



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

*“VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN Y
CUANTIFICACIÓN DE POTASIO, POR MEDIO DE LA
ESPECTROMETRÍA GAMMA DEL ISÓTOPO NATURAL K40, EN
MUESTRAS SÓLIDAS DE PRODUCTOS DE CONSUMO COTIDIANO”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A

ALBERTO FERNÁNDEZ ALARCÓN



MÉXICO D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** *JUAN MATEO LARTIGUE GORDILLO*

VOCAL: **Profesor:** *NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES*

SECRETARIO: **Profesor:** *MARÍA TRINIDAD MARTÍNEZ CASTILLO*

1er. SUPLENTE: **Profesor:** *SOFÍA GUILLERMINA BURRILLO AMEZCUA*

2° SUPLENTE: **Profesor:** *EMILIO BUCIO CARRILLO*

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

*FACULTAD DE QUÍMICA UNAM, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR,
EDIFICIO D, LABORATORIO 205, CIUDAD UNIVERSITARIA*

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. María Trinidad Martínez Castillo

SUSTENTANTE:

Alberto Fernández Alarcón

Agradecimientos:

La emotividad de un momento nos pinta con galardones el día en que se llega satisfactoriamente al culmino de una meta, dejando atrás, y restando importancia, a todo aquel camino lleno de contrariedades que nos llevo a tan anhelado instante. “Lo más importante en un viaje es el recorrido, no el destino”. Es más importante todo el conocimiento que se adquiere en la travesía de la superación académica, que el culmino de esta como tal.

El camino que recorrí para encontrarme en mi posición actual no fue fácil y, sin la ayuda de muchas personas, esta meta jamás se hubiera cumplido. Es por eso que, en símbolo de mi agradecimiento, dedico este trabajo de tesis a todas estas personas que lo hicieron posible:

A mi mamá Bety: por ser la mejor mamá del mundo, por apoyarme incondicionalmente, porque jamás tiro la toalla, porque siempre quiso lo mejor para mí y para mi hermano, porque es una mujer que no solo vale oro sino platino puro. Gracias mamá porque todos esos regaños, llamadas de atención, pellizcos eran por mí bien y para mi superación, y mira sí funcionaron. Te quiero mucho mami ¡¡gracias!!

A Carlos: no tengo tanta habilidad como tú para escribirte y agradecerte por todo y demostrarte lo mucho que te admiro, pero sé que ser hermano no es fácil, y créeme que, tú eres especialista en eso. Gracias por todo tu apoyo, por tu ayuda, por los ratos de diversión, por la paciencia que me tienes, por las pelás de pequeños; y no tan pequeños; por ser mi hermano, ¡¡muchas gracias!! Te quiero.

A mi mamá Caro: porque una mamá como tu nace cada millones de años y yo tuve la fortuna de tenerte. Gracias por quererme tanto, por apoyarme, por consecuentarme, por tratar de llevarme por el buen camino, por todas tus oraciones. te quiero mucho ma.

A mis tías Anita y Elsy: por el cariño y el apoyo que me dan, por todas las porras que me echaron, por sus consejos, por ser las mejores tías del mundo.

A mi tío Isaías: gracias porque eres mi figura paterna. Gracias por todo tu apoyo, por todos tus consejos, gracias por quererme y guiarme.

A mi tío Edgar: por la confianza que me diste, por alentarme y porque sé que a pesar de la distancia, siempre conté contigo.

A mis primos Ana, Toño, Diana, Edgar: gracias por sus porras, por su confianza en mí, su apoyo incondicional y por todos esos ratos de juegos y diversión.

A mi asesora la mtra. Trinidad por sus conocimientos, por la confianza que deposito en mí, por la paciencia que me tuvo y por el apoyo para la realización de este trabajo.

A mis amigos Uli, Memo, Felipe, Sandra, Franco, Paty, Francisco, Gío, Jorge y muchos más que faltan por nombrar: gracias por su ayuda, apoyo y por hacer mi estancia en el DF un poquito menos desagradable.

A Bere: gracias por no dejarme declinar, gracias por convencerme de que mi estancia en la UNAM era la mejor opción. Gracias por todos esos momentos que compartiste conmigo, por todo el cariño y apoyo que me diste. Por el apoyo que recibí de tu familia, por el cariño y la ayuda, por haberme recibido con los brazos abiertos, muchas gracias.

A los profesores encargados de la Olimpiada de Química, a la mtra. Edith, al profe Jesús Morales †, muchas gracias por el conocimiento que compartieron conmigo y por todos sus consejos.

A mi jurado y a los profesores y trabajadores del departamento de Química Nuclear de la Facultad de Química por sus valiosos consejos y enseñanzas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo lo que me brindó durante mi estancia en ella. Y al Instituto Tecnológico de Toluca por su colaboración en el análisis de muestras por el método de AAS.

Índice temático

Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Antecedentes teóricos	5
2.1 Generalidades de la radiación	5
2.1.1 Núclidos	6
2.1.2 Tipos de decaimiento radiactivo	7
2.1.3 Ley de decaimiento radiactivo	8
2.1.4 Unidades del decaimiento radiactivo	10
2.1.5 Interacción de las radiaciones nucleares con la materia	10
2.1.5.1 Trayectoria, alcance y espectro de las partículas alfa	11
2.1.5.2 Trayectoria, alcance y espectro de las partículas beta negativas	12
2.1.5.3 Fenómenos relacionados con las partículas β	12
2.1.6 Interacciones de la radiación electromagnética con la materia	13
2.1.6.1 Absorción de rayos γ	14
2.1.6.2 Espectro γ	15
2.1.7 Efectos biológicos de la radiación	15
2.1.8 Unidades de la radiación ionizante y dosis	16
2.2 Instrumentación de método	17
2.2.1 Detectores de centelleo	17
2.2.2 Sustancias luminiscentes	18
2.2.3 Fotomultiplicadores	19
2.2.4 Espectroscopia gamma con detectores de centelleo	19
2.2.5 Resolución de energía en un espectro gamma	21
2.2.6 Calibraciones en eficiencia y en energía	21
2.2.7 Evaluación de los espectros gamma	21
2.3 Absorción de la luz	23
2.3.1 Espectroscopia atómica (AS)	24
2.3.2 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)	24
2.4 Validación	26
2.5 Principio del método	27
Capítulo 3: Procedimiento experimental	29
3.1 Materiales y reactivos	29
3.2 Obtención de un espectro	29
3.3 Procedimiento de calibración	30
3.4 Mezclas sólidas de carbonato de calcio y cloruro de potasio	30
3.5 Parámetros de validación	30
Capítulo 4: Resultados y validación	32
4.1 Calibración en energía	32
4.2 Calibración en eficiencia	34
4.3 Construcción de las curvas de calibración	38
4.4 Pruebas estadísticas de la validación del método	45
4.4.1 Precisión del sistema	45
4.4.2 Linealidad	46
4.4.3 Especificidad	54
4.4.4 Exactitud	54

4.4.5	Precisión del método	55
4.4.6	Límites de detección y cuantificación	55
4.4.7	Sensibilidad del método	57
4.4.8	Robustez	59
4.4.9	Comparación entre dos métodos analíticos (comparación con el método de absorción atómica)	60
4.4.10	Incertidumbre relacionada a la regresión	62
Capítulo 5:	Conclusiones	65
Capítulo 6:	Bibliografía	66
Anexo I	(Espectros de la calibración en eficiencia)	I
Anexo II	(Espectros de la calibración en energía)	VI
Anexo II	(Espectros de blancos)	XI
Anexo IV	(Espectros de las mezclas sólidas de carbonato de calcio y cloruro de potasio)	XIX
Anexo V	(Certificado de calibración del multinúclidos estándar)	XXVIII

Índice de gráficos

4.1	Relación entre eficiencia y energía	35
4.2	Curva de calibración I	43
4.3	Curva de calibración II	44
4.4	Curva de calibración III	44
4.5.1	Regresión lineal: Respuesta analítica contra concentraciones de potasio en las soluciones preparadas. (Relación I)	47
4.5.2	Gráfico de residuales del análisis de regresión de la primera serie de datos	49
4.6.1	Regresión lineal: Respuesta analítica contra concentraciones de potasio en las soluciones preparadas. (Relación II)	49
4.6.2	Gráfico de residuales del análisis de regresión de la segunda serie de datos	51
4.7.1	Regresión lineal: Respuesta analítica contra concentraciones de potasio en las soluciones preparadas. (Relación III)	51
4.7.2	Gráfico de residuales del análisis de regresión de la segunda serie de datos	53
4.8.1	Regresión en cuentas por hora	58
4.8.2	Regresión en cuentas por día	58
4.9.1	Relación entre los valores obtenidos por AAS y GS(1)	62
4.9.2	Relación entre los valores obtenidos por AAS y GS	62
4.10	Comparación entre los resultados obtenidos por GS	64

Índice de figuras

2.1	Efecto fotoeléctrico	13
2.2	Efecto Compton	14
2.3	Formación de pares	14
2.4	Esquema de un detector de centelleo	17
2.5	Principales tipos de interacción de los rayos gamma con el detector y los Alrededores	20
2.6	Fenómeno de absorción de la energía electromagnética	23
2.7	Principio de operación de un espectrómetro de AAS a la flama	24
4.1	Espectro de calibración en energía	33
4.2	Espectro gamma de marinelli de calibración	34

Índice de tablas

2.1	Resumen de tipos de decaimiento radiactivo	8
4.1	Resultados obtenidos en calibración en eficiencia con el marinelli	35
4.2	Eficiencias	36
4.3	Primeras aproximaciones de los pesos de cloruro de potasio requeridos	40
4.4	Porcentajes de potasio obtenidos en las mezclas	40
4.5	Resultados obtenidos para la concentración de 0.39%	41
4.6	Resultados obtenidos para la concentración de 0.89%	41
4.7	Resultados obtenidos para la concentración de 1.49%	42
4.8	Resultados obtenidos para la concentración de 3.14%	42
4.9	Resultados obtenidos para la concentración de 6.59%	43
4.10	Respuestas analíticas promedio para cada concentración	45
4.11.1	Tabla de los estadísticos, errores típicos (S) e intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen (Relación I)	48
4.11.2	Resumen del análisis de regresión del primer grupo de datos	48
4.11.3	Análisis de varianza del método de mínimos cuadrados para la primera serie de datos	48
4.11.4	Análisis de los residuales de la primera serie de datos	48
4.12.1	Tabla de los estadísticos, errores típicos (S) e intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen (Relación II)	50
4.12.2	Resumen del análisis de regresión del segundo grupo de datos	50
4.12.3	Análisis de varianza del método de mínimos cuadrados para la segunda serie de datos	50
4.12.4	Análisis de los residuales de la segunda serie de datos	50
4.13.1	Tabla de los estadísticos, errores típicos (S) e intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen (Relación III)	52
4.13.2	Resumen del análisis de regresión del tercer grupo de datos	52
4.13.3	Análisis de varianza del método de mínimos cuadrados para la tercera serie de datos	52
4.13.4	Análisis de los residuales de la tercera serie de datos	52
4.14	Promedio de las pendientes y ordenadas al origen. Ecuación de la recta final	53
4.15	Promedio de los porcentajes de recobro para cada una de las muestras preparadas	54
4.16	Promedios de las mediciones en días diferentes	55
4.17	Fórmulas para los límites de detección y cuantificación	56
4.18	Tabla de límites de detección y cuantificación del método (en unidades de concentración % y Bq/g) detectables en el equipo gamma	56
4.19	Mediciones de los blancos	57
4.20	Eficiencias medidas en distintos días	59
4.21	Porcentajes de recobro por le método de AAS	60
4.22	Comparación entre porcentajes de potasio obtenidos por la metodología de AAS y GS de datos reportados en la literatura (GS(1)) y los calculados a partir de las curvas de calibración construidas (GS).	62
4.23	Incertidumbre en las mediciones del porcentaje de potasio	63

Capítulo 1: Introducción

El potasio es un metal suave de color blanco platinado que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, está presente en todos los tejidos animales y vegetales; forma parte importante del funcionamiento del organismo. Se distribuye abundantemente en la corteza terrestre con una concentración de 15,000mg/Kg o 1.5% y, ocupa el sexto lugar entre los elementos más abundantes de las aguas oceánicas con una concentración de 416mg/L.¹

El potasio metálico es tan suave que se puede cortar con un cuchillo y, se encuentra dentro de los elementos más reactivos que se conocen, por lo que se encuentra presente en una gran cantidad de compuestos generalmente en un estado catiónico.²

El potasio presenta un número atómico de 19 y dos isótopos mayormente abundantes, el ³⁹K con una abundancia isotópica de 93% y el ⁴¹K con prácticamente el resto de la abundancia.²

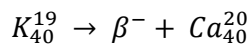
El potasio es esencial para la vida humana, tiene la función de un electrolito clave para el mantenimiento básico de las funciones cardiovasculares, así como la regulación osmótica de la cantidad de agua en el cuerpo y las células.

Dentro de las principales utilidades del potasio se encuentra la fertilización de suelos, por medio de los nitratos y fosfatos de potasio. El bromuro de potasio es muy utilizado en la fotografía. El cromato y dicromato de potasio son agentes oxidantes muy fuertes y son comúnmente usados en la pirotecnia. El yoduro de potasio es una de las sales más solubles que se conocen y se utiliza ampliamente; en la fotografía se utiliza para fabricar emulsiones, con un uso terapéutico en el tratamiento de reumatismo y algunas enfermedades de la tiroides, para la fabricación de explosivos, fuegos artificiales y ablandadores para carne.²

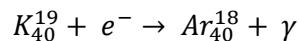
Al ser un elemento esencial para la vida y estar presente en una gran cantidad de productos consumibles por el ser humano, se hace necesaria la cuantificación de potasio en dichos productos, ya sea con fines nutricionales o para el cuidado de la salud. Desde la contaminación de leche, por ¹³⁷Cs, causada por el accidente de Chernóbil, la cuantificación de cesio se ha convertido en un requisito legal para la exportación o importación de productos nutricionales. Esto debido a las similitudes biológicas que presentan el potasio y el cesio.³

El potasio presenta un radioisótopo natural el 40K. Este radioisótopo del potasio se encuentra con una abundancia isotópica de 0.0118% de todo el potasio natural y tiene una vida media de

1.28×10^9 años. Las dos formas de decaimiento radiactivo que presenta este radioisótopo son: La emisión β^- (la energía de la partícula β es de 1.314 MeV)⁴ con la formación de un átomo de ^{40}Ca :



La otra forma de decaimiento es la captura electrónica. El núcleo captura un electrón de las capas cercanas a él (K o L) y uno de sus protones se transforma en neutrón, dando origen a un átomo de argón con la posterior emisión de un rayo X de alta energía, conocido normalmente como un rayo γ . La energía del rayo X emitido por el reacondicionamiento electrónico en el átomo de ^{40}Ar es de 1.456 MeV ⁴:



De cada 100 átomos de potasio 40 que decaen 89 lo hacen por vía de la emisión β y, solo 11 de cada 100 átomos de potasio 40 decaen formando un átomo de calcio 40, por el mecanismo de la captura electrónica.

Dada la importancia y la gran abundancia del potasio, anteriormente descritas, estamos expuestos a una dosis de radiación proveniente del ^{40}K . Este radioisótopo proporciona una actividad específica al potasio natural de 31.68 Bq/g . Sabiendo que la concentración de potasio en la corteza terrestre es de $15,000 \text{ mg/Kg}$ es posible calcular la concentración de potasio 40 en la corteza así como la actividad que este proporciona. La concentración de potasio 40 en la corteza es de 1.77 mg/Kg que corresponde a una actividad 13 pCi/g .^{2,5}

Al ser el potasio parte importante de la dieta de los humanos, se consume una cantidad determinada de potasio 40 y, esto nos expone a una dosis de radiación interna. Anualmente se adicionan $3,000 \text{ Ci}$ a los suelos estadounidenses por vía de la fertilización. Esta radiación se transfiere a las plantas que luego son consumidas por el ser humano. El consumo de agua y la respiración también son fuentes importantes de potasio 40. Al ser ingerido o inhalado, el potasio 40 es absorbido por el intestino y es uniformemente distribuido por todo el cuerpo después de haber llegado al torrente sanguíneo. La vida media biológica del potasio es de alrededor de 30 días. La concentración de potasio 40 en el cuerpo es constante y llega ser de 2 g/kg en una persona de aproximadamente 70 Kg , esto nos da como resultado una actividad de $0.12 \mu\text{Ci}$ en todo el cuerpo.^{2,1}

Cada año este isótopo nos expone a dosis equivalentes de 0.18 Sv en tejidos blandos y 0.14 Sv en huesos. El daño celular causado por el potasio es debido a la radiación gamma de alta energía que emiten el 11% de los átomos de potasio 40 presentes en el cuerpo, estos corresponden al 0.0013% de potasio total. Este daño celular se ve acompañado del probable desarrollo de cáncer. Se tienen estudios

de que por cada 100,000 personas solo 4 desarrollan algún tipo de cáncer mortal debido a la radiación natural de potasio 40. ²

Esta probabilidad de desarrollo de cáncer, debido a la radiación del potasio 40, es mucho mayor en los hombres que en las mujeres. Un estudio realizado con 3000 personas, de entre 1 y 79 años de edad, mostró que las concentraciones de potasio en el organismo aumentan desde el nacimiento hasta aproximadamente los diez años de edad en las niñas y hasta los 18 años en los varones, hasta alcanzar valores de 2.1g/Kg y 2.3g/Kg respectivamente. Las concentraciones disminuyen drásticamente hasta los 20 años, después de este punto la disminución es gradual. La concentración de potasio es máxima en los adolescentes varones y mínima en las mujeres ancianas. Por lo que la concentración de potasio 40 siempre será entre 25% y 30% mayor en un hombre que en una mujer de la misma edad, debido principalmente a la mayor masa muscular y al menor contenido de grasas en los hombres. ¹

La reacción de captura electrónica en el potasio 40, donde se emite un rayo gamma con energía de 1456KeV, hace posible la cuantificación de potasio por medio de la medición de la radiactividad de una muestra. Se puede hacer una relación entre la cantidad de potasio presente en dicha muestra, con los rayos gamma, con cierta energía, que esta emite. Por lo que la opción de cuantificación de potasio por medio de la medición de la radioactividad natural del ⁴⁰K, se convierte en una opción viable. En la literatura se muestran ya algunos resultados obtenidos en la medición de potasio, en algunos productos de consumo cotidiano, con este método. ^{6, 7, 3} A pesar de aportar resultados muy parecidos a los obtenidos por otros métodos, el método propuesto no se encuentra validado. Por lo que se propone la validación de este por el método de curvas de calibración.

Según la Norma Mexicana “Términos generales y sus definiciones referentes a la normalización y actividades conexas” NMX -Z-109-1992 vigente. Se define Normalización como toda actividad encaminada a establecer, respecto a problemas reales o potenciales, disposiciones destinadas a un uso común repetido, con el fin de conseguir un grado óptimo de orden en un contexto dado. ⁸

De la misma manera definiremos a la materia normalizable como todos aquellos materiales que puedan normalizarse, entendiendo por materiales: cualquier material, equipo, sistema, interfase, proceso, procedimiento, función, método o actividad. ⁸

La normalización del método de determinación y cuantificación de potasio en muestras solidas, siguiendo el protocolo de validación de las normas mexicanas, es el objetivo del trabajo que ahora se presenta con el título de “Validación del método de determinación y cuantificación de potasio, por

medio de la espectrometría gamma del isótopo natural K40, en muestras sólidas de productos de consumo cotidiano”

Capítulo 2: Antecedentes teóricos

El presente trabajo se basa en la espectroscopia gamma de un isótopo radiactivo del potasio, el potasio 40. Para ello es necesario aclarar la terminología utilizada durante el desarrollo del mismo, así como las bases teóricas, científicas y comerciales en las que se sustenta la propuesta y desarrollo experimental del trabajo.

En el desarrollo del capítulo se harán pequeñas exposiciones de conceptos como: las generalidades de la radiación, la instrumentación del proceso de medición de potasio, otras técnicas con las que se cuantifica el potasio, el principio del método, la validación de un método y sus requerimientos legales, incertidumbre y confiabilidad en las mediciones entre otros.

2.1 Generalidades de la radiación

En 1896, poco después del descubrimiento de los rayos X, Henry Becquerel quiso investigar si las sustancias fluorescentes emitían rayos X. Encontró que una sal de uranio fluorescente emitía una radiación penetrante que no estaba relacionada con la fluorescencia de la sal. La radiación podía pasar a través de varias láminas de papel negro, utilizado para proteger las placas fotográficas, y a través de láminas metálicas delgadas. Estas radiaciones se diferenciaban de los rayos X en que podían descomponerse en tres componentes: rayos α , β y γ , que se manifestaban al aplicar un campo magnético fuerte. La relación carga masa de los rayos β es igual a la del electrón, los rayos γ no son afectados por el campo eléctrico y los rayos α tienen carga positiva y su relación carga masa es de la mitad que la del hidrógeno. Lo sorprendente de esta radiación es que a la razón de emisión no la afectan ni las variaciones más dramáticas de las condiciones externas como lo son, el medio químico, la temperatura y los campos eléctricos. La radiación es emitida por el núcleo y su independencia con las variables externas muestra que el estado del núcleo es independiente de las condiciones externas. Por otra parte, las energías de las radiaciones emitidas son del orden de millones de electrónvolt ($1\text{eV} = 96\text{KJ/mol}$). El término actual “radiactividad” aparece hasta una publicación hecha por Pierre y Marie Curie en 1897, quienes estudiaban un mineral compuesto por sales de uranio y radio. El nombre radiactividad proviene del radio, ya que en este elemento se caracterizó por primera vez dicha propiedad.⁹

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos presentes en ella, emiten partículas subatómicas o, radiación electromagnética característica; formando un nuevo núcleo o simplemente llegando a un nivel energético más bajo.

Al proceso por el cual los núcleos se transforman en otros o cambian de estado energético, se le llama decaimiento radiactivo, este proceso es espontáneo y al azar, es decir, es independiente del estado

de agregación en el que se encuentre la materia, del estado químico en el que se encuentre el átomo, o del destino de núcleos vecinos.

Existen cuatro especies principales de radiaciones emitidas por un núcleo atómico radiactivo:

- 1) Partículas alfa (α), que consisten en dos neutrones y dos protones, son consideradas como núcleos de helio. La masa de esta partícula es de $4u_{ma}$ y una carga total de $2+$. Si un núcleo decae emitiendo una partícula α , el núcleo formado tendrá una masa cuatro unidades menor al átomo padre y un número atómico dos unidades menor.
- 2) Partículas beta (β) estas partículas tienen masa despreciable, es la masa del electrón y, presentan cargas positiva y negativa. La partícula beta negativa (β^-) o negatrón, es un electrón emitido por el núcleo resultado de transformar un neutrón en protón, por lo que la carga total del núcleo se aumenta en una carga positiva, mientras que su masa es sensiblemente la misma. En el caso de partícula beta positiva (β^+) o positrón es el resultado de la transformación de un protón a un neutrón, emitiendo un positrón y un neutrino, partícula con carga neutra y masa similar a la del electrón. Como resultado el núcleo decrece en una unidad su número atómico.
- 3) Los neutrones (n) son partículas que no poseen carga, neutras, con masa aproximada $1u_{ma}$. Por lo tanto un núcleo que decae emitiendo un neutrón, no afecta su número atómico, solo disminuye en una unidad su número másico. La emisión de neutrones se produce durante la fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares características.
- 4) Los rayos gamma (γ) son radiaciones electromagnéticas con una longitud de onda mucho menor a las de los rayos X, luz u ondas de radio, por lo tanto poseen mayor energía. Los rayos γ poseen energías muy características ya que son producidos por transiciones energéticas del núcleo del átomo. Cuando un núcleo decae emitiendo un rayo gamma, no se ve afectado ni su número másico, ni su número atómico. A menudo estos rayos γ son llamados fotones, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer.¹⁰

2.1.1 Núclidos

Un núclido es un átomo con propiedades nucleares definidas, es decir, con número atómico y másico específico. Al ser el peso de los electrones despreciable, los protones y neutrones presentes en el núcleo del átomo, son los únicos que confieren masa, dicho esto, es sencillo suponer que la masa atómica (A) es igual a la suma del número de neutrones (N) y el número de protones o número atómico (Z), luego entonces $N = A - Z$.¹⁰

Cuando dos núclidos tienen el mismo valor de número atómico, decimos que se trata del mismo elemento químico, pero no todos los núclidos que poseen el mismo valor de número atómico comparten el valor de masa atómica, a estos núclidos que tienen el número atómico igual, pero difieren en el número másico se les llama isótopos. Algunos ejemplos de isótopos son ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C a pesar de que todos poseen el mismo número atómico 6, el número de neutrones en cada núcleo es diferente 6, 7 y 8, respectivamente. Estas diferencias entre las masas de los núcleos y la abundancia relativa de cada uno son las culpables que las masas atómicas que se reportan en las tablas periódicas sean números fraccionarios.

Cuanto la relación de número de neutrones (N) y el número atómico (Z) sea más cercana a 1, la estabilidad del núcleo será mayor, cuando esta relación comienza a ser superior a 1, la probabilidad de que el núcleo sea inestable y radiactivo aumenta. A estos isótopos inestables se les llama radioisótopos.¹⁰

2.1.2 Tipos de decaimiento radiactivo

La emisión de partículas α es por lo general exclusiva de los elementos más pesados, con Z superiores a 82, esto debido a que buscan la estabilidad. Para los núclidos que poseen un exceso de neutrones, la opción para llegar a la estabilidad es la emisión de una partícula β^- , de este modo disminuir su número de neutrones y aumentar el número de protones y llegar al cociente de 1 en la relación N/Z. De una manera análoga, los núclidos que poseen un exceso de protones emiten una partícula β^+ así, disminuyen su número de protones y aumentan los neutrones. Una alternativa que se tiene en el caso de un exceso de protones, es la captura electrónica, que consiste en la adición de un electrón de la capa K, la más cercana al núcleo, al protón en exceso; esta captura va acompañada de la emisión de un rayo X. Por su parte la transición isomérica es el proceso por el cual las partículas subnucleares por medio de un reacomodo buscan la estabilidad, emitiendo un rayo gamma y permaneciendo con el mismo número atómico y másico. A los núclidos que se encuentran en un estado mayor de energía se les llama metaestables. Cuando un rayo, ya sea gamma o X, interacciona con un electrón orbital, le comunica su energía lanzándolo del átomo, a este proceso se le llama conversión interna y, a estos electrones emitidos se le denomina electrones Auger o electrones de conversión, dependiendo de si la interacción que los lanzó fue con un rayo X o un rayo γ . Usualmente se utiliza el símbolo e^- para diferenciar a estos electrones de las partículas β^- .¹⁰

A continuación se presenta una tabla en la que se resumen los tipos de decaimiento:

Proceso	Radiación			Efecto en el núcleo	
	Tipo	Carga	Masa	Carga	Masa
Emisión α	Partícula α	+4	4	-2	-4
Emisión β	β^- o negatrón	-1	Despreciable	+1	0
	β^+ o positrón	+1	Despreciable	-1	0
Emisión γ (Transición isomérica)	Rayos γ	0	0	0	0
Captura electrónica	Rayos γ o rayos X	0	0	-1	0
Conversión interna	e^-	-1	Despreciable	0	0

Tabla 2.1 Resumen de tipos de decaimiento radiactivo¹⁰.

2.1.3 Ley de decaimiento radiactivo

Es bien sabido que el decaimiento radiactivo sigue una cinética de primer orden, esto quiere decir que la rapidez de decaimiento solo depende del número de átomos de la especie radiactiva.

La rapidez de decaimiento ($R_{\text{decaimiento}}$) se define como la razón del cambio del número de átomos que decaen, por unidad de tiempo. A su vez esta es proporcional a la cantidad de átomos totales radiactivos:

$$R_{\text{decaimiento}} = -\frac{dN}{dT} \quad (1)$$

$$R_{\text{decaimiento}} \propto N \quad (2)$$

Para obtener una igualdad en lugar de una proporcionalidad agregamos una constante a la que llamamos constante de decaimiento λ , esta constante nos da la probabilidad de que un átomo decaiga por unidad de tiempo, y es característica para cada especie. De lo anterior tenemos:

$$R_{\text{decaimiento}} = \lambda N \quad (3)$$

Igualando las ecuaciones 1 y 3:

$$-\frac{dN}{dT} = \lambda N \quad (4)$$

Reagrupando la ecuación obtenemos la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dT \quad (5)$$

De la integración de la ecuación (5):

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dT \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = \lambda t \quad (7)$$

Otra forma de expresar la ecuación anterior (7) es

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (8)$$

A la razón de átomos desintegrados por unidad de tiempo, se le conoce como actividad, por lo que la ecuación (3) podría ser expresada como:

$$A = \lambda N \quad (9)$$

De lo anterior, es posible expresar la ecuación (8) como:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (10)$$

Para el cálculo de la probabilidad de decaimiento, la constante λ , surge el término de tiempo de vida media o, tiempo de semidesintegración, que es el tiempo en el que decae la mitad de los átomos radiactivos totales, esto es $N_0 = 2N$, luego entonces:

$$\ln\left(\frac{2N}{N}\right) = \lambda t_{1/2} \quad (12)$$

Reagrupando la ecuación anterior (12) y dejando la constante λ en función del tiempo de vida media obtenemos:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (13)$$

Como es posible apreciar en la ecuación anterior (13) la constante se relaciona inversamente proporcional con el tiempo de vida media, si el tiempo de vida media es grande, la constante será pequeña y la probabilidad de que un átomo decaiga es pequeña, en cambio, si el tiempo de vida media es pequeño la constante es grande y las probabilidades de que un átomo decaiga son grandes. Un núcleo con una vida media pequeña tiene una gran actividad, a diferencia de un núcleo con vida media grande que es menos radiactivo.

Dada la naturaleza exponencial de la Ley de decaimiento, al pasar dos vidas medias, la actividad se habrá reducido a una cuarta parte, cuando hayan pasado tres vidas medias la actividad solo será una octava parte de lo que había inicialmente, y así sucesivamente.^{10, 11}

2.1.4 Unidades del decaimiento radiactivo

Las unidades para el decaimiento radiactivo designadas por el SI (*Le Système International d'Unités o Sistema internacional de Unidades*) son el Becquerel (Bq) que se define como una desintegración nuclear por segundo (1/s), una de las unidades utilizadas anteriormente para el decaimiento radiactivo es el Curie (Ci) que se define como la actividad de un gramo del isótopo ²²⁶Ra, esto equivale a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo o a 3.7×10^{10} Bq. También es posible encontrar en la literatura submúltiplos de la unidad Ci como mCi, μ Ci, nCi y pCi; que hace referencia a 10^{-3} , 10^{-6} , 10^{-9} y 10^{-12} veces un Ci respectivamente.¹¹

2.1.5 Interacción de las radiaciones nucleares con la materia

Cuando la radiación incide sobre un electrón de los átomos que atraviesa, una cantidad de energía es transferida al electrón, que sale disparado del átomo en forma de un ion negativo, el átomo permanece como un ion positivo y de esta forma un par iónico ha sido formado; a este tipo de radiación que produce iones se le conoce como radiación ionizante; la ionización específica para cualquier radiación, es definida como el número de pares de iones formados por cada milímetro de su trayectoria en un medio dado.

En el caso de que la radiación incida en el núcleo del átomo es posible que se produzca un evento nuclear, la probabilidad de que este ocurra depende de la energía de la radiación y de la sección eficaz de captura del núcleo blanco, que se puede definir como la efectiva superficie transversal a la radiación; y de la pequeña probabilidad de que un haz de radiación incida en un núcleo, ya que este es 10 mil veces más pequeño que el átomo en sí.¹⁰

2.1.5.1 Trayectoria, alcance y espectro de las partículas alfa

Dada la naturaleza de las partículas α , ya que son de gran tamaño y carga a comparación con las demás tipos de radiación nuclear, cuando una partícula α incide en un electrón lo despide fuera del átomo sin que su trayectoria sea modificada, por ello entregan la mayor parte de su energía en un corto trayecto debido al gran volumen de estas, y por consiguiente al gran número de colisiones en esta pequeña distancia, por lo tanto poseen una ionización específica alta. Las curvas de Bragg representan la distancia recorrida por una partícula alfa contra la ionización específica producida por estas en su recorrido. De hecho las curvas de Bragg para diferentes partículas alfa, coinciden en un alcance máximo de ionización específica a unos 3 mm antes de llegar al fin de su trayectoria.

El espesor de la materia que las partículas α pueden alcanzar antes de perder toda su energía es llamado alcance o rango de las partículas, como ejemplo, una partícula alfa con una energía de 3MeV tienen un alcance de 1.6cm en aire mientras que será detenida por una hoja de aluminio de 0.015mm de espesor. Las fórmulas que relacionan el alcance de una partícula alfa con la energía que poseen son las siguientes:

$$A = 0.309E^{3/2} \quad (14)$$

Para el caso de que la partícula viaje en el aire (14), y para el caso que sea en otro material:

$$A_M = 0.519E^{3/2} \quad (15)$$

Donde A es el alcance de la partícula en cm, E es la energía de la partícula en MeV y A_M es el alcance de la partícula en unidades de espesor másico; este espesor másico se obtiene multiplicando al alcance lineal, o espesor lineal (A), por la densidad del material que estas atraviesan.

Ya que las partículas α emitidas por un radioisótopo dado tienen la misma energía, serán paradas como un todo por un determinado espesor de materia y su espectro o distribución energética mostrará un pico correspondiente a su energía característica. O sea que si es trazada una gráfica de energía contra actividad de partículas α emitidas por un radioisótopo determinado, será obtenido un pico en el valor determinado de su energía. El trazado de esta gráfica o espectro es posible porque existen instrumentos de detección radiactiva capaces de clasificar según su tamaño las señales electrónicas o pulsos producidos por la radiación, tamaño que resulta proporcional a la energía de la radiación detectada. De este modo el caso del espectro de las partículas α , se obtienen pulsos de un solo tamaño correspondiente a la naturaleza monoenergética de la radiación. ^{10, 11}

2.1.5.2 Trayectoria, alcance y espectro de las partículas beta negativas

Las partículas betas son mucho más pequeñas y menos pesadas que las partículas alfa, por consiguiente tienen una ionización específica mucho menor, por el hecho que no colisionan tan a menudo como las partículas alfa. Esta situación hace que las partículas beta tengan mayor alcance.

A diferencia de las partículas α , un grupo de partículas β^- emitidas por un núcleo determinado, no poseen las mismas energías, por lo que no todas tienen el mismo alcance. Dentro de un grupo de partículas β^- emitidas existen energías que van desde 0MeV hasta toda la energía disponible en la transformación nuclear. A la distancia que pueden recorrer las partículas con más alta energía se le llama alcance máximo. La energía promedio de las partículas β^- emitidas, es de 1/3 de la energía máxima.

El hecho de que las partículas β^- de un emisor dado tengan todas diferentes energías, es explicado por la postulación de la existencia del neutrino y el anti neutrino, que son partículas sin carga y de masa despreciable. De acuerdo a esta teoría, la energía de emisión es repartida entre la partícula β^- y el antineutrino, formado en la transformación de un neutrón en protón, en formas variables. Dando como resultado un espectro continuo con un máximo de actividad en un valor de 1/3 de la energía máxima reportada. De manera análoga, las partículas β^+ comparten la energía de emisión con los neutrinos.^{10, 11}

2.1.5.3 Fenómenos relacionados con las partículas β

a) Curva de absorción de las partículas β . Cuando se interpone un material entre un emisor β puro y un detector adecuado, y se construye una curva que relacione los espesores máxicos del material, con la actividad detectada, se le da el nombre de curva de absorción beta. De este modo es posible calcular el alcance máximo de las partículas β , cuando la actividad decae a un valor constante, dentro de la zona estadística, se dice que todas las partículas han sido absorbidas por un espesor máxico que representa el alcance máximo.

b) Radiación Bremsstrahlung. Cuando una partícula β es desviada al pasar cerca de un núcleo hay un cambio en su velocidad y una consecuente pérdida de energía que se ve reflejada en la emisión de una radiación similar a los rayos X llamada Bremsstrahlung. Este fenómeno afecta la medición del alcance máximo y se presenta en átomos de alto número atómico.

c) Radiación de aniquilación. Esta se produce cuando un positrón β^+ interacciona con los electrones, desapareciendo y emitiendo dos rayos gamma con una energía de 0.51MeV cada uno.

d) Análisis de Feather. Este fenómeno se da cuando la radiación β es acompañada de rayos gamma o cuando la radiación de Bremsstrahlung es grande, el espectro β se ve afectado por estos fenómenos. Al inicio de las energías solo es posible medir las energías de las partículas β , pero entre mayor sea la energía, se comienzan a medir las interacciones de las rayos gamma y la radiación Bremsstrahlung, ocultando las partículas β de mayor energía y haciendo difícil el cálculo del alcance máximo.

e) Espesor medio de las partículas β^- se define como el espesor másico necesario para absorber la mitad de las partículas β^- de energía máxima E, y resulta aproximadamente de 0.1 a 0.2 veces el alcance máximo.^{10, 11}

2.1.6 Interacciones de la radiación electromagnética con la materia.

Las radiaciones electromagnéticas son los rayos X y los rayos γ , estos difieren en su lugar de procedencia y en las energías que pueden tener. Un rayo X es producido por el paso de un electrón que se encuentra en un nivel alto de energía a otro más bajo, estas energías no son superiores a 50KeV. Mientras que un rayo γ se produce por el cambio energético de un núcleo excitado que pierde energía, estas energías van desde el orden de KeV hasta MeV. Dada la naturaleza de producción de ambos rayos, es decir que son causados por el paso de un nivel a otro, poseen energías bien definidas.

La capacidad de ionización de los rayos X y γ es aproximadamente 1/100 de aquella causada por las partículas β^- , de manera que la mayor parte de la ionización causada por los rayos X y γ es considerada ionización secundaria. La única diferencia existente entre la ionización causada por los rayos X y la causada por los rayos γ , es la energía que disipan en la materia a la hora de ser absorbidos. Existen tres formas de interacción de la radiación electromagnética con la materia.

- a) Efecto Fotoeléctrico. Es cuando toda la energía proveniente del rayo γ es transferida al electrón, este sale despedido del átomo con un energía igual a la energía proporcionada por el rayo incidente menos la energía de amarre que posea el electrón.

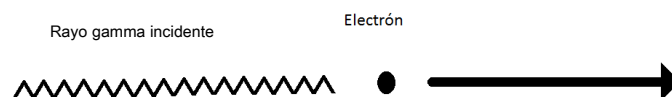


Figura 2.1 Efecto Fotoeléctrico

- b) Efecto Compton. Es cuando un rayo de gran energía interacciona con un electrón, despidiendo a este fuera del átomo y, desviando su trayectoria. Este rayo dispersado contiene menos energía que el rayo incidente y por ende una mayor longitud de onda y una menor frecuencia.

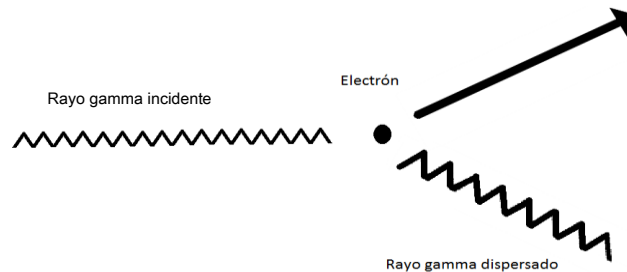


Figura 2.2 Efecto Compton.

- c) Producción de pares. Cuando la energía del rayo gamma incidente es muy alta y es absorbido por la materia, se producen dos partículas β , una positiva y otra negativa. Cuando la energía del rayo gamma es superior a la de formación de dos masas de electrón (1.02MeV) se convierte en energía cinética para las dos partículas formadas.^{10, 11}

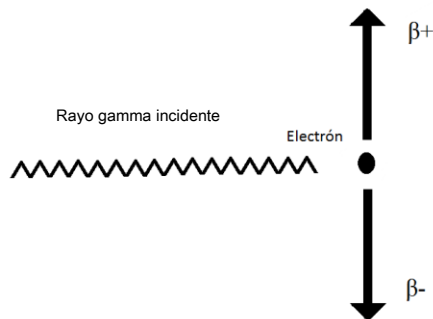


Figura 2.3 Formación de pares

2.1.6.1 Absorción de rayos γ

Cuando un flujo de rayos gamma pasa a través de la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente en función del espesor del absorbente. Por lo que la ecuación que relaciona a la intensidad de los rayos detectada, en función del espesor del absorbente y un coeficiente de absorción lineal es:

$$I = I_0 e^{-\mu X} \quad (16)$$

Donde I es la intensidad de los rayos detectada, I_0 es la intensidad inicial de los rayos, x es el espesor másico que ha atravesado la radiación y μ es el coeficiente de absorción másico.

Como es posible observar existe una analogía con la Ley de decaimiento radiactivo, por lo que es posible aproximar la vida media a un espesor medio, que sería definido como: el espesor másico con el que se llega a la mitad de la intensidad inicial de las partículas; cuya fórmula matemática es la siguiente: ^{10, 11}

$$X_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (17)$$

2.1.6.2 Espectro γ

Si los rayos γ son absorbidos por un detector adecuado este produce pulsos de intensidad proporcional a la energía absorbida. Pero no todos los rayos gamma transfieren el total de su energía al detector, por lo que una región ancha y baja aparecerá antes del pico correspondiente a la energía de dichas partículas, si se graficara la energía de estas contra la actividad de una fuente determinada. Cuando es posible adecuar un equipo electrónico adicional al detector, este es capaz de catalogar las intensidades de los pulsos producidos por el detector por el paso de los rayos gamma y, en el caso de un analizador multicanal, relacionar las intensidades de los pulsos con canales, a los cuales se les ha asignado una energía fija. De este modo es posible medir el espectro gamma de cierto material, emisor γ . ^{10, 11}

2.1.7 Efectos biológicos de la radiación

La radiación ionizante afecta al tejido biológico a través de dos mecanismos: La ionización de las moléculas biológicas y la alteración del ADN de las células. El primer mecanismo se debe a la ionización de moléculas como el agua, que a su vez forman radicales libres, estos son los culpables del daño causado. La alteración del ADN de las células tiene tres posibilidades, que la célula detecte y repare el daño, que la célula detecte el daño y al no poder repararlo muera (apoptosis) o, que la célula sufra una mutación no letal y esta se herede a las células hijas por medio de la división celular y se desarrolle un cáncer.

Los efectos biológicos de la radiación se clasifican en: Estocásticos, estos efectos no requieren de una dosis umbral para su aparición; los Deterministas, estos efectos aparecen cuando la dosis supera un valor umbral y la gravedad del daño aumenta con la dosis. Un ejemplo de los primeros son el desarrollo de un cáncer y ejemplos de los segundos son esterilidad, caída del cabello, cataratas, eritema, quemaduras, etc. ¹²

2.1.8 Unidades de la radiación ionizante y dosis

Al paso de la radiación ionizante por la materia, se van formando pares iónicos, de aquí que la ionización se dé en unidades de carga por unidades de masa, la unidad para este fenómeno es el Röntgen (R) que se define como la cantidad de exposición a la radiación, X o γ , necesaria para que la emisión corpuscular asociada pueda producir una carga de una unidad electrostática en iones de uno u otro signo por 0.001293g de aire, esto equivale a 1.61×10^{15} pares de iones formados/Kg de aire. La equivalencia con la unidad del SI (C/Kg) es $1R = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/Kg}$.¹³

Para el SI (Sistema Internacional de Unidades) la dosis absorbida se define como la cantidad de radiación que disipa un Joule de energía por kilogramo. La unidad es el Gray (Gy) que equivale a 1J/Kg. Una unidad utilizada anteriormente es el RAD, esta unidad equivale a 100erg/g, por lo que la equivalencia con el Gray es $1\text{Gy} = 100\text{RAD}$.

Los efectos biológicos no solo dependen de la cantidad de energía que llegara a disipar la radiación, sino también de que tan rápido se absorbe, de el alcance de la radiación y de otros factores, por ello se cuenta con la unidad de dosis equivalente, esta es el Sievert (Sv), a pesar de que tiene la misma equivalencia que un Gray (1J/Kg), está corregido para los posibles efectos biológicos. La dosis equivalente tiene un mayor significado biológico que la dosis absorbida. La dosis equivalente se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\text{Dosis equivalente} = \text{Dosis absorbida} * \text{Factor de calidad} \quad (18)$$

Este factor de calidad tiene un valor de 1 para radiación X y la radiación gamma. Las unidades de dosis equivalente miden la severidad del daño biológico causado y, está relacionado con su poder de penetración. Una cantidad empleada en seguridad radiológica para expresar esto, es la Energía Lineal Transferida (LET por sus siglas en ingles) que es la cantidad de energía perdida por dicha radiación en una unidad de longitud de su trayectoria y, se expresa en Kiloelectrovolt por micrómetro (KeV/ μm). La LET representa la velocidad con la cual la energía de las partículas cargadas se transfiere a los átomos, esta está en función directamente proporcional a la energía de las partículas así como de su carga.

Anteriormente se utilizaba otra unidad para la dosis equivalente, estos son los rem, su equivalencia con los sievert es $1\text{Sv} = 100\text{rem}$.^{12, 14, 1}

2.2 Instrumentación del método

Para la detección y cuantificación de potasio propuesta y validada en este trabajo se utiliza la espectroscopia gamma del potasio 40, radioisótopo natural del potasio que decae liberando un rayo gamma de energía de 1456KeV.⁴

Para la detección y cuantificación de los rayos gamma emitidos, así como para la construcción del espectro gamma del radionúclido antes mencionado, se utilizó un contador de centelleo de NaI activado con Tl de 3"x3" controlado por el programa "MAESTRO" 1997. A continuación se hace un pequeño estudio y descripción de los detectores de centelleo como instrumento de detección y cuantificación gamma.

2.2.1 Detectores de centelleo

Cuando una partícula cargada o un rayo X o gamma atraviesa una sustancia luminiscente, pierde energía al excitar su luminiscencia, dando lugar a la emisión de luz visible o ultravioleta. Esta luz resultante puede alcanzar el cátodo de una fotocelda suficientemente sensible, resultando en un pulso eléctrico como respuesta a la llegada de cada partícula o fotón. El conjunto constituye un detector de centelleo.

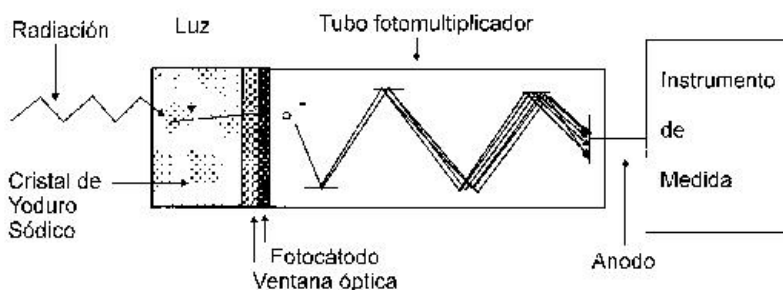


Figura 2.4 Esquema de un detector de centelleo

El detector de centelleo consta, por consiguiente, de dos partes fundamentales: la sustancia luminiscente y la fotocelda, esta generalmente es un tubo fotomultiplicador. El conjunto se monta dentro de una envoltura opaca a la luz natural, pero a través de la cual puede penetrar la radiación a detectar.¹⁵

2.2.2 Sustancias luminiscentes

Las características de un material centellador ideal son:

- a) Debe de convertir la energía cinética de la radiación nuclear en energía luminiscente detectable con alta eficiencia de centelleo.
- b) La conversión de la energía a luz debe ser tan proporcional como sea posible.
- c) El medio debe ser transparente a la longitud de onda de su propia emisión para una buena colección de luz.
- d) El tiempo en el que decae la luminiscencia debe ser corto e inmediato
- e) Debe tener un índice de refracción cercano al del vidrio (1.5) para asegurar el paso eficiente de la luz del centellador.

Cuando una partícula cargada o un rayo x o gamma atraviesa una sustancia transfieren su energía a los electrones de esta, los cuales son excitados a niveles más altos de energía. Estos electrones regresan a su estado normal por distintos procesos, al proceso en el que los electrones regresan a un estado inferior de energía por medio de la emisión de luz se le llama fluorescencia. Cuando algunas sustancias o configuraciones poseen estados excitados metaestables, perduran cierto tiempo, a este fenómeno se le llama fosforescencia y es por lo general con una longitud de onda más grande que la fluorescencia y mucho más lento. La fluorescencia retrasada corresponde al mismo espectro que la fluorescencia inmediata, pero el tiempo de emisión después de la excitación es más largo.

Las sustancias centelladoras comúnmente empleadas en detectores de centelleo suelen ser cristales inorgánicos o bien compuestos orgánicos en forma de cristales o disoluciones de ellas. Las sustancias fluorescentes inorgánicas más utilizadas en detectores de centelleo son el sulfuro de zinc activado con plata ZnS (Ag) y el ioduro de sodio activado con talio NaI(Tl). Este último es el más utilizado en detectores de centelleo, por su alta eficiencia de conversión luminosa para electrones rápidos, su transparencia para la radiación luminosa emitida y el hecho de que más del 80% de su peso está constituido por átomos de iodo, elemento de número atómico alto ($Z = 53$) y que por consiguiente, presenta una gran sección eficaz para la interacción fotoeléctrica con la radiación gamma.

La función de los activadores, como el caso del talio en el NaI(Tl) es correr la longitud de onda de la emisión hacia el rojo. La mayoría de los centelladores emiten la luz en el intervalo del ultravioleta, mientras que la máxima eficiencia de detección de los fotomultiplicadores es en el azul. Por ello se agregan activadores para lograr que la emisión del centellador sea en una longitud de onda más cercana al máximo de detección del fotomultiplicador.^{15, 10}

2.2.3 Fotomultiplicadores

Un tubo multiplicador es en esencia, una celda fotoeléctrica de extraordinaria sensibilidad, provista fundamentalmente de un fotocátodo que desprende electrones bajo la acción de la luz y una serie de electrodos llamados dinodos, contra los que van chocando sucesivamente los electrones desprendidos del fotocátodo, después de ser acelerados por una diferencia de potencial conveniente; todo ello encerrado en un tubo al vacío.

Acelerados por las diferencias de potencial entre los dinodos, cada electrón al chocar contra un dinodo arranca de él tres o cuatro electrones secundarios, los cuales también son acelerados y van a chocar contra el dinodo siguiente, formándose así una avalancha de electrones, que después de chocar y multiplicarse en el último dinodo inciden sobre un ánodo colector donde se origina el impulso eléctrico correspondiente. La diferencia de potencial entre cada dinodo es manejada por un circuito externo que generalmente se diseña para que la diferencia de potencial total se divida en partes iguales entre todos los dinodos, excepto entre el cátodo y el primer dinodo, en donde se requiere mayor diferencia de potencial para optimizar la recolección de los primeros electrones.

Una característica indeseable de los fotomultiplicadores son los llamados pulsos parásitos, estos se originan por el fenómeno termoeléctrico, aun en ausencia de radiación y en obscuridad total, por efecto del calor algunos electrones son desprendidos del fotocátodo y dan como resultado una pulsación eléctrica.¹⁵

2.2.4 Espectroscopia gamma con detectores de centelleo

Los mecanismos de la interacción de la radiación ionizante con el material del detector y con los materiales cercanos al detector producen la forma del espectro.

Para la radiación gamma se pueden tener tres tipos de interacciones predominantes: el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton y la producción de pares. El efecto de todos ellos sobre el detector y sus alrededores se especifica en la siguiente figura:

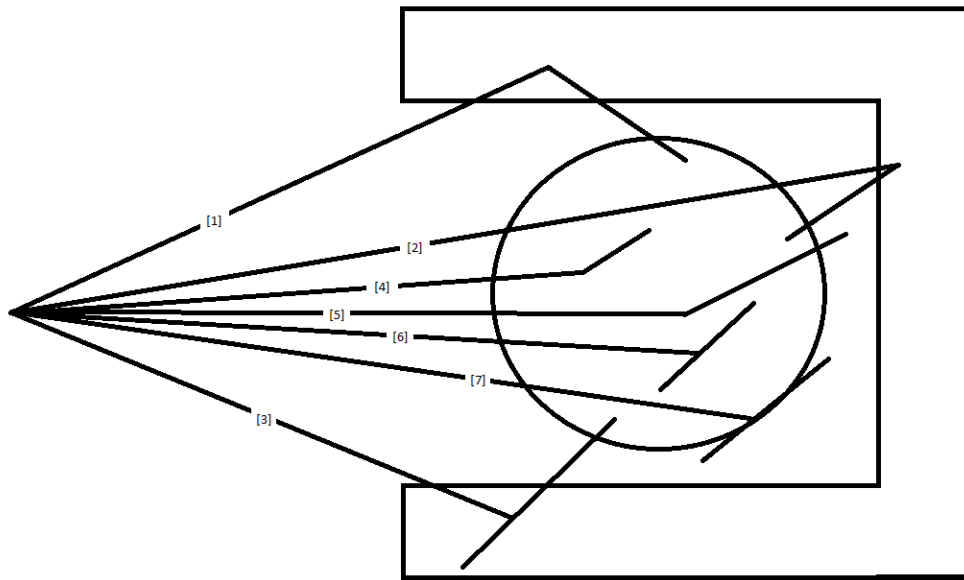


Figura 2.5 Principales tipos de interacción de los rayos gamma con el detector y los alrededores, [1] Absorción fotoeléctrica del blindaje y emisión de rayo X característico, [2] Retrodispersión, [3] producción de pares en el blindaje, [4] Efecto Fotoeléctrico, [5] Compton continuo, [6] Escape simple [7] Escape doble.

Existe la probabilidad de que dos rayos gamma lleguen al detector con una diferencia de tiempo menor al tiempo de resolución del detector y por tanto, al ocurrir esto el detector lo tomará como un solo rayo pero del doble de energía, a esto se le conoce como pico suma.

En detectores con centellador pequeño la altura del pico proveniente de la distribución Compton tiende a ser la misma que la del fotopico producido por el efecto fotoeléctrico del rayo gamma en el detector y, cuando la energía de la radiación gamma es mayor a 1.02MeV la probabilidad del escape doble es muy grande. Para un centellador de tamaño intermedio se disminuyen los efectos anteriores aumentando la probabilidad del efecto fotoeléctrico pero, la probabilidad de un escape simple toma importancia. Mientras que si las dimensiones del centellador son mayores, se maximiza el efecto fotoeléctrico y el efecto Compton se da tantas veces que el rayo gamma cede toda su energía contribuyendo al fotopico; las probabilidades de los escapes simples y dobles se acercan a un valor de cero. Dicho todo lo anterior, entre mayor sean las dimensiones del centellador el espectro tiende a ser únicamente el fotopico disminuyendo las señales de las demás interacciones. Teniendo como desventaja el alto costo del equipo y la baja eficiencia en la colección de luz.¹⁵

2.2.5 Resolución de energía en un espectro gamma

La medida de la anchura del fotopico proporciona información de la resolución del espectrómetro, que se define como el ancho completo del fotopico a la mitad de su altura expresado en unidades de energía dividido entre la energía del fotopico, es decir: ¹⁵

$$R = \frac{\Delta E}{E} * 100\% \quad (19)$$

2.2.6 Calibraciones en eficiencia y en energía

Los datos acumulados en un espectrómetro gamma se exhiben en términos de cuentas por canal en el eje vertical contra número de canal en el eje horizontal. El número de canal es en realidad irrelevante hasta que se ha calibrado el multicanal en unidades de energía transferida al cristal por acción de la radiación gamma incidente.

Para realizar la calibración en energía y asignar un valor de energía a cada canal, es necesario obtener un espectro de radionúclidos patrón con emisiones gamma de energías bien conocidas, que se asocian con el centroide de cada fotopico del espectro de los radionúclidos patrón.

La eficiencia de conteo de un equipo se define como la relación entre la tasa de conteo registrada en el fotopico y la intensidad de la radiación gamma de la energía correspondiente, es decir:

$$\varepsilon = \frac{\frac{\#C}{T_L}}{A * Ab * P_{GE}} \quad (20)$$

Donde #c es el número de cuentas registrado por el equipo, T_L es el tiempo vivo de conteo, A es la actividad del elemento, Ab es la abundancia del radionúclido en el elemento y P_{EG} es la probabilidad de la emisión gamma del radionúclido. ^{3, 15, 10}

2.2.7 Evaluación de los espectros gamma

Una vez que se ha calibrado el espectrómetro en energía y en eficiencia se pueden evaluar muestras. Cuando el espectro de una muestra no presenta fotopicos traslapados se puede analizar de una manera muy simple. La actividad del radionúclido analizado en una muestra se calcula de la siguiente manera:

$$A = \frac{\#C}{T_L * \varepsilon} \quad (21)$$

En esta ecuación ε representa a la eficiencia calculada en la calibración en eficiencia, T_L es el tiempo vivo de conteo y $\#C$ es el número de cuentas obtenidas con el equipo. ^{15, 3}

2.3 Absorción de la luz

Cada especie tiene la capacidad de absorber su propia frecuencia característica de la radiación electromagnética. Este proceso transfiere energía a la especie irradiada y provoca una disminución en la radiación electromagnética incidente. Por consiguiente, la absorción de la radiación atenúa el rayo incidente de acuerdo a la Ley de absorción.

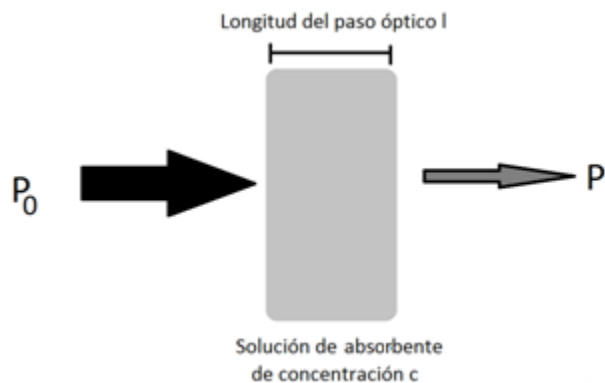


Figura 2.6 Fenómeno de absorción de la energía electromagnética

De acuerdo a lo anterior, se define a la transmitancia como el cociente de la intensidad detectada después de haber pasado a través de la muestra y la intensidad del haz de luz antes de pasar a través de ella.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (22)$$

La capacidad que tienen las especies de absorber cierta cantidad de energía luminosa es llamada absorbancia, y está en función de la transmitancia como se ve a continuación:

$$A = -\log T = \log \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (23)$$

La Ley de Beer afirma que este fenómeno de absorbancia está en función de tres parámetros: de la naturaleza de la especie (ϵ , absortividad molar), de la longitud del paso óptico (l) y de la concentración de la especie absorbente en la muestra (c , molar):

$$A = -\log T = \log \left(\frac{P_0}{P} \right) = \epsilon l c \quad (24)$$

Los análisis espectroscópicos se basan en este fenómeno de absorción de la energía electromagnética.¹⁶

2.3.1 Espectroscopia Atómica (AS)

La espectroscopia atómica es un método que permite llevar a cabo un análisis cuantitativo de entre 70 a 80 elementos. Los límites de detección para muchos de estos elementos es de menos de una parte por mil millones. La espectroscopia atómica puede estar basada en la medición de la absorción, emisión o fluorescencia. La espectroscopia de absorción atómica (AAS) es la que más se utiliza de las tres.¹⁶

2.3.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

Como en todos los métodos espectroscópicos atómicos, en la espectroscopia de absorción atómica es necesario llevar la muestra a un estado de vapor atómico. Este proceso, es conocido como atomización, consiste en volatilizar la muestra y descomponerla en sus átomos y quizá algunos iones gaseosos. Para la atomización de las muestras que se van a analizar por espectroscopia de absorción atómica se utiliza principalmente la atomización a la flama o la atomización al horno.

El principio de operación de un espectrómetro de absorción atómica se muestra en la siguiente figura:

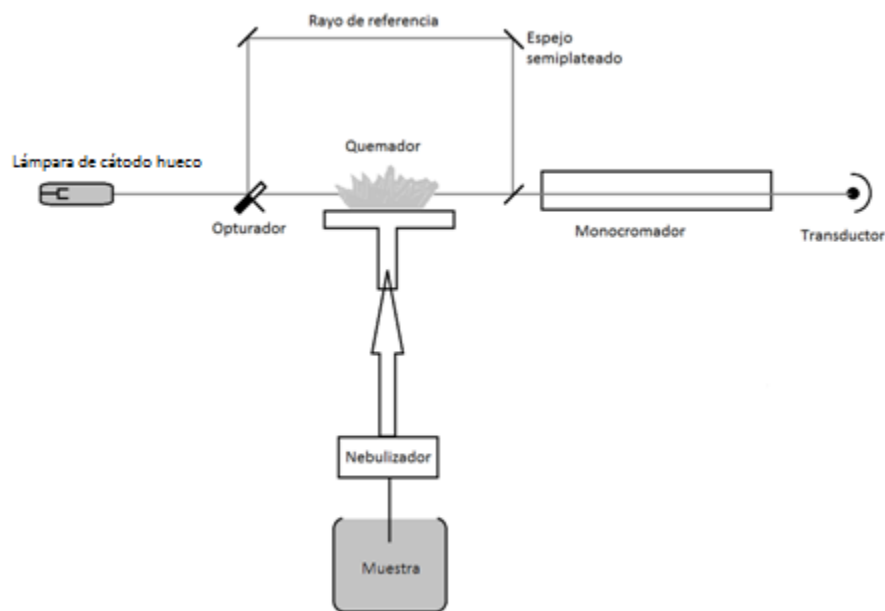


Figura 2.7 Principio de operación de un espectrómetro de AAS a la flama

La radiación de elemento que interesa, cuya fuente suele ser una lámpara de cátodo hueco, se dirige a través de la flama que contiene el gas atómico. La solución del analito se nebuliza por medio de un atomizador o nebulizador en finas gotas y se llevan a la flama. El disolvente de las gotas se evapora de inmediato, las partículas de sal se descomponen en átomos, iones y electrones. Los átomos de la

muestra absorberán la radiación que emita el mismo elemento en la lámpara de cátodo hueco, con lo que se atenúa la energía de la fuente. Mediante un monocromador se separa la línea espectral del elemento que interesa de cualquier otra radiación proveniente de la fuente o de la flama. La energía luminosa de la fuente, se transforma en corriente eléctrica por medio de un fotomultiplicador.

La AAS en horno, o electrotérmica, requiere el mismo equipo que se muestra en la figura 2.7, salvo que se utiliza un atomizador electrotérmico en lugar de un quemador. Se toman pequeños volúmenes de muestra, normalmente unos microlitros, y se depositan en el horno. Con un programa de calentamiento progresivo se evapora el disolvente de la muestra, la materia orgánica se reduce a cenizas o carbón y finalmente se forma el vapor atómico. La AAS electrotérmica es de uno o dos órdenes de magnitud más sensible que la AAS a la flama.

La AAS electrotérmica y a la flama son sólo técnicas cuantitativas dado que, para cada elemento, se debe utilizar una lámpara específica de cátodo hueco. El análisis cuantitativo basado en la ley de Beer para el análisis de absorción molecular se aplica igualmente en la absorción atómica. Este método es bastante selectivo debido a que las líneas que emite la lámpara de cátodo hueco son muy finas (de 0.002nm a 0.005nm). Además, con la atomización en horno se pueden hacer análisis en volúmenes muy pequeños, como de algunos microlitros de muestra. En condiciones normales, la AAS en flama puede dar desviaciones estándar mínimas. En cambio, la AAS electrotérmica tiene menos precisión por que se utilizan volúmenes más pequeños de muestra y los errores relativos pueden ser de 10% o menos.¹⁶

2.4 Validación

Un método analítico se define como la descripción de la secuencia de actividades, recursos materiales y parámetros que se deben cumplir, para llevar a cabo el análisis de un componente específico de la muestra. Un analito se define como un componente específico de una muestra a medir en un análisis; por lo que un método analítico mide un componente específico (analito) en una muestra y como todo proceso de medición, este debe ser confiable para ser utilizado con un propósito definido. La validación de métodos analíticos es el proceso por el cual se demuestra, por estudios de laboratorio y análisis estadísticos, que la capacidad del método satisface los requisitos para la aplicación analítica deseada; es decir cumple con su propósito.

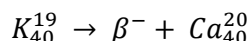
Como es bien sabido, todo producto; ya sea farmacéutico, químico o alimenticio; debe reunir atributos de identidad, pureza, concentración, potencia, inocuidad y disponibilidad para cumplir con los aspectos normativos oficiales e internos y no menos importantes, los éticos, por lo que si un método analítico, que finalmente es el medidor de las características críticas de la calidad del producto, no es confiable, se corre el grave riesgo de afectar al usuario.

Desde este enfoque, la validación de los métodos analíticos es un sistema involucrado en los procesos de fabricación en el área de calidad de la empresa y bajo la filosofía de la validación, las Autoridades Regulatorias verifican que las empresas sustenten estos sistemas con actividades documentadas, como se indica en la NOM-059 SSA1 numerales 5.6.3, 5.7.4, 9.11.3, 9.11.5, 9.12.3 y en otros lineamientos regulatorios internacionales como la ISO 17025.^{5, 8, 17-21}

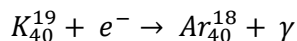
2.5 Principio del Método

La presencia de un radioisótopo en el potasio natural, nos proporciona un parámetro de medición del potasio total contenido en una muestra. La metodología de medición de potasio por medio de la radiactividad natural del potasio 40, tiene como principio que 12 de cada 100,000 átomos de potasio poseen un neutrón más en su núcleo que los hace inestables. Según lo revisado en el apartado de radiactividad 2.1, existen dos procesos por los cuales se puede llegar a la estabilidad cuando un núcleo poseen un neutrón excedente, la emisión beta negativa (β^-) y la captura electrónica (EC). En el caso del potasio cuarenta las reacciones de decaimiento son las siguientes:

Emisión beta:



Captura electrónica:



Estas dos reacciones ocurren con una probabilidad distinta, es más probable que un átomo de potasio 40 decaiga emitiendo una partícula beta negativa (89%), que por una captura electrónica (11%).

Sabiendo que es más sencillo medir la radiación gamma, esto debido a su gran poder de penetración (alcance), de tal forma que aun a pesar de la baja probabilidad que tiene un átomo de potasio 40 de emitir un rayo gamma, se hace más factible la medición de esta para la cuantificación del potasio total.

La actividad de un radionúclido es proporcional al número de átomos que están dispuestos a decaer.

$$A \propto N \quad (25)$$

En el caso del potasio, 12 de cada 100,000 átomos son radiactivos, pero solo 1.32 átomos de cada 100,000 puede ser medido por la espectroscopia gamma.

La forma de eliminar la proporcionalidad en la ecuación es agregando una constante, esta constante es conocida, en el caso del proceso de decaimiento radiactivo, como la constante de decaimiento y, se define como la probabilidad de que se dé el fenómeno de decaimiento; sabiendo que este es un proceso azaroso en el tiempo. De modo que la ecuación (25) anterior queda como:

$$A = \lambda N \quad (26)$$

En el apartado 1 (Introducción) se dijo que el tiempo de vida media para el potasio 40 es de 1.28×10^9 años, por lo que se considera que la actividad de dicho radionúclido no cambia significativamente en lapsos de tiempo con órdenes de magnitud de la vida humana en la tierra (miles de años).

Por lo que haciendo la medición del espectro gamma de alguna muestra a analizar y contando la actividad que dicha muestra tiene, con una energía de 1456KeV (1456KeV es la energía del rayo gamma emitido por el potasio 40 en el proceso de captura electrónica⁴), es posible relacionar esta actividad con la cantidad total de potasio natural en dicha muestra.

Para esto es necesario contar con las características del potasio natural (como su peso atómico 39g/mol) y las características del potasio 40 (tiempo de vida media 1.28×10^9 años, abundancia isotópica 0.0118% y probabilidad de decaer por captura electrónica 11%). Con los datos anteriores y sabiendo que la constante de decaimiento se define como el logaritmo natural de 2 entre el tiempo de vida media, es posible calcular la actividad total específica del potasio:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (27)$$

$$A = \frac{\ln 2 * N_A * A_R}{t_{1/2} * AW_K} = \frac{((0.693)(6.022 \times 10^{23})(0.000118))}{((1.28 \times 10^9)(365 * 24 * 60 * 60)(39))} = 31.28 Bq/g$$

Donde N_A es el número de Avogadro, A_R es la abundancia relativa del potasio 40 (0.000118), $T_{1/2}$ es el tiempo de vida media en segundos y AW_K es el peso atómico del potasio natural. De esta forma sabemos que un gramo de potasio natural nos proporciona una actividad total de 31.28Bq, esta debida a la emisión beta y a la captura electrónica. Si la probabilidad de decaimiento por captura electrónica es de 11% tenemos que:

$$A_\gamma = 0.11A_T = (0.11)(31.28 Bq/g) = 3.44 Bq/g$$

Esta actividad de 3.44Bq/g es solo debida a la captura electrónica, que es la radiactividad medida en un espectro gamma. De esta forma es posible relacionar la actividad gamma (con una energía de 1456KeV) de una muestra, con la cantidad de potasio total contenido en esta.^{3,1}

Capítulo 3: Procedimiento experimental

A continuación se describen los materiales y reactivos utilizados durante el desarrollo del proyecto, así como el procedimiento experimental utilizado para la calibración del equipo y la construcción de las curvas de calibración. De igual forma se describen las pruebas utilizadas para evaluar la precisión, exactitud, sensibilidad, etc.

3.1 Materiales y reactivos.

Para la detección y cuantificación gamma se utilizó un equipo de centelleo de ioduro de sodio con trazas de talio, tipo Pozo Bicron 3"x3" marca Labtech, con un fuerte blindaje de bajo conteo de fondo de plomo marca Mymisa distribuida por Medidores Industriales y Médicos S.A. de C.V. México. Este equipo es controlado por una PC la cual tiene cargado el programa, de detección radiactiva, Maestro (Maestro Program ACERPOWER 5200MCB 1997) distribuido por EG GORTEC.

Los contenedores utilizados fueron los Marinelli Beaker 533N de 500mL (hecho de polipropileno grado alimenticio con forma cilíndrica y espacio anular para contener la muestra).

Para la elaboración de las mezclas sólidas, se utilizó carbonato de calcio (Calcium carbonate SigmaUltra C4830-500G) del proveedor Sigma Aldrich. Como fuente de potasio se utilizó cloruro de potasio (Potassium chloride Sigma P9541-500G) del mismo proveedor.

Para la calibración en energía fue utilizado un multinúcleo estándar, que es una mezcla homogénea de radionúclidos (Marinelli Beaker (533N) 500mL, 499.9g ^{137}Cs 193KBq = 5.512 μCi Total Activity) cuyo proveedor es Isotope Products. En el caso de la calibración en eficiencia fue utilizado un estándar casero de KCl (Potassium chloride Sigma P9541-500G)

3.2 Obtención de un espectro

Para la obtención de un espectro gamma, se coloca la muestra dentro del marinelli, teniendo cuidado de no rebasar la marca de llenado. Este marinelli se coloca dentro del equipo de detección y en la función "preset limits" ubicado en el apartado de "Acquire" se coloca el tiempo a analizar, en segundos. Después de haber acotado el tiempo de conteo se comienza a construir el espectro con la función "start" ubicada en el mismo apartado.

3.3 Procedimiento de calibración

Para la calibración en energía se programa el equipo para contar por un tiempo de entre 1 a 2h el marinelli beaker multinúclido (Marinelli Beaker (533N) 500mL, 499.9g $193\text{KBq} = 5.512\mu\text{Ci}$ Total Activity). Después de la obtención del espectro gamma de dicho marinelli, se marcan los tres picos principales en el espectro, con la Función “Mark Pick” ubicada en “ROI”, luego se hacen corresponder los canales en los que aparecen los picos de ^{137}Cs (662KeV) y ^{60}Co (1173.15KeV y 1331.3KeV)⁴ con sus energías respectivas, haciendo uso de la función “Calibrate” ubicada en “Calculate” proporcionados por el programa Maestro (Maestro Program ACERPOWER 5200MCB).

En el caso de la calibración en eficiencia se pesa un marinelli beaker vacío y, posteriormente se llena hasta la marca con KCl (Potassium chloride Sigma P9541-500G) después de obtener su espectro, se marca el fotopico, de la manera descrita anteriormente, y se procede al cálculo de las cuentas contenidas en el área bajo el pico. Este cálculo se hace con la función “pick info” ubicada en el apartado “Calculate”. El tiempo de conteo va desde media hora hasta una hora, dada la actividad específica de 1.8Bq/g que posee el cloruro de potasio.

3.4 Mezclas sólidas de carbonato de calcio y cloruro de potasio

Para la homogeneización de las mezclas sólidas se utilizó un procedimiento descrito en la literatura por Levi y Alfassi, en el que proponen la elaboración de estándares caseros para la calibración en eficiencia de equipos de detección radiactiva gamma. El procedimiento consiste en pesar una cantidad de soluto, en este caso cloruro de potasio, y pesar la misma cantidad de disolvente, carbonato de calcio, se mezclan perfectamente estas dos cantidades, obteniéndose así el doble de peso que la cantidad pesada inicialmente de soluto. Posteriormente se pesaba una cantidad de disolvente igual al peso de la primera mezcla y se vuelve a homogeneizar. Este procedimiento se repite hasta alcanzar el peso deseado,^{22, 23} por lo que se desarrolla un algoritmo matemático presentado en el apartado 4.3.

3.5 Parámetros de validación

Precisión del sistema. Un analista debe preparar por lo menos un triplicado de soluciones a la concentración del analito que represente la concentración de la solución de referencia analizada, o en ciertos casos el 100% de la muestra procesada para su medición preparada por disolución o por pesadas independientes^{8, 20}. Medir la respuesta analítica bajo las mismas condiciones. Dados los datos reportados en la literatura⁷ las concentraciones de potasio en los productos de consumo cotidiano van desde 0.39% en masas hasta casi 5% en tabaco, por lo que se decidió preparar soluciones con concentraciones que van desde 0.39% hasta 6.59%, mezcladas con el método descrito anteriormente.

Linealidad. Un analista debe preparar por lo menos por triplicado 5 niveles de concentración (intervalo) de la solución de referencia, ya sea por disolución o por pesadas independientes. Medir la respuesta analítica bajo las mismas condiciones. Los 5 niveles de concentración a preparar son 0.39%, 0.89%, 1.49%, 3.14% y 6.59%.²⁰

Selectividad o especificidad. Se miden placebos analíticos, mezclados con las posibles sustancias que potencialmente interfieran con la medición del analito. Dada la naturaleza del método solo se busca en la literatura energías de rayos gamma parecidas a la energía del rayo gamma emitido por el ⁴⁰K y, se busca la abundancia isotópica de dicho radionúclido.^{7, 20, 21, 24}

Exactitud. Un analista debe preparar el placebo analítico con el tipo de componentes que generalmente están en la muestra y que puedan interferir en la medición. A la cantidad de placebo analítico equivalente a una muestra analítica se le añade una cantidad de analito equivalente al 100% de este en la muestra a analizar y, se calcula el porcentaje recuperado del analito. La respuesta analítica debe ser obtenida bajo las mismas condiciones, por el mismo analista.²⁰

Precisión del método. Analizar por triplicado una muestra homogénea del producto que tenga un nivel cercano al 100% o con una concentración incluida en el intervalo de linealidad del método, en días diferentes y por analistas diferentes.¹⁹⁻²¹

Limites de detección y cuantificación. Un analista debe preparar por lo menos tres niveles de concentración de la sustancia de interés y simultáneamente 5 blancos. (Reactivos, placebos analíticos, en este caso carbonato de calcio).²⁰

Sensibilidad. Se debe preparar por lo menos 5 niveles de concentración de la sustancia de interés, bajo las mismas condiciones, y proceder al cálculo de la pendiente de la recta que relaciona el nivel de concentración con la respuesta analítica.^{8, 21}

Robustez. Se deben establecer aquellos factores instrumentales y factores no instrumentales relacionados al propio método, que se consideren críticos. En cada condición de operación distinta; así como a la condición normal, analizar la misma muestra por lo menos por triplicado.²⁰

Comparación entre dos métodos. Se analizan placebos analíticos con niveles de concentración incluidos en el intervalo de linealidad de los dos métodos y se calcula el porcentaje de recobro para cada una de las mediciones realizadas por ambos métodos. Se calculan las varianzas del porcentaje de recobro para cada método.²⁰

Capítulo 4: Resultados y validación

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos en las calibraciones hechas al equipo en eficiencia y energía. Los resultados de los espectros gamma para las tres series de 5 niveles de concentración de potasio en carbonato de calcio, y los resultados de las pruebas de validación.

4.1 Calibración en energía

Las partículas gamma emitidas por los núcleos radiactivos poseen distintas energías, lo que hace posible su identificación. La sustancia fotoluminiscente, en este caso ioduro de sodio adicionado con talio, emite un haz de luz de una intensidad proporcional a la energía de la partícula gamma con la que interacciona.

El equipo es capaz de medir esta diferencia en las intensidades de los haces de luz emitidos, por lo que es posible cuantificar la energía con la que un rayo gamma es despedido por el núcleo de un átomo radiactivo.

Para tener la certeza de que cierto canal de medición del equipo equivale a cierta energía es necesario la calibración de este, regularmente el equipo es calibrado en KeV ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$). Para ello se cuenta con un marinelli que posee una mezcla de radionúclidos, emisores gamma, cuyas energías son bien conocidas. Junto con este marinelli se cuenta con el certificado de calibración de los radionúclidos presentes en la mezcla. Para fines de la calibración en energía del equipo utilizado en este trabajo, se utilizaron principalmente las energías de 662keV, 1173KeV y 1332KeV correspondientes a las emisiones gamma de los núcleos de ^{137}Cs y ^{60}Co .

La metodología de la calibración consiste en colocar el marinelli con la mezcla de radionúclidos. Se programa el equipo para que cuente alrededor de 1 a 2 horas y se obtiene el espectro gamma.

A continuación se marcan los fotopicos presentes en el espectro y se indica cuales son las energías a las que debería corresponder dicho canal donde se encuentran los fotopicos previamente marcados, esto con la función “*Calibration*”. El primer pico del espectro corresponde a la partícula gamma emitida por el átomo de ^{137}Cs (662KeV) y los picos siguientes corresponden a las dos partículas gamma emitidas por los átomos de ^{60}Co (1173KeV y 1332KeV)

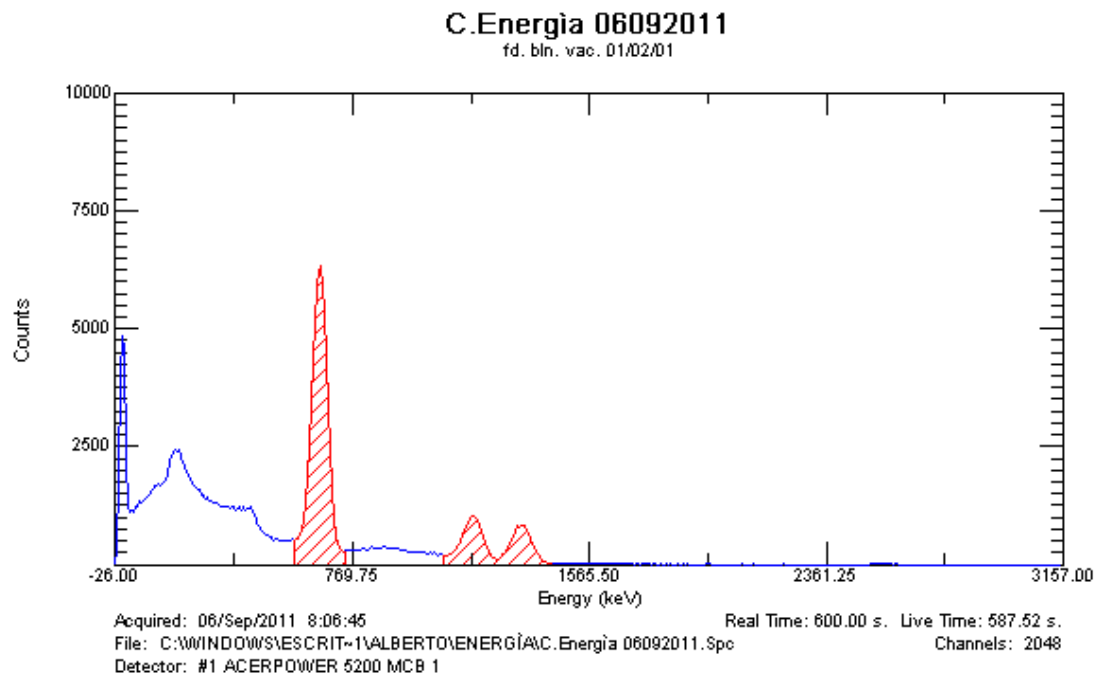


Figura 4.1 Espectro de calibración en energía, el primer pico corresponde al ^{137}Cs con una energía de 662Kev y los dos picos siguientes son debidos al ^{60}Co con energías de 1173.15KeV y 1331.3KeV respectivamente

Existen reportados en la literatura muchas metodologías para la calibración en la energía de fotodetectores gamma, con algunos radionúclidos naturales como el ^{40}K y el ^{228}Th , en las que se propone la fabricación “casera” de las referencias utilizadas en dicha calibración, con algunas ventajas, como es la mayor duración de la referencia, ya que la vida media de los radionúclidos utilizados es más grande que el de las mezclas comerciales y el bajo costo de preparación.^{22, 23}

Dicha calibración se llevaba a cabo aproximadamente cada semana, o cada vez que fuese necesario. Se hace para evitar corrimientos en los valores de energía, de las partículas analizadas, en los espectros calculados.

4.2 Calibración en eficiencia.

Tomando en cuenta que la vida media del ^{40}K es de 1.28×10^9 años, la abundancia del isotopo radiactivo 0.0118%, la probabilidad de captura electrónica 11% y el porcentaje de potasio dentro del cloruro de potasio 52%, sabemos que el cloruro de potasio tiene una actividad específica de 1.8Bq/g, esto quiere decir que en un gramo de KCl, en 10 min, aproximadamente 1080 núcleos de ^{40}K decaerán formando 1080 átomos de calcio y emitirán 1080 rayos gamma, dadas las interacciones de la radiación con el equipo, este no puede detectar las 1080 partículas involucradas, por lo que es necesario saber cuál es la eficiencia de conteo del equipo. Para ello se realiza una calibración de eficiencia.

La eficiencia de conteo depende muchos de factores, uno de ellos es la energía con la que la partícula es emitida, por lo que la eficiencia de conteo del equipo es distinta para cada radionúclido. Para la calibración de la eficiencia se utiliza el marinelli certificado. Este marinelli contiene una mezcla de radionúclidos. En el caso del marinelli utilizado los núcleos que aun contienen una actividad suficiente para ser medida son: Cs 137 con una energía de gamma de 662KeV y Co 60, con dos rayos gamma de distintas energías, 1331.33KeV y 1173.75KeV⁴. A continuación se presenta el espectro gamma del marinelli.

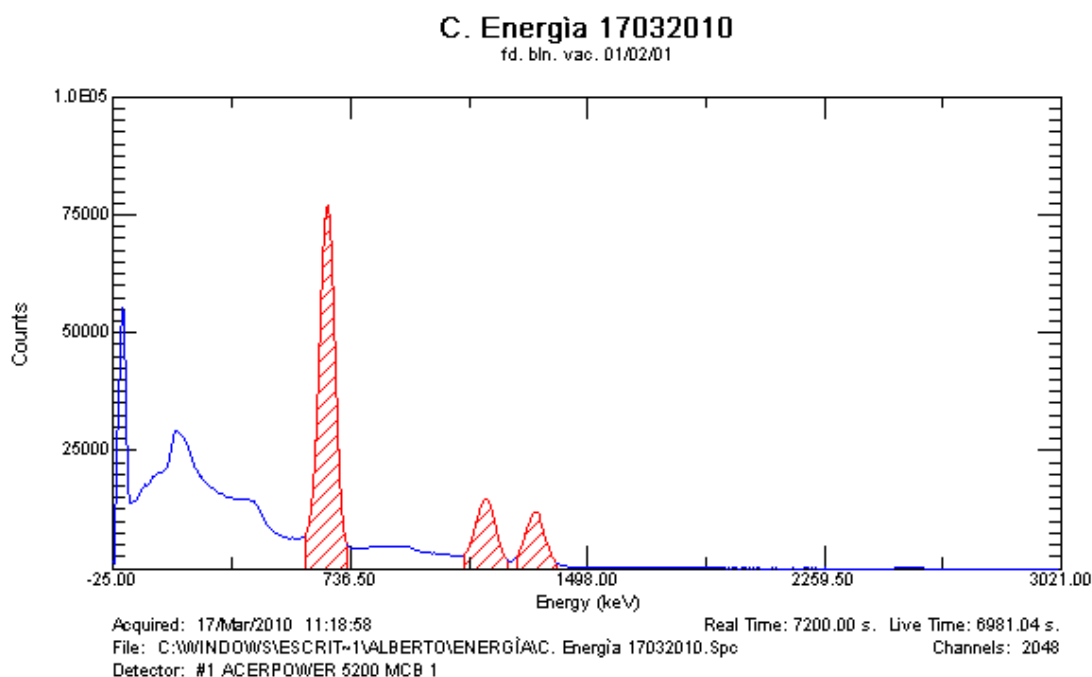


Figura 4.2 Espectro gamma del marinelli de calibración

Los datos obtenidos en la calibración de eficiencia se muestran a continuación:

Núclido	RT (s)	LT (s)	T1/2 (años)	A ₀ (μCi)	A ₀ (Bq)	Área neta	Área real	Efi. %
Cs 137	7200	6981.04	30.17	0.2536	7575.90	2479449	355.17	4.69
Co 60 1	7200	6981.04	5.272	0.2933	3189.94	424406	60.79	1.91
Co 60 2	7200	6981.04	5.272	0.2933	3189.94	526688	75.45	2.37

	Día	Mes	Año
Fecha de certi.	28	11	2000
Fecha de med.	17	3	2010

Energía KeV	Efi.%
662	4.69
1331.33	1.91
1173.15	2.37

Tabla 4.1 Resultados obtenidos en la calibración en eficiencia con el marinelli

La relación existente entre la eficiencia en la cuantificación y la energía de la partícula gamma, ajusta a una ecuación cuadrática, graficando los datos de la energía de la mezcla de núcleos del marinelli y la eficiencia calculada para cada uno de ellos, obtenemos una curva como la que se muestra a continuación:

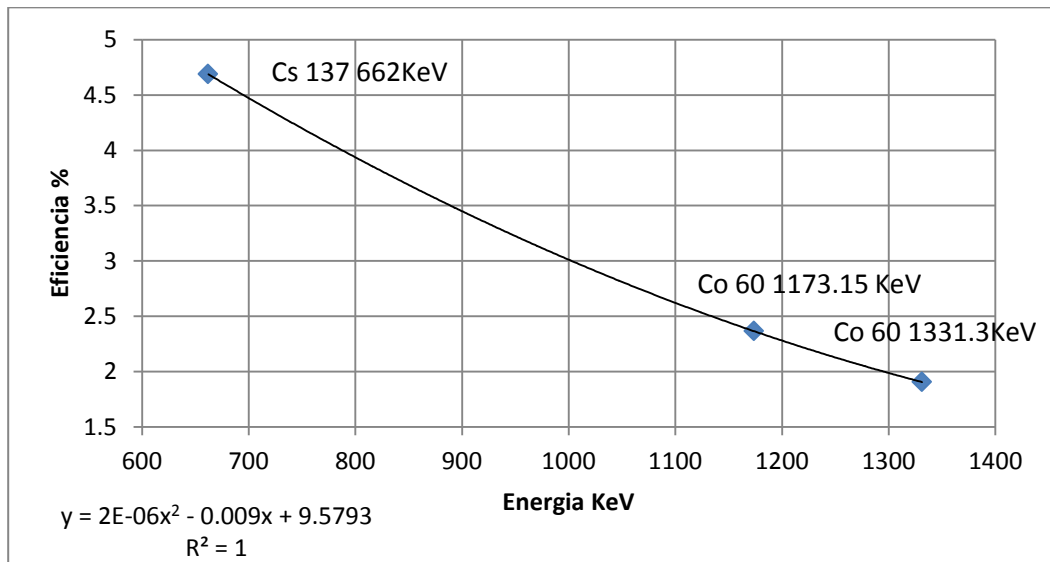


Gráfico 4.1 Relación entre eficiencia y energía

Ajustando una curva de segundo grado a la relación, podemos obtener la eficiencia para cualquier partícula con energías distintas a las utilizadas en la calibración.

Para el caso del método utilizado se prefirió hacer la calibración independiente para el KCl. Por lo que solo se colocó una cantidad conocida de KCl en un marinelli y se programa el equipo para un conteo de entre 30 minutos a hora y media, de esta forma se obtiene el espectro de energía gamma. Después de marcar el pico y calcular la información de este, es posible calcular la eficiencia de conteo del equipo por medio de la siguiente fórmula:

$$\varepsilon = \frac{A_T}{\#C/T_L} \times 100 \quad (28)$$

Donde A_T es la actividad teórica, que se obtiene multiplicando la actividad específica del cloruro de potasio por la cantidad, en gramos, que se colocó en el marinelli para la calibración en eficiencia. Y el número de cuentas ($\#C$) es el resultado arrojado por el equipo, dividido entre el tiempo vivo de conteo (T_L)³, que se obtiene con la función “*Pick info*”, después de haber marcado el pico.

A continuación se presentan algunas de las mediciones en la eficiencia realizadas durante la validación de método.

Fecha	$W_{T(g)}$	$W_{M(g)}$	$W_{S(g)}$	Ac. Teo. (Bq)	# C	R. T. (s)	L. T. (s)	D. T. %	cps	Corrxfondo Bq	Efi. %
01/06/2011	610	138.5	471.5	849.5	86844	3600	3590.16	0.27	24.19	23.97	2.82
20/06/2011	610	138.5	471.5	849.5	86155	3600	3481.5	3.29	24.75	24.53	2.89
18/05/2011	610	138.5	471.5	849.5	87861	3600	3562.64	1.04	24.66	24.44	2.88
07/02/2011	610	138.5	471.5	849.5	73815	3600	3004	16.56	24.57	24.35	2.87
28/04/2011	610	138.5	471.5	849.5	29320	1200	1197.08	0.24	24.49	24.27	2.86
20/05/2011	610	138.5	471.5	849.5	173735	7200	7035.96	2.28	24.69	24.47	2.88
26/04/2011	610	138.5	471.5	849.5	43589	1800	1782.04	1.00	24.46	24.24	2.85
07/04/2011	610	138.5	471.5	849.5	72601	3000	2991.74	0.28	24.27	24.05	2.83
28/04/2011	610	138.5	471.5	849.5	43589	1800	1782.04	1.00	24.46	24.24	2.85

Tabla 4.2 Eficiencias

Otro factor que afecta a la eficiencia de conteo del equipo, es la temperatura. Dado que el conteo de partículas gamma se lleva a cabo por la interacción de estas con una sustancia fotoluminiscente y, el haz de luz producido es detectado por un fototubo que amplía la señal por medio de una cascada de electrones, la temperatura afecta la resistencia de los materiales conductores presentes en el intensificador, por lo que no todas las partículas que llegan a provocar un haz de luz son contabilizadas, ya que el pulso eléctrico producido por los electrones en movimiento, no es suficiente como para que se produzca una señal. Según lo anterior, las eficiencias calculadas en meses durante los

cuales la temperatura es un poco más alta, la eficiencia no era del todo constante, por lo que se procedía a hacer una calibración de eficiencia, con un tiempo aproximado a una hora, entre cada una de las mediciones realizadas, para evitar errores debidos a la influencia de la temperatura sobre la eficiencia de conteo del equipo.

4.3 Construcción de las curvas de calibración

Las curvas de calibración son un método muy utilizado en la química analítica, para la cuantificación de un analito en una muestra a analizar. El método se basa en la obtención de una ecuación que relacione la variable independiente, la concentración, y la variable dependiente, la respuesta del equipo; esta relación debe ser lineal. Para la obtención de dicha ecuación se preparan soluciones con concentraciones conocidas del analito, y se obtiene la respuesta que el equipo da para cada una de estas soluciones. Después se grafican las respuestas obtenidas del equipo, contra la concentración del analito en la muestra que produjo dicha respuesta del equipo. Mediante una regresión lineal es posible conocer los parámetros que describen a una recta, como lo es la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente de correlación lineal. De esta forma es posible cuantificar el analito en una muestra con concentración desconocida, con el simple hecho de sustituir el resultado arrojado por el equipo, en la ecuación de la recta obtenida por la construcción de las curvas de calibración.

Para aplicar este método en la validación de una metodología, se deben calcular más parámetros, como lo son la linealidad, la sensibilidad, la repetibilidad, la reproducibilidad, etc. Todos estos fácilmente calculables a partir un análisis de regresión de las curvas de calibración construidas.

En este caso, el método se propone para la cuantificación de potasio en muestras sólidas, por lo que es evidente, que las soluciones a preparar deben estar en estado sólido. Esto representa cierto grado de dificultad, ya que lograr la homogeneidad en soluciones sólidas es un poco complicado. Aunado a que se deben preparar soluciones de distintas concentraciones evitando que la diferencia entre las densidades de dichas soluciones sea significativa.

Como patrón estándar se utilizó cloruro de potasio (KCl) y como disolvente se busco una sustancia que fuera fácilmente manejable y que, por obvias razones, no debía de contener potasio. Para este trabajo se eligió carbonato de calcio (CaCO_3) de alta pureza, en el que el proveedor reporta una cantidad de potasio menor al 0.005%.

Se midieron cinco niveles de concentración de potasio, en las mezclas con carbonato de calcio. Sabiendo que los niveles más bajos de concentración de potasio en las muestras reportadas son de alrededor de 0.3%, encontradas en las masas⁷, se buscó que la concentración más baja encontrada en las soluciones preparadas fuera 0.3%, el siguiente nivel de concentración fue 0.6% y así sucesivamente hasta llegar a una concentración de 6%.

El problema que se presenta ahora es que las densidades del carbonato de calcio y el cloruro de potasio no son muy similares (densidad del cloruro de potasio 1.9g/mL, densidad del carbonato de

calcio 2.7g/mL). Para evitar que la densidad de las muestras pueda afectar la detección gamma, se buscará que la densidad en todas las mezclas de carbonato de calcio con cloruro de potasio sea aproximadamente entre 0.34 a 0.5g/mL, ya que la mayoría de las muestras que han sido medidas y reportadas en la literatura⁷, tienen una masa de entre 170g y 250g por cada marinelli de 500mL.

Dados los requerimientos anteriores, se tenía que buscar una forma de homogeneizar las soluciones y, que la cantidad de cloruro de potasio fuera la necesaria para cubrir el porcentaje de potasio deseado, sin que la masa total de la muestra fuera muy distinta al intervalo de 170g a 250g.

Para cubrir con el requisito de que la muestra fuera homogénea, se decidió utilizar un método descrito en la literatura, este método fue utilizado para elaborar mezclas de leche en polvo y algún radionúclido, con el fin de que estas mezclas funcionaran como estándares de calibración para equipos de detección gamma. Dentro de los compuestos recomendados para dicho fin, se encontraba el cloruro de potasio. Para hacer la mezcla se medían cantidades iguales de cloruro de potasio y leche en polvo, se mezclaba muy bien esas dos cantidades. Después se media una cantidad de leche en polvo igual al nuevo peso de la mezcla y se volvía a mezclar. En seguida, se volvía a mezclar una cantidad de leche en polvo igual al peso de la nueva mezcla. Por ejemplo; si se mezclan 1g de cloruro de potasio y 1g de leche en polvo, la siguiente mezcla será entre 2g de leche en polvo y los ahora 2g de la mezcla anterior. Después de haber mezclado muy bien los 4g resultantes, se agregaban 4g de leche en polvo y se mezclaban con la mezcla anterior y así sucesivamente hasta alcanzar un peso adecuado para el marinelli.^{22, 23} El problema resultante es conocer la cantidad de potasio necesaria para alcanzar el porcentaje de potasio requerido, sin exceder el peso total de la muestra de entre 170g y 250g. Para lograr esto se utilizó el siguiente algoritmo matemático:

$$W_K = \left(\frac{\%K}{100}\right) * W_S \quad (29)$$

$$W_{KCl} = \left(\frac{39 + 35.5}{39}\right) W_K \quad (30)$$

$$W_{KCl} * 2^n = W_S \quad (31)$$

Aplicando logaritmos a la ecuación anterior (31) y despejando n obtenemos:

$$n = \frac{\log\left(\frac{W_S}{W_{KCl}}\right)}{\log 2} \quad (32)$$

Donde W_K es el peso del potasio, W_{KCl} es el peso del cloruro de potasio, W_S el peso total de la muestra y n es el número de veces que se debe combinar la muestra para obtener el peso de entre 170g y 250g. El valor de n se aproximó a un número entero por obvias razones. Los pesos de cloruro de potasio también se corrigieron tomando en cuenta el peso total de la muestra. En la siguiente tabla se muestran las aproximaciones hechas para la preparación de las mezclas.

%K req	W_{KCl} (g)	W_{KCl} corr(g)	N	n corr.	W_S	%K cal.
0.26	0.844	1.5	6.824	7	192	0.23
0.9	2.923	3	5.824	6	192	0.80
1.49	4.839	5	5.087	5	160	1.58
3.14	10.196	10	4.087	4	160	3.34
5	16.237	11	3.950	4	176	4.83
6	19.484	20	3.087	3	160	6.38

Tabla 4.3 Primeras aproximaciones de los pesos de cloruro de potasio requeridos

Los pesos de KCl utilizados, así como la cantidad de total de carbonato de calcio mezclada se muestran a continuación, junto con los porcentajes de potasio obtenidos en las mezclas con carbonato de calcio.

Peso del Marinelli (g)	136.4	137.6	138	137.6	137.3
Peso de $CaCO_3$ total y marinelli (g)	276.7	294.1	295	327.8	337.2
Peso del marinelli con muestra(g)	296.9	304.1	299.6	331.1	338.7
Porcentaje de potasio (%)	6.59	3.14	1.49	0.89	0.39

Tabla 4.4 Porcentajes de potasio obtenidos en las mezclas

Las soluciones anteriores fueron medidas en dos tiempos diferentes, en 12h y 24h, obteniéndose mejores resultados en las mediciones de 24h. Para tener una primera aproximación de los porcentajes de potasio, calculados a partir de las respuestas del equipo a las muestras, se utilizó el algoritmo matemático reportado en la literatura³. En las siguientes tablas se informan los resultados obtenidos; como el área neta del pico, el tiempo real de conteo, el tiempo vivo de conteo, y las aproximaciones de los porcentajes de potasio calculados:

Peso del marinelli	137.3g
Peso de marinelli con CaCO ₃	337.2g
Peso de marinelli con muestra	338.7g
Porcentaje de potasio	0.39%

T _{1/2}	1.28E+09
PM	39
N _A	6.02E+23
P _{EC,A}	0.00001298

Muestra	Cuentas	RT (s)	LT (s)	DT (%)	Efic. (%)	cps	%K	% de recobro
L6J	27499	86400	85605.26	0.920	2.822	0.321	0.518	132.843
J2J	27271	86400	86030.78	0.427	2.822	0.317	0.496	127.281
MIJ	26959	86400	85677.92	0.836	2.822	0.315	0.484	124.215
					PROM	0.318	0.499	128.113
					DESVEST	0.003	0.017	4.374
					CV	1.049	3.414	3.414

Tabla 4.5 Resultados obtenidos para la concentración de 0.39%

Peso del marinelli	137.6g
Peso de marinelli con CaCO ₃	327.8g
Peso de marinelli con muestra	331.1g
Porcentaje de potasio	0.89%

T _{1/2}	1.28E+09
PM	39
N _A	6.02E+23
P _{EC,A}	0.00001298

Muestra	Cuentas	RT (s)	LT (s)	DT (%)	Efic. (%)	cps	%K	% de recobro
L13J	31646	86400	80873.4	6.397	2.887	0.391	0.892	99.861
M14J	30831	86400	78242.12	9.442	2.887	0.394	0.906	101.460
M15J	31184	86400	78470	9.178	2.887	0.397	0.923	103.415
					PROM	0.394	0.907	101.578
					DESVEST	0.003	0.016	1.780
					CV	0.775	1.753	1.753

Tabla 4.6 Resultados obtenidos para la concentración de 0.89%

Peso del marinelli	138g
Peso de marinelli con CaCO ₃	295g
Peso de marinelli con muestra	299.6g
Porcentaje de potasio	1.49%

T _{1/2}	1.28E+09
PM	39
N _A	6.02E+23
P _{EC,A}	0.00001298

Muestra	Cuentas	RT (s)	LT (s)	DT (%)	Efic. (%)	cps	%K	% de recobro
J19M	20538	43200	41991.96	2.796	2.881	0.489	1.681	112.784
J30J	39901	86400	80635.92	6.671	2.867	0.495	1.725	115.756
M18M	41545	86400	84850.78	1.793	2.857	0.490	1.698	113.935
					PROM	0.491	1.701	114.159
					DESVEST	0.003	0.022	1.499
					CV	0.645	1.313	1.313

Tabla 4.7 Resultados obtenidos para la concentración de 1.49%

Peso del marinelli	137.6g
Peso de marinelli con CaCO ₃	294.1g
Peso de marinelli con muestra	304.1g
Porcentaje de potasio	3.14%

T _{1/2}	1.28E+09
PM	39
N _A	6.02E+23
P _{EC,A}	0.00001298

Muestra	Cuentas	RT (s)	LT (s)	DT (%)	Efic. (%)	cps	%K	% de recobro
M2A	66907	86400	86092.54	0.356	2.854	0.777	3.410	108.447
M13A	63911	86400	83438.3	3.428	2.831	0.766	3.368	107.123
L1A	64883	86400	83876.9	2.920	2.854	0.774	3.388	107.746
					PROM	0.772	3.388	107.772
					DESVEST	0.006	0.021	0.662
					CV	0.739	0.615	0.615

Tabla 4.8 Resultados obtenidos para la concentración de 3.14%

Peso del marinelli	136.4g
Peso de marinelli con CaCO ₃	276.7g
Peso de marinelli con muestra	296.9g
Porcentaje de potasio	6.59%

T _{1/2}	1.28E+09
PM	39
N _A	6.02E+23
P _{EC,A}	0.00001298

Muestra	Cuentas	RT (s)	LT (s)	DT (%)	Efic. (%)	cps	%K	% de recobro
M21J	112367	86400	80964.12	6.292	2.887	1.388	7.328	111.220
J16J	104839	86400	76956.5	10.930	2.887	1.362	7.167	108.787
J26M	65315	72000	47399.28	34.168	2.877	1.378	7.291	110.661
PROM						1.376	7.262	110.223
DESVEST						0.013	0.084	1.274
CV						0.936	1.156	1.156

Tabla 4.9 Resultados obtenidos para la concentración de 6.59%

Se graficó el valor de las columnas de cps; que es la división de las cuentas obtenidas por el equipo entre el tiempo vivo de conteo (LT), contra porcentaje de potasio; calculado con los pesos de la muestra, el marinelli y la cantidad total de CaCO₃ adicionada; multiplicado por el peso total de la muestra. De esta forma se construyeron tres curvas de calibración.

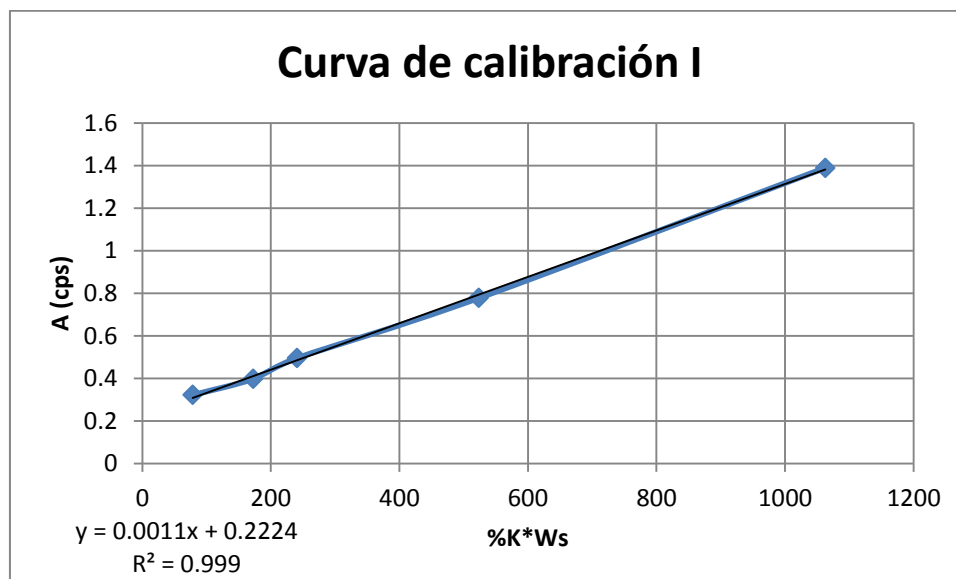


Gráfico 4.2 Curva de calibración I

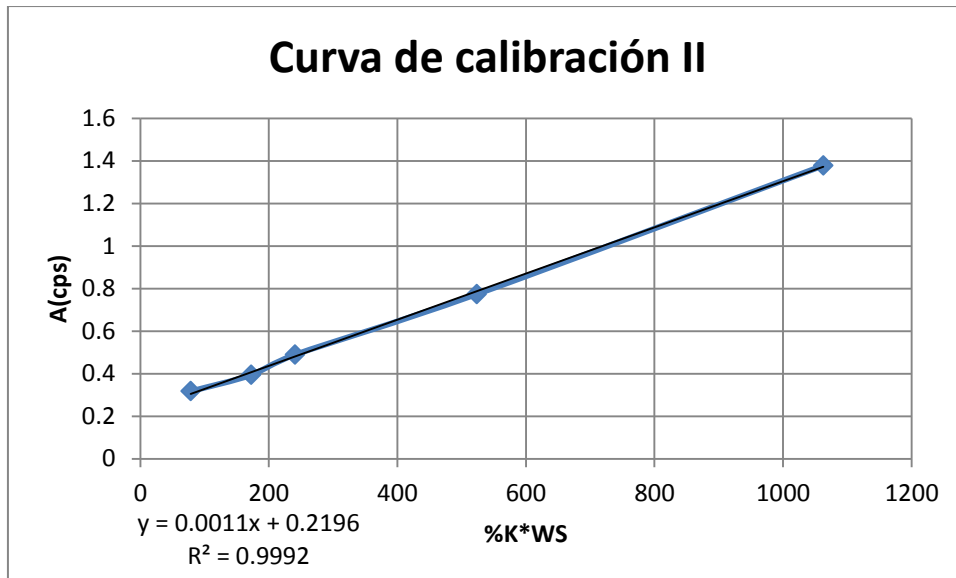


Gráfico 4.3 Curva de calibración II

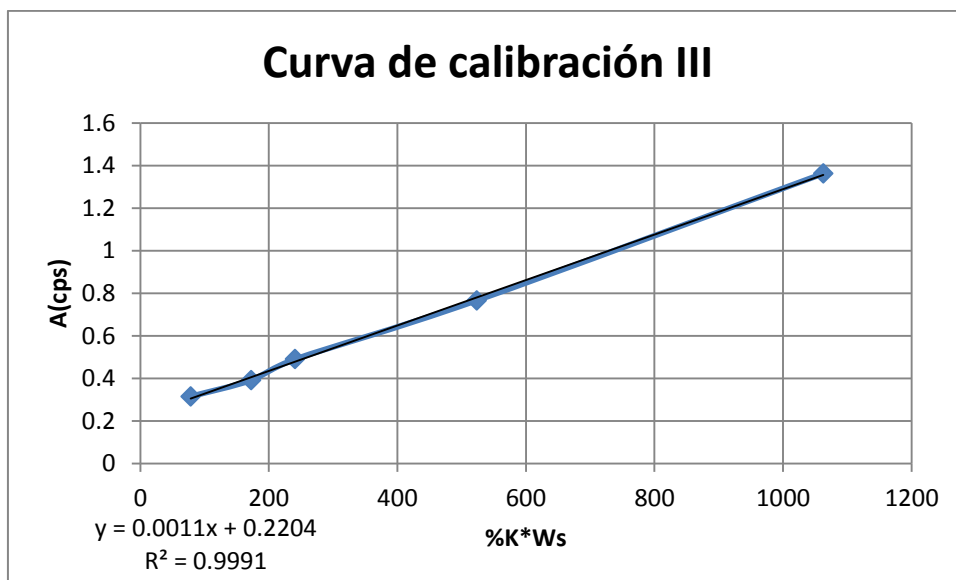


Gráfico 4.4 Curva de calibración III

4.4 Pruebas estadísticas de la validación del método

Un método analítico se define como la descripción de la secuencia de actividades, recursos materiales y parámetros que se deben cumplir, para llevar a cabo el análisis de un componente específico de la muestra y, como todo proceso de medición, este debe ser confiable para ser utilizado con un propósito definido.^{8, 18}

La validación de métodos analíticos es el proceso por el cual se demuestra, por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para la aplicación analítica deseada, es decir cumple con su propósito.²⁰

Para que podamos afirmar que un método analítico nos arroja un resultado confiable, es necesario aplicar una serie de pruebas estadísticas a los resultados obtenidos por dicho método. A continuación se muestra el análisis realizado a los resultados obtenidos por el método de espectrometría gamma, para la cuantificación de potasio en muestras sólidas de productos de consumo cotidiano.

4.4.1 Precisión del sistema

Un analista debe preparar por lo menos un triplicado de las soluciones a la concentración del analito que represente la concentración de la solución de referencia utilizada. Preparadas por dilución o por pesadas independientes. Medir las respuestas analíticas.

Concentración %	PROM cps	DESVEST cps	CV %
6.59	1.376	0.0129	0.9361
3.14	0.772	0.0057	0.7393
1.48	0.491	0.0031	0.6452
0.89	0.394	0.0031	0.7746
0.39	0.318	0.0033	1.0494

Tabla 4.10 Respuestas analíticas promedio para cada concentración.

En la tabla anterior se muestran los promedios, las desviaciones estándar y los coeficientes de variación de las respuestas arrojadas por el equipo, a las soluciones preparadas con distintos porcentajes de potasio. La concentración se encuentra en porcentajes y la respuesta del equipo en cps, este resultado se obtiene de la división del número de cuentas entre el tiempo vivo de conteo.

El criterio de aceptación es $CV \leq 1.5\%$, para un método físicoquímico. Como se puede observar en la tabla, los coeficientes de variación se encuentran dentro del intervalo de aceptación para un método físicoquímico.²⁰

4.4.2 Linealidad

Un analista debe preparar por lo menos por triplicado cinco niveles de concentración de la solución de referencia, ya sea por dilución o por pesadas independientes.

Para la prueba de linealidad se requiere la linealización de la ecuación que relaciona a la actividad (respuesta analítica) con la concentración de potasio en la muestra. Para ello tenemos que:

$$A = \lambda N \quad (33)$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (34)$$

$$N = \frac{N_A * \%_K * W_S * P_{EC,A}}{100 * AW_K} \quad (35)$$

$$A = \frac{\#C}{T_L * \varepsilon} \quad (36)$$

Donde A es la actividad en Bequerels (Bq), λ es la constante de decaimiento, N es el número de átomos de ^{40}K dispuestos a decaer por medio de una captura electrónica, $T_{1/2}$ el tiempo de vida media, N_A es el número de Avogadro, $\%_k$ el porcentaje de potasio en la muestra, W_s es el peso de la muestra, $P_{EC,A}$ es la probabilidad de la captura electrónica y la abundancia del ^{40}K , AW_K el peso atómico del potasio, T_L el tiempo vivo de conteo y ε la eficiencia del equipo.

Sustituyendo la ecuación de la constante de decaimiento λ (34), la de actividad (36) y el número de átomos de K40 dispuestos a decaer por EC (35), en la ecuación que relaciona a la actividad al número de átomos (33) tenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{\#C}{T_L * \varepsilon} = \frac{\ln 2 * N_A * W_S * P_{EC,A} * \%_K}{t_{1/2} * AW_K * 100 * 365 * 24 * 60 * 60} \quad (37)$$

Si reagrupamos la ecuación para dejar de un solo lado las cuentas por segundo reportadas por el equipo y el resto, del otro lado de la ecuación, podemos notar que existe un grupo de parámetros que son constantes, y solo es posible variar la concentración de potasio y el peso total de la muestra, por lo

que este último lo propondremos como la variable independiente (x) y a la respuesta del equipo como la variable dependiente (y). De este modo podemos apreciar la ecuación de una recta con pendiente (m):

$$\frac{\#C}{T_L} = \frac{\ln 2 * N_A * P_{EC,A} * \varepsilon}{t_{1/2} * AW_K * 100 * 365 * 24 * 60 * 60} \%_K * W_s \quad (38)$$

$$y = \frac{\#C}{T_L} \quad (39)$$

$$m = \frac{\ln 2 * N_A * P_{EC,A} * \varepsilon}{t_{1/2} * AW_K * 100 * 365 * 24 * 60 * 60} \quad (40)$$

$$x = \%_K * W_s \quad (41)$$

La ordenada al origen de este sistema correspondería a la actividad del fondo, ya sea por el potasio presente en el ambiente o lo que se pudiera agregar en el medio utilizado. De esta manera graficando el número de cuentas, dividido entre el tiempo vivo de conteo, contra los porcentajes de potasio, de las soluciones preparadas, multiplicado por el peso total de la muestra tenemos que es posible construir las siguientes curvas.

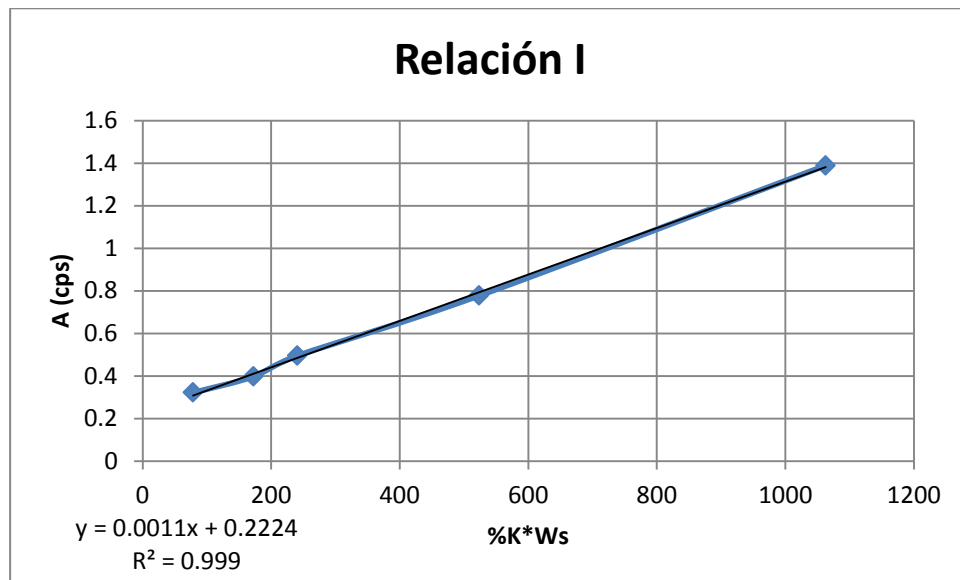


Gráfico 4.5.1 Regresión lineal: Respuesta analítica contra concentraciones de potasio en las soluciones preparadas. (Relación I)

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico (S)</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Límite inferior (95%)</i>	<i>Límite superior (95%)</i>
b ₀	0.222	0.01099	0.00026	0.1874	0.2574
b ₁	0.00109	2.01E-05	1.38E-05	0.00102	0.00115

Tabla 4.11.1 Tabla de los estadísticos, errores típicos (S) e intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen. (Relación I)

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.99949
Coeficiente de determinación R ²	0.99898
R ² ajustado	0.99864
Error típico (S _{y/x})	0.01599
Observaciones	5

Tabla 4.11.2 Resumen del análisis de regresión del primer grupo de datos.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.754	0.75398	2946.82	1.38E-05
Residuos	3	0.00077	0.00026		
Total	4	0.75475			

Tabla 4.11.3 Análisis de varianza del método de mínimos cuadrados para la primera serie de datos.

<i>Observación</i>	<i>Pronóstico para Y</i>	<i>Residuos</i>	<i>Residuos estándares</i>
1	0.30811	0.01312	0.94698
2	0.41091	-0.01351	-0.97525
3	0.48515	0.00968	0.69849
4	0.79355	-0.01639	-1.18353
5	1.38178	0.00711	0.51330

Tabla 4.11.4 Análisis de los residuales de la primera serie de datos.

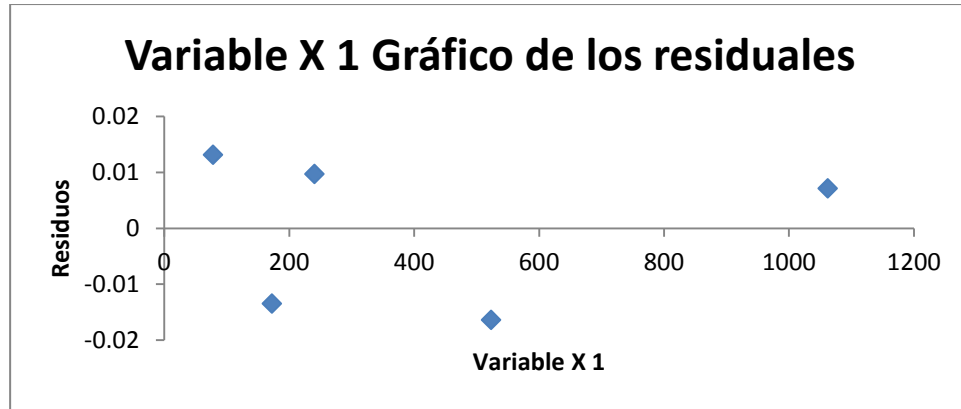


Gráfico 4.5.2 Gráfico de residuales del análisis de regresión de la primera serie de datos.

En el análisis de regresión podemos observar que el método ajusta muy bien a una línea recta de pendiente con valor de 0.0011cps/g y ordenada al origen en 0.222cps. Como podemos observar en el intervalo de confianza de la pendiente, esta nunca toma el valor de 0, por lo que es posible afirmar que si existe una relación entre la concentración de potasio y la respuesta del equipo. Del análisis de residuales es posible notar que estos no poseen una tendencia clara, luego entonces el método no posee un error propio debido al aumento de la concentración o de la respuesta del equipo.

De la segunda serie de datos tenemos que:

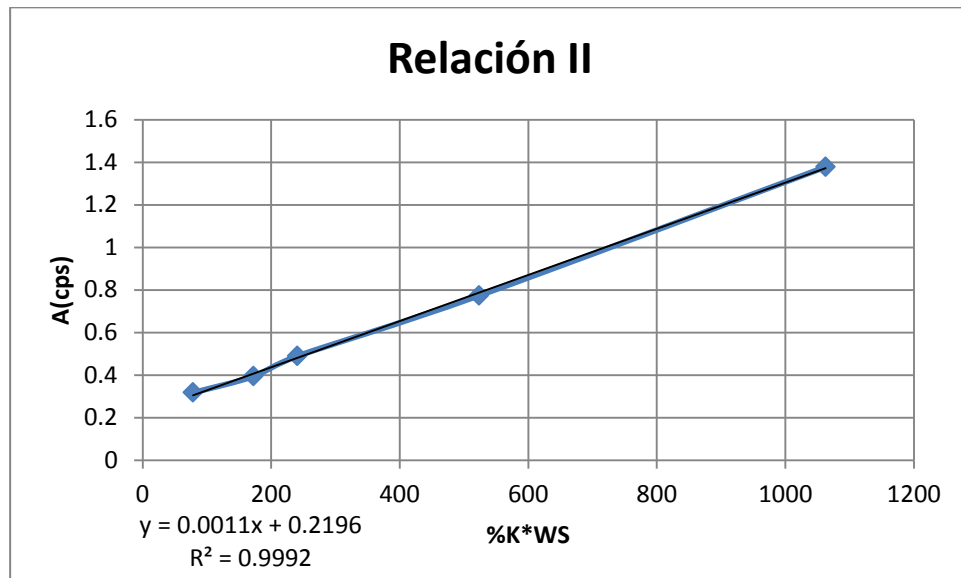


Gráfico 4.6.1 Regresión lineal: Respuesta analítica contra concentraciones de potasio en las soluciones preparadas. (Relación II)

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico (S)</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Límite inferior (95%)</i>	<i>Límite superior (95%)</i>
b_0	0.2196	0.00980	0.00019	0.18843	0.25084
b_1	0.00108	1.79E-05	9.94E-06	0.00103	0.00114

Tabla 4.12.1 Tabla de los estadísticos, errores típicos (S) e intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen. (Relación II)

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.99959
Coeficiente de determinación R^2	0.99918
R^2 ajustado	0.99891
Error típico ($S_{Y/X}$)	0.01426
Observaciones	5

Tabla 4.12.2 Resumen del análisis de regresión del segundo grupo de datos.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.74483	0.74483	3662.40	9.94E-06
Residuos	3	0.00061	0.00020		
Total	4	0.74544			

Tabla 4.12.3 Análisis de varianza del método de mínimos cuadrados para la segunda serie de datos

<i>Observación</i>	<i>Pronóstico para Y</i>	<i>Residuos</i>	<i>Residuos estándares</i>
1	0.30478	0.01221	0.98870
2	0.40695	-0.01291	-1.04507
3	0.48074	0.00835	0.67605
4	0.78726	-0.01371	-1.11023
5	1.37192	0.00606	0.49055

Tabla 4.12.4 Análisis de residuales de la segunda serie de datos.

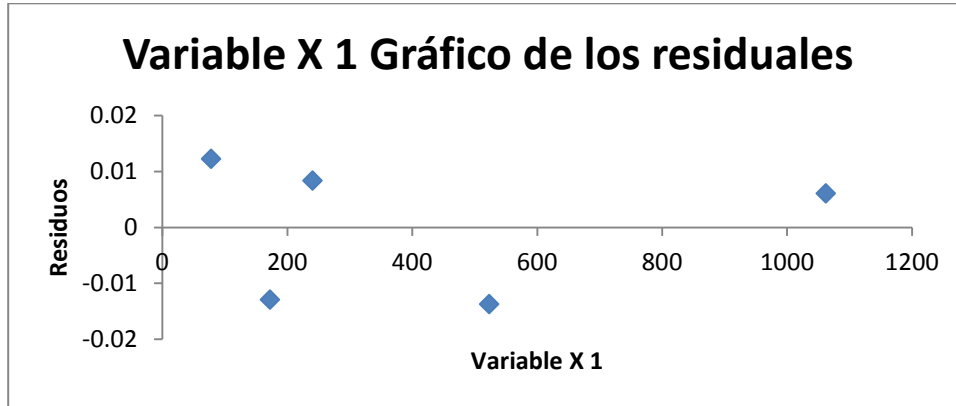


Gráfico 4.6.2 Gráfico de residuales del análisis de regresión de la segunda serie de datos

El valor del índice de correlación lineal calculado para esta serie de datos corrobora el que la respuesta del equipo y la concentración de potasio tienen una relación lineal, el error típico de la pendiente, así como el intervalo de confianza de esta, nos dicen que la relación existe y, es lineal entre las cuentas obtenidas en el equipo y la concentración de potasio presente en la muestra preparada.

Para la tercera serie de datos se obtuvieron los siguientes parámetros estadísticos y los siguientes gráficos:

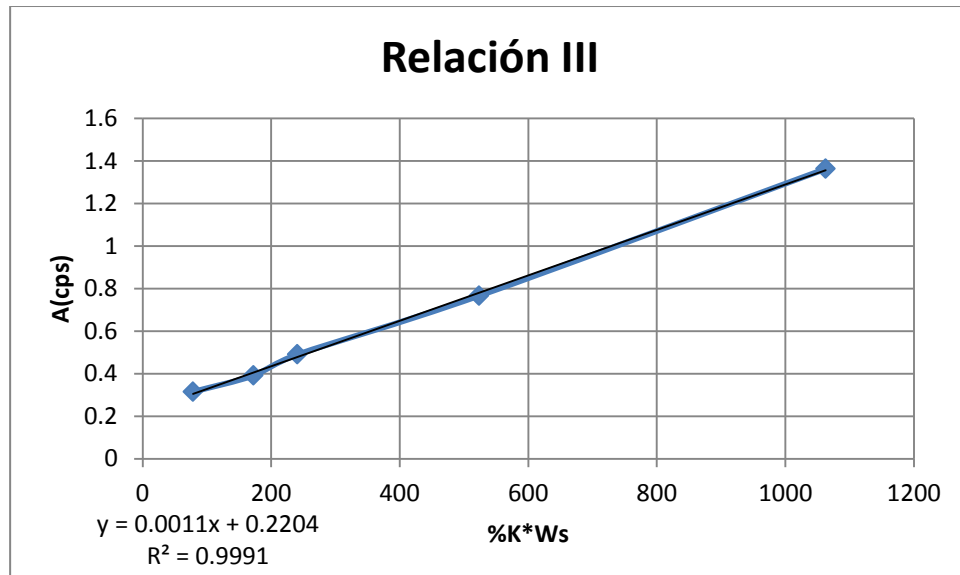


Gráfico 4.7.1 Regresión lineal: Respuesta analítica contra concentraciones de potasio en las soluciones preparadas. (Relación III)

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico (S)</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Límite inferior (95%)</i>	<i>Límite superior (95%)</i>
b_0	0.220	0.0103	0.00022	0.18774	0.25300
b_1	0.00107	1.87E-05	1.19E-05	0.00101	0.00113

Tabla 4.13.1 Tabla de los estadísticos, errores típicos (S) e intervalos de confianza para la pendiente y la ordenada al origen. (Relación III)

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0.99954
Coeficiente de determinación R^2	0.99908
R^2 ajustado	0.99877
Error típico ($S_{y/x}$)	0.01491
Observaciones	5

Tabla 4.13.2 Resumen del análisis de regresión del tercer grupo de datos.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.72418	0.72418	3255.59	1.19E-05
Residuos	3	0.00067	0.00022		
Total	4	0.72485			

Tabla 4.13.3 Análisis de varianza del método de mínimos cuadrados para la tercera serie de datos

<i>Observación</i>	<i>Pronóstico para Y</i>	<i>Residuos</i>	<i>Residuos estándares</i>
1	0.30433	0.01033	0.79977
2	0.40507	-0.01376	-1.06597
3	0.47783	0.01179	0.91292
4	0.78007	-0.01410	-1.09197
5	1.35656	0.00575	0.44524

Tabla 4.13.4 Análisis de los residuales de la tercera serie de datos.

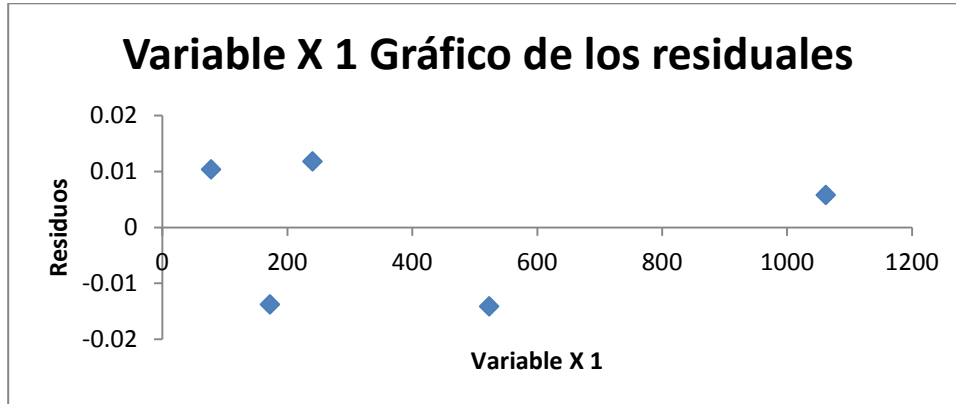


Gráfico 4.7.2 Gráfico de residuales del análisis de regresión de la tercera serie de datos.

En la siguiente tabla se reportan los tres valores de pendientes y ordenadas al origen, así como sus promedios y la ecuación de la recta calculada:

Ecuación de la recta			
Y = 0.0011X + 0.22			
m	0.00106917	B	0.22244703
	0.00108431		0.21963661
	0.00109095		0.22036976
PROM	0.00108148		0.2208178

Tabla 4.14 Promedio de las pendientes y ordenadas al origen. Ecuación de la recta final.

Recordando la ecuación (40), y dando valores a $T_{1/2}$ (1.28×10^9 años), y la eficiencia como 0.029 obtenemos un valor de pendiente aproximada de 0.000998cps/g que es muy aproximado al valor promedio de las pendientes calculadas.

Los criterios de aceptación son $r^2 \geq 0.98$ y el intervalo de confianza de la pendiente no debe incluir el cero^{19, 20}. Como podemos ver en las Tablas 4.11.1, 4.12.1 y 4.13.1, ningún intervalo de confianza de las tres pendientes calculadas incluye al cero, en los Gráficos 4.5.1, 4.6.1 y 4.7.1, así como en los tres resúmenes de regresión (Tablas 4.11.2, 4.12.2 y 4.13.2) los valores de r^2 son superiores a 0.98, por lo que el método cumple con los parámetros requeridos para su validación. Además de verse apoyados por los análisis de residuales de las tres series de datos obtenidas. De igual manera, los análisis de varianza realizados al método de los mínimos cuadrados de los tres grupos de datos, apoyan la linealidad de la relación entre la respuesta del equipo y la concentración de potasio en la muestra.

4.4.3 Selectividad o especificidad

Para métodos de contenido, potencia o valoración se deben analizar placebos del producto. La respuesta del método únicamente debe ser debida al analito.²⁰

En el caso del método propuesto, dada la naturaleza del equipo, es posible identificar la energía con la que las partículas gamma son emitidas por los radionúclidos presentes en la muestra. En el caso del ⁴⁰K, en la reacción de la captura electrónica, la partícula gamma es emitida con una energía de 1461KeV. Las sustancias que puedan emitir partículas gamma con energías similares es: 228Ac con una energía de 1459.2KeV, dadas las abundancias relativas de estos núcleos, la interferencia con la identificación de potasio, proveniente de la radiactividad del actinio 228 es despreciable.²⁴

4.4.4 Exactitud

Una analista debe analizar la muestra con el método para determinar el contenido del analito. El mismo analista debe preparar por lo menos 5 muestras con distintas concentraciones del analito y calcular la cantidad recuperada del analito.^{20, 21}

En los criterios de aceptación el intervalo de confianza de μ (que en este caso es representado por el porcentaje de recobro debe estar incluido el 100% o que la media aritmética del porcentaje de recobro debe de estar dentro del intervalo de 97%-103% para un método químico o espectrofotométrico. Y el coeficiente de variación no debe ser mayor al 3%.²⁰

%K	%Kcal 1	%K cal 2	%Kcal 3	%K prom.	%recobro	
0.39	0.45	0.45	0.44	0.45	113.99	
0.89	0.83	0.83	0.83	0.83	92.83	
1.49	1.54	1.54	1.56	1.55	103.82	
3.14	3.05	3.07	3.06	3.06	97.40	
6.62	6.66	6.65	6.65	6.66	100.55	
					PROMEDIO	101.72
					DESVEST	7.968
					CV	7.834

Tabla 4.15 Promedio de los porcentajes de recobro para cada una de las muestras preparadas

El valor de la T de Student para 4 grados de libertad es²⁰

$$t_{0.975, (4)} = 0.776$$

El intervalo esta dado por: ²⁰

$$IC(\mu) = \bar{y} \pm t_{0.975, n-1} * \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (42)$$

El intervalo de confianza para μ en este método es 98.951% - 104.482%, el 100% está incluido dentro de dicho intervalo. Por lo que es posible afirmar que el método analizado es exacto.

4.4.5 Precisión del Método

Se debe analizar por triplicado una muestra homogénea del producto en días diferentes y por analistas diferentes, el coeficiente de variación no debe ser mayor al 3%. ²⁰

Concentración %	Promedio cps	Desvest Cps	CV %
6.59	1.376	0.0129	0.9361
3.14	0.772	0.0057	0.7393
1.48	0.491	0.0032	0.6452
0.89	0.394	0.0030	0.7746
0.39	0.317	0.0033	1.0494

Tabla 4.16. Promedios de las mediciones en días diferentes

Como podemos observar ninguno de los resultados, rebasa el 3% de coeficiente de variación. Lo que nos da la certeza de afirmar que el método es preciso.

4.4.6 Límites de detección y cuantificación

Para el cálculo de los límites de cuantificación y detección existen tres metodologías para cada uno, uno que depende de la desviación estándar de un conjunto de blancos (S_b) y los que dependen de las desviaciones estándar de la regresión lineal ($S_{y/x}$) y de la desviación estándar de la ordenada al origen (S_{b0}). En todos ellos, los criterios de aceptación son: $r^2 \geq 0.98$ y que el intervalo de confianza de la pendiente no incluya al cero. Las fórmulas utilizadas son las siguientes²⁰:

	Límite de detección	Límite de cuantificación
Desviación estándar de los blancos	$LD = \frac{3.3 \times S_b}{b_1}$	$LC = \frac{10 \times S_b}{b_1}$
Desviación estándar de la regresión	$LD = \frac{3.3 \times S_{y/x}}{b_1}$	$LC = \frac{10 \times S_{y/x}}{b_1}$
Desviación estándar de la ordenada al origen	$LD = \frac{3.3 \times S_{b_0}}{b_1}$	$LC = \frac{10 \times S_{b_0}}{b_1}$

Tabla 4.17 Fórmulas para los límites de detección y cuantificación²⁰.

Los límites calculados para este método son:

	S_b		$S_{y/x}$		S_{b_0}	
	%	Bq/g	%	Bq/g	%	Bq/g
LD	0.3877	0.1213	0.1838	0.0575	0.1263	0.0395
LC	1.1748	0.3675	0.5569	0.1742	0.3829	0.1198

Tabla 4.18 Tabla de límites de detección y cuantificación del método (en unidades de concentración (% y Bq/g detectables en el equipo gamma)

Los resultados mostrados en la tabla anterior son el promedio de los límites calculados a partir de las fórmulas mostradas en la tabla 4.17, para cada una de las tres series de datos anteriormente mostradas. Los datos de la desviaciones estándar de la ordenada al origen y la desviación estándar de la regresión fueron tomados del análisis de regresión, mostrado en las tablas 4.11.1, 4.11.2, 4.12.1, 4.12.2, 4.13.1 y 4.13.2 .

A continuación se muestra una tabla con los datos obtenidos en la medición de 13 blancos. El blanco constaba de un marinelli con 298.5g de carbonato de calcio, en el cual se reportaba una cantidad de potasio menor al 0.005%

Blancos	Cuentas	U	R.T. (s)	L. T. (s)	Dead T. %	U/S	c/s	
J19A	9820	616	43200	41839.79	3.15	0.01	0.23	
J7O	9371	595	41400	39853.36	3.74	0.01	0.24	
L20S	8860	571	41400	36820.78	11.06	0.02	0.24	
L11O	10460	573	43200	39385.74	8.83	0.01	0.27	
L6S	9016	577	39600	37415.84	5.52	0.02	0.24	
L18O	10546	598	43200	41393.6	4.18	0.01	0.25	
L11M	14404	642	86400	78749.64	8.85	0.01	0.18	
L22N	6714	421	43200	43123.76	0.18	0.01	0.16	
J14O	10013	602	42300	41711.98	1.39	0.01	0.24	
L25O	10376	593	43200	40849.44	5.44	0.01	0.25	
L29N	8114	478	43200	42403.42	1.84	0.01	0.19	
Ma12O	8701	615	43200	40373.32	6.54	0.02	0.22	
L27S	9431	616	43200	40893.04	5.34	0.02	0.23	
						PROM	0.01	0.226
						DESVEST	0.00	0.031
						CV	17.34	14.03

Tabla 4.19 Mediciones de los blancos

Como podemos observar, el promedio obtenido de las mediciones de los trece blancos es muy aproximado al valor de la ordenada al origen (0.22cps), calculada a partir de la regresión lineal sin considerar, dentro de los puntos a graficar, las mediciones de dichos blancos.

4.4.7 Sensibilidad del método

La sensibilidad del método se calcula con el valor de la pendiente de la recta, calculada a partir de la regresión lineal aplicada a los datos obtenidos. Entre mayor sea la pendiente, el método utilizado es más sensible^{8, 21}, en este caso, el valor de la pendiente es de 0.0011cps/g aproximadamente, por lo que se podría decir que la metodología no es tan sensible. Las graficas presentadas en la linealidad del método (apartado 4.4.2) nos muestran la relación entre la concentración de potasio en la muestra y su actividad en cps, al hacer esta comparación, con las unidades en cps (cuentas por segundo) es como si se hubiera medido la muestra durante un segundo, cuando en realidad se midió por 24h. Si se graficara, en lugar de cps contra concentración, cph (cuentas por hora) o cpd (cuentas por día) contra concentración, el valor de la pendiente aumentaría, dando como resultado una sensibilidad mayor en el método. La decisión de graficar en cps fue, que dicha unidad es más conocida y utilizada en el medio. A continuación se presenta un ejemplo de una regresión realizada con unidades de cph y cpd.

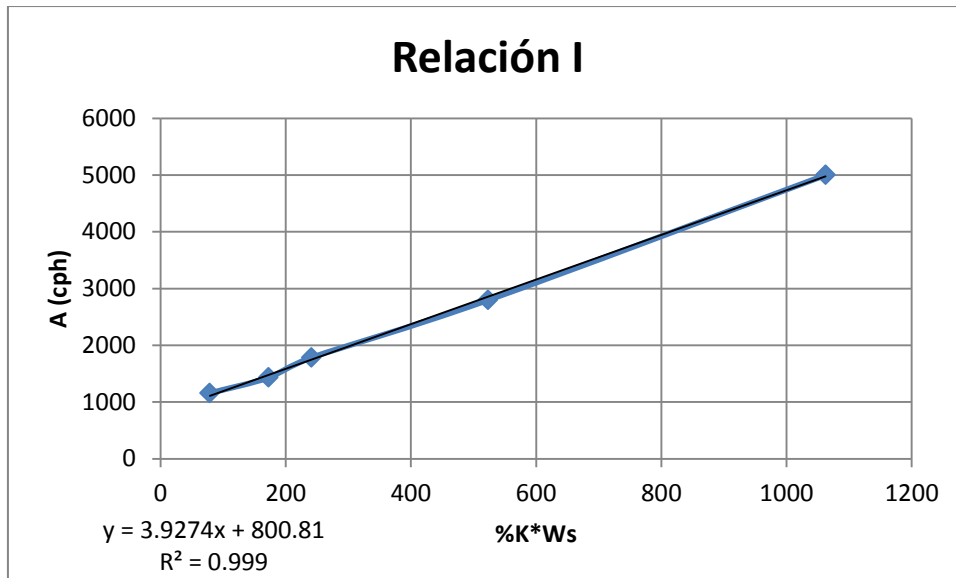


Gráfico 4.8.1 Regresión en cuentas por hora.

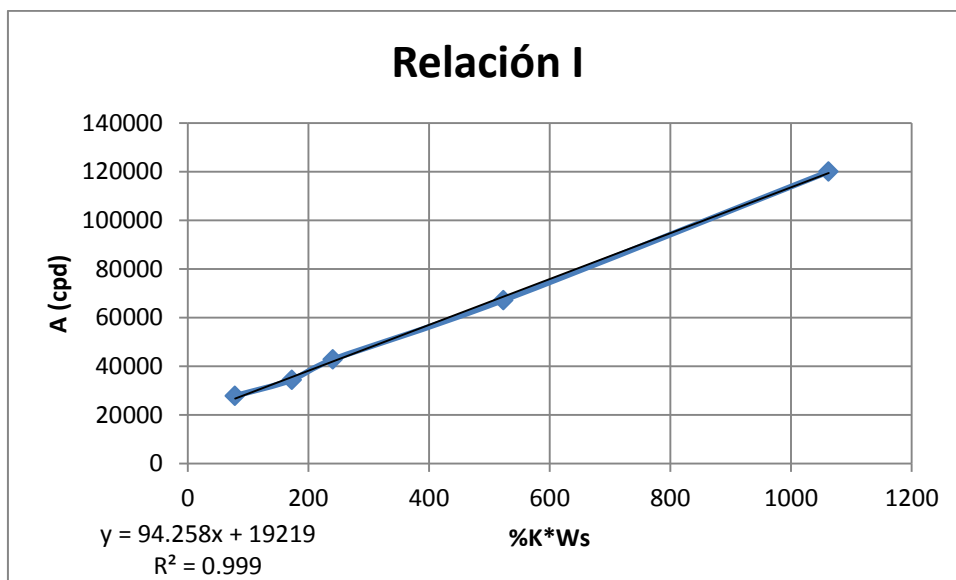


Gráfico 4.8.2 Regresión en cuentas por día.

Como podemos ver el valor de la pendiente va aumentando según las unidades en las que grafiquemos. En el caso de la gráfica en la que se utiliza las unidades de cuentas por día, el valor de la pendiente se acerca a 100cpd/g, hablando de un método muy sensible. De lo anterior es posible deducir que, entre mayor sea el tiempo de conteo, la sensibilidad de método aumenta. Por lo que es importante encontrar un tiempo de conteo adecuado, según la cantidad de potasio esperada en la muestra.

4.4.8 Robustez

La robustez es la capacidad del método de mantener sus parámetros de desempeño al presentarse variaciones pequeñas pero deliberadas, en los parámetros normales de desempeño del método.⁸

Para poder proponer un experimento con el cual se pueda evaluar la robustez del método, es necesario definir las condiciones que pudieran afectar los parámetros de desempeño de este. En el caso particular de este método, una de las principales condiciones que afectan significativamente su desempeño es la temperatura. Se sabe que la resistencia varía con la temperatura y, que entre mayor sea esta la resistencia aumenta, esto aunado al efecto termoeléctrico. Por lo que un aumento de la temperatura nos trae como consecuencia una menor eficiencia en el conteo de la radiactividad de la muestra.

El estudio de la robustez del método, por cambios de temperatura no se llevó a cabo debido al alto costo de la calibración y certificación de un termómetro que pudiera medir la temperatura ambiental, por lo que se buscó una forma de reemplazar este estudio. Para ello se propuso medir la eficiencia de conteo repetidas veces en distintos días, con un marinelli con aproximadamente 500g de cloruro de potasio; el cual tiene una actividad específica, para la captura electrónica, de 1.8Bq/g; para observar si las variaciones en las eficiencias nos decían algo de las variaciones provocadas por la temperatura. A continuación se presenta una pequeña muestra de las eficiencias medidas.

Fecha	$W_{T(g)}$	$W_{M(g)}$	$W_{S(g)}$	Ac. Teo. (Bq)	# C	R. T. (s)	L. T. (s)	D. T. %	cps	Corrxfondo Bq	Efi. %
01/06/2011	610	138.5	471.5	849.5	86844	3600	3590.16	0.27	24.19	23.97	2.82
20/06/2011	610	138.5	471.5	849.5	86155	3600	3481.5	3.29	24.75	24.53	2.89
18/05/2011	610	138.5	471.5	849.5	87861	3600	3562.64	1.04	24.66	24.44	2.88
07/02/2011	610	138.5	471.5	849.5	73815	3600	3004	16.56	24.57	24.35	2.87
28/04/2011	610	138.5	471.5	849.5	29320	1200	1197.08	0.24	24.49	24.27	2.86
20/05/2011	610	138.5	471.5	849.5	173735	7200	7035.96	2.28	24.69	24.47	2.88
26/04/2011	610	138.5	471.5	849.5	43589	1800	1782.04	1.00	24.46	24.24	2.85
07/04/2011	610	138.5	471.5	849.5	72601	3000	2991.74	0.28	24.27	24.05	2.83
28/04/2011	610	138.5	471.5	849.5	43589	1800	1782.04	1.00	24.46	24.24	2.85

Tabla 4.20 Eficiencias medidas en distintos días

En la tabla se muestra la fecha en que fue realizado la medición, el peso total, el peso del marinelli, el peso de la muestra, la actividad teórica de dicha cantidad de cloruro de potasio, la actividad reportada por el equipo, el tiempo real, el tiempo vivo de conteo y el porcentaje del tiempo muerto, así como, la corrección por fondo y la eficiencia calculada en porcentaje.

El promedio de las mediciones de eficiencia es de 2.86% con una desviación estándar de 0.022%, con lo que se obtiene un coeficiente de variación de 0.77%, lo que hace notar que el método conserva sus parámetros de desempeño en cambios de temperatura relativamente pequeños. Este pequeño error puede ser evitado, colocando el equipo en un cuarto donde sea posible controlar la temperatura de trabajo.

4.4.9 Comparación entre dos métodos analíticos (comparación con el método de absorción atómica)

Cuando se tiene interés en comparar 2 métodos analíticos para aplicaciones de contenido/potencia /valoración, se puede emplear el siguiente procedimiento.

Estudio de comparación de parámetros de desempeño. Este procedimiento se utiliza cuando los dos métodos analíticos han sido validados y, se tiene interés en comparar sus parámetros de desempeño. Los cuatro parámetros de desempeño son: especificidad, exactitud y repetibilidad, linealidad del método y precisión del método. Para fines del trabajo propuesto se evaluará solo la exactitud, ya que no se propone averiguar cuál de los dos métodos es mejor, sino, sólo que tan cercanos son los resultados obtenidos en las mismas muestras por ambos métodos.

De los datos de precisión y exactitud de cada método, utilizar la información del porcentaje de recobro. Calcular la varianza (S^2) del porcentaje de recobro de cada método.²⁰

En la tabla 4.15 se observan los datos de exactitud para el método de espectrometría gamma y los resultados para la absorción atómica se muestran a continuación:

Estándar	Valor Cert. %	Valor Cal. %	%recobro	(%recobro) ²
Std. Citrus leaves	1.82	1.6536	90.86	8255.02
Std. Wheat Flour	0.136	0.1362	100.14	10029.43
		SUMA	191.00	18284.45

Tabla 4.21 Porcentajes de recobro por el método de AAS

Las varianzas fueron calculadas con la siguiente fórmula:

$$S^2 = \frac{n \sum y^2 - (\sum y)^2}{n(n-1)} \quad (43)$$

Mientras que el intervalo de confianza para la razón de varianzas es²⁰:

$$\frac{S_2^2}{S_1^2} * F_{0.025, n_2-1, n_1-1} \leq \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \leq \frac{S_2^2}{S_1^2} * F_{0.975, n_2-1, n_1-1} \quad (44)$$

Los valores para las F con 4 grados de libertad para la varianza mayor y 1 grado de libertad para la varianza menor son: $F_{0.025} = 0.1$ y $F_{0.975} = 15.10$ ²⁰ mientras que los valores de las varianzas son $S_2^2 = 63.5$ y $S_1^2 = 43.15$ por lo que el intervalo de confianza es 0.147-22.22, el valor de 1 está incluido en el intervalo, por lo que es posible afirmar que las exactitudes de los métodos son comparables²⁰.

A continuación se muestra una tabla comparativa entre los resultados reportados por el método de espectrometría gamma en la literatura y los encontrados a partir de la curva de calibración, así como los obtenidos por el método de absorción atómica realizado por el Instituto Tecnológico de Toluca.

Muestra	% de potasio		
	GammaS	GammaS (1) ⁷	AAS
Chile morita	2.94	3.07	3.0939
Chile pasilla	2.85	2.98	3.1649
Chile guajillo	2.98	3.11	3.1429
Chile cuaresmeño	2.67	2.78	2.7744
Chile poblano	2.84	2.89	2.8496
Chile piquín	2.26	2.82	3.0657
Frijol peruano	1.58	1.63	1.6291
Frijol vaquita	1.57	1.61	1.5772
Masa amarilla Xalapa	0.32	0.271	0.2752
Masa amarilla casera	0.29	0.245	0.3153
Masa azul Xalapa	0.46	0.418	0.362
Masa nixtamalizada mezcla	0.11	0.33	0.3242
Masa nix. minsa azul	0.34	0.3203	0.3518
Masa nixtamalizada azul	0.21	0.2	0.3871
Tabaco delicado	3.64	4.46	4.4924
Tabaco montana	2.96	3.34	3.296
Tabaco marlboro	2.33	3.5	3.3967

Tabla 4.22 Comparación entre porcentajes de potasio obtenidos por la metodología de AAS y GS, de datos reportados en la literatura⁷ (GS(1)) y los calculados a partir de las curvas de calibración construidas (GS).

Las diferencias que pudieran ser significativas, entre los datos arrojados por la espectrometría gamma provenientes de las curvas de calibración y los reportados en la literatura⁷, se deben a que las mediciones no se hicieron en los mismos tiempos y el valor de la eficiencia de conteo del equipo, incluido en la pendiente de la curva, no son necesariamente los mismos para las dos mediciones. Los datos más dispares son los de tabaco, cuya diferencia temporal de las mediciones reportadas en la literatura y las curvas de calibración es la más grande.

Las siguientes gráficas muestran la relación entre los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción atómica (AAS) y los obtenidos por la espectroscopia gamma, los reportados en la literatura⁷, GS(1), y los calculados a partir de la ecuación de la recta de regresión (GS).

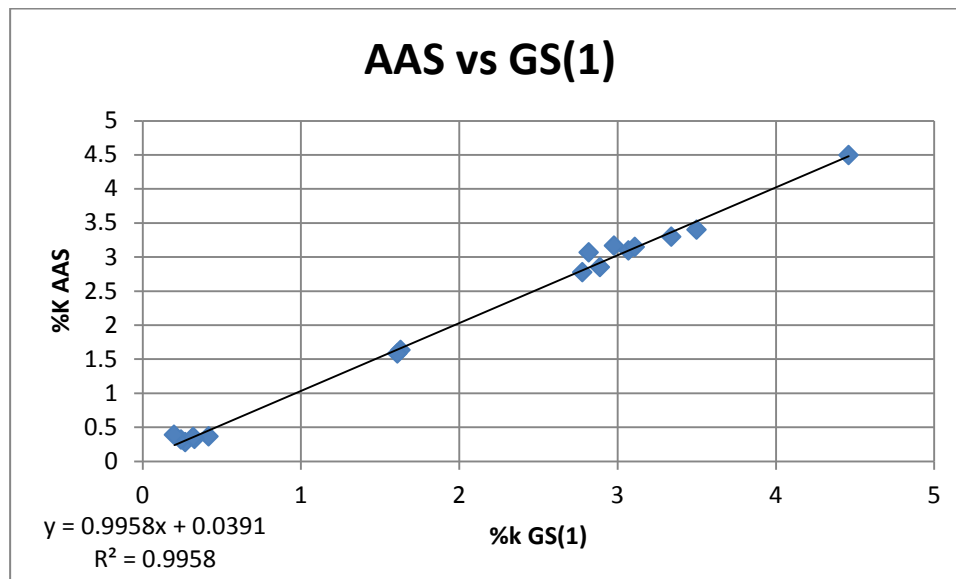


Gráfico 4.9.1 Relación entre los valores obtenidos por AAS y GS (1)

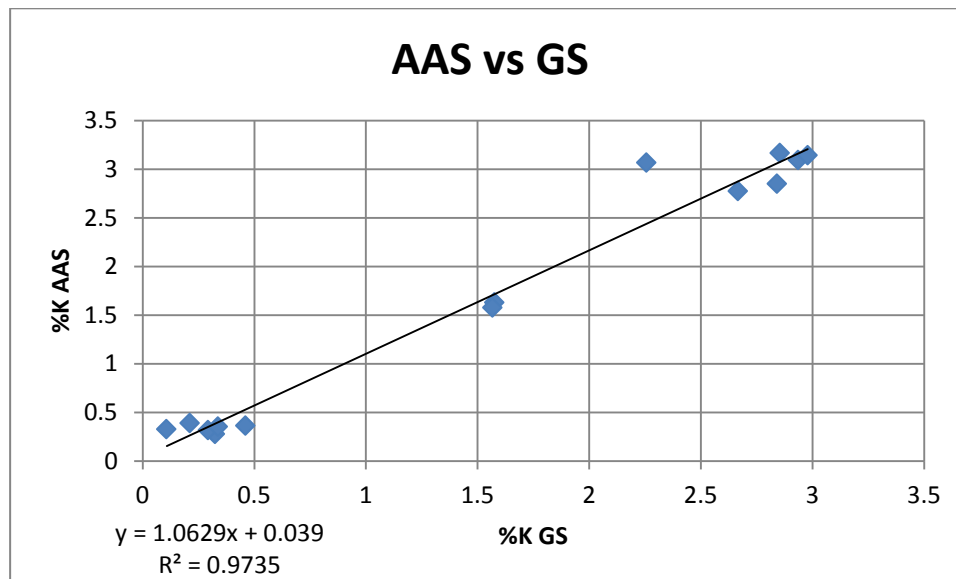


Gráfico 4.9.2 Relación entre los valores obtenidos por AAS y GS

4.4.10 Incertidumbre relacionada a la regresión

Cuando se realiza una medición se le asocia una incertidumbre, esta incertidumbre es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de todas las fuentes de incertidumbre divididos entre el valor de

dicha medición. En el caso de que se realizara una medición de potasio, usando el método analizado, las posibles fuentes de incertidumbre serían: la incertidumbre proveniente de la medición del peso total de la muestra, es decir la incertidumbre de la balanza, y la incertidumbre proveniente del tratamiento del dato obtenido a través de la ecuación de la recta calculada. Para el cálculo de dicha incertidumbre asociada a la regresión, se debe utilizar la siguiente fórmula:

$$U_{reg}^2 = \left(\frac{U_{b,m}}{y-b}\right)^2 + \left(\frac{S_m}{m}\right)^2 \quad (45)$$

Donde $U_{b,m}$ es:

$$U_{b,m} = \sqrt{S_m^2 + S_b^2} \quad (46)$$

Y U_{reg} la incertidumbre asociada a la regresión, S_m la desviación estándar de la pendiente, S_b la desviación estándar de la ordenada al origen, m el valor de la pendiente, b el valor de la ordenada al origen y “ y ” el valor de la medición (la respuesta del equipo en cps).

Muestra	% potasio					
	GammaS	Incer.	GammaS (1) ⁷	incer. ⁷	AAS	Incer.
Chile morita	2.937	0.064	3.07	0.07	3.0939	0.0309
Chile pasilla	2.854	0.063	2.98	0.06	3.1649	0.0316
Chile guajillo	2.980	0.064	3.11	0.06	3.1429	0.0314
Chile cuaresmeño	2.667	0.060	2.78	0.07	2.7744	0.0277
Chile poblano	2.842	0.069	2.89	0.08	2.8496	0.0285
Chile piquín	2.258	0.055	2.82	0.08	3.0657	0.0307
Frijol peruano	1.576	0.041	1.63	0.03	1.6291	0.0163
Frijol vaquita	1.568	0.043	1.61	0.04	1.5772	0.0158
Masa amarilla Xalapa	0.325	0.039	0.271	0.06	0.2752	0.0028
Masa amarilla casera	0.294	0.035	0.245	0.06	0.3153	0.0032
Masa azul Xalapa	0.462	0.039	0.418	0.06	0.362	0.0036
Masa nix. mezcla	0.108	0.038	0.33	0.1	0.3242	0.0032
Masa nix. minsa azul	0.338	0.038	0.3203	0.07	0.3518	0.035
Masa nix. azul	0.211	0.038	0.2	0.05	0.3871	0.0039
Tabaco delicado	3.635	0.144	4.46	0.2	4.4924	0.0449
Tabaco montana	2.957	0.155	3.34	0.18	3.296	0.033
Tabaco marlboro	2.327	0.144	3.5	0.17	3.3967	0.034

Tabla 4.23. Incertidumbre en las mediciones del porcentaje de potasio

Los valores de incertidumbre se reportan con el 95% de confianza para la espectroscopia gamma y con el 99.9% de confianza para los datos reportados por espectroscopia de absorción atómica, por el Instituto Tecnológico de Toluca.

A continuación se presenta una curva de comparación entre los datos obtenidos por espectroscopia gamma en la literatura⁷ y los calculados a partir de las curvas de regresión:

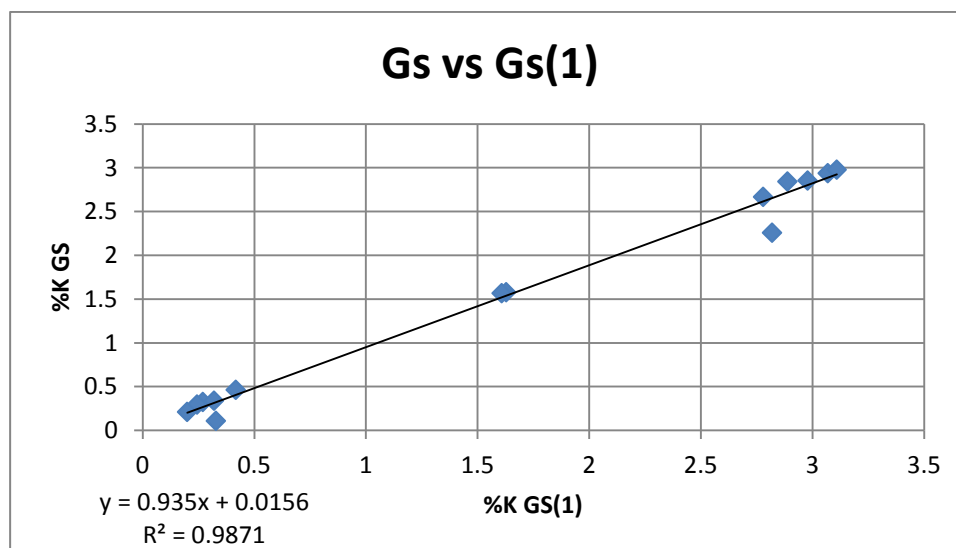


Gráfico 4.10 Comparación entre los resultados obtenidos por GS.

Como podemos apreciar con el gráfico anterior (4.10) y la tabla 4.23 los resultados obtenidos a partir de las curvas de calibración y los reportados en la literatura son comparables.

Capítulo 5: Conclusiones

Según los criterios de aceptación para la prueba de precisión del sistema y, los resultados obtenidos por el método a validar, es posible afirmar que el sistema de dicho método es preciso.

Dados los coeficientes de correlación lineal obtenidos en las regresiones lineales establecidas para la prueba de linealidad, superiores a 0.98, podemos concluir que el método es lineal para el intervalo de concentraciones analizadas, de 0.39% a 6.59%.

Según los datos obtenidos en la prueba de selectividad o especificidad; en donde la energía del rayo gamma emitido por el potasio 40 es solo comparable con el rayo gamma emitido por el actinio 228 y, dadas las abundancias relativas de los dos radioisótopos; nos dan bases para afirmar que el método es específico para el potasio, pero que además se puede utilizar para el análisis de otros radionúclidos gamma emisores con energías características.

El método dio resultados positivos para la prueba de exactitud realizada, por lo que se concluye que el método es exacto. La comparación con el método de AAS (espectroscopia de absorción atómica) apoya el veredicto dado, con base a la prueba del intervalo de confianza del porcentaje de recobro de ambos métodos.

El método es preciso dado que ningún coeficiente de variación, de las diferentes medidas realizadas en días diferentes y con analistas diferentes, supera el valor de 3%.

El límite de detección para el método es de 0.13% de potasio natural, que equivale a 0.04Bq/g de potasio cuarenta total. El límite de cuantificación para el método analizado es de 0.38% de potasio natural, que equivale a 0.12Bq/g de potasio cuarenta total.

La sensibilidad del método es manejable según el tiempo máximo con el que se cuenta para realizar la medición, entre mayor sea el tiempo de conteo mayor será la sensibilidad del método.

El método es robusto para los cambios de temperatura, pero no para los cambios de eficiencia de conteo del equipo.

El método cumple con el propósito de la medición de potasio en muestras sólidas de productos de consumo cotidiano en el intervalo de concentración de 0.39% a 6.59%.

Capítulo 6: Bibliografía

- 1.- Macias M., Análisis cuantitativo de potasio en leche deshidratada por la detección de la radiactividad debida al potasio cuarenta, Tesis de licenciatura, UNAM FQ, Ciudad Universitaria, 2007
- 2.- Argonne National Laboratory, EVS, Human health Fact Sheet, Potassium 40, August 2005
3. – Navarrete M., Campos J., Martínez T., Cabrera L., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 265, No. 1 (2005), in press
4. - E. Browner E., R. B. Firestone RB, Table of Radioactive Isotopes, Wiley, New York, 1986.
5. - U.S. FDA, Title 21 of the U.S. Code of Federal Regulations: 21, CFR 211, Current Good Manufacturing Practices for Finished Pharmaceuticals.
6. - Lavi N., Groppi F., Alfassi AB. (2004), Radiat. Meas 38 ; 139-141
7. - Martinez T., Ramirez A., Navarrete M., Varga G., Portilla V., Fernandez A. Potassium concentrations and annual effective dose of the most customary-consumed foodstuffs in Mexico as a cultural heritage (2011). 3r. International Nuclear Chemistry Congress, Palermo, Italia.
8. - NMX-Z-109-1992. Términos Generales y sus definiciones referentes a la normalización y actividades conexas. Diario Oficial de la Federación
9. - Gilbert W. Castellan Fisicoquímica, 2da ed., Pearson, México 1987
- 10.- Navarrete M. Cabrera L. Introducción al estudio de los radioisótopos, 2da ed. UNAM, FQ. México DF. 1993
11. - Turner J. E., Atoms, Radiation and Radiation Protection Selected Data on Nuclides, 2nd ed., J. Wiley and Sons, New York, 1995
- 12.- SEPR, CSN, Foro sobre protección radiológica en el sector industrial, Daños a la salud y lesiones aprendidas de incidentes, Sevilla España, 24 de marzo de 2010.
- 13.- Juan A., Cuadernos del ININ, el sistema internacional de unidades (SI) y las ciencias nucleares. Serie divulgación técnico-científica. Primera edición, Toluca México 1981
- 14.- Brandan B., Díaz R., La radiación al servicio de la vida, Fondo de Cultura Económica S.A., 3ra ed. México D.F., 1998

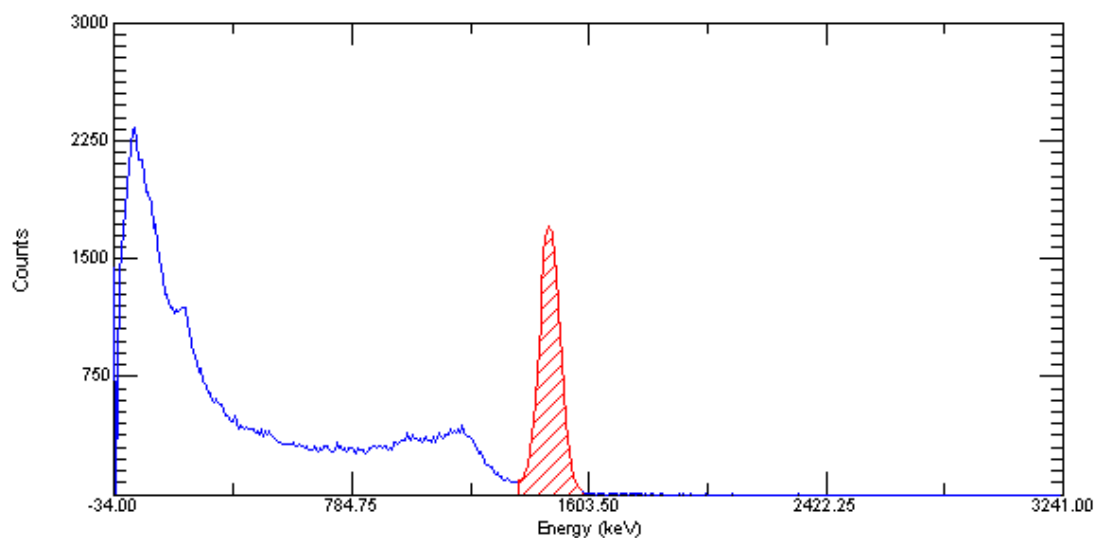
- 15.- Lugo R., Curso regional sobre determinación de radionúclidos en alimentos, FAO México
Noviembre 1990
16. - Skoog, West, Holler, Crouch, Química Analítica, 7ma ed., McGrawHill, México 2004
17. - ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories,
2005.
18. - NOM-059 SSA1. (1993) Buenas prácticas de fabricación para establecimientos de la industria
químico- farmacéutica dedicados a la fabricación de medicamentos.
19. - Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and
veterinary chemical products.(2004) Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority.
20. - García A., Soberón E., Cortés M., Rodríguez R., Herrera J., Alcántara A., Métodos Analíticos.
Guía de Validación (2002) 1a Ed. El Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos de
México, A.C. DGP F-032, México.
21. - Métodos Analíticos adecuados a su propósito. Guía de Laboratorio para validación de métodos y
tópicos relacionados. EURACHEM. Traducción libre del CENAM, 1998.
22. - Lavi N., Alfassi ZB., (2004) Rad Protec Dos 61: 1437-1441.
23. - Lavi N, Alfassi ZB., (2005) Rad Meas 39: 15-19.
24. - Martinez T., Navarrete M., Cabrera L., Juarez F., Ramos F., Vazquez K., (2007) J Radional Nucl
Chem 273 No. 3: 569-572

Anexo I

(Espectros de la calibración en eficiencia)

C.Eficiencia 01062011

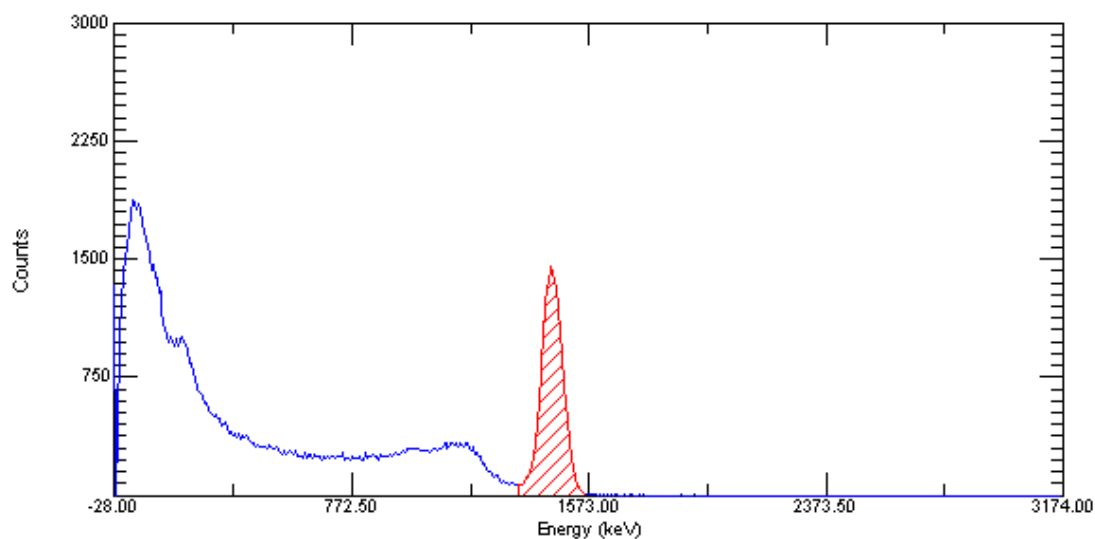
fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 01/Jun/2011 9:48:30 Real Time: 3600.00 s. Live Time: 3590.16 s.
File: C:\WINDOWS\SYSTEM32\ALBERTO\EFICIE-1\C. Ef. 01062011.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C.Eficiencia 07042011

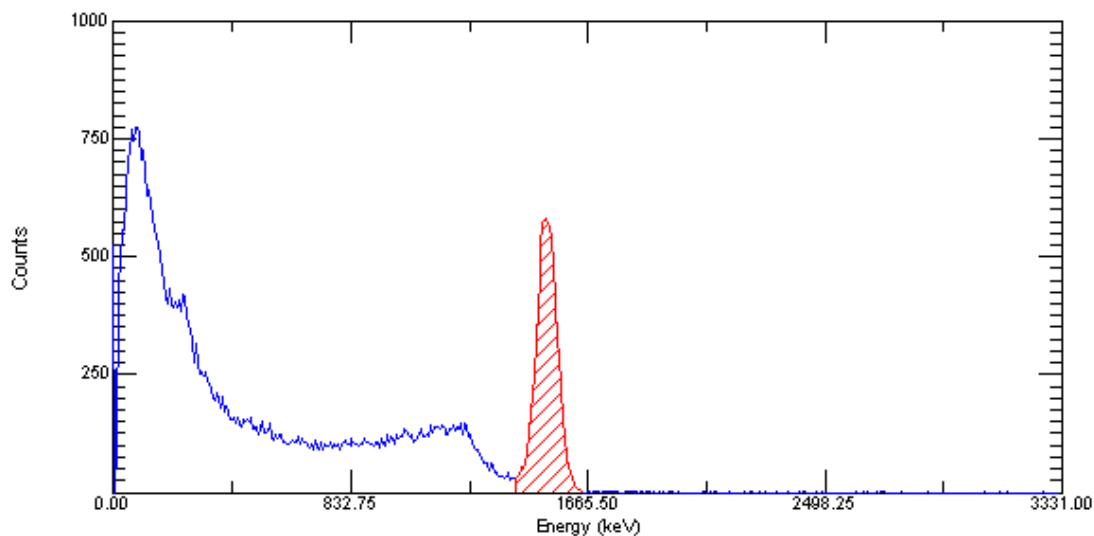
fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 07/Apr/2011 14:13:35 Real Time: 3000.00 s. Live Time: 2991.74 s.
File: C:\WINDOWS\SYSTEM32\ALBERTO\EFICIE-1\C. Ef. 07042011.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C.Eficiencia 19052011

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 19/May/2011 17:50:20

Real Time: 1200.00 s. Live Time: 1197.08 s.

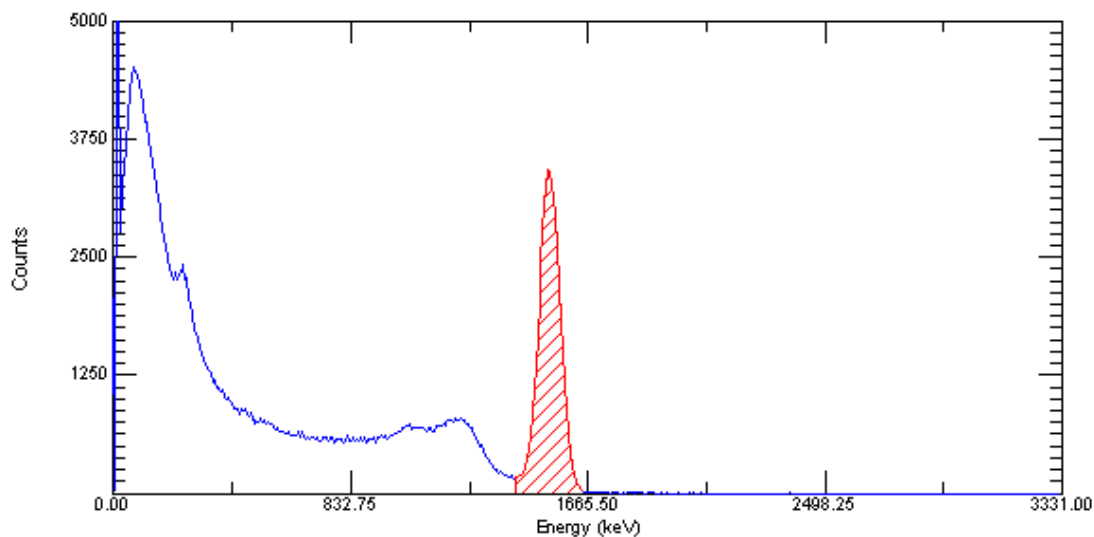
File: C:\WINDOW\S\ESCRIT-1\ALBERTO\EFICIE-1\C. Ef. 19052011.Spc

Channels: 2048

Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C.Eficiencia 20052011

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 20/May/2011 6:46:11

Real Time: 7200.00 s. Live Time: 7035.96 s.

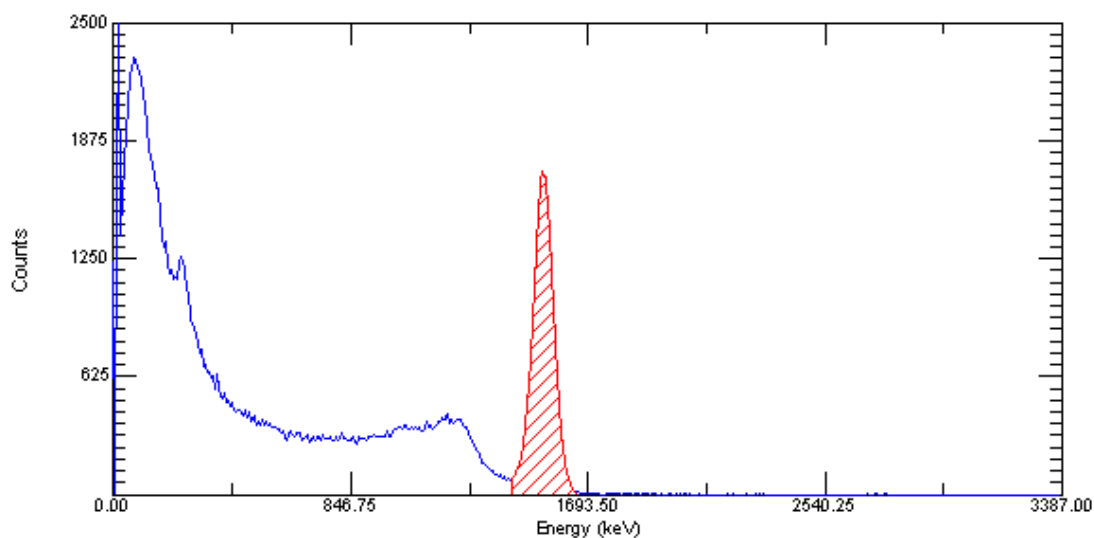
File: C:\WINDOW\S\ESCRIT-1\ALBERTO\EFICIE-1\C. Ef. 20052011.Spc

Channels: 2048

Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C.Eficiencia 20062011

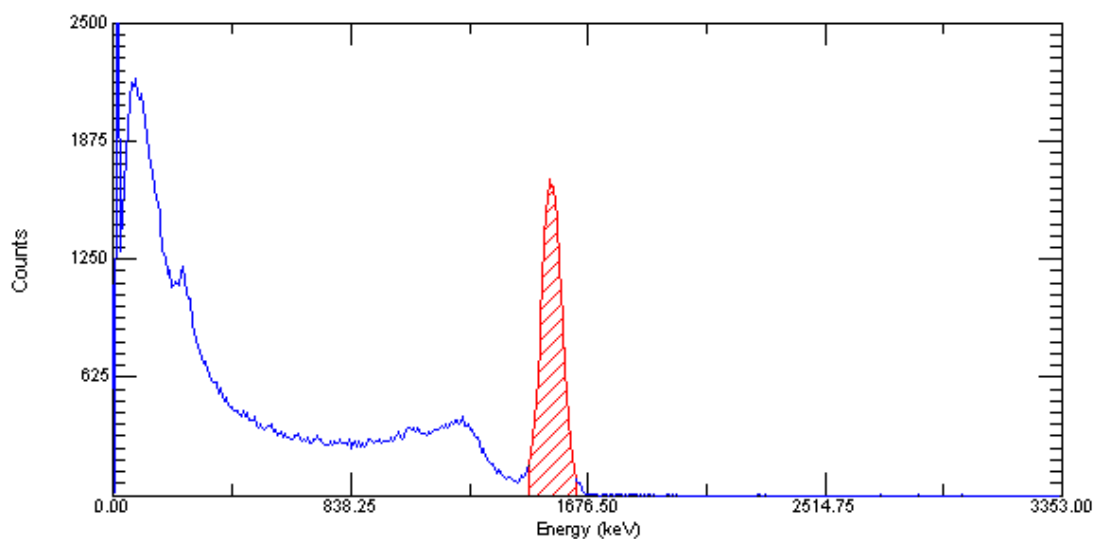
fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 20/Jun/2011 14:28:12 Real Time: 3600.00 s. Live Time: 3481.50 s.
File: C:\WINDOWS\ESCRIT-1\ALBERTO\EFICIE-1\C. Ef. 20062011.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C.Eficiencia 26042011

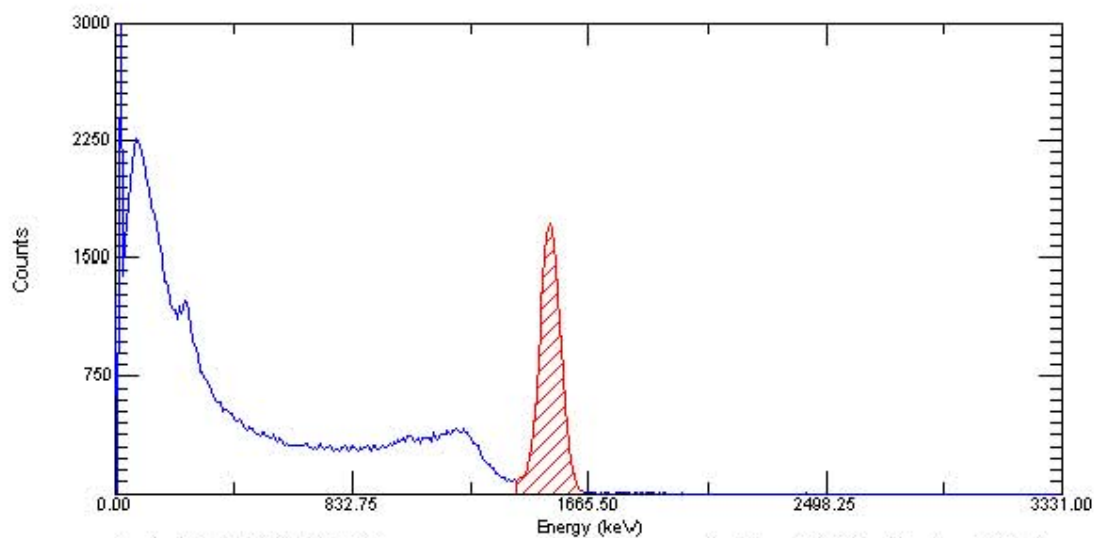
fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 26/Apr/2011 14:08:39 Real Time: 3600.00 s. Live Time: 3429.86 s.
File: C:\WINDOWS\ESCRIT-1\ALBERTO\EFICIE-1\C. Ef. 26042011.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C.Eficiencia 18052011

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 18/May/2011 15:15:18

Real Time: 3600.00 s. Live Time: 3562.64 s.

File: C:\WINDOWS\ESCRIT-1\ALBERTO\EFICIE-1\C. Ef. 18052011.Spc

Channels: 2048

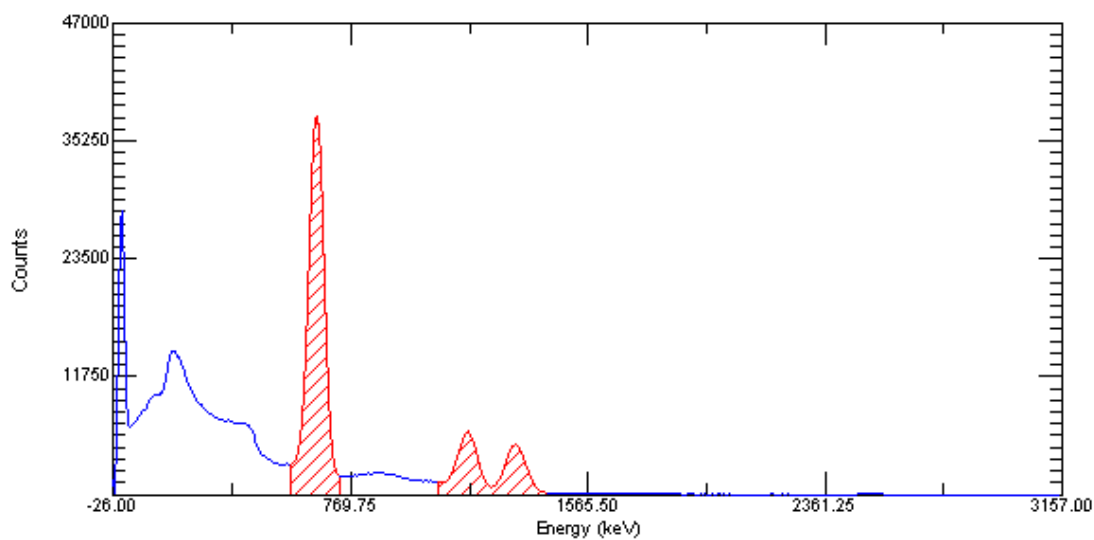
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

Anexo II

(Espectros de la calibración en energía)

C. Energia 01092011

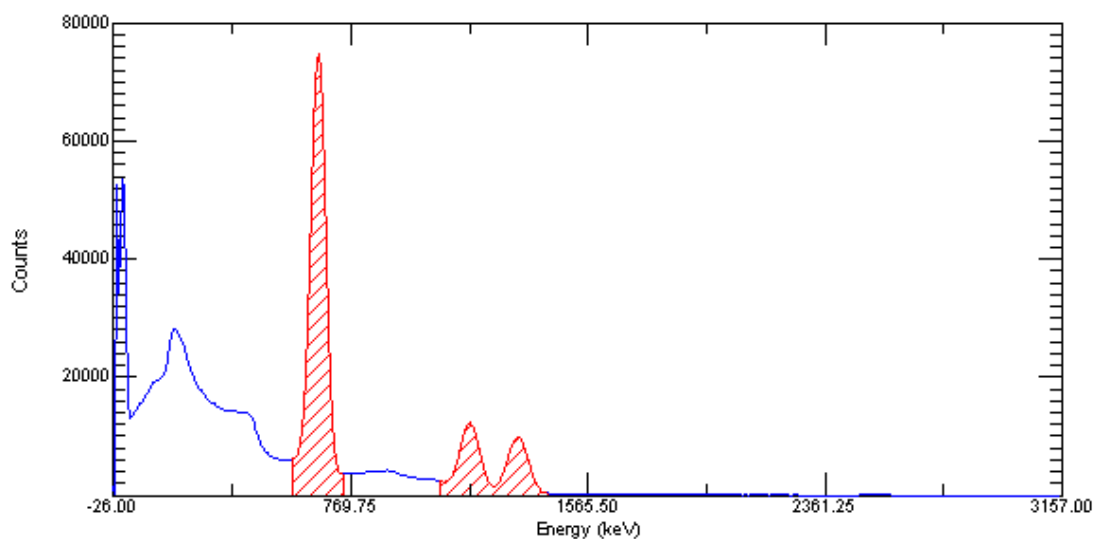
fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 01/Sep/2011 12:57:10 Real Time: 3600.00 s. Live Time: 3521.94 s.
File: C:\WINDOW\S\ESCRIT-1\ALBERTO\ENERGIA\C. Energia 01092011.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

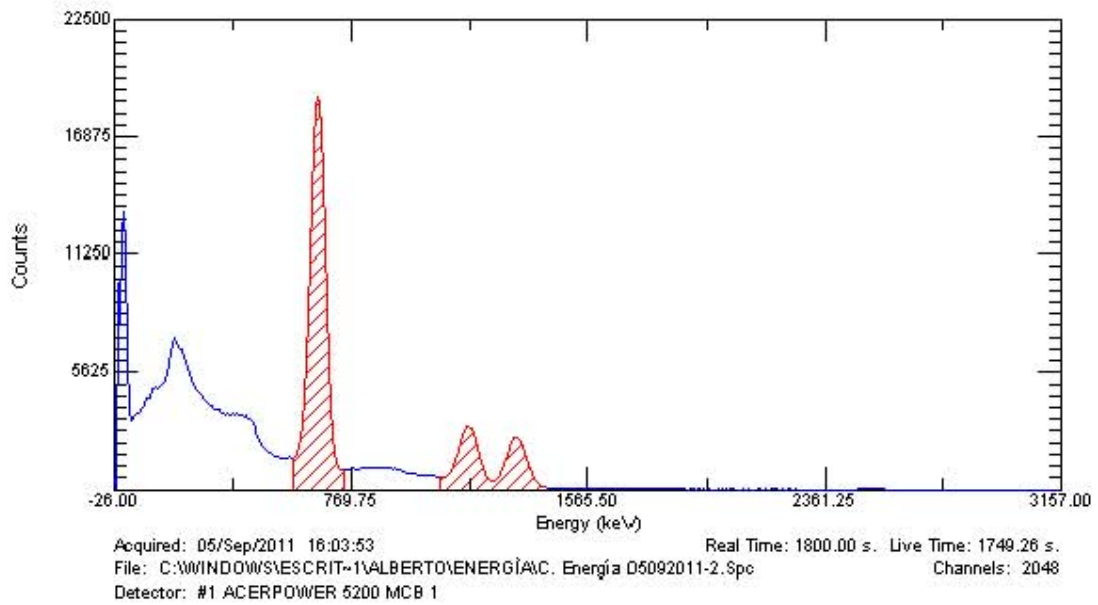
C. Energia 05092011

fd. bln. vac. 01/02/01

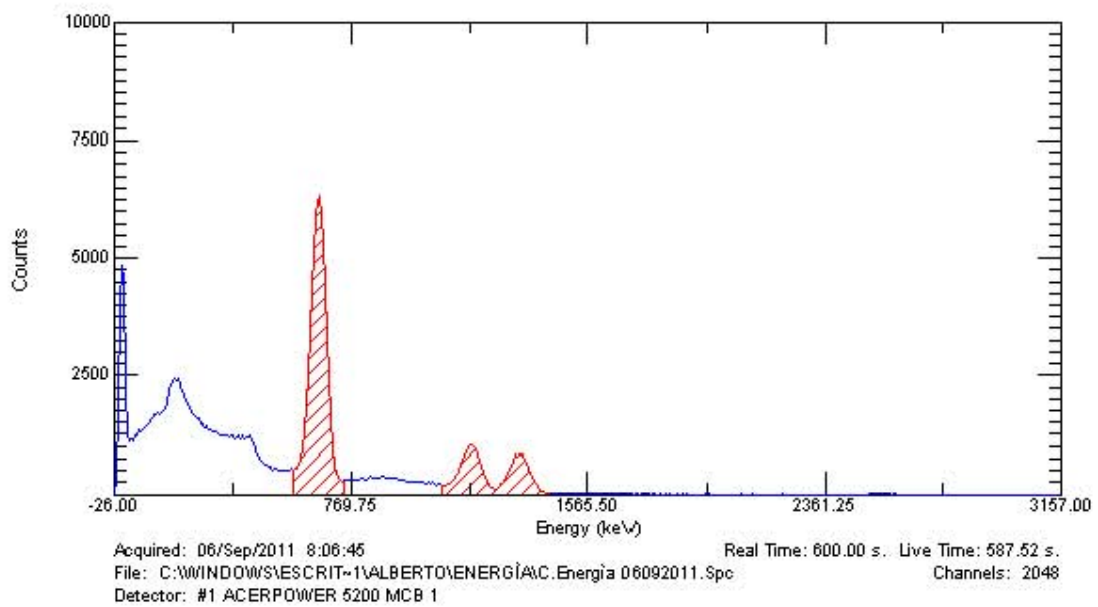


Acquired: 05/Sep/2011 13:38:23 Real Time: 7200.00 s. Live Time: 6959.12 s.
File: C:\WINDOW\S\ESCRIT-1\ALBERTO\ENERGIA\C. Energia 05092011.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C. Energia 05092011-2
fd. bln. vac. 01/02/01

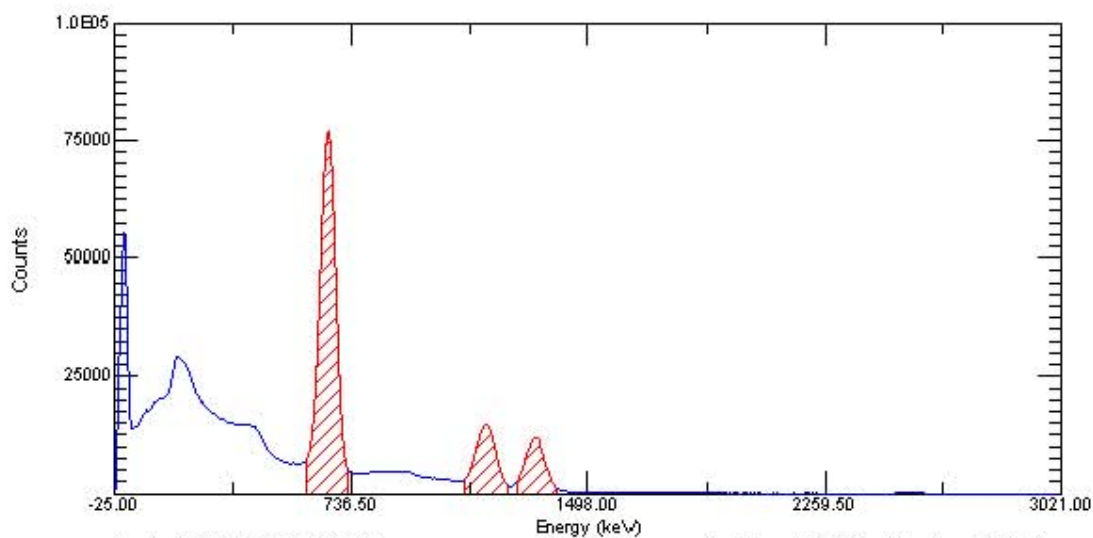


C. Energia 06092011
fd. bln. vac. 01/02/01



C. Energia 17032010

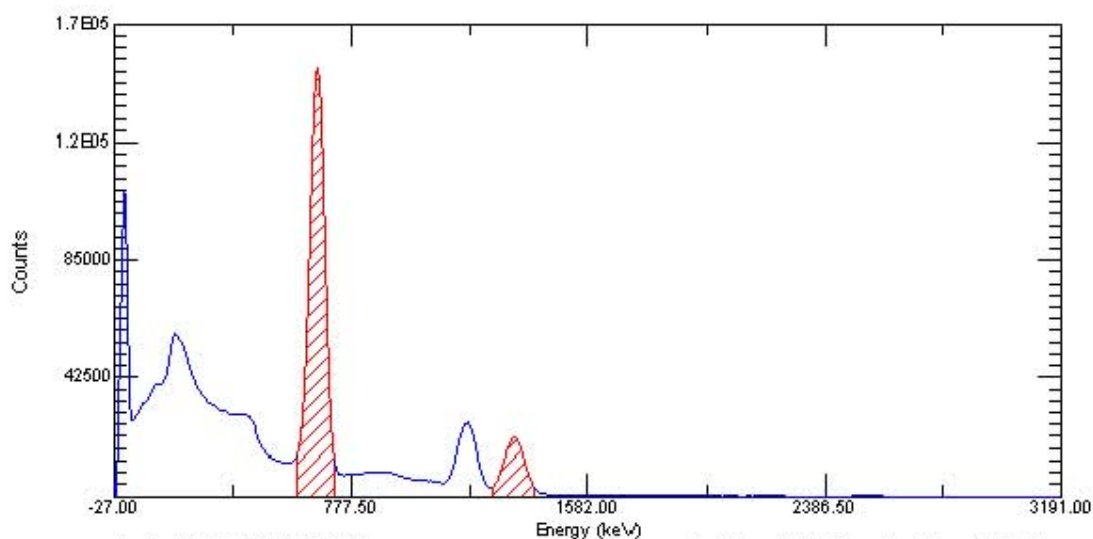
fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 17/Mar/2010 11:18:58 Real Time: 7200.00 s. Live Time: 6981.04 s.
File: C:\WINDOW\S\ESCRIT-1\ALBERTO\ENERGIA\C. Energia 17032010.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C. Energia 17052011

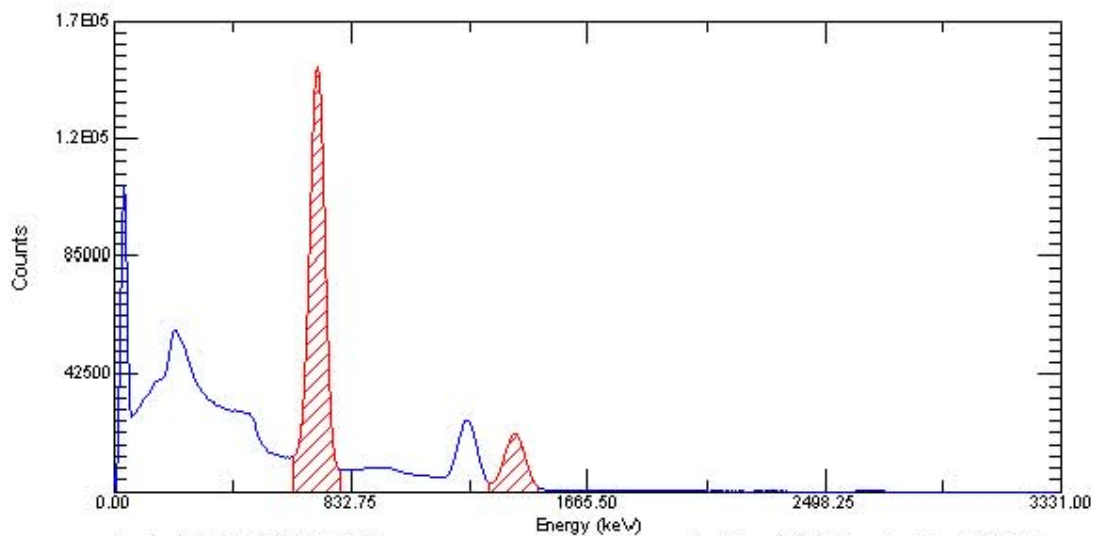
fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 17/May/2011 9:49:43 Real Time: 14400.00 s. Live Time: 13995.90 s.
File: C:\WINDOW\S\ESCRIT-1\ALBERTO\ENERGIA\C. energia 17052011.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C. Energia 18052011

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 18/May/2011 10:29:44

Real Time: 14400.00 s. Live Time: 14057.30 s.

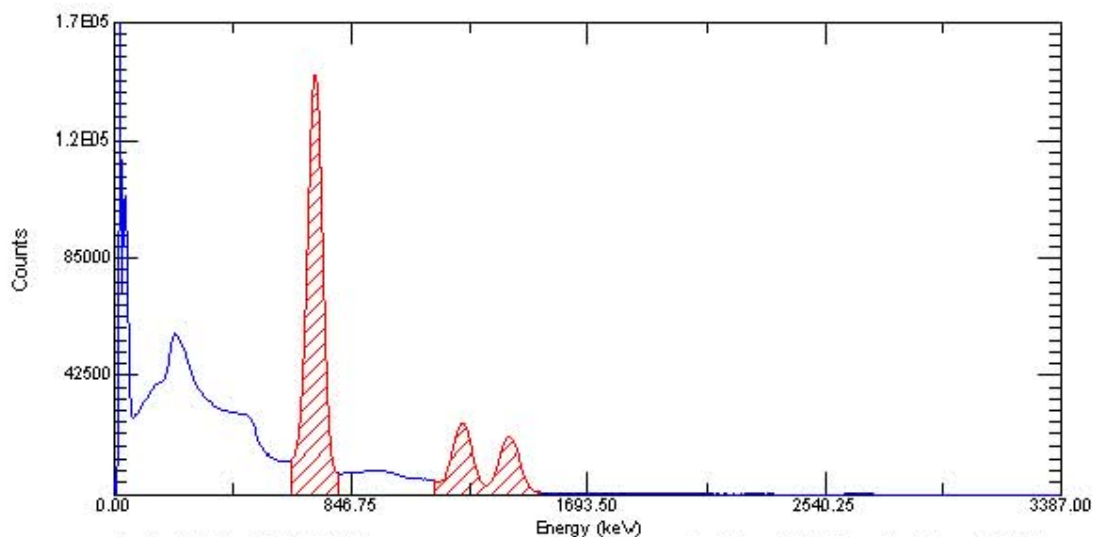
File: C:\WINDOWS\ESCRIT-1\ALBERTO\ENERGIA\C. Energia 18052011.Spc

Channels: 2048

Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

C. Energia 20062011

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 20/Jun/2011 9:51:15

Real Time: 14400.00 s. Live Time: 13751.18 s.

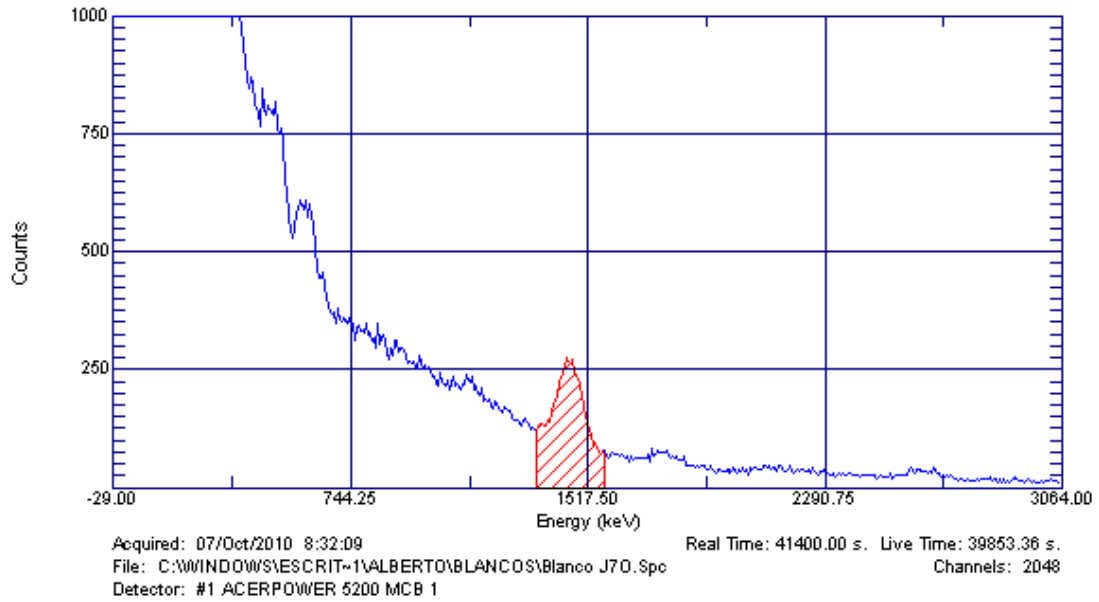
File: C:\WINDOWS\ESCRIT-1\ALBERTO\ENERGIA\C. Energia 20062011.Spc

Channels: 2048

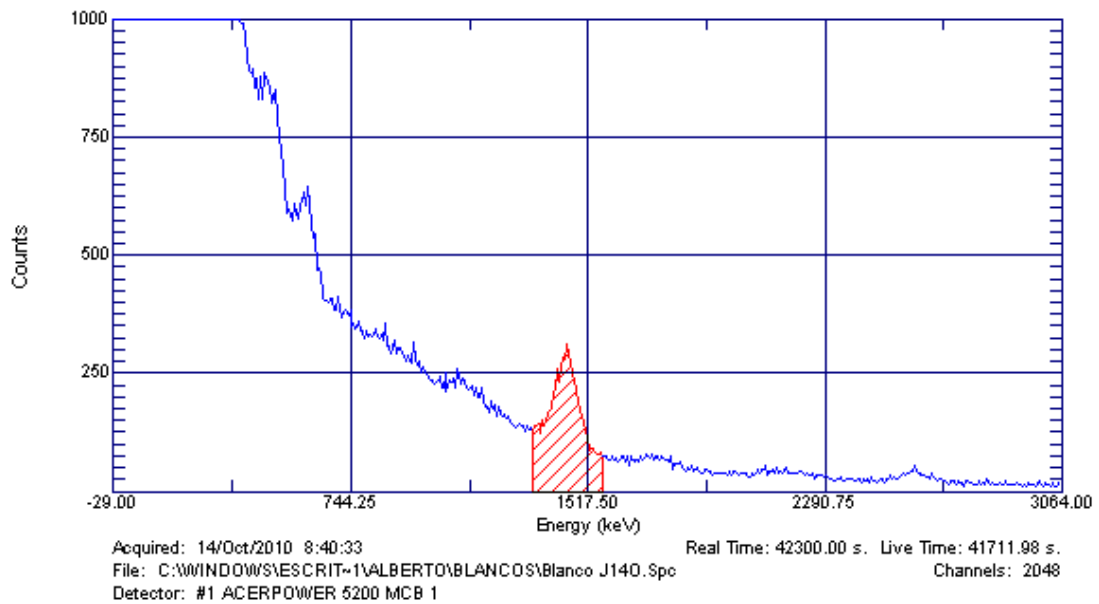
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

ANEXO III
(Espectros de blancos)

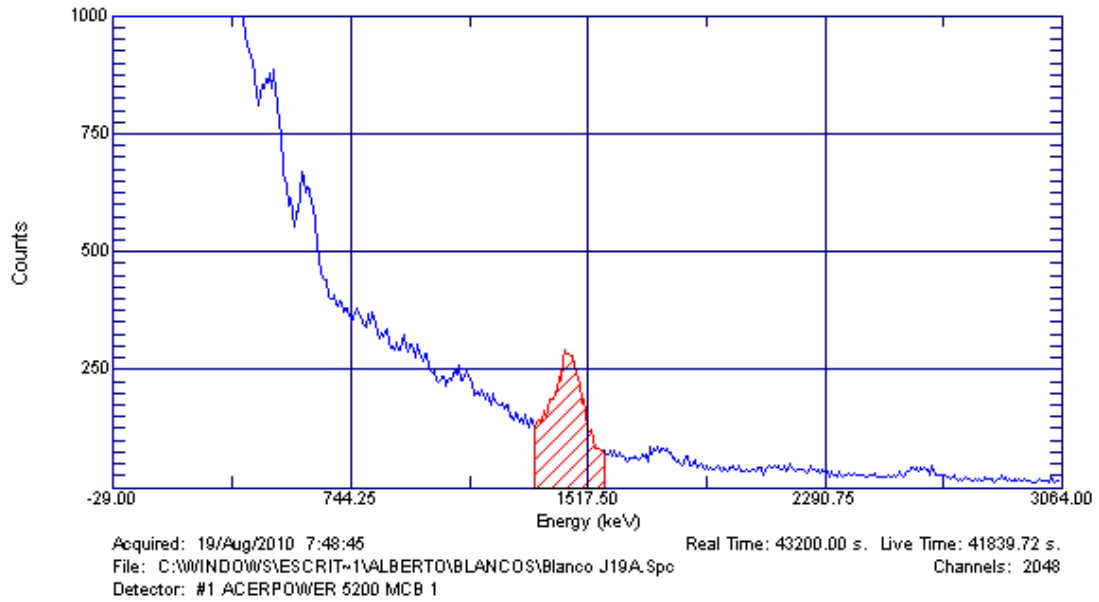
Blanco J70
fd. bln. vac. 01/02/01



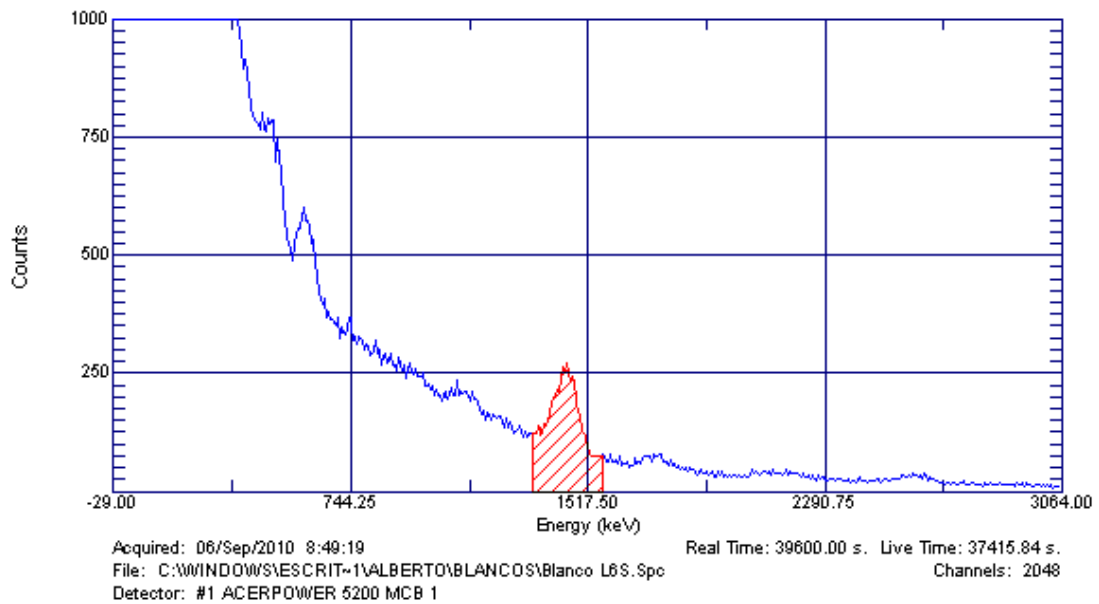
Blanco J140
fd. bln. vac. 01/02/01



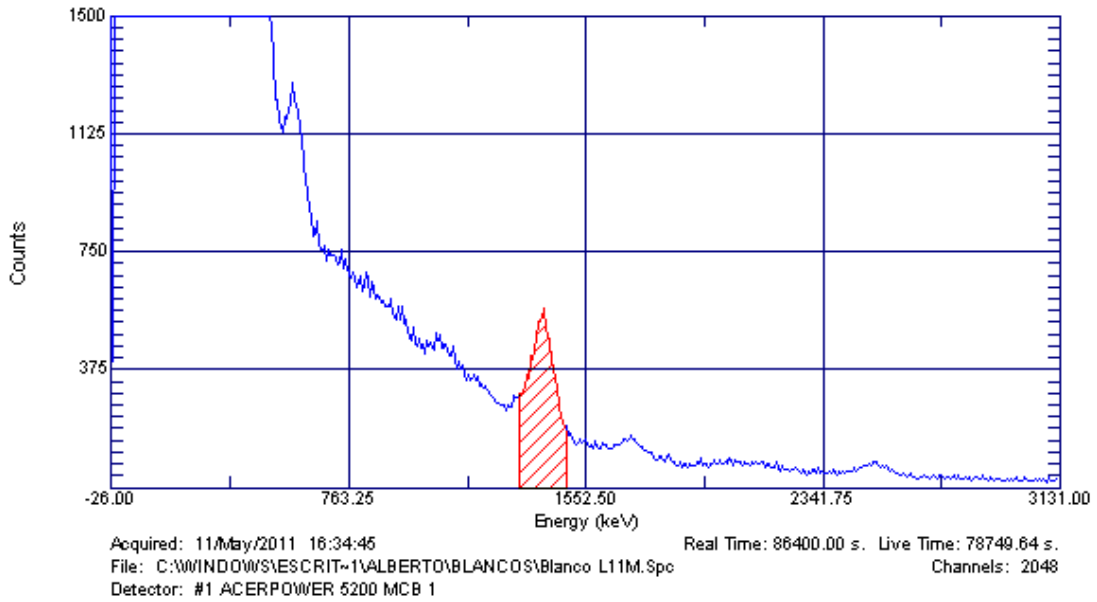
Blanco J19A
fd. bln. vac. 01/02/01



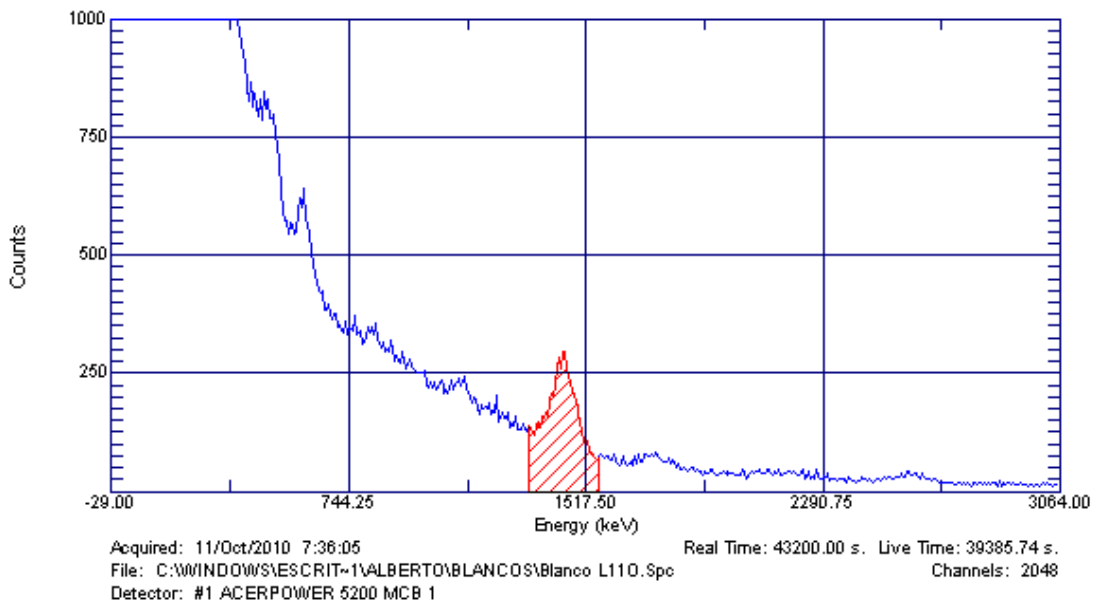
Blanco L6S
fd. bln. vac. 01/02/01



Blanco L11M
fd. bln. vac. 01/02/01

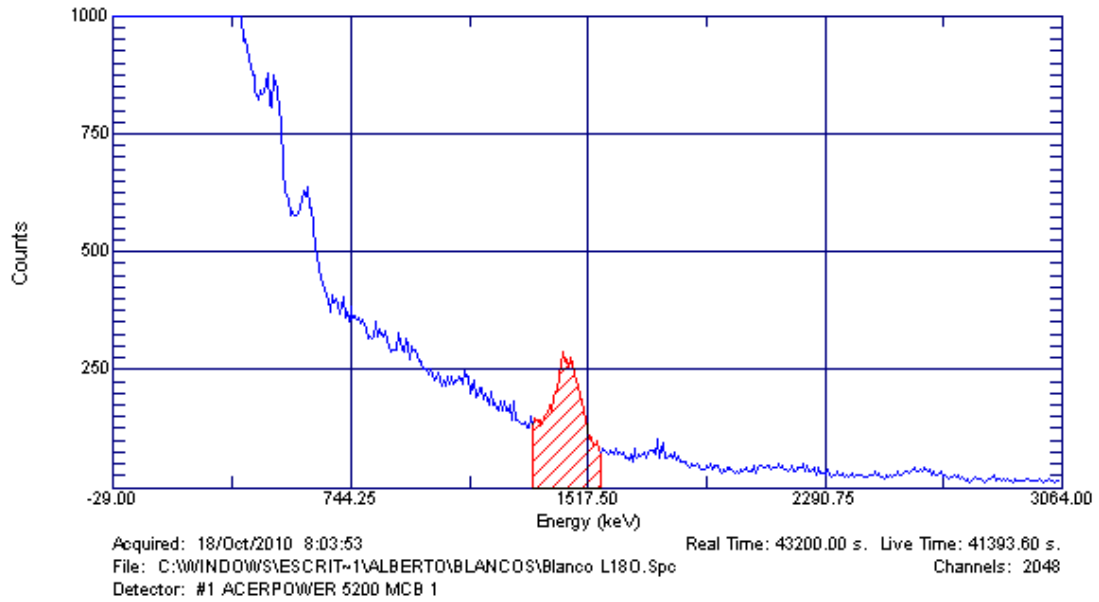


Blanco L11O
fd. bln. vac. 01/02/01



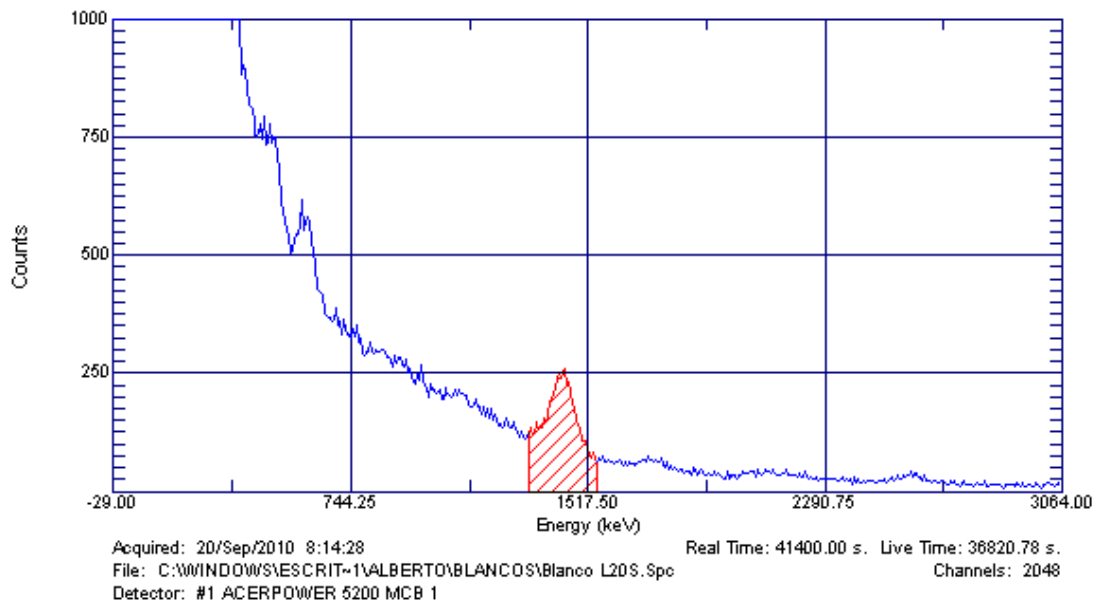
Blanco L180

fd. bln. vac. 01/02/01



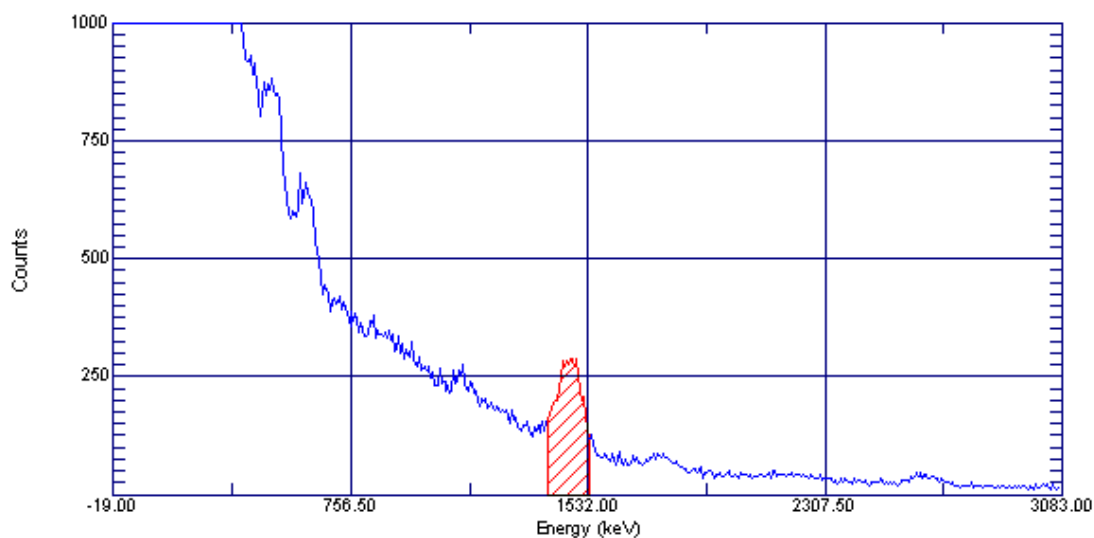
Blanco L20S

fd. bln. vac. 01/02/01



Blanco L22N

fd. bln. vac. 01/02/01

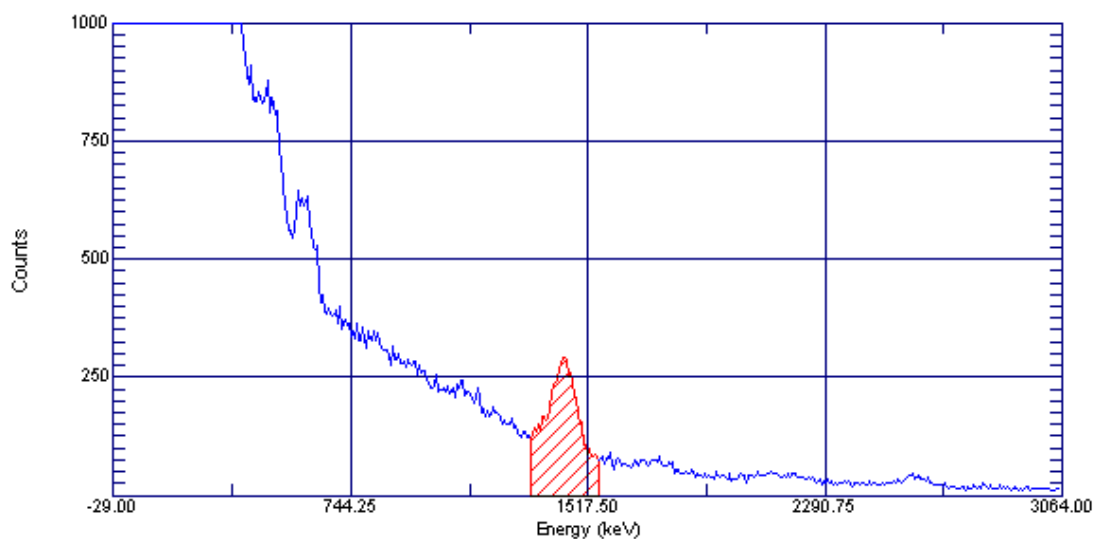


Acquired: 22/Nov/2010 7:41:22
File: C:\WINDOWS\SYSTEM32\ALBERTO\BLANCOS\Blanco L22N.Spc
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

Real Time: 43200.00 s. Live Time: 43123.76 s.
Channels: 2048

Blanco L25O

fd. bln. vac. 01/02/01

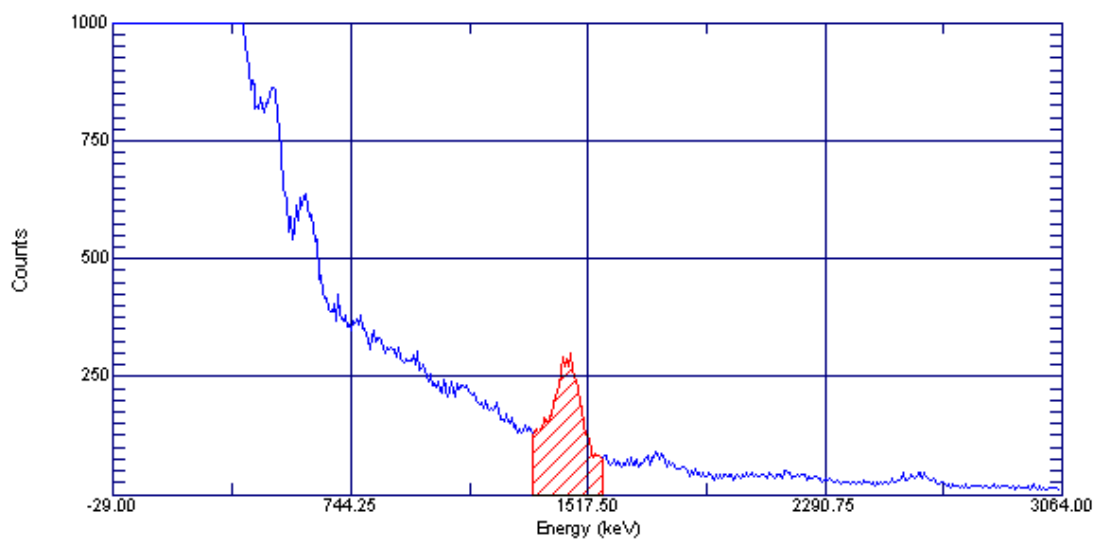


Acquired: 25/Oct/2010 7:47:26
File: C:\WINDOWS\SYSTEM32\ALBERTO\BLANCOS\Blanco L25O.Spc
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

Real Time: 43200.00 s. Live Time: 40849.44 s.
Channels: 2048

Blanco L27S

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 27/Sep/2010 8:12:07

Real Time: 43200.00 s. Live Time: 40893.04 s.

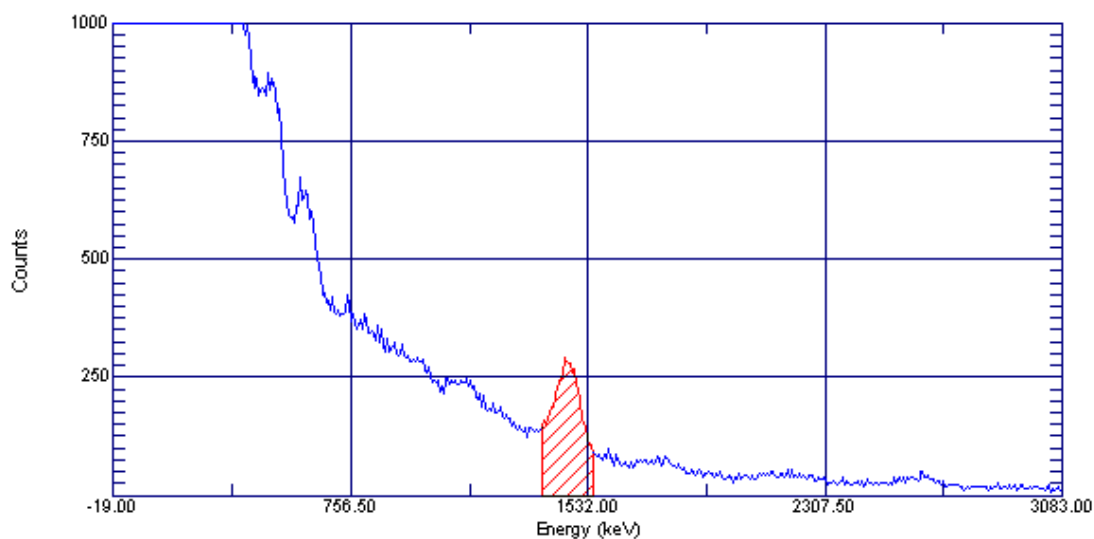
File: C:\WINDOW\S\ESCRIT-1\ALBERTO\BLANCOS\Blanco L27S.Spc

Channels: 2048

Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

Blanco L29N

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 29/Nov/2010 7:44:12

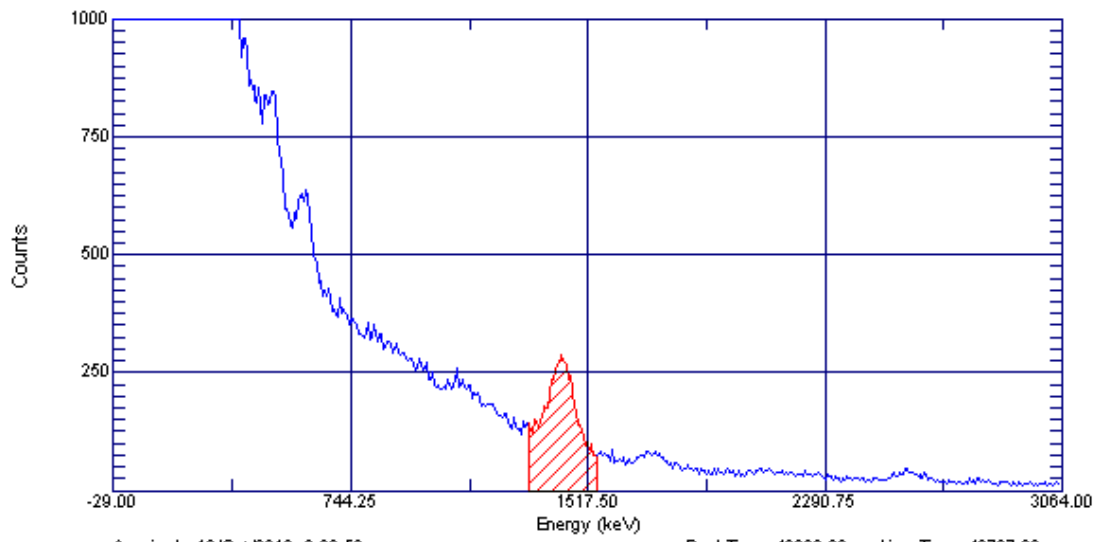
Real Time: 43200.00 s. Live Time: 42403.42 s.

File: C:\WINDOW\S\ESCRIT-1\ALBERTO\BLANCOS\Blanco L29N.Spc

Channels: 2048

Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

Blanco Ma120
fd. bln. vac. 01/02/01

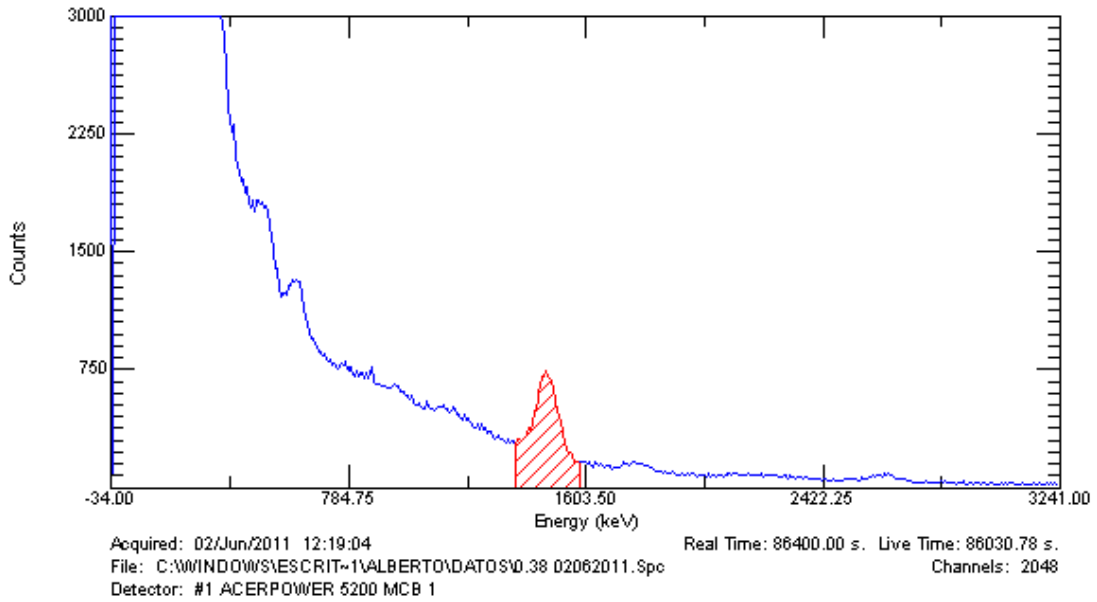


Acquired: 12/Oct/2010 8:02:59 Real Time: 43200.00 s. Live Time: 40737.32 s.
File: C:\WINDOWS\ESCRIT-1\ALBERTO\BLANCOS\Blanco Ma120.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

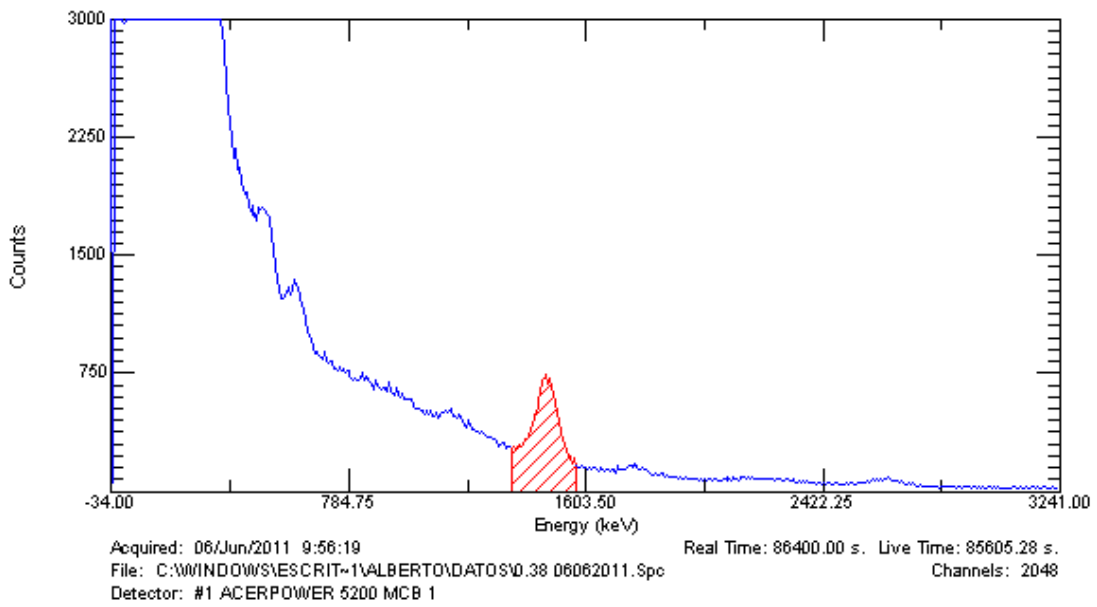
Anexo IV

(Espectros de las mezclas sólidas de carbonato de calcio y cloruro de potasio)

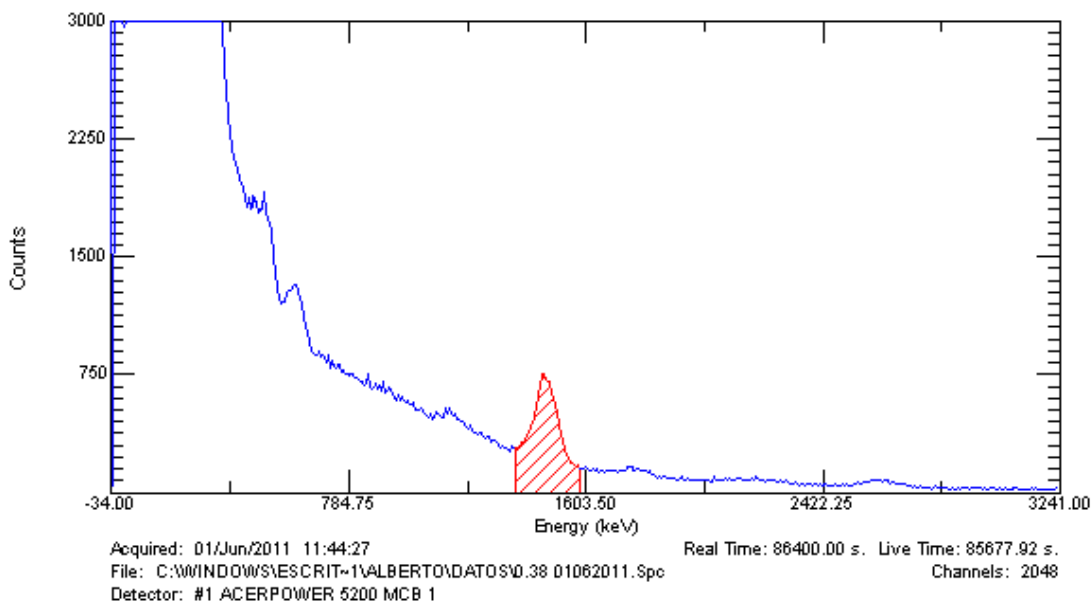
0.38% J2J
fd. bln. vac. 01/02/01



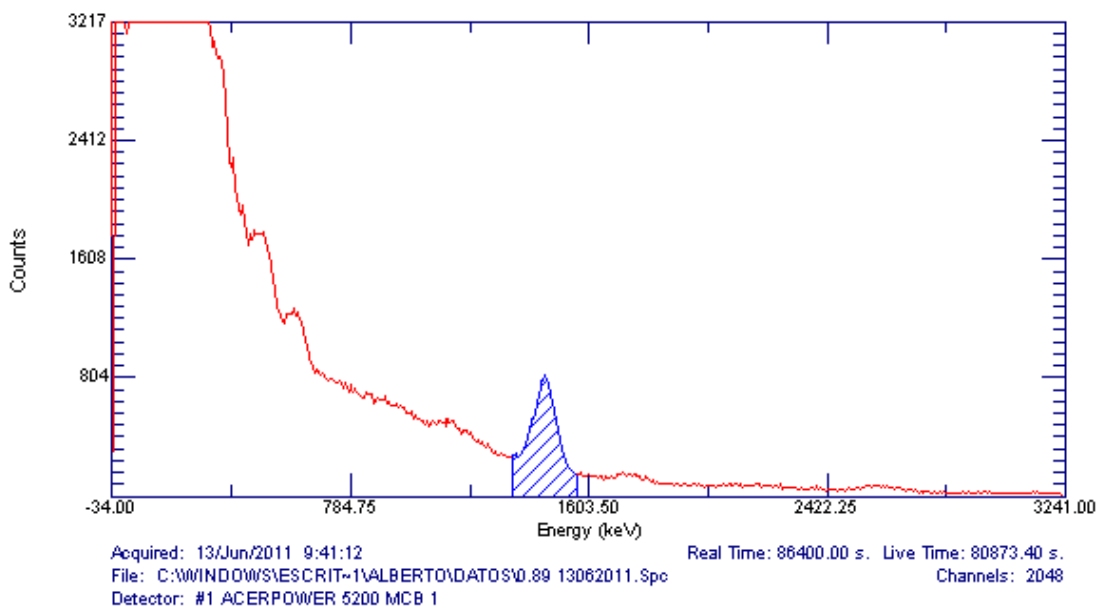
0.38% L6J
fd. bln. vac. 01/02/01



0.38% M1J
fd. bln. vac. 01/02/01

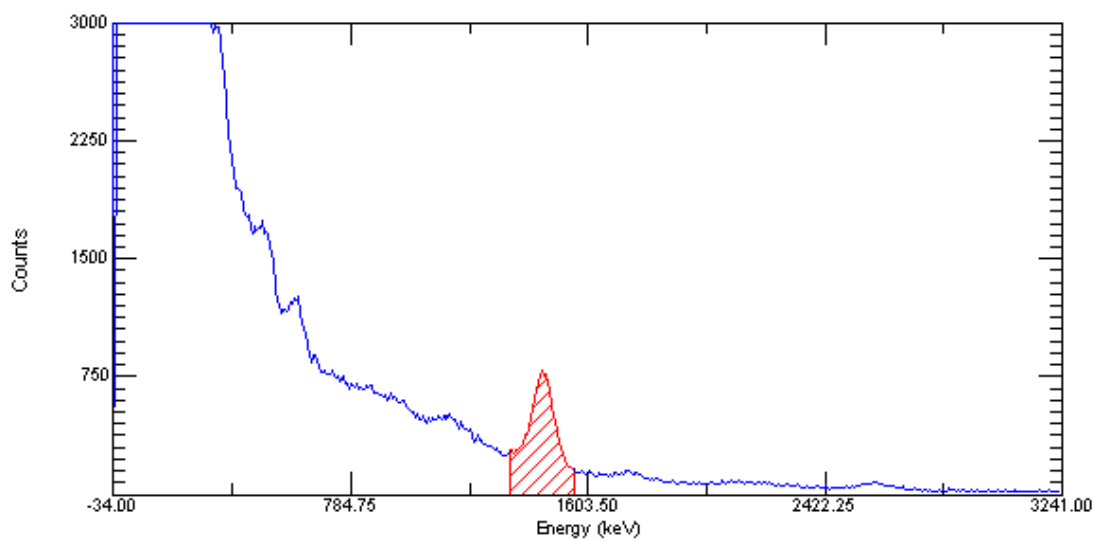


msa3-1
fd. bln. vac. 01/02/01



0.89% M14J

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 14/Jun/2011 10:14:18

Real Time: 86400.00 s. Live Time: 78242.12 s.

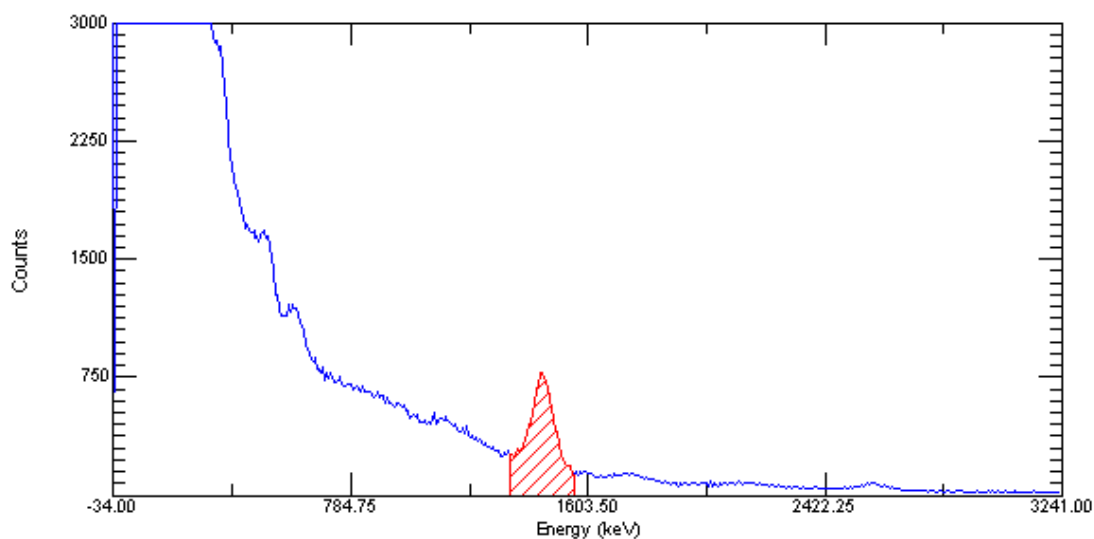
File: C:\WINDOWS\SYSTEM32\ALBERTO\DATOS\0.89 14062011.Spc

Channels: 2048

Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

0.89% M15J

fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 15/Jun/2011 10:37:59

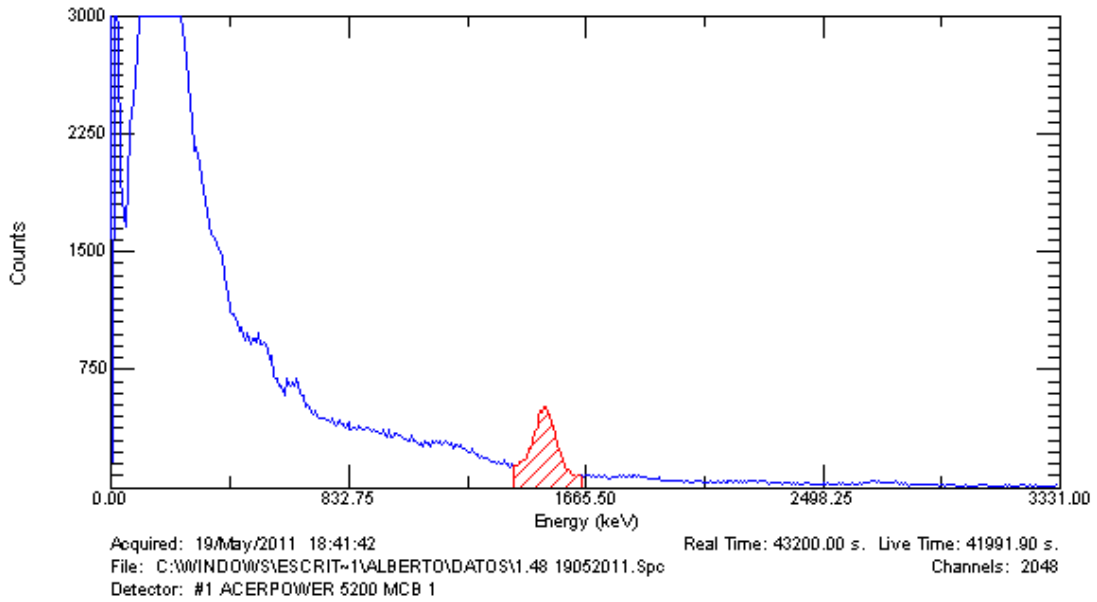
Real Time: 86400.00 s. Live Time: 76470.48 s.

File: C:\WINDOWS\SYSTEM32\ALBERTO\DATOS\0.89 15062011.Spc

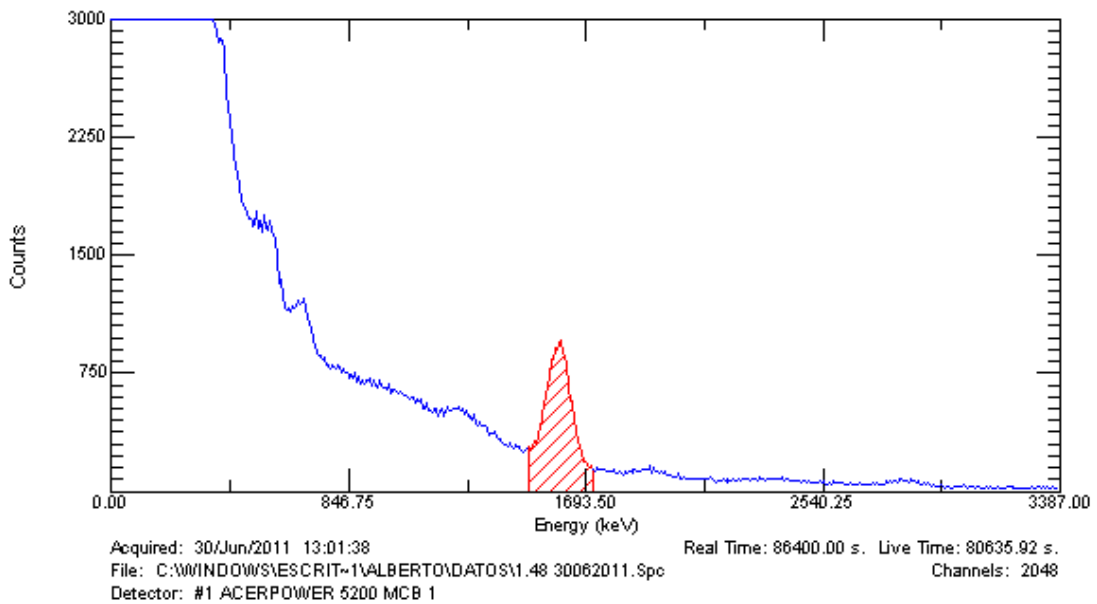
Channels: 2048

Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

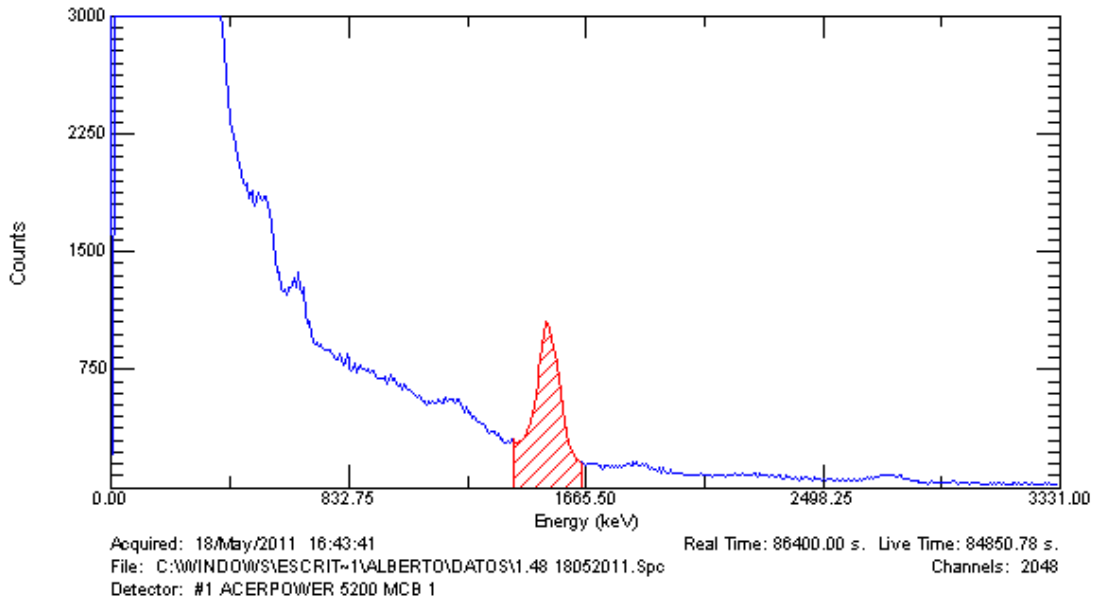
1.48% J19M
fd. bln. vac. 01/02/01



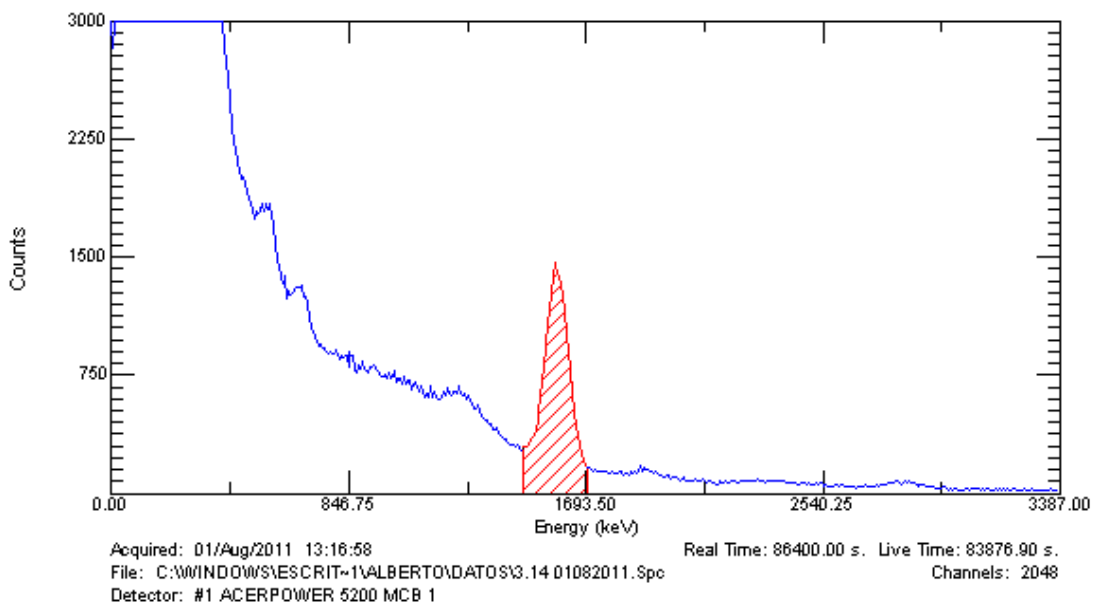
1.48% J30J
fd. bln. vac. 01/02/01



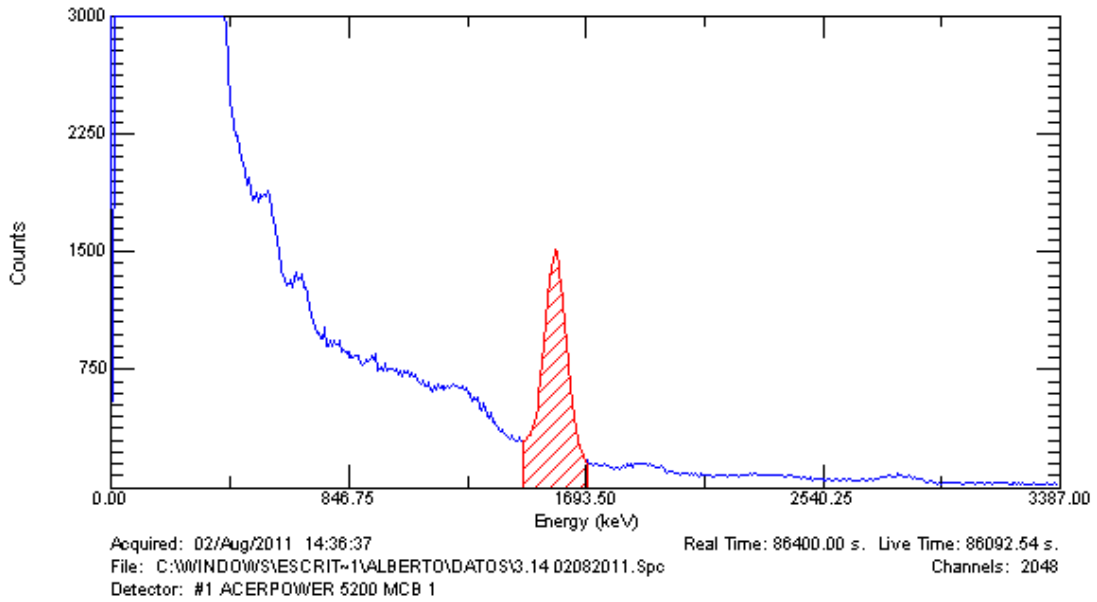
1.48% M18M
fd. bln. vac. 01/02/01



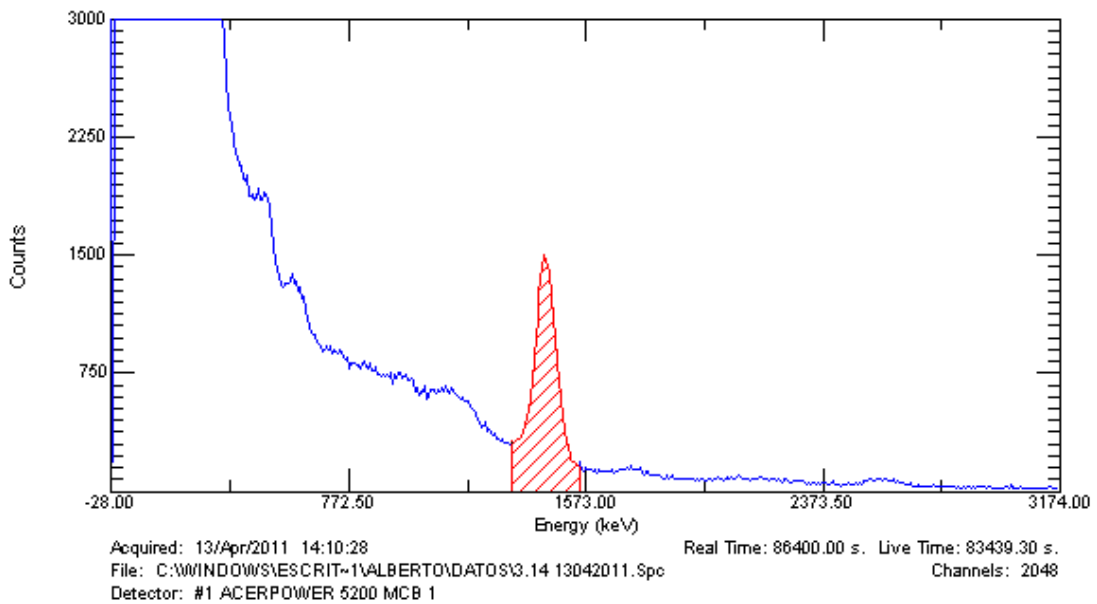
3.14% L1A
fd. bln. vac. 01/02/01



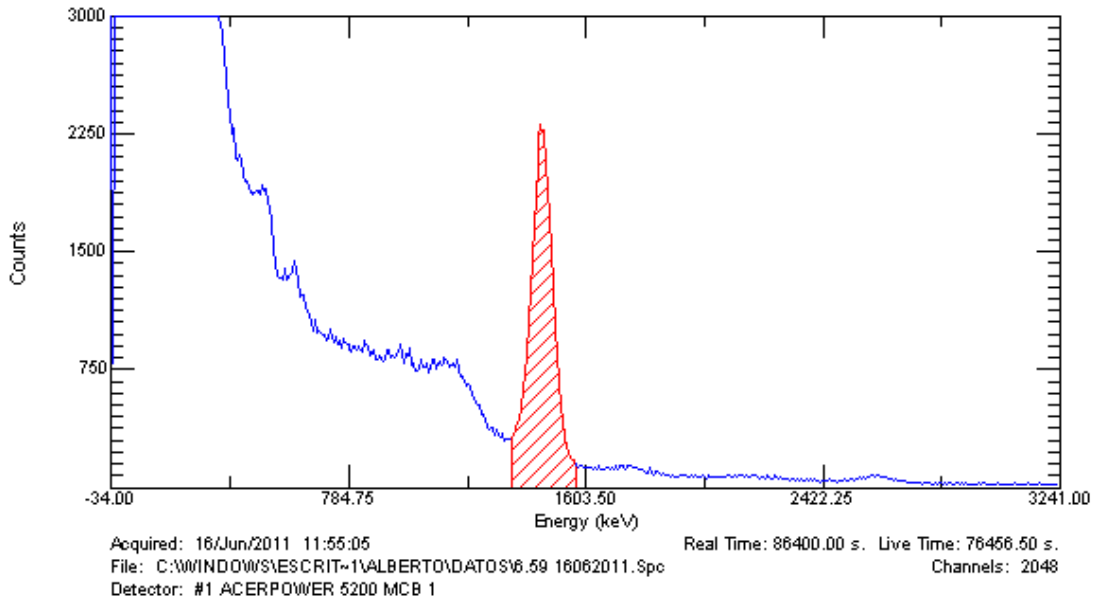
3.14% M2A
fd. bln. vac. 01/02/01



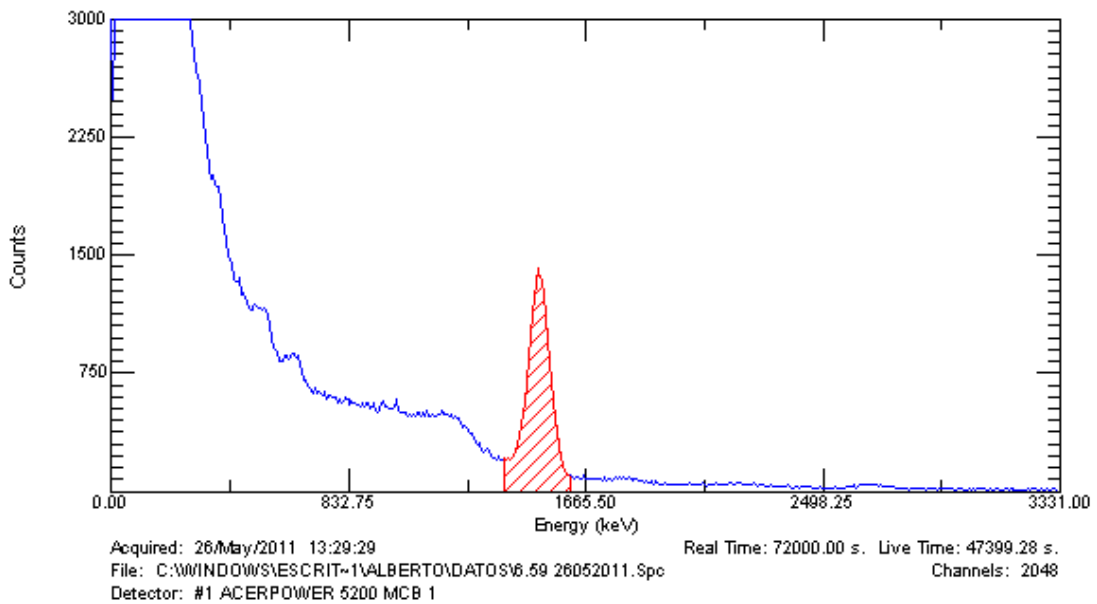
3.14% M13A
fd. bln. vac. 01/02/01



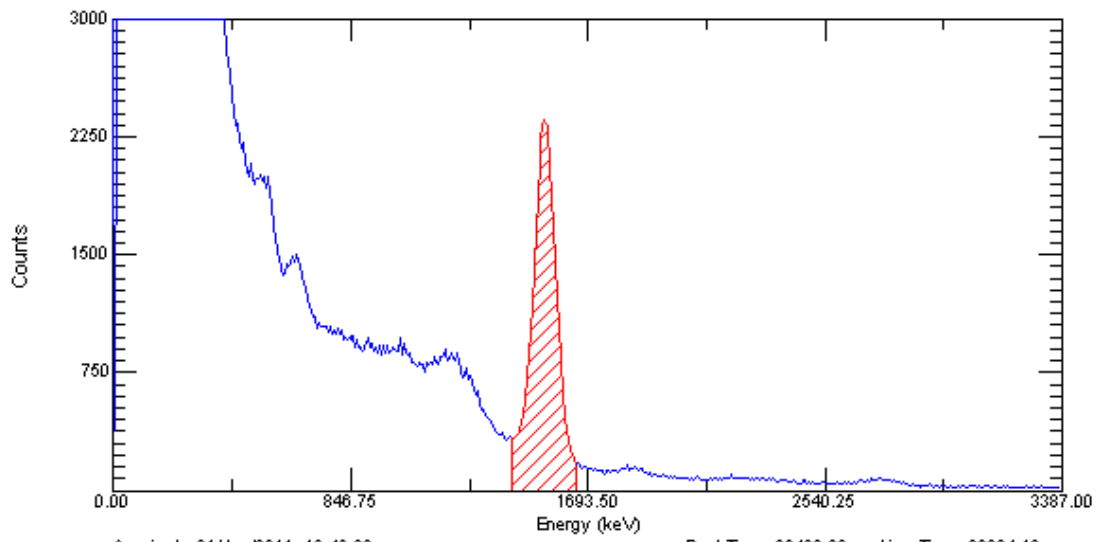
6.59% J16J
fd. bln. vac. 01/02/01



6.59% J26M
fd. bln. vac. 01/02/01



6.59% M21J
fd. bln. vac. 01/02/01



Acquired: 21/Jun/2011 12:46:38 Real Time: 86400.00 s. Live Time: 80964.12 s.
File: C:\WINDOWS\SYSTEM32\ALBERTO\DATOS\6.59 21062011.Spc Channels: 2048
Detector: #1 ACERPOWER 5200 MCB 1

Anexo V

(Certificado de calibración del multinúclidos estándar)

CERTIFICATE OF CALIBRATION MULTINUCLIDE STANDARD SOURCE

Customer:	MEDIDORES INDUSTRIALES Y MEDICOS S.A.	P.O. No.:	E-3827	
Catalog No.:	EG-ML	Reference Date:	15-Nov-00	1200 PST
Source No.:	733-99	Total Radioactivity:	5.215	μCi
		Total Radioactivity:	193.0	kBq

Description of Source

- | | |
|------------------------------|---|
| a. Capsule type: | 500 mL Marinelli beaker (533N) |
| b. Nature of active deposit: | Multinuclide distributed in 1.0 g/cc epoxy matrix |
| c. Active diameter/volume: | Approximately 500 mL (499.9 grams) |
| d. Backing: | Plastic |
| e. Cover: | Plastic |

Gamma-Ray Energy (keV)	Nuclide	Half-life	Branching Ratio (%)	Activity (μCi)	Gammas per second	Total Uncert.
88	Cd-109	462.6 ± 0.7 days	3.63	1.629	2188	3.1%
122	Co-57	271.79 ± 0.09 days	85.6	0.05626	1782	3.1%
159	Tl-203m	119.7 ± 0.1 days	84.0	0.08354	2596	3.0%
320	Cr-51	27.706 ± 0.007 days	9.86	1.782	6501	3.0%
392	Sn-113	115.09 ± 0.04 days	64.89	0.2787	6691	3.0%
514	Sr-85	64.849 ± 0.004 days	98.4	0.3539	12880	3.0%
662	Cs-137	30.17 ± 0.16 years	85.1	0.2536	7985	3.0%
898	Y-88	106.630 ± 0.025 days	94.0	0.4848	16880	3.0%
1173	Co-60	5.272 ± 0.001 years	99.86	0.2933	10840	3.0%
1333	Co-60	5.272 ± 0.001 years	99.98	0.2933	10850	3.0%
1836	Y-88	106.630 ± 0.025 days	99.36	0.4848	17820	3.0%

Method of Calibration

This source was prepared from a weighed aliquot of solution whose concentrations in μCi/g were determined by gamma spectrometry.

NIST Traceability

This calibration is traceable to the National Institute of Standards and Technology.

Leak Test(s)

See reverse side for Leak Test(s) applied to this source.

Notes

- Nuclear data was taken from IAEA-TECDOC-619, 1991.
- IPL participates in an NIST measurement assurance program to establish and maintain implicit traceability for a number of nuclides, based on the blind assay (and later NIST certification) of Standard Reference Materials (As in NRC Regulatory Guide 4.15).
- Overall uncertainty is calculated at the 99% confidence level.
- This source has a working life of 1 year.



ISOTOPE PRODUCTS LABORATORIES
1800 N. KEYSTONE ST.
BURBANK, CALIFORNIA 91504
818-843-7000 FAX 818-843-6168

Daniel James Van Dalsen
Quality Control

28-NOV-00
Date Signed

ISO 9001 CERTIFIED

IPL Ref No. 733-99