se considera ser el inicio y el final de cada pico del radioisótopo objeto de estudio según el criterio del analista, obteniendo la información que se muestra en la siguiente tabla para los diferentes radionucleidos analizados:

Tabla 3-4: Datos del canal de inicio (C_i) y el canal final (C_f) de los picos de los radionúclidos analizados.

| Radionúclido | C_i | C_f |
|-------------------|-------|-------|
| Am-241 | 310 | 332 |
| Ce-139 | 886 | 908 |
| Cs-137 (661.7 kV) | 3564 | 3589 |
| Co-60 (1173.2 kV) | 6328 | 6362 |
| Co-60 (1332.5 kV) | 7189 | 7225 |
| Y-88 (898,04kV) | 4842 | 4872 |
| Y-88 (1836,1kV) | 9905 | 9953 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Con la ayuda del software “Spectraline GP” se calculó automáticamente el área de cada pico, el cual es proporcional al número de cuentas, obteniéndose la siguiente información al realizar el análisis de los 4 espectros disponibles:

Tabla 4-1: Áreas ($Ar_{1...n}$) que pertenecen a cada uno de los espectros medidos con su respectivo promedio.

| Radionúclido | Ar_1 | Ar_2 | Ar_3 | Ar_4 | $Ar_{promedio}$ |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|
| Am-241 | 263 | 284 | 301 | 255 | 275,75 |
| Ce-139 | 384 | 393 | 385 | 344 | 376,5 |
| Cs-137 (661.7kV) | 33 | 45 | 51 | 35 | 41 |
| Co-60 (1173.2 kV) | 21 | 18 | 22 | 29 | 22,5 |
| Co-60 (1332.5 kV) | 14 | 18 | 14 | 25 | 17,75 |
| Y-88 (898,04kV) | 37 | 30 | 29 | 39 | 33,75 |
| Y-88 (1836,1kV) | 7 | 4 | 12 | 17 | 10 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

El área promedio o número de cuentas promedio permite calcular el MDC, por ejemplo, para el Ce-139 se sigue el siguiente procedimiento:

Primero se calculó la restauración química mediante la ecuación (2-7) que se presenta nuevamente a continuación:

$$C = \frac{1}{e * T * m} = \frac{1}{2,71 * 14399,84s * 0,98kg} = 2,61485x10^{-5} Bq/kg$$

Luego, se utiliza el valor de C obtenido anteriormente junto con el promedio del número de cuentas (C_b) que se encuentra en la tabla 4-4, lo cual permite obtener el MDC:

$$MDC = C(2,71 + 4,66\sqrt{C_b}) = 2,61485x10^{-5} Bq/kg (2,71 + 4,66\sqrt{376,5})$$

$$MDC = 0,002673 Bq/kg$$

Para visualizar de mejor manera la concentración mínima detectable (MDC) se transformó las unidades a mBq/kg, entonces:

$$MDC = 2,67 \text{ mBq/kg}$$

El área promedio o número de cuentas promedio también permite calcular el DLC. Utilizando el valor de C obtenido anteriormente (por ejemplo, para el Ce-139) se tiene:

$$DLC = C * 2,33\sqrt{C_b} = 2,61485 \times 10^{-5} Bq/kg * 2,33\sqrt{376,5} = 0,001302 Bq/kg$$

Para evidenciar de mejor manera la concentración del nivel de decisión (DLC), se transformó las unidades a mBq/kg, entonces:

$$DLC = 1,30 \text{ mBq/kg}$$

Para el cálculo de la MDC y DLC de cada radionúclido se realizó el mismo procedimiento que se acaba de describir. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5-4: MDC y DLC del equipo en unidades de mBq/kg

| Radionúclido | Conteos background | Tiempo vivo (s) | C | MDC (Bq/kg) | MDC (mBq/kg) | DLC (Bq/kg) | DLC (mBq/kg) |
|--------------------------|---------------------------|------------------------|-------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 275,75 | 14399,84 | 2,87927E-05 | 0,002306 | 2,31 | 0,001114 | 1,11 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 376,5 | 14399,84 | 2,87927E-05 | 0,002673 | 2,67 | 0,001302 | 1,30 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 41 | 14399,84 | 2,87927E-05 | 0,000934 | 0,93 | 0,000430 | 0,43 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 22,5 | 14399,84 | 2,87927E-05 | 0,000712 | 0,71 | 0,000318 | 0,32 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 17,75 | 14399,84 | 2,87927E-05 | 0,000641 | 0,64 | 0,000283 | 0,28 |
| Y-88 (898,04 kV) | 33,75 | 14399,84 | 2,87927E-05 | 0,000855 | 0,85 | 0,000390 | 0,39 |
| Y88 (1836,1 kV) | 10,00 | 14399,84 | 2,87927E-05 | 0,000501 | 0,50 | 0,000212 | 0,21 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

4.1.2 Cálculo del MDL del primer grupo de espectros del estándar multinúclidos.

Para estimar el límite de detección del método (MDL) se utilizó la actividad obtenida por el analista mediante el análisis manual de los 6 espectros disponibles por el software “Spectraline GP” y la preestablecida en el certificado de fábrica actualizado a la fecha para cada radionúclido del espectro. Para la desviación estándar, y las actividades que se necesitan calcular previamente se usó la ecuación (2-4) que se presenta nuevamente a continuación:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{(A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

donde A_i es la primera medida del conjunto de datos, \bar{A} es el promedio de todas las medidas y n el número de medidas del conjunto de datos, en este caso $n = 6$.

Por lo tanto para calcular la desviación estándar se seleccionó de manera diferente las actividades formando 4 conjuntos de datos como se muestra a continuación en el esquema de la siguiente figura:

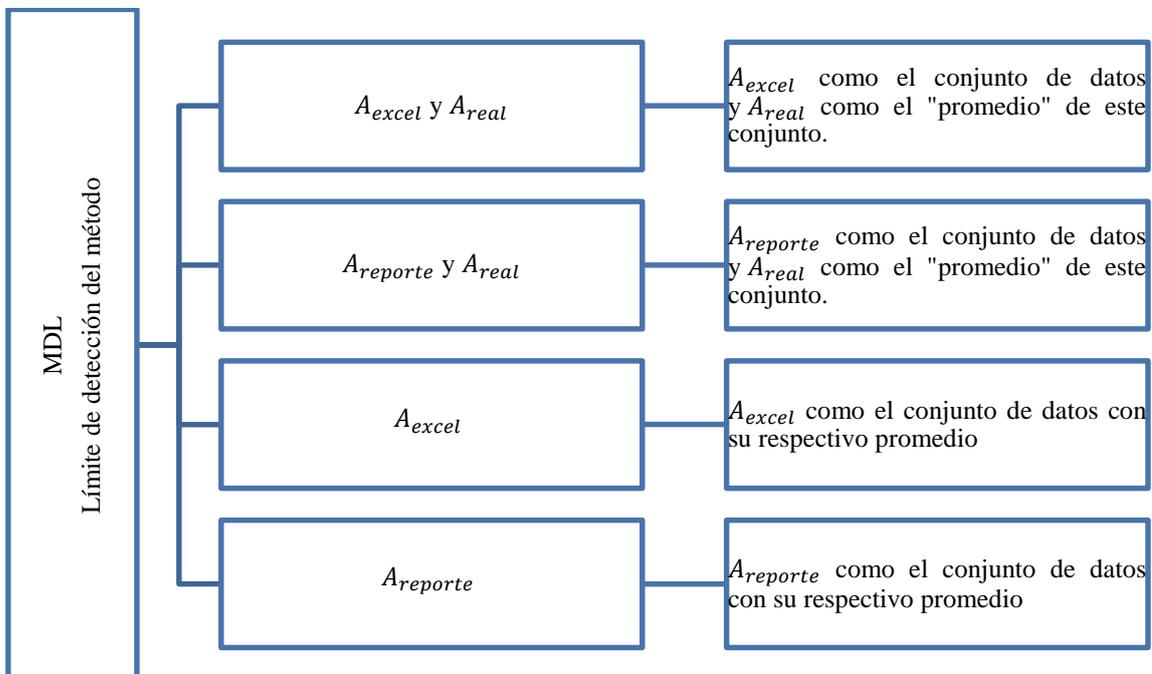


Figura 4-2: Clasificación del conjunto de datos para estimar el límite de detección del método.

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Lo que se desea visualizar con el conjunto de datos A_{excel} y A_{real} es que tan alejados se encuentran los datos de la actividad del certificado de fábrica (A_{real}) con los obtenidos por el analista (A_{excel}), de igual manera con el conjunto de datos $A_{reporte}$ y A_{real} .

Con el conjunto de datos A_{excel} lo que se desea ver es que tan alejados se encuentran los datos unos de otros, de igual manera con el conjunto de datos $A_{reporte}$.

El cálculo de la desviación estándar, por ejemplo, para el Ce-139, de acuerdo al conjunto de datos A_{excel} y A_{real} sigue el siguiente procedimiento:

Los valores de A_{excel} fueron obtenidos de los reportes generales (anexo A) al aplicar la ecuación (2-3), y para el caso del radioisótopo Ce-139 se tiene:

Tabla 6-4: Actividad obtenida por el analista (A_{excel}) del radioisótopo Ce-139

| Radionúclido | A ₁ Bq | A ₂ Bq | A ₃ Bq | A ₄ Bq | A ₅ Bq | A ₆ Bq |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Ce-139 (165,9 kV) | 171,96 | 171,66 | 171,48 | 166,41 | 166,47 | 170,54 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

La actividad preestablecida por el certificado de fábrica (A_{real}) para el Ce-139 es 172,9 Bq. Con esta actividad y los datos de la tabla 6-4 se calculó la desviación estándar de la siguiente manera:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{(A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(171,96 - 172,9)^2 + (171,66 - 172,9)^2 + (171,48 - 172,9)^2 + (166,41 - 172,9)^2 + (166,47 - 172,9)^2 + (170,54 - 172,9)^2}{5}}$$

$$S = 4,32 \text{ Bq/kg}$$

Después de calcular la desviación estándar se procede a estimar el MDL

$$\text{MDL} = 3 * S = 3 * 4,32 \text{ Bq/kg} = 12,97 \text{ Bq/kg}$$

Para el cálculo del MDL de los demás radionúclidos se siguió el mismo procedimiento, con los datos de A_{excel} de la siguiente tabla de actividades.

Tabla 7-4: A_{excel} del primer grupo de espectros para el estándar multinúclidos.

| Radionúclido | A_1 (Bq) | A_2 (Bq) | A_3 (Bq) | A_4 (Bq) | A_5 (Bq) | A_6 (Bq) |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2442,94 | 2450,38 | 2420,22 | 2458,63 | 2470,93 | 2449,3 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 171,96 | 171,66 | 171,48 | 166,41 | 166,47 | 170,54 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1540,02 | 1541,29 | 1542,69 | 1577,82 | 1577,91 | 1571,52 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1490,87 | 1488,46 | 1489,46 | 1483,22 | 1489,94 | 1488,78 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1485,43 | 1487,27 | 1484,98 | 1484,32 | 1490,15 | 1483,04 |
| Y-88 (898,04 kV) | 691,76 | 689,05 | 689,05 | 659,11 | 651,59 | 676,17 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 705,36 | 707,94 | 708,58 | 672,62 | 669,04 | 703,02 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Entonces para el primer conjunto de datos A_{excel} y A_{real} el límite de detección del método podrá ser determinado utilizando un procedimiento similar al del ejemplo anterior. En la siguiente tabla se muestran a más de los valores de A_{real} y de la desviación estándar, los valores de MDL obtenidos y su desviación estándar relativa:

Tabla 8-4: Desviación estándar y MDL con las actividades de la tabla 7-4

| Radionúclido | A_{real} (Bq) | S (Bq/kg) | MDL (Bq/kg) | S relativa (Bq/kg) |
|--------------------------|--------------------|--------------|----------------|-----------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2684,6 | 258,94 | 776,81 | 9,65 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 172,9 | 4,32 | 12,97 | 2,50 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1461,1 | 108,42 | 325,27 | 7,42 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1490,0 | 3,19 | 9,57 | 0,21 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1490,0 | 5,18 | 15,55 | 0,35 |

| | | | | |
|-------------------------|-------|-------|--------|------|
| Y-88 (898,04 kV) | 718,4 | 49,39 | 148,16 | 6,87 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 718,4 | 32,08 | 96,23 | 4,47 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede visualizar que la desviación estándar relativa no excede los 10 Bq/kg.

Para el segundo conjunto de datos ($A_{reporte}$ y A_{real}) se utilizó el procedimiento anterior con los datos de la siguiente tabla de actividades.

Tabla 9-4: $A_{reporte}$ del primer grupo de espectros del estándar multinúclidos.

| Radionúclido | A₁ (Bq) | A₂ (Bq) | A₃ (Bq) | A₄ (Bq) | A₅ (Bq) | A₆ (Bq) |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2000 | 1900 | 1900 | 1900 | 2000 | 2000 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 172 | 172 | 172 | 166 | 167 | 171 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1540 | 1540 | 1540 | 1570 | 1570 | 1570 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1490 | 1490 | 1490 | 1480 | 1490 | 1490 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1490 | 1490 | 1490 | 1480 | 1490 | 1490 |
| Y-88 (898,04 kV) | 720 | 720 | 720 | 690 | 680 | 710 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 720 | 720 | 720 | 690 | 680 | 710 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Entonces el límite de detección del método para el segundo conjunto de datos ($A_{reporte}$ y A_{real}) podrá ser calculado como se explicó anteriormente. A continuación se muestra a más de A_{real} y la desviación estándar, los valores de MDL obtenidos y su desviación estándar relativa:

Tabla 10-4: Desviación estándar y MDL con las actividades de la Tabla 9-4

| Radionúclido | A_{real} (Bq) | S (Bq/kg) | MDL (Bq/kg) | S relativa (Bq/kg) |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2684,6 | 806,58 | 2419,73 | 30,04 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 172,9 | 4,21 | 12,62 | 2,43 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1461,1 | 104,17 | 312,50 | 7,13 |

| | | | | |
|--------------------------|--------|-------|-------|------|
| Co-60 (1173,2 kV) | 1490,0 | 4,47 | 13,42 | 0,30 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1490,0 | 4,47 | 13,42 | 0,30 |
| Y-88 (898,04 kV) | 718,4 | 21,72 | 65,17 | 3,02 |
| Y-88(1836,1 kV) | 718,4 | 21,72 | 65,17 | 3,02 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede observar que la desviación estándar relativa no excede los 10 Bq/kg, excepto para el Americio debido a que la energía de emisión de este radionúclido es una de las más baja que se detectan, por lo que el equipo utiliza un factor de corrección propio del software para que no sean atenuados por el background.

Para el tercer conjunto de datos (A_{excel}) y tomando como ejemplo el Co-60, se procede de la siguiente manera:

Tabla 11-4: Actividad obtenida por el analista (A_{excel}) del radioisótopo Co-60 con su respectivo promedio (muestra de estándar multinúclidos).

| Radionúclido | A₁ Bq | A₂ Bq | A₃ Bq | A₄ Bq | A₅ Bq | A₆ Bq | A_{promedio} Bq |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Co-60 (1332,5 kV) | 1485,43 | 1487,27 | 1484,98 | 1484,32 | 1490,15 | 1483,04 | 1485,87 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Con los datos de la tabla 10-4 se calculó la desviación estándar de la siguiente manera:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{(A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(1485,43 - 1485,87)^2 + (1487,27 - 1485,87)^2 + (1484,98 - 1485,87)^2 + (1484,32 - 1485,87)^2 + (1490,15 - 1485,87)^2 + (1483,04 - 1485,87)^2}{5}}$$

$$S = 2,52 \text{ Bq/kg}$$

Después de calcular la desviación estándar se procede a estimar el MDL.

$$\text{MDL} = 3 * S = 3 * 2,52 \text{ Bq/kg} = 7,55 \text{ Bq/kg}$$

Para el cálculo del MDL de los demás radionúclidos analizados para A_{excel} y $A_{promedio}$ se realizó un procedimiento similar al anterior. Se tiene la siguiente tabla de actividades:

Tabla 12-4: A_{excel} del primer grupo de espectros y su promedio correspondiente (muestra de estándar multinúclidos).

| Radionúclido | A_1 (Bq) | A_2 (Bq) | A_3 (Bq) | A_4 (Bq) | A_5 (Bq) | A_6 (Bq) | $A_{promedio}$ (Bq) |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2442,94 | 2450,38 | 2420,22 | 2458,63 | 2470,93 | 2449,3 | 2448,73 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 171,96 | 171,66 | 171,48 | 166,41 | 166,47 | 170,54 | 169,75 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1540,02 | 1541,29 | 1542,69 | 1577,82 | 1577,91 | 1571,52 | 1558,54 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1490,87 | 1488,46 | 1489,46 | 1483,22 | 1489,94 | 1488,78 | 1488,46 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1485,43 | 1487,27 | 1484,98 | 1484,32 | 1490,15 | 1483,04 | 1485,87 |
| Y-88 (898,04 kV) | 691,76 | 689,05 | 689,05 | 659,11 | 651,59 | 676,17 | 676,12 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 705,36 | 707,94 | 708,58 | 672,62 | 669,04 | 703,02 | 694,43 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Y así, para el tercer conjunto de datos (A_{excel}) el límite de detección del método podrá ser determinado. En la siguiente tabla se muestra a más del valor de la desviación estándar, los valores obtenidos de MDL y su desviación estándar relativa.

Tabla 13-4: Desviación estándar y MDL con los datos de la tabla 12-4.

| Radionúclido | S (Bq/kg) | MDL (Bq/kg) | S relativa (Bq/kg) |
|--------------------------|--------------|----------------|-----------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 16,97 | 50,92 | 0,69 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 2,61 | 7,83 | 1,54 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 19,01 | 57,03 | 1,22 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 2,70 | 8,11 | 0,18 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 2,52 | 7,55 | 0,17 |
| Y-88 (898,04 kV) | 17,15 | 51,44 | 2,54 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 18,42 | 55,26 | 2,65 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede observar en la tabla anterior que la desviación estándar relativa no excede los 10 Bq/kg.

Para el cuarto conjunto de datos ($A_{reporte}$) se utilizó un procedimiento similar al anterior con los datos de la siguiente tabla de actividades y sus promedio correspondientes.

Tabla 14-4: $A_{reporte}$ del primer grupo de espectros y su promedio correspondiente.

| Radionúclido | A ₁ (Bq) | A ₂ (Bq) | A ₃ (Bq) | A ₄ (Bq) | A ₅ (Bq) | A ₆ (Bq) | A _{promedio} (Bq) |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2000 | 1900 | 1900 | 1900 | 2000 | 2000 | 1950 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 172 | 172 | 172 | 166 | 167 | 171 | 170 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1540 | 1540 | 1540 | 1570 | 1570 | 1570 | 1555 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1490 | 1490 | 1490 | 1480 | 1490 | 1490 | 1488,33 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1490 | 1490 | 1490 | 1480 | 1490 | 1490 | 1488,33 |
| Y-88 (898,04 kV) | 720 | 720 | 720 | 690 | 680 | 710 | 706,67 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 720 | 720 | 720 | 690 | 680 | 710 | 706,67 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Entonces el límite de detección del método para el cuarto conjunto de datos ($A_{reporte}$ y su promedio respectivo) podrá ser determinado. En la siguiente tabla se muestra a más de la desviación estándar, los valores adquiridos de MDL y los de la desviación estándar relativa.

Tabla 15-4: Desviación estándar y MDL con los datos de la tabla 14-4.

| Radionúclido | S (Bq/kg) | MDL (Bq/kg) | S relativa (Bq/kg) |
|--------------------------|--------------|----------------|-----------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 54,77 | 164,32 | 2,81 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 2,76 | 8,27 | 1,62 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 16,43 | 49,30 | 1,06 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 4,08 | 12,25 | 0,27 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 4,08 | 12,25 | 0,27 |
| Y-88 (898,04 kV) | 17,51 | 52,54 | 2,48 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 17,51 | 52,54 | 2,48 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede ver que la desviación estándar relativa no excede los 10 Bq/kg.

4.1.3 Cálculo del RE del primer grupo de espectros del estándar multinúclidos.

Para estimar el error relativo (RE) se utilizó la actividad obtenida por el analista, por el software “Spectraline GP” y A_{real} del certificado de fábrica actualizado a la fecha. Además, de acuerdo a la ecuación (2-11) que se muestra a continuación:

$$RE\% = \frac{A_r - A_c}{A_r} * 100$$

Los términos requeridos son: A_r que representa la actividad real que se encuentra en el certificado de fábrica actualizado a la fecha y A_c la actividad calculada.

Por lo tanto, para calcular el error relativo se seleccionó de manera diferente las actividades formando 2 conjuntos de datos como el mostrado en el esquema de la figura siguiente:

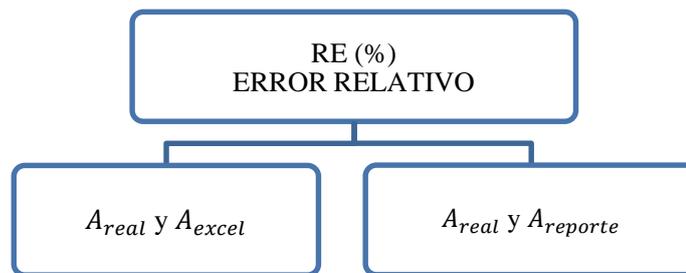


Figura 5-4: Clasificación del conjunto de datos para estimar el error relativo del método.

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Con el conjunto de datos A_{real} y $A_{reporte}$ se desea visualizar que el porcentaje de error de las actividades obtenidas por el software “Spectraline Gp” tengan un margen de error del 10% al compararlas con las actividad del certificado de fábrica. De igual manera con el conjunto de datos A_{real} y A_{excel} . Por ejemplo para el Y-88 de acuerdo al conjunto de datos A_{real} y A_{excel} se tiene:

Tabla 16-4: Actividad obtenida por el analista (A_{excel}) del radioisótopo Y-88.

| Radionúclido | A ₁ Bq | A ₂ Bq | A ₃ Bq | A ₄ Bq | A ₅ Bq | A ₆ Bq |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Y-88 (898,04 kV) | 691,76 | 689,05 | 689,05 | 659,11 | 651,59 | 676,17 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

La actividad preestablecida por el certificado de fábrica (A_{real}) actualizado a la fecha para el Y-88 es 718,4 Bq. Con esta actividad y la actividad A_1 de la tabla 16-4 se calculó el error relativo de la siguiente manera:

$$RE\% = \frac{A_r - A_c}{A_r} * 100 = \frac{718,4 - 691,76}{718,4} * 100 = 3,71$$

De la misma forma se calcula el porcentaje del error relativo para cada actividad (A_2 , A_3 , A_4 , A_5 , y A_6).

Para el cálculo del porcentaje del error relativo del primer conjunto, A_{real} y A_{excel} , se utilizaron los datos de A_{real} actualizados a la fecha que se encuentran en el anexo B y los datos de A_{excel} que se encuentra en la tabla 7-4.

Con los valores antes mencionados se obtuvieron los resultados que se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 17-4: Error relativo para el estándar multinúclidos calculado con el A_{real} y A_{excel} .

| Radionúclido | E ₁ (%) | E ₂ (%) | E ₃ (%) | E ₄ (%) | E ₅ (%) | E ₆ (%) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 9,00 | 8,72 | 9,85 | 8,41 | 7,96 | 8,76 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 0,54 | 0,72 | 0,82 | 3,75 | 3,72 | 1,36 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 5,40 | 5,49 | 5,59 | 8,00 | 8,01 | 7,57 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 0,17 | 0,00 | 0,07 | 0,35 | 0,10 | 0,02 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 0,20 | 0,08 | 0,23 | 0,27 | 0,12 | 0,36 |
| Y-88 (898,04 kV) | 3,71 | 4,09 | 4,09 | 8,25 | 9,30 | 5,87 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 1,82 | 1,46 | 1,37 | 6,37 | 6,67 | 2,14 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Siguiendo el mismo procedimiento anterior se calculó el porcentaje del error relativo entre A_{real} y $A_{reporte}$.

Los datos de $A_{reporte}$ se encuentran en la tabla 9-4 y los datos de A_{real} actualizados a la fecha se describen en el anexo B. Entonces, los valores obtenidos del error relativo para el estándar multinúclidos calculados con A_{real} y $A_{reporte}$ se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 18-4: Error relativo para el estándar multinúclidos utilizando A_{real} y $A_{reporte}$.

| Radionúclido | E_1 (%) | E_2 (%) | E_3 (%) | E_4 (%) | E_5 (%) | E_6 (%) |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 25,50 | 29,23 | 29,23 | 29,22 | 25,50 | 25,50 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 0,52 | 0,52 | 0,52 | 3,99 | 3,41 | 1,10 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 5,41 | 5,41 | 5,41 | 7,47 | 7,47 | 7,47 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,56 | 0,11 | 0,11 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,56 | 0,11 | 0,11 |
| Y-88 (898,04 kV) | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 3,95 | 5,35 | 1,16 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 3,95 | 5,35 | 1,16 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede ver que el error relativo en los dos conjuntos de datos es menor al 10% excepto para el americio, que para todos los espectros de este grupo supera dicho valor y obteniéndose que para A_{real} y $A_{reporte}$, el valor del error relativo en el tercer espectro es máximo y corresponde al valor de 29,23 %.

En el mundo real hay ruido y contaminación de información. Además, existen muchos factores asociados a cada variable de estudio que, si son ignorados, podemos solo extraer una información muy pobre sobre la población de estudio. Entender la naturaleza de nuestra población o conjunto universo es fundamental.

4.1.4 Cálculo de la repetibilidad con el segundo grupo de espectros del estándar multinúclidos

Se evalúa la repetibilidad para medir la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma muestra, utilizando intervalos cortos de tiempo, en este caso correspondientes a una hora.

Recordemos que para esta evaluación se cuenta con 9 espectros disponibles, con los cuales se procedió a obtener el promedio de las actividades del segundo grupo de espectros, cuyos valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 19-4: Promedio de la actividad del segundo grupo de espectros

| Radionúclido | A ₁ (Bq) | A ₂ (Bq) | A ₃ (Bq) | A ₄ (Bq) | A ₅ (Bq) | A ₆ (Bq) | A ₇ (Bq) | A ₈ (Bq) | A ₉ (Bq) | A _{promedio} (Bq) |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2468,63 | 2486,57 | 2458,63 | 2449,30 | 2484,22 | 2482,35 | 2491,29 | 2412,84 | 2449,30 | 2464,79 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 167,96 | 167,83 | 166,41 | 170,54 | 166,39 | 165,52 | 169,01 | 170,68 | 170,54 | 168,32 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1577,82 | 1577,91 | 1577,82 | 1571,52 | 1577,78 | 1579,32 | 1576,29 | 1568,72 | 1571,52 | 1575,41 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1490,71 | 1490,62 | 1483,22 | 1488,78 | 1484,18 | 1484,95 | 1483,22 | 1487,81 | 1488,78 | 1486,92 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1482,36 | 1484,92 | 1484,32 | 1483,04 | 1481,10 | 1481,74 | 1481,66 | 1486,74 | 1483,04 | 1483,21 |
| Y-88 (898,04 kV) | 666,24 | 667,31 | 659,11 | 676,17 | 652,63 | 654,05 | 663,90 | 680,14 | 676,17 | 666,19 |
| Y88 (1836,1 kV) | 680,48 | 685,83 | 672,62 | 680,48 | 672,62 | 662,66 | 679,42 | 701,09 | 703,02 | 682,02 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Para el cálculo de la repetibilidad se aplicó la ecuación (2-9) que se presenta nuevamente a continuación:

$$rL = Sr * 2,8$$

y para obtener la desviación estándar de la repetibilidad (Sr) se utilizó la ecuación (2-4) y se aplica como ejemplo para el Y-88 (898,04 kV)

$$Sr = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{(A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(666,24 - 666,19)^2 + (667,31 - 666,19)^2 + (659,11 - 666,19)^2 + (676,17 - 666,19)^2 + (652,63 - 666,19)^2 + (654,05 - 666,19)^2 + (663,90 - 666,19)^2 + (680,14 - 666,19)^2 + (676,17 - 666,19)^2}{8}}$$

$$Sr = 9,88 \text{ Bq/kg}$$

Entonces la repetibilidad será determinada mediante el siguiente procedimiento:

$$rL = Sr * 2,8 = 9,88 \text{ Bq/kg} * 2,8 = 27,68 \text{ Bq/kg}$$

Junto con esta medida se puede obtener el coeficiente marginal de recuperación, el cual es usado para evaluar el efecto de la matriz de una muestra sobre el resultado. Para obtener este coeficiente se utiliza la ecuación se sigue el siguiente procedimiento:

Se calcula rL/\sqrt{n}

donde rL es el valor de la repetibilidad y n el número de datos, en este caso n = 9. Se tiene:

$$rL/\sqrt{n} = 27,68 \text{ Bq/kg} / \sqrt{9} = 9,23 \text{ Bq/kg}$$

Entonces el resultado se expresa de acuerdo a la Norma ISO-5725 e ISO-2602 como se muestra a continuación:

$$rL \pm rL/\sqrt{n} = 27,68 \text{ Bq/kg} \pm 9,23 \text{ Bq/kg}$$

Para cada radionúclido analizado se siguió el procedimiento anterior. A continuación se muestra a más de la desviación estándar, el valor de repetibilidad (rL) y el coeficiente marginal de recuperación:

Tabla 20-4: Límite de repetibilidad con su incertidumbre correspondiente para el estándar multinúclidos.

| Radionúclido | Sr (Bq/kg) | rL (Bq/kg) | rL/raiz(n) (Bq/kg) |
|-------------------|---------------|---------------|-----------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 25,24 | 70,66 | ± 23,55 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 1,99 | 5,56 | ± 1,85 |
| Cs-137 (661.7 kV) | 3,78 | 10,59 | ± 3,53 |
| Co-60 (1173.2 kV) | 3,05 | 8,55 | ± 2,85 |
| Co-60 (1332.5 kV) | 1,82 | 5,09 | ± 1,70 |
| Y-88 (898,04 kV) | 9,88 | 27,68 | ± 9,23 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 13,15 | 36,81 | ± 12,27 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

4.1.5 Cálculo de la Reproducibilidad con el tercer grupo de espectros del estándar multinúclidos

Se evalúa la reproducibilidad para medir la concordancia entre los resultados de mediciones utilizando períodos de tiempo largos, en este caso cada 24 horas.

Recordemos que para esta evaluación se cuenta con 9 espectros disponibles, con los cuales se procedió a obtener el promedio de las actividades del tercer grupo de espectros, cuyos valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 21-4: Promedio de la actividad del tercer grupo de espectros del estándar multinúclidos.

| Radionúclido | A ₁ (Bq) | A ₂ (Bq) | A ₃ (Bq) | A ₄ (Bq) | A ₅ (Bq) | A ₆ (Bq) | A ₇ (Bq) | A ₈ (Bq) | A ₉ (Bq) | A _{promedio} (Bq) |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2442,94 | 2450,38 | 2420,22 | 2486,57 | 2484,22 | 2449,30 | 2458,63 | 2470,93 | 2482,35 | 2460,62 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 171,96 | 171,66 | 171,48 | 167,83 | 166,39 | 170,54 | 166,41 | 166,47 | 165,52 | 168,69 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1540,02 | 1541,29 | 1542,69 | 1577,78 | 1577,78 | 1571,52 | 1577,82 | 1577,91 | 1579,32 | 1565,12 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1490,87 | 1488,46 | 1489,46 | 1490,62 | 1484,18 | 1488,78 | 1483,22 | 1489,94 | 1484,95 | 1487,83 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1485,43 | 1487,27 | 1484,98 | 1484,92 | 1481,10 | 1483,04 | 1484,32 | 1490,15 | 1481,74 | 1484,77 |
| Y-88 (898,04 kV) | 691,76 | 689,05 | 689,05 | 667,31 | 667,31 | 676,17 | 659,11 | 651,59 | 654,05 | 670,08 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 705,36 | 707,94 | 708,58 | 685,83 | 672,62 | 680,48 | 672,62 | 669,04 | 662,66 | 685,01 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Para el cálculo de la reproducibilidad se aplicó la ecuación (2-10) que se recuerda a continuación:

$$R = SR * 2,8$$

Para obtener la desviación estándar (SR) de reproducibilidad se utilizó la ecuación (2-4) aplicando como ejemplo para el Y-88 (898,04 kV)

$$SR = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(691,76 - 670,08)^2 + (689,05 - 670,08)^2 + (689,05 - 670,08)^2 + (667,31 - 670,08)^2 + (667,31 - 670,08)^2 + (676,17 - 670,08)^2 + (659,11 - 670,08)^2 + (651,59 - 670,08)^2 + (654,05 - 670,08)^2}{8}}$$

$$SR = 16,80 \text{ Bq/kg}$$

Entonces la repetibilidad será:

$$R = SR * 2,8 = 16,80 \text{ Bq/kg} * 2,8 = 47,04 \text{ Bq/kg}$$

Junto con esta medida se puede obtener el coeficiente marginal de recuperación, el cual es usado para evaluar el efecto de la matriz de una muestra sobre el resultado. Para obtener este coeficiente se sigue el procedimiento mostrado a continuación:

Se calcula R/\sqrt{n} , donde: R es el valor de la repetibilidad y n el número de datos, en este caso $n = 9$. Se tiene:

$$R/\sqrt{n} = 47,04 \text{ Bq/kg} / \sqrt{9} = 15,68 \text{ Bq/kg}$$

Entonces el resultado se expresa de acuerdo a la Norma ISO-5725 e ISO-2602 como se muestra a continuación:

$$SR \pm SR/\sqrt{n} = 47,04 \text{ Bq/kg} \pm 15,68 \text{ Bq/kg}$$

Para los demás radionúclidos analizados se siguió el mismo procedimiento y se obtuvo la siguiente tabla de resultados:

Tabla 22-4: Límite de reproducibilidad con su incertidumbre correspondiente para el estándar multinúclidos.

| Radionúclido | SR (Bq/kg) | R (Bq/kg) | R/raíz(n) (Bq/kg) |
|--------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 22,33 | 62,54 | ± 20,85 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 2,67 | 7,47 | ± 2,49 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 17,99 | 50,37 | ± 16,79 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 2,92 | 8,18 | ± 2,73 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 2,77 | 7,77 | ± 2,59 |
| Y-88 (898,04kV) | 16,80 | 47,04 | ± 15,68 |
| Y-88 (1836,1kV) | 17,95 | 50,26 | ± 16,75 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

4.1.6 Cuantificación de la incertidumbre usando la hoja de cálculo de Kragten

Esta hoja de cálculo permite visualizar la incertidumbre global que generó cada incertidumbre que intervino en la medición de las muestras, y con ello saber la eficiencia con la que se obtuvieron las comparaciones y resultados finales, lo cual se observa en el histograma de contribución de la incertidumbre relativa.

En el ejemplo que se muestra posteriormente, se ingresaron los datos que se encuentran marcados de color verde en donde:

N es el número de cuentas promedio de todos los espectros medidos con su respectiva incertidumbre, estos datos se obtuvieron del reporte general.

ϵ representa la eficiencia (que depende de la calibración del equipo) con su respectiva incertidumbre.

y es la probabilidad de transición gamma que se encuentra descrita en el anexo C con su incertidumbre correspondiente.

t_s es el tiempo vivo o tiempo de conteo de la muestra en el equipo medido en segundo, y su correspondiente incertidumbre.

m es la masa en kg que se encuentra en el certificado de fábrica (anexo B).

C_f es el coeficiente de correlación que depende del porcentaje de error que se utiliza en las mediciones y corresponde al valor de 1 debido a que el margen de error relativo para los cálculos es del 10 %.

Una vez ingresados todos estos datos, la hoja de cálculo de Kragten genera automáticamente los resultados. Los valores de interés son la eficiencia de conteo y el porcentaje de contribución de la incertidumbre relativa para las mediciones de cada radionúclido. A continuación se muestra los resultados del cálculo realizado mediante la hoja de cálculo de Kragten para el Ce-139:

Cerio (Ce-139)

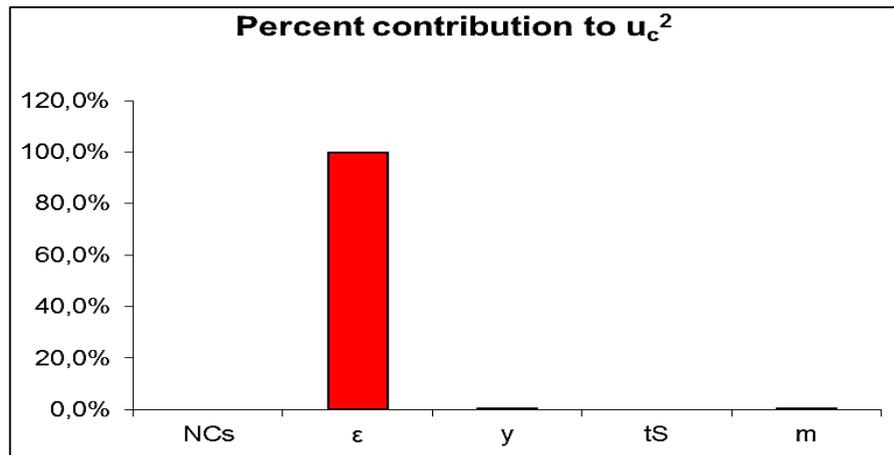
| | Value of variable | Standard uncertainty | Relative standard uncertainty | N_{ce} | ϵ | y | t_S | m | C_f |
|------------|-------------------|----------------------|-------------------------------|----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| N_{ce} | 68171,78 | 0,013000 | 0,0% | 68171,79 | 68171,78 | 68171,78 | 68171,78 | 68171,78 | 68171,78 |
| ϵ | 3,49E-02 | 5,59E-04 | 1,6% | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| y | 1 | 4,00E-04 | 0,0% | 1 | 1 | 1,0004 | 1 | 1 | 1 |
| t_S | 14399,84 | 0,0001 | 0,0% | 14399,84 | 14399,84 | 14399,84 | 14399,84 | 14399,84 | 14399,84 |
| m | 0,98 | 1,00E-04 | 0,0% | 0,98 | 0,98 | 0,98 | 0,98 | 0,9801 | 0,98 |
| C_f | 1 | 0 | 0,0% | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

| A_c [Bq/kg] | 138,3 | 2,2 | 1,6% | 138,3 | 136,1 | 138,2 | 138,3 | 138,2 | 138,3 |
|---------------|-------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | (k = 1) | 68,3% CL | 0,000 | 2,177 | 0,055 | 0,000 | 0,014 | 0,000 |
| | | | | 6,95E-10 | 4,74E+00 | 3,06E-03 | 9,22E-13 | 1,99E-04 | 0,00E+00 |
| | | | | | | | | | 4,74E+00 |
| | | | | | | | | | 2,18 |

Por favor especifique el factor de correlación para el cálculo de la incertidumbre expandida

1

| N_{Cs} | ϵ | y | t_S | m | C_f |
|----------|------------|------|--------|--------|--------|
| 0,0% | 99,9% | 0,1% | 0,000% | 0,004% | 0,000% |
| | | | | | 100% |



El histograma resultante muestra la contribución del porcentaje para la incertidumbre, donde se encuentra la eficiencia de conteo (ϵ) con el 99,9 %, la probabilidad de transición gamma (γ) con 0,1% y la masa (m) con 0,004%; en el caso del número de cuentas y tiempo vivo (t_s) fue del 0%.

Se sigue el mismo procedimiento para determinar la eficiencia y el porcentaje de contribución a la incertidumbre estándar relativa para los demás radioisótopos del estándar multinúclidos (ver anexo D).

Al evaluar los cálculos realizados para el estándar multinúclidos y verificar que no superan el 10% de error, se puede concluir que la calibración del equipo es confiable. Entonces, con esta calibración se procede a evaluar de manera semejante la muestra de agua radiactiva para validar el método de espectrometría gamma.

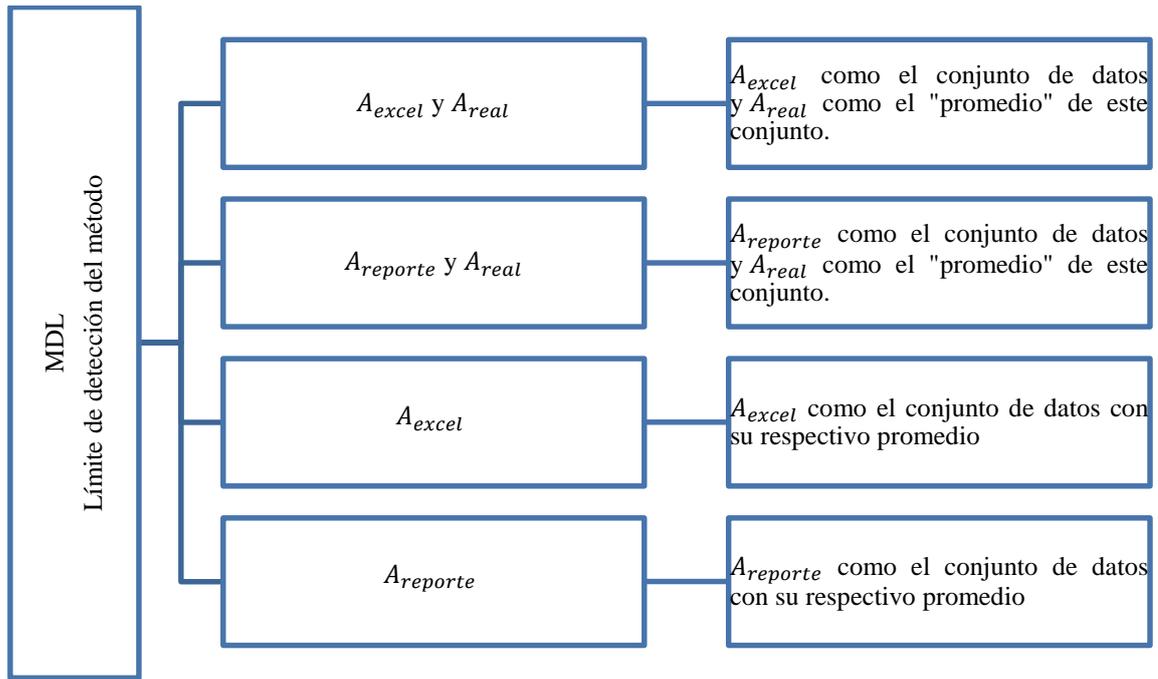
4.1.7 Cálculo del MDL del primer grupo de espectros del agua radiactiva.

Conforme al esquema de la figura 3-4 para estimar el límite de detección del método (MDL) se utilizó la actividad obtenida por el analista mediante el análisis manual de los 6 espectros disponibles por el software “Spectraline GP” y la preestablecida en el certificado de fábrica actualizado a la fecha para cada radionúclido de cada espectro. Para la desviación estándar, y las actividades que se necesitan calcular previamente se usó la ecuación (2-4) que se presenta nuevamente a continuación:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

donde A_i es la primera medida del conjunto de datos, \bar{A} es el promedio de todas las medidas y n el número de medidas del conjunto de datos en este caso 6.

Por lo tanto para calcular la desviación estándar se seleccionó de maneras diferentes las actividades formando 4 conjuntos de datos como se estableció en la figura 4-4 que muestra nuevamente a continuación:



Con el conjunto de datos A_{excel} y A_{real} lo que se desea visualizar con claridad es que tan alejados se encuentran los datos de la actividad del certificado de fábrica (A_{real}) con los obtenidos por el analista (A_{excel}), de igual manera con el conjunto de datos $A_{reporte}$ y A_{real} .

Con el conjunto de datos A_{excel} lo que se desea visualizar es que tan alejados se encuentran los datos unos de otros, de igual manera con el conjunto de datos $A_{reporte}$.

El cálculo de la desviación estándar, por ejemplo para el Cs-137, de acuerdo al conjunto de datos A_{excel} y A_{real} sigue el siguiente procedimiento:

Los valores A_{excel} fueron obtenidos de los reportes generales (anexo A) al aplicar la ecuación (2-3), y para el caso del radioisótopo Cs-137 se tiene:

Tabla 23-4: Actividad obtenida por el analista (A_{excel}) del radioisótopo Cs-137.

| Radionúclido | A_1 Bq | A_2 Bq | A_3 Bq | A_4 Bq | A_5 Bq | A_6 Bq |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,07 | 37,29 | 36,4 | 38,47 | 37,64 | 38,25 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

La actividad preestablecida por el certificado de fábrica (A_{real}) para el Cs-137 es 36,4 Bq. Con esta actividad y los datos de la tabla 23-4 se calculó la desviación estándar de la siguiente manera:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

$$S = \sqrt{\frac{(37,07 - 36,4)^2 + (37,29 - 36,4)^2 + (36,4 - 36,4)^2 + (38,47 - 36,4)^2 + (37,64 - 36,4)^2 + (38,25 - 36,4)^2}{5}}$$

$$S = 1,45 \text{ Bq/kg}$$

Después de calcular la desviación estándar se procede a estimar el MDL.

$$\text{MDL} = 3 * S = 3 * 1,45 \text{ Bq/kg} = 4,34 \text{ Bq/kg}$$

Para el cálculo del MDL de cada radionúclido se realizó el mismo procedimiento, con los datos de A_{excel} de la siguiente tabla de actividades.

Tabla 24-4: A_{excel} del primer grupo de espectros para el agua radiactiva.

| Radionúclido | A_1 (Bq) | A_2 (Bq) | A_3 (Bq) | A_4 (Bq) | A_5 (Bq) | A_6 (Bq) |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,07 | 37,29 | 36,4 | 38,47 | 37,64 | 38,25 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,85 | 14,01 | 14,15 | 14,98 | 14,64 | 14,97 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,74 | 14,38 | 14 | 14,91 | 14,62 | 14,91 |
| K-40 (1460,8 kV) | 150,63 | 149,26 | 149,46 | 146,53 | 151,31 | 150,53 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Entonces para el primer conjunto de datos A_{excel} y A_{real} el límite de detección del método podrá ser determinado utilizando un procedimiento similar al del ejemplo anterior. En la siguiente tabla se muestran a más de los valores A_{real} y la desviación estándar, los valores de MDL obtenidos y su desviación estándar relativa:

Tabla 25-4: Desviación estándar y MDL con las actividades de la tabla 24-4

| Radionúclido | A_{real} (Bq) | S (Bq/kg) | MDL (Bq/kg) |
|-------------------|--------------------|--------------|----------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 36,4 | 1,45 | 4,34 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,0 | 0,78 | 2,35 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,0 | 0,74 | 2,22 |
| K-40 (1460,8 kV) | 142,0 | 8,52 | 25,55 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede visualizar que la desviación estándar relativa no excede los 10 Bq/kg.

Para el segundo conjunto de datos ($A_{reporte}$ y A_{real}) se utilizó el procedimiento anterior con los datos de la siguiente tabla de actividades.

Tabla 26-4: $A_{reporte}$ del primer grupo de espectros del agua radiactiva.

| Radionúclido | A_1 (Bq) | A_2 (Bq) | A_3 (Bq) | A_4 (Bq) | A_5 (Bq) | A_6 (Bq) |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,08 | 37,3 | 36,4 | 38,54 | 37,64 | 38,31 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,83 | 14,16 | 14,05 | 14,94 | 14,61 | 14,94 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,83 | 14,16 | 14,05 | 14,94 | 14,61 | 14,94 |
| K-40 (1460,8 kV) | 150,56 | 149,44 | 149,44 | 146,07 | 151,69 | 150,56 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Entonces el límite de detección del método para el segundo conjunto de datos ($A_{reporte}$ y A_{real}) podrá ser identificado como se explicó anteriormente. A continuación se muestra a más de A_{real} y la desviación estándar los valores de MDL obtenidos y su desviación estándar relativa:

Tabla 27-4: Desviación estándar y MDL con las actividades de la Tabla 26-4.

| Radionúclido | A_{real} (Bq) | S (Bq/kg) | MDL (Bq/kg) |
|-------------------|--------------------|--------------|----------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 36,4 | 1,49 | 4,46 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,0 | 0,76 | 2,27 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,0 | 0,76 | 2,27 |
| K-40 (1460,8 kV) | 142,0 | 8,58 | 25,73 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede observar que la desviación estándar no excede los 10 Bq/kg.

Para el tercer conjunto de datos (A_{excel}) y tomando como ejemplo el Co-60, se procede de la siguiente manera:

Tabla 28-4: Actividad obtenida por el analista (A_{excel}) del radioisótopo Co-60 con su respectivo promedio (muestra de agua radiactiva).

| Radionúclido | A_1 Bq | A_2 Bq | A_3 Bq | A_4 Bq | A_5 Bq | A_6 Bq | $A_{promedio}$ Bq |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------|
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,74 | 14,38 | 14,00 | 14,91 | 14,62 | 14,91 | 14,59 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Con los datos de la tabla 28-4 se calculó la desviación estándar de la siguiente manera

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(14,74 - 14,59)^2 + (14,38 - 14,59)^2 + (14,00 - 14,59)^2 + (14,91 - 14,59)^2 + (14,62 - 14,59)^2 + (14,91 - 14,59)^2}{5}}$$

$S = 0,35 \text{ Bq/kg}$

Después de calcular la desviación estándar se procede a estimar el MDL

$$\text{MDL} = 3 * S = 3 * 0,35 \text{ Bq/kg} = 1,05 \text{ Bq/kg}$$

Para el cálculo del MDL de los demás radionúclidos analizados para A_{excel} y $A_{promedio}$ se realizó un procedimiento similar al anterior. Se tiene la siguiente tabla de actividades:

Tabla 29-4: A_{excel} del primer grupo de espectros con su promedio correspondiente (muestra de agua radiactiva).

| Radionúclido | A_1 (Bq) | A_2 (Bq) | A_3 (Bq) | A_4 (Bq) | A_5 (Bq) | A_6 (Bq) | $A_{promedio}$ (Bq) |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,07 | 37,29 | 36,4 | 38,47 | 37,64 | 38,25 | 37,52 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,85 | 14,01 | 14,15 | 14,98 | 14,64 | 14,97 | 14,60 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,74 | 14,38 | 14,00 | 14,91 | 14,62 | 14,91 | 14,59 |
| K-40 (1460,8 kV) | 150,63 | 149,26 | 149,46 | 146,53 | 151,31 | 150,53 | 149,62 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Y así, para el tercer conjunto de datos (A_{excel}) el límite de detección del método podrá ser determinado. En la siguiente tabla se muestra a más del valor de la desviación estándar, los valores obtenidos de MDL y su desviación estándar relativa.

Tabla 30-4: Desviación estándar y MDL con los datos de la Tabla 29-4.

| Radionúclido | $A_{promedio}$ (Bq) | S (Bq/kg) | MDL (Bq/kg) |
|--------------------------|------------------------|--------------|----------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,52 | 0,77 | 2,31 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,60 | 0,42 | 1,27 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,59 | 0,35 | 1,06 |
| K-40 (1460,8 kV) | 149,62 | 1,70 | 5,09 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede observar en la tabla anterior que la desviación estándar no excede los 10 Bq/kg.

Para el cuarto conjunto de datos ($A_{reporte}$) se utilizó el procedimiento anterior con los datos de la siguiente tabla de actividades y sus promedio correspondientes.

Tabla 31-4: $A_{reporte}$ del primer grupo de espectros y su promedio correspondiente (muestra de agua radiactiva).

| Radionúclido | A_1 (Bq) | A_2 (Bq) | A_3 (Bq) | A_4 (Bq) | A_5 (Bq) | A_6 (Bq) | $A_{promedio}$ (Bq) |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,08 | 37,3 | 36,4 | 38,54 | 37,64 | 38,31 | 37,55 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,83 | 14,16 | 14,05 | 14,94 | 14,61 | 14,94 | 14,59 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,83 | 14,16 | 14,05 | 14,94 | 14,61 | 14,94 | 14,59 |
| K-40 (1460,8 kV) | 150,56 | 149,44 | 149,44 | 146,07 | 151,69 | 150,56 | 149,63 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Entonces el límite de detección del método para el cuarto conjunto de datos ($A_{reporte}$ y su promedio respectivo) podrá ser determinado. En la siguiente tabla se muestra a más de la desviación estándar los valores adquiridos de MDL y los de la desviación estándar relativa.

Tabla 32-4: Desviación estándar y MDL con los datos de la tabla 31-4.

| Radionúclido | $A_{promedio}$ | S (Bq/kg) | MDL (Bq/kg) |
|-------------------|----------------|--------------|----------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,55 | 0,80 | 2,39 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,59 | 0,39 | 1,18 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,59 | 0,39 | 1,18 |
| k-40 (1460,8 kV) | 149,63 | 1,93 | 5,80 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Se puede ver que la desviación estándar relativa no excede los 10 Bq/kg.

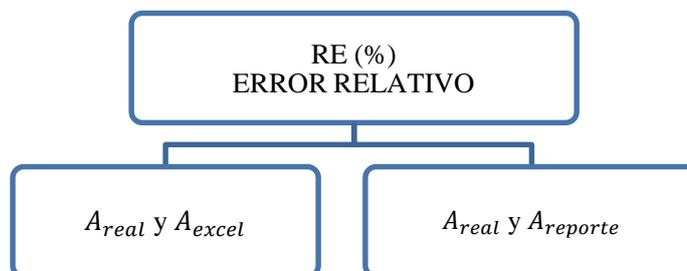
4.1.8 Cálculo del RE del primer grupo de espectros del agua radiactiva.

Para estimar el error relativo (RE) se utilizó la actividad obtenida por el analista, por el software “Spectraline GP” y A_{real} del certificado de fábrica actualizado a la fecha. Además, de acuerdo a la ecuación (2-11) que se muestra a continuación:

$$RE\% = \frac{A_r - A_c}{A_r} * 100$$

Los términos requeridos son: A_r que representa la actividad real que se encuentra en el certificado de fábrica actualizado a la fecha y A_c la actividad calculada.

Por lo tanto, para calcular el error relativo se seleccionó de manera diferente las actividades formando 2 conjuntos de datos como el mostrado en el esquema de la figura 5-4, que se presenta nuevamente a continuación:



Con el conjunto de datos A_{real} y $A_{reporte}$ se desea visualizar que el porcentaje de error de las actividades obtenidas por el software “Spectraline Gp” tengan un margen de error del 10% al compararlas con las actividad del certificado de fábrica. De igual manera con el conjunto de datos A_{real} y A_{excel} . Por ejemplo para el Y-88 de acuerdo al conjunto de datos A_{real} y A_{excel} se tiene:

Tabla 33-4: Actividad obtenida por el analista (A_{excel}) del radioisótopo K-40.

| Radionúclido | A₁ (Bq) | A₂ (Bq) | A₃ (Bq) | A₄ (Bq) | A₅ (Bq) | A₆ (Bq) |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| K-40 (1460,8 kV) | 150,63 | 149,26 | 149,46 | 146,53 | 151,31 | 150,53 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

La actividad preestablecida por el certificado de fábrica (A_{real}) actualizado a la fecha para el K-40 es 142,00 Bq. Con esta actividad y la actividad A_1 de la tabla 33-4 se calculó el error relativo de la siguiente manera:

$$RE\% = \frac{A_r - A_c}{A_r} * 100 = \frac{142,00 - 150,63}{142,00} * 100 = 6,08$$

De la misma forma se calcula el porcentaje del error relativo para cada actividad (A_2 , A_3 , A_4 , A_5 , y A_6).

Para el cálculo del porcentaje del error relativo del primer conjunto, A_{real} y A_{excel} , se utilizaron los datos de A_{real} actualizados a la fecha que se encuentran en el anexo B y los datos de A_{excel} que se encuentra en la tabla 4-24.

Con los valores antes mencionados se obtuvieron los resultados que se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 34-4: Error relativo para el agua radiactiva calculado con el A_{real} y A_{excel} .

| Radionúclido | E₁ (%) | E₂ (%) | E₃ (%) | E₄ (%) | E₅ (%) | E₆ (%) |
|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 1,96 | 2,57 | 0,13 | 5,83 | 3,55 | 5,24 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 6,40 | 0,38 | 1,53 | 7,48 | 5,15 | 7,56 |

| | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Co-60 (1332,5 kV) | 5,61 | 3,03 | 0,45 | 7,05 | 5,01 | 7,13 |
| K-40 (1460,8 kV) | 6,08 | 5,11 | 5,25 | 3,19 | 6,56 | 6,01 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Siguiendo el mismo procedimiento anterior se calculó el porcentaje del error relativo entre A_{real} y $A_{reporte}$.

Los datos de $A_{reporte}$ se encuentran en la tabla 9-4 y los datos de A_{real} actualizados a la fecha se describen en el anexo B. Entonces, los valores obtenidos del porcentaje del error relativo para el agua radiactiva calculados con A_{real} y $A_{reporte}$ se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 35-4: Error relativo para el agua radiactiva utilizando A_{real} y $A_{reporte}$.

| Radionúclido | E₁ (%) | E₂ (%) | E₃ (%) | E₄ (%) | E₅ (%) | E₆ (%) |
|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 1,99 | 2,61 | 0,15 | 6,02 | 3,55 | 5,41 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 6,27 | 1,44 | 0,70 | 7,15 | 4,77 | 7,22 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 6,27 | 1,44 | 0,70 | 7,15 | 4,77 | 7,22 |
| K-40 (1460,8 kV) | 6,03 | 5,24 | 5,24 | 2,86 | 6,82 | 6,03 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Se puede ver que el error relativo en los dos conjuntos de datos es menor al 10%.

4.1.9 Cálculo de la repetibilidad con el segundo grupo de espectros del agua radiactiva

Se evalúa la repetibilidad para medir la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma muestra, utilizando intervalos cortos de tiempo, en este caso correspondientes a una hora.

Recordemos que para esta evaluación se cuenta con 9 espectros disponibles, con los cuales se procedió a obtener el promedio de las actividades del segundo grupo de espectros, cuyos valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 36-4: Promedio de la actividad del segundo grupo de espectros para el agua radiactiva.

| Radionúclido | A ₁ (Bq) | A ₂ (Bq) | A ₃ (Bq) | A ₄ (Bq) | A ₅ (Bq) | A ₆ (Bq) | A ₇ (Bq) | A ₈ (Bq) | A ₉ (Bq) | A _{promedio} (Bq) |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,07 | 37,29 | 37,55 | 36,49 | 37,81 | 37,57 | 36,60 | 38,47 | 37,11 | 37,33 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,85 | 14,01 | 14,79 | 14,45 | 14,43 | 13,72 | 14,13 | 14,99 | 14,30 | 14,41 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,74 | 14,38 | 14,70 | 14,61 | 14,35 | 13,79 | 14,16 | 14,93 | 14,88 | 14,51 |
| K-40 (1460,8 kV) | 150,63 | 149,26 | 149,56 | 144,77 | 147,90 | 145,94 | 144,19 | 146,53 | 146,82 | 147,29 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Para el cálculo de la repetibilidad se aplicó la ecuación (2-9) que se presenta nuevamente a continuación:

$$rL = Sr * 2,8$$

y para obtener la desviación estándar de la repetibilidad (Sr) se utilizó la ecuación (2-4) y se aplica como ejemplo para el Co-60 (1332,5 kV).

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

$$S_r = \sqrt{\frac{(14,74 - 14,51)^2 + (14,38 - 14,51)^2 + (14,70 - 14,51)^2 + (14,61 - 14,51)^2 + (14,35 - 14,51)^2 + (13,79 - 14,51)^2 + (14,16 - 14,51)^2 + (14,93 - 14,51)^2 + (14,88 - 14,51)^2}{8}}$$

$$S_r = 0,99 \text{ Bq/kg}$$

Entonces la repetibilidad será determinada mediante el siguiente procedimiento:

$$rL = S_r * 2,8 = 0,99 \text{ Bq/kg} * 2,8 = 2,77 \text{ Bq/kg}$$

Junto con esta medida se puede obtener el coeficiente marginal de recuperación, el cual es usado para evaluar el efecto de la matriz de una muestra sobre el resultado. Para obtener este coeficiente se utiliza la ecuación que sigue el siguiente procedimiento:

Se calcula rL/\sqrt{n}

donde rL es el valor de la repetibilidad y n el número de datos, en este caso n = 9. Se tiene:

$$rL/\sqrt{n} = 2,77 \text{ Bq/kg} / \sqrt{9} = 0,92 \text{ Bq/kg}$$

Entonces el resultado se expresa de acuerdo a la Norma ISO-5725 e ISO-2602 como se muestra a continuación:

$$rL \pm rL/\sqrt{n} = 2,77 \text{ Bq/kg} \pm 0,92 \text{ Bq/kg}$$

Para cada radionúclido analizado se siguió el procedimiento anterior. A continuación se muestra a más de la desviación estándar, el valor de repetibilidad (rL) y el coeficiente marginal de recuperación:

Tabla 37-4: Límite de repetibilidad con su incertidumbre correspondiente para el agua radiactiva.

| Radionúclido | Sr (Bq/kg) | rL (Bq/kg) | rL/raiz(n) (Bq/kg) |
|--------------------------|---------------|---------------|-----------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 1,72 | 4,81 | ± 1,60 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1,18 | 3,31 | ± 1,10 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 0,99 | 2,77 | ± 0,92 |
| K-40 (1460,8 kV) | 6,24 | 17,47 | ± 5,82 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

4.1.10 Cálculo de la reproducibilidad con el tercer grupo de espectros del agua radiactiva.

Se evalúa la reproducibilidad para medir la concordancia entre los resultados de mediciones utilizando períodos de tiempo largos, en este caso cada 24 horas.

Recordemos que para esta evaluación se cuenta con 9 espectros disponibles, con los cuales se procedió a obtener el promedio de las actividades del tercer grupo de espectros, cuyos valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 38-4: Promedio de la actividad del tercer grupo de espectros del agua radiactiva.

| Radionúclido | A ₁ (Bq) | A ₂ (Bq) | A ₃ (Bq) | A ₄ (Bq) | A ₅ (Bq) | A ₆ (Bq) | A ₇ (Bq) | A ₈ (Bq) | A ₉ (Bq) | A _{promedio} (Bq) |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,07 | 37,29 | 37,55 | 36,40 | 38,47 | 37,57 | 37,64 | 38,25 | 37,01 | 37,47 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,85 | 14,01 | 14,79 | 14,16 | 14,99 | 13,72 | 14,66 | 14,99 | 14,63 | 14,53 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,74 | 14,38 | 14,70 | 14,01 | 14,93 | 13,79 | 14,64 | 14,93 | 14,72 | 14,54 |
| K-40 (1460,8 kV) | 150,63 | 149,26 | 149,56 | 149,46 | 146,53 | 145,94 | 151,31 | 150,53 | 146,24 | 148,83 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016

Para el cálculo de la reproducibilidad se aplicó la ecuación (2-10) que se recuerda a continuación:

$$R = SR * 2,8$$

Para obtener la desviación estándar (SR) de reproducibilidad se utilizó la ecuación (2-4) aplicando como ejemplo para el C-88 (1332,5 kV)

$$SR = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i - \bar{A})^2}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(14,74 - 14,54)^2 + (14,38 - 14,54)^2 + (14,70 - 14,54)^2 + (14,01 - 14,54)^2 + (14,93 - 14,54)^2 + (13,79 - 14,54)^2 + (14,64 - 14,54)^2 + (14,93 - 14,54)^2 + (14,72 - 14,54)^2}{8}}$$

$$SR = 1,12 \text{ Bq/kg}$$

Entonces la repetibilidad será:

$$R = SR * 2,8 = 1,12 \text{ Bq/kg} * 2,8 = 3,13 \text{ Bq/kg}$$

Junto con esta medida se puede obtener el coeficiente marginal de recuperación, el cual es usado para evaluar el efecto de la matriz de una muestra sobre el resultado. Para obtener este coeficiente se sigue el procedimiento mostrado a continuación:

Se calcula R/\sqrt{n}

donde R es el valor de la repetibilidad y n el número de datos, en este caso n = 9. Se tiene:

$$R/\sqrt{n} = 3,13 \text{ Bq/kg} / \sqrt{9} = 1,04 \text{ Bq/kg}$$

Entonces el resultado se expresa de acuerdo a la Norma ISO-5725 e ISO-2602 como se muestra a continuación:

$$SR \pm SR/\sqrt{n} = 3,13 \text{ Bq/kg} \pm 1,04 \text{ Bq/kg}$$

Para los demás radionúclidos analizados se siguió el mismo procedimiento y se obtuvo la siguiente tabla de resultados:

Tabla 39-4: Límite de reproducibilidad con su incertidumbre correspondiente para el agua radiactiva.

| Radionúclido | SR (Bq/kg) | R (Bq/kg) | R/raíz(n) (Bq/kg) |
|--------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 1,74 | 4,86 | ± 1,62 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1,29 | 3,62 | ± 1,21 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1,12 | 3,13 | ± 1,04 |
| K-40 (1460,8 kV) | 5,28 | 14,78 | ± 4,93 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

4.1.11 Cuantificación de la incertidumbre utilizando la aproximación de la hoja de cálculo de Kragten

Esta hoja de cálculo permite visualizar la incertidumbre global que generó cada incertidumbre que intervino en la medición de las muestras, y con ello saber la eficiencia con la que se obtuvieron las comparaciones y resultados finales, lo cual se observa en el histograma de contribución de la incertidumbre relativa.

En el ejemplo que se muestra posteriormente, se ingresaron los datos que se encuentran marcados de color verde en donde:

N es el número de cuentas promedio de todos los espectros medidos con su respectiva incertidumbre, estos datos se obtuvieron del reporte general.

ϵ representa la eficiencia (que depende de la calibración del equipo) con su respectiva incertidumbre.

γ es la probabilidad de transición gamma que se encuentra descrita en el anexo C con su incertidumbre correspondiente.

t_s es el tiempo vivo o tiempo de conteo de la muestra en el equipo medido en segundo, y su correspondiente incertidumbre.

m es la masa en kg que se encuentra en el certificado de fábrica (anexo B).

C_f es el coeficiente de correlación que depende del porcentaje de error que se utiliza en las mediciones y corresponde al valor de 1 debido a que el margen de error relativo para los cálculos es del 10 %.

Una vez ingresados todos estos datos, la hoja de cálculo de Kragten genera automáticamente los resultados. Los valores de interés son la eficiencia de conteo y el porcentaje de contribución de la incertidumbre relativa para las mediciones de cada radionúclido. A continuación se muestra los resultados del cálculo realizado mediante la hoja de cálculo de Kragten para el K-40:

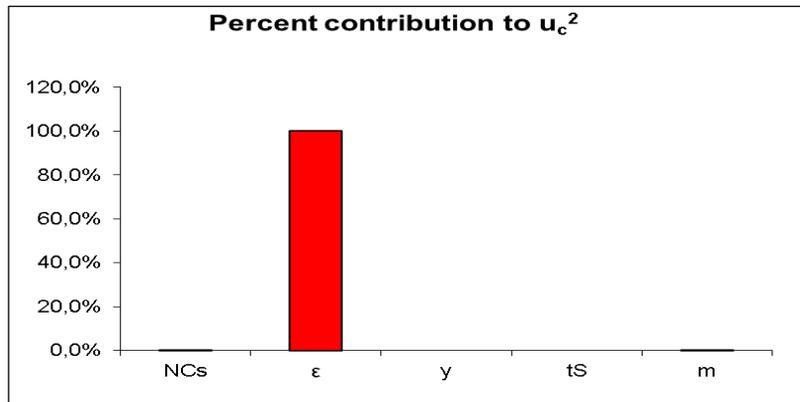
Potasio (K -40)

| | Value of variable | Standard uncertainty | Relative standard uncertainty | N_{Cs} | ϵ | y | t_s | m | C_f |
|------------|-------------------|----------------------|-------------------------------|----------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| N_{Cs} | 1508,7778 | 0,052139 | 0,0% | 1508,83 | 1508,77778 | 1508,77778 | 1508,7778 | 1508,77778 | 1508,77778 |
| ϵ | 7,47E-03 | 1,05E-04 | 1,4% | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| y | 0,107 | 0,00E+00 | 0,0% | 0,107 | 0,107 | 0,107 | 0,107 | 0,107 | 0,107 |
| t_s | 14399,84 | 0,0001 | 0,0% | 14399,84 | 14399,84 | 14399,84 | 14399,84 | 14399,84 | 14399,84 |
| m | 0,89 | 1,00E-04 | 0,0% | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,89 | 0,8901 | 0,89 |
| C_f | 1 | 0 | 0,0% | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

| | | | | | | | | | |
|---------------|-------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| A_c [Bq/kg] | 147,3 | 2,0 | 1,4% | 147,3 | 145,3 | 147,3 | 147,3 | 147,3 | 147,3 |
| | | (k = 1) | 68,3% CL | -0,005 | 2,034 | 0,000 | 0,000 | 0,017 | 0,000 |
| | | | | 2,59E-05 | 4,14E+00 | 0,00E+00 | 1,05E-12 | 2,74E-04 | 0,00E+00 |
| | | | | | | | | | 4,14E+00 |
| | | | | | | | | | 2,03 |

Por favor especifique el factor de correlación para el cálculo de la incertidumbre expandida

1



| N_{Cs} | ϵ | Y | t_s | m | C_f |
|----------|------------|------|--------|--------|--------|
| 0,0% | 100,0% | 0,0% | 0,000% | 0,007% | 0,000% |
| | | | | | 100% |

Gráfico 2-4: Porcentaje de contribución de la incertidumbre estándar.

Realizado por: Satán, Aracely 2016

Como se puede observar en los resultados, la eficiencia de conteo es del 100 % y el porcentaje de contribución de la incertidumbre estándar relativa es de 1,4 %, que a su vez se encuentran representados en el histograma mostrado.

Se sigue el mismo procedimiento para determinar la eficiencia y el porcentaje de contribución de la incertidumbre estándar relativa para los demás radioisótopos del agua radiactiva (ver anexo D).

4.1.12 Informe de validación final del método de espectrometría gamma

El Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva de la SCAN tiene la responsabilidad de analizar y certificar desde el punto de vista radiológico, los alimentos, aditivos alimenticios y otros productos de exportación de nuestro país cuando los clientes del laboratorio requieran estos análisis y certificaciones para fines de comercialización, los cuales son reconocidos a nivel mundial por el apoyo y reconocimiento de la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA). Para ello, realiza la determinación de radionucleidos de importancia sanitaria (Am-241, Cs-137, K-40 y Co-60), utilizando la técnica de espectrometría gamma de alta resolución.

Por tal razón y como cualquier método analítico, se hace necesario validar la espectrometría gamma, caracterizándola con las cualidades básicas que se controlan en cualquier técnica. Dado que el Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva trabaja con métodos normalizados (que están incluidos como documento interno del sistema de gestión de calidad del LMEER-ARAD), el proceso de validación está orientado a aquellos parámetros de desempeño que son propios del laboratorio, esto es:

- La evaluación de la precisión (bajo condiciones de repetibilidad y reproducibilidad)
- La evaluación de la incertidumbre.

El Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva (VAR) utiliza materiales de referencia certificados por el Organismo Internacional de Energía Atómica para llevar a cabo la validación.

El presente informe describe las acciones realizadas para validar el sistema de análisis por espectrometría Gamma realizado por el Laboratorio VAR.

1. SISTEMA DE ESPECTROMETRÍA SUJETO A VALIDACIÓN

Se validó el método de análisis por espectrometría gamma, aplicado a un sistema de espectrometría que pertenece al Laboratorio VAR. Se detalla el equipo a continuación:

Tabla 40-4: Equipo de Espectrometría Gamma del laboratorio VAR.

| Sistema | Detector | No. Serie | Eficiencia relativa | Resolución | Rango de energías |
|---------|--------------------|-----------|---------------------|------------|-------------------|
| BSI | Germanio Hiperpuro | 2169-15 | 40% | 1,87 kV | 60 a 2000 kV |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

La eficiencia relativa es especificada por el fabricante.

La resolución referida a la energía 1332 kV del Co-60 es especificada por el fabricante.

2. PARÁMETROS DE DESEMPEÑO VALIDADOS

Dado que el método de ensayo utilizado por el Laboratorio VAR se basa en un método normalizado, el proceso de validación se orientó a la evaluación de aquellos parámetros de desempeño que son propios del laboratorio, esto es:

- Límites de detección (MDL, MDC)
- Repetibilidad y reproducibilidad
- Incertidumbre

3. ACTIVIDADES REALIZADAS PARA LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO

3.1 Selección de radionúclidos

Para la validación del presente método de ensayo se realizó una serie de actividades técnicas y procesamiento de datos. Estas comprenden la selección de radionúclidos dependiendo de su actividad y tiempo de vida media.

Tabla 41-4: Radionúclidos analizados en la validación del método de espectrometría gamma.

| MUESTRA | CANTIDAD | RADIONUCLEÍDOS SOLICITADOS PARA EL ANÁLISIS |
|------------------------|----------|--|
| Estándar multinúclidos | 980 g | Am ²⁴¹ , Ce ¹³⁷ , Cs ¹³⁷ , Co ⁶⁰ , Y ⁸⁸ |
| Agua Radiactiva | 890 g | K ⁴⁰ , Co ⁶⁰ , Cs ¹³⁷ |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

3.2 Resultados de las evaluaciones realizadas.

Para la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad se realizó 9 mediciones de los materiales de referencia disponibles por el laboratorio en forma consecutiva, en el espectrómetro gamma. Los materiales de referencia certificados fueron el estándar multinúclidos y el agua radiactiva. De esta forma, las fluctuaciones observadas en las mediciones provienen esencialmente de efectos aleatorios en la medición. El resultado se expresa en base a la Norma ISO-5725 e ISO-2602, como se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 42-4: Reproducibilidad del estándar multinúclidos con la actividad promedio ($A_{promedio}$) del tercer grupo de espectros

| RADIONÚCLIDO | REPRODUCIBILIDAD | |
|-------------------|---------------------|-------------|
| | $A_{promedio}$ (Bq) | $R/raíz(n)$ |
| Am-241 | 2460,62 | ± 20,8 |
| Ce-139 | 168,69 | ± 2,5 |
| Cs-137 | 1565,12 | ± 16,8 |
| Co-60 (1173.2 kV) | 1487,83 | ± 2,7 |
| Co-60 (1332.5 kV) | 1484,77 | ± 2,6 |
| Y-88 (898,04 kV) | 670,08 | ± 15,7 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 685,01 | ± 16,8 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Tabla 43-4: Repetibilidad del estándar multinúclidos con la actividad promedio ($A_{promedio}$) del segundo grupo de espectros

| RADIONÚCLIDO | REPETIBILIDAD | |
|-------------------|---------------------|--------------|
| | $A_{promedio}$ (Bq) | $rL/raíz(n)$ |
| Am-241 | 2464,79 | ± 23,55 |
| Ce-139 | 168,32 | ± 1,85 |
| Cs-137 | 1575,41 | ± 3,53 |
| Co-60 (1173.2 kV) | 1486,92 | ± 2,85 |
| Co-60 (1332.5 kV) | 1483,21 | ± 1,70 |
| Y-88 (898,04 kV) | 666,19 | ± 9,23 |
| Y-88 (1836,1 kV) | 682,02 | ± 12,27 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Tabla 44-4: Reproducibilidad del agua radiactividad con la actividad promedio ($A_{promedio}$) del tercer grupo de espectros.

| RADIONÚCLIDO | REPRODUCIBILIDAD | |
|-------------------|---------------------|-----------|
| | $A_{promedio}$ (Bq) | R/raíz(n) |
| Cs-137 (661.7 kV) | 37,47 | ± 1,62 |
| Co-60 (1173.2 kV) | 14,53 | ± 1,21 |
| Co-60 (1332.5 kV) | 14,54 | ± 1,04 |
| K-40 (1460,8 kV) | 148,83 | ± 4,93 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Tabla 45-4: Repetibilidad del agua radiactividad con la actividad promedio ($A_{promedio}$) del segundo grupo de espectros.

| RADIONÚCLIDO | REPETIBILIDAD | |
|-------------------|---------------------|------------|
| | $A_{promedio}$ (Bq) | rL/raíz(n) |
| Cs-137 (661.7 kV) | 37,33 | ± 1,60 |
| Co-60 (1173.2 kV) | 14,41 | ± 1,10 |
| Co-60 (1332.5 kV) | 14,51 | ± 0,92 |
| K-40 (1460,8 kV) | 147,29 | ± 5,82 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

El error relativo se obtuvo en base a la actividad real (A_{real})

Tabla 46-4: Error relativo de las mediciones para el estándar multinúclidos

| RADIONÚCLIDO | ERROR (%) | |
|-------------------|----------------------------|--------------------------|
| | A_{real} y $A_{reporte}$ | A_{real} y A_{excel} |
| Am-241 (59,6 kV) | 27,36 | 8,78 |
| Ce-139 (165,9 kV) | 1,11 | 1,23 |
| Cs-137 (661,7 kV) | 6,45 | 6,69 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 0,14 | 0,10 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 0,14 | 0,25 |
| Y-88 (898,04 kV) | 1,08 | 5,19 |
| Y-88(1836,1 kV) | 0,93 | 2,63 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Tabla 47-4: Error relativo de las mediciones para el agua radiactiva

| RADIONÚCLIDO | ERROR (%) | |
|-------------------|--|--|
| | A_{real} y A_{reporte} | A_{real} y $A_{\text{corregido}}$ |
| Cs-137 (661,7 kV) | 3,29 | 3,21 |
| Co-60 (1173,2 kV) | 4,59 | 4,75 |
| Co-60 (1332,5 kV) | 4,59 | 4,71 |
| K-40 (1460,8 kV) | 5,37 | 5,37 |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Para aquellos radionúclidos que cumplen con la validación y tienen un error relativo menor al 10% se denotan con una A, y para los radionúclidos que no cumplen con las especificaciones anteriores se denotan con una N.

Tabla 48-4: Evaluación final de los radionúclidos solicitados del estándar multinúclidos.

| RADIONÚCLIDOS | ACTIVIDAD (Bq/kg) | INC. DE LA ACTIVIDAD (Bq/kg) | INCERTIDUMBRE % | ERROR RELATIVO | REPETIBILIDAD | REPRODUCIBILIDAD | EVALUACIÓN FINAL |
|------------------------------|------------------------------|---|----------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Am-241 (59,6 kV) | 2515,09 | 26,7 | 2,1 | N | A | A | N |
| Ce-139 (165,9 kV) | 171,76 | 2,2 | 1,6 | A | A | A | A |
| Cs-137 (661,7 kV) | 1607,56 | 19,3 | 1,4 | A | A | A | A |
| Co-60 (1173,2 kV) | 1517,27 | 23 | 1,3 | A | A | A | A |
| Co-60 (1332,5 kV) | 1513,48 | 16,8 | 1,1 | A | A | A | A |
| Y-88 (898,04 kV) | 679,79 | 15,3 | 2,2 | A | A | A | A |
| Y-88 (1836,1 kV) | 695,94 | 11,3 | 1,6 | A | A | A | A |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

Del estándar multinúclidos, únicamente no se reportó confiablemente el ^{241}Am (59,6 kV), esto debido a un factor de corrección dispuesto por el propio software en la curva de eficiencia, y la energía de emisión de este radionúclido es la más baja que se puede detectar dentro del rango de operación del equipo. Las bajas energías son además las más sensibles a los efectos de atenuación por grandes diferencias en la densidad respecto al estándar de calibración en eficiencia.

Tabla 49-4: Evaluación final de los radionúclidos analizados del agua radiactiva.

| RADIONÚCLIDOS | ACTIVIDAD (Bq/kg) | UNC. DE LA ACTIVIDAD (Bq/kg) | INCERTIDUMBRE % | ERROR RELATIVO | REPETIBILIDAD | REPRODUCIBILIDAD | EVALUACIÓN FINAL |
|-----------------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------|-------------------|---------------|------------------|---------------------|
| Cs-137 (661,7 kV) | 37,33 | 0,5 | 1,4 | A | A | A | A |
| Co-60 (1173,2 kV) | 14,41 | 0,2 | 1,3 | A | A | A | A |
| Co-60 (1332,5 kV) | 14,51 | 0,2 | 1,1 | A | A | A | A |
| K-40 (1460,8 kV) | 147,29 | 2 | 1,4 | A | A | A | A |

Realizado por: SATÁN, Aracely 2016.

En el caso de la muestra de agua, no se presentaron problemas.

De esta manera se concluyó el trabajo y el equipo quedó validado y listo para realizar los estudios que los usuarios del laboratorio lo requieran.

CONCLUSIONES

- Los límites de detección y cuantificación calculados por el espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” modelo GCD-40180x están descritos en la tabla 5-4, pudiendo observarse que tanto el límite de medición como el de detección para el mismo radionúclido se comportan similarmente dentro del conjunto de valores para las muestras analizadas. Estos valores permiten evaluar la contribución del background a los espectros, por lo tanto, se puede medir radionúclidos de muy baja energía, pero se corre el riesgo de que estos sean atenuados por el background.
- Bajo el método de análisis aplicado, los límites de linealidad y exactitud evaluados a través de la desviación estándar no exceden los 10 Bq/kg establecidos en la guía EURACHEM y la repetibilidad y reproducibilidad analizados a través del segundo y tercer grupo de espectros del agua radiactiva para los radionúclidos de interés tiene un índice de aceptación (A) a excepción del Americio (^{241}Am) que fue atenuado porque tiene la energía más baja (59,6 kV) de los radionúclidos elegidos para el rango de operación, por lo que se ha podido comprobar que las mediciones realizadas con el espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” modelo GCD-40180x son veraces, repetibles y reproducibles.
- Dada la naturaleza multi-elemental de la técnica de análisis por Espectrometría Gamma, considerando el error relativo determinado con base en la información obtenida en el reporte general y aplicando la hoja de cálculo de Excel, el reporte específico y el cálculo de la actividad actualizada a la fecha, este se encuentra con valores menores al 10 %, por lo tanto, cumplen las directrices EURACHEM (EURACHEM, 1998) y los requisitos de la Norma ISO 17025 (INTE-ISO/IEC, 2006), pudiendo concluir que el método está validado para las densidades establecidas de los beaker marinelli del espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” modelo GCD-40180x del Laboratorio de Vigilancia Ambiental Radiactiva y se encuentra listo para entrar en servicio en el rango de energías de uso más general.

RECOMENDACIONES

- El software SpectraLine detectó Radón en varios reportes durante el análisis de las muestras y debido a que la contribución del background puede cambiar significativamente el valor de las mediciones realizadas, se recomienda utilizar un factor de corrección de background para mediciones posteriores de muestras que contengan radioisótopos con energías cercanas al límite de detección, debido a que el equipo de espectrometría gamma se encuentra ubicado en el subsuelo tres (SB3), donde existe emisión de Radón y sus descendientes que proviene del suelo y se encuentran presentes en el aire.
- Los valores de actividad del certificado de calibración, para los materiales de referencia del Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA) utilizados en la validación del método, deben ser verificados porque no necesariamente corresponden a valores obtenidos por medio de la técnica de espectrometría gamma, ya que generalmente estos materiales son el resultado de rondas de intercomparación abiertas, en donde participan laboratorios con diferentes técnicas de análisis, o son producidos por laboratorios certificados y reconocidos por el IAEA, lo que puede generar diferencias en el análisis de las muestras al aplicar la técnica utilizada en el espectrómetro gamma “SOFTWARE SPECTRA LINE GAMMA PRECISION (GP)” modelo GCD-40180x.

BIBLIOGRAFÍA

1. **ADAMS, J. Y GASPARINI, P.** Gamma-ray spectrometry of rocks. Netherlands: Elsevier, 1970, pp. 55-64.
2. **ALBERT, A.** Electrónica y dispositivos electrónicos. Barcelona-Reverté, 1956, pp. 33-245.
3. **AL-MASRI, M., SHAKHASHIRO, A. y AMIN, A.** Method validation procedures for environmental radiochemical measurements at AECS. Damascus : Verlag, 2004, pp. 364
4. **ATTIX, F.** Introduction to radiological physics and radiation dosimetry. 4th ed. Madison-Wisconsin Wiley & Sons, 1986, PP 88-146.
5. **BAIRD, D.** Experimentation: An Introduction to Measurement Theory and Experiment Desig . New York-Prentice Hall, 1995, pp. 188-200.
6. **BASOLO, F y JOHNSON, R.** Química de los compuestos de coordinación. Barcelona-Reverté, 1980, pp. 32-35.
7. **CAVEDON, J.** *¿Es realmente peligrosa la radiactividad?* Madrid-Akal, 2005. pp. 11-12.
8. **CEEA.** Reglamento de seguridad radiológica, publicado mediante decreto ejecutivo N° 3640, Registro oficial N° 891. *Reglamento de seguridad radiológica, publicado mediante decreto ejecutivo N° 3640, Registro oficial N° 891.* 1979.
9. **CEMBER, H.** Introduction to health physics. 3th ed. McGraw-Hill, 1996, pp 27-58.
10. **CENAM.** Métodos analíticos de acuerdo a su propósito. México-LGC, 2005.
11. **COMMISSION, EUROPEAN.** Directorate-General for Health&Consumers. *Directorate-General for Health&Consumers.* [En línea] [Consulta: 23 Diciembre de 2016]. Disponible en: http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenih/ docs/scenih_r_o_019.pdf.

12. **CURRIE, L.** Limits for qualitative detection and quantitative determination. Washington-Analytical Chemistry Division, 1968, pp 586-596.
13. **EISBERG, R. y RESNICK, R.** *Física Cuántica*. México-Limusa, 1991. pp. 633.
14. **EURACHEM.** Guide "The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics".
15. **EVANS, R.** The Atomic Nucleus. New York-McGraw-Hill, 1999.
16. **FERRER, S.** Física nuclear y de partículas. Valencia-Guada Impressors, 2006, pp 159.
17. **FLORES, N. y FIGUEROA, J.** Física moderna. México-Pearson Educación, 2007, pp 31.
18. **GILMORE, G.** Practical gamma-ray Spectrometry. El Cabo-NECSA, 2006, pp 9-63.
19. **GOULDING, F.** Ballistic deficit correction in semiconductor detector spectrometers. Berkeley-Landis, D.A, 1988, pp 119-124.
20. **GREENLAW, P.** Semi annual report of the department of energy, office of environmental Measurements laboratory. New York-Departament of energy, 2002, pp 3-5.
21. **HLAWICZKA, P.** Introducción a la electrónica cuántica. Barcelona-Ed. Reverté, 1977, pp 21-76.
22. **INTE-ISO/IEC** Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
23. **ISO-2602.** Statistical interpretation of test results estimation of the meanconfidence interval.
24. **KAPOOR, S. y RAMAMURTHY, V.** Nuclear radiation detectors. *Nuclear radiation detectors*. Bombay : New age international (P) Ltd., 2005, pp 2-10.

25. **KEYSER, R.** Advantages of high efficiency HPGe detectors in throughput-limited application, in program for the American Nuclear Society. San Francisco-Winter Meeting, 1991, pp 10-14.

26. **KNOLL, G.** Radiation detection and Measurement. *Radiation detection and Measurement*. Michigan -Wiley, 1999, pp1-384.

27. **KRAGH, H.** Quantum Generations, A history of physics in the twentieth century. Madrid-Lavel, S.A, 1999, pp 371-372.

28. **KRAGTEN, J.** Calculating desviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique Analyst, 1994, pp. 2161-2165.

29. **MELISSINOS, A.** Experiments in modern physics. San Diego-Academic press, 2003, pp 72-74.

30. **MITTAL, V., VERMA, R. y GUPTA, S.** Introduction to nuclear and particle physics. *Introduction to nuclear and particle physics*. segunda. New Delhi : PHI learning private limited, 2011, pp 117.

31. **SCHULER, C.** Electronics: Principles and applications. New York-McGraw-Hill, 1986, pp 8-13.

32. **Senplades.** Plan Nacional Buen Vivir 2013-2017. Quito, 2013, pág. 137.

33. **SUAREZ, O.** *Procedimiento para determinación de radionúclidos naturales y artificiales de importancia sanitaria, con energías de emisión gamma entre 200keV y 2000 keV*. Quito : Documentación MEER, 2015.

34. **TSOULFANIDIS, N. y LANDSBERGER, S.** Measurement & detection of radiation. *Measurement & detection of radiation*. Cuarta. New York-CRC Press, 2015, pp. 34-35.

35. **UNSCEAR.** Sources and effects of ionizing radiation. *Sources and effects of ionizing radiation*. New York-United Nations.
36. **VIM.** Basic and General Concepts and Associated terms. 3th edición. JCGM, 2012.
37. **WICHMANN, E.** Física cuántica. *Física cuántica*.. Barcelona- reverté, 1986, pp169.
38. **WILLIAM, D. y CALLITER, Jr.** Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2. Barcelona-Reverté, 2007, pp. 617-620.

