



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE LAS CONCENTRACIONES DE POTASIO EN LECHE Y
FÓRMULAS LÁCTEAS COMERCIALES MEDIANTE
ESPECTROMETRÍA GAMMA, USANDO UN DETECTOR DE
GERMANIO HIPERPURO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS**

PRESENTA:

EDGAR ISAAC HERNÁNDEZ BURGOS



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: M. en C. FRANCISCA AIDA ITURBE CHIÑAS

VOCAL: M. en C. LUCIA CORNEJO BARRERA

SECRETARIO: Dr. GUILLERMO ESPINOSA GARCÍA

1er. SUPLENTE: Q.F.B. JUAN DIEGO ORTÍZ PALMA PÉREZ

2° SUPLENTE: Q.A VALENTÍN GÓMEZ GARCÍA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM. PROYECTO DE APLICACIONES DE LA DOSIMETRÍA. EDIFICIO
VAN DE GRAFF. LAB. A-23**

ASESOR DEL TEMA:

DR. GUILLERMO ESPINOSA GARCÍA

SUSTENTANTE:

EDGAR ISAAC HERNÁNDEZ BURGOS

ÍNDICE	Página
ÍNDICE.....	iii
DEDICATORIAS.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 – ASPECTOS FUNDAMENTALES.....	3
1.1 Características del potasio, aspectos funcionales y nutrimentales.....	3
1.1.1 El potasio y su regulación en el cuerpo humano.....	3
1.1.2 Ingestión habitual de potasio.....	3
1.1.3 Requerimientos de potasio por edad.....	4
1.1.4 Potasio en los alimentos.....	5
1.1.5 El potasio dentro de la fracción mineral de la leche cruda de vaca.....	5
1.2 Fundamentos de física.....	7
1.2.1 Núcleos e isótopos.....	7
1.2.2 Abundancia Relativa.....	8
1.2.3 Transformación nuclear.....	9
1.2.4 Decaimiento radioactivo.....	10
1.2.4.1 Decaimiento por emisión alfa.....	12
1.2.4.2 Decaimiento por emisión beta.....	13
1.2.4.3 Decaimiento por emisión gamma.....	16
1.2.5 Radiaciones naturales.....	18
1.2.6 Interacción de la radiación con la materia.....	20
1.2.6.1 Interacción de la radiación gamma con la materia.....	22
1.2.6.1.1 Efecto fotoeléctrico.....	22
1.2.6.1.2 Efecto compton.....	23
1.2.6.1.3 Producción de pares.....	24
1.2.7 Detección de la radiación gamma.....	26
1.2.7.1 Detectores de centelleo.....	27
1.2.7.2 ¿Por qué usar detectores semiconductores (de estado sólido)?.....	29
1.2.7.3 Detectores semiconductores (de estado sólido).....	30
CAPÍTULO 2 - METODOLOGÍA.....	36
2.1 Selección de muestras.....	36
2.2 Adquisición del espectro de fondo.....	36
2.3 Elección de los estándares y adquisición de sus espectros.....	37
2.4 Elección de la cantidad de muestra y la adquisición de sus espectros.....	38
2.5 Análisis del fotopico de ⁴⁰ K (Potasio cuarenta).....	39
2.6 Cálculo del potasio elemental.....	41
CAPÍTULO 3 – INSTRUMENTACIÓN.....	43
3.1 Sistemas de detección.....	43
3.1.1 Detector.....	43
3.1.2 Preamplificador.....	45
3.1.3 Fuente de poder y fuente de alto voltaje.....	45
3.1.4 Amplificador.....	45
3.1.5 Analizador multicanal (MCA).....	45
3.1.6 Calibración del MCA.....	46
3.1.7 Contenedor de la muestra.....	47
3.1.8 Linealidad del sistema.....	47
3.1.9 Variación en función del tiempo.....	48

CAPÍTULO 4 – ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
CONCLUSIONES.....	62
ALCANCE.....	63
FUENTES DE INFORMACIÓN.....	63
ANEXOS.....	64
Anexo I – Preparación de los estándares para comprobar la linealidad del sistema de detección.....	65
Anexo II – Estándares para obtener la eficiencia de detección.....	66
Anexo III – Estándares para obtener la variación respecto al tiempo.....	67
Anexo IV – Acerca de la selección de muestras.....	67

Dedicatorias

A mi hermano:

Los dedos rosáceos de la hija de la mañana que se presentaron en el ombligo de julio, el mes de los nenúfares, cinco años tras la concepción de mi ser; fue cuando aquellos anunciaron que dicho día, toda mi existencia se embelesaría con la dichosa compañía de mi primer y único vínculo fraternal.

Desde aquel amanecer y hasta este instante has confeccionado mi inspiración para permanecer respirando y persistir en cada paso que doy.

Sin hesitar, te manifesté que eres el ser humano que cobra más importancia en mi vida y te amaré incondicionalmente por siempre.

A numen:

Pese al entretejido de la mente que con escollo me hace vacilar de la voluntad divina; siempre con un donaire surreal y asombro decoras mi corazón revelándome que incluso en los detalles más discretos se labran las mayores satisfacciones. Te encuentras imperecederamente en mi esencia; y aún en mi ingenuidad, me permites descubrir que no vale la pena desatenderse del espíritu. Invariablemente seguiré preguntando, sin embargo es y será perpetuo el respeto y admiración que te tengo.

A mis padres:

Exigua y errante sería mi persona sin su orientación; muy por encima de haber traído al mundo a mi ser, se gratifica mi alma de conocer a tan magníficos y ecuanímenes individuos, que con su prudencia e inteligencia, han beneficiado mi desarrollo instándome a formar mi propio camino. Profunda es la fascinación que ininterrumpidamente pueden provocar en mí con sus palabras y acciones; cada segundo avante en tiempo, se hallan con mayor brío. Ustedes fabricaron el concepto de familia a la perfección, al menos ese es mi punto de vista. Es un orgullo y un honor ser de su progenie; jamás cambiaría ese hecho.

A mis abuelas:

Indudablemente, un fuerte e inmenso pilar de apoyo y sabiduría que nutre mi institución con tradiciones, conocimiento y vivencias que permiten brindar la convergencia de enfoques diferentes a cada situación y circunstancia que se presente en cada etapa de la vida.

A mis amigos:

Alborozo y aprecio son aquellas personas que sin pedirlo me han obsequiado estos dones. Sin su risa, opiniones y ayuda todo el camino resultaría escabroso, pero son verdaderamente aquellos a quien le debo toda esa perseverancia y esos momentos de reflexión. Cada uno de ellos me ha otorgado una experiencia única y son los que hacen cada instante especial.

Agradecimientos

Agradezco copiosa y especialmente al Dr. Guillermo Espinosa, primero por llenar de inquietud mi pensamiento respecto al tema de las técnicas nucleares, enseguida por fungir como mi asesor de estancia estudiantil, posteriormente para guiarme a través del proyecto de titulación y finalmente con su participación dentro del jurado. Agradezco de corazón su confianza y sus consejos otorgados, su paciencia brindada y su gran ánimo contagioso que te convida a seguir adelante.

Agradezco en abundancia la comprensión y el apoyo técnico otorgado por José Ignacio Golzarri y Moreno del IFUNAM.

Agradezco a mi honorable jurado por su sabiduría y toda corrección pertinente que permitiera terminar de esculpir con brillo esta propuesta a presentar.

Agradezco que este estudio realizado fue posible usando las facilidades y el laboratorio del “Proyecto de Aplicaciones de la Dosimetría” del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM) y con el apoyo del proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT IN101910 intitulado: “Estudio de contaminantes radiológicos ambientales en agua, suelo, alimentos y aire”.

Agradezco a la Facultad de Química y a sus docentes por formar en mí un raciocinio profesional y competitivo.

Agradezco a la coordinación de la carrera de Química de Alimentos por la resolución de todas mis dudas que me agobiasen en ese momento y por su ayuda en general.

Agradezco a la eximia generación 2008 y a sus integrantes, compañeros míos, por su actitud y trabajo diligente que siempre me alentó a entregarme por completo.

Y primordialmente agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, la máxima casa de estudios, por proveer de integridad, carácter y moralidad a este ser humano que habita en mi cuerpo, y que presto será conferido por completo a la sociedad aplicando toda enseñanza y valores adquiridos por el resto de su vida, buscando servir y aplicar una mejora continua en nuestra hermosa república mexicana, sin olvidar nunca su procedencia.

Por mi raza hablará el espíritu.

INTRODUCCIÓN

Diversos análisis sobre las matrices alimentarias son realizados diariamente para conocer sus contenidos nutrimentales y controlar su calidad.

La elección de técnicas analíticas puede ser variada, pero aún hoy en día el uso de técnicas nucleares en alimentos, son poco utilizadas y difundidas.

Dada esta situación, se planteó como el problema utilizar un método nuclear analítico disponible en las instalaciones del Instituto de Física para medir un contenido nutrimental en una matriz alimentaria.

El aporte que se realizará frente a esta problemática será ofrecer un método moderno nuclear para evaluar el contenido de potasio en leches y fórmulas lácteas comerciales a través de la técnica de espectrometría gamma y usando como instrumentación un detector de germanio hiperpuro.

- Se eligió analizar el contenido de potasio, porque este es un nutrimento indispensable y requerido en cantidades mayores a 700 mg por día para el funcionamiento óptimo del cuerpo y juega un papel importante en la regulación osmótica y en la presión sanguínea. Sin embargo, es un macro mineral que no se evalúa con regularidad y no se expresa su contenido (en etiqueta) en casi ningún producto alimenticio comercial en México.
- Se eligió la técnica de espectrometría gamma, ya que todo el potasio elemental presente naturalmente en toda la Tierra, contiene inherentemente una fracción de “potasio radioactivo” con la peculiaridad de liberar energía en forma de radiación gamma que puede ser cuantificada por este método.
- Se eligió la leche de vaca en su presentación comercial como matriz alimentaria a analizar, debido a su amplia difusión y consumo en México. También se eligió analizar diversas fórmulas lácteas debido a que en muchas ocasiones se comercializa como similar a la leche.
- Se eligió un detector de Germanio Hiperpuro como instrumentación, ya que presenta una mejor resolución frente a un detector de Ioduro de Sodio (Instrumentación clásica para análisis de espectrometría gamma).

La tesis se divide en cuatro capítulos:

- En el capítulo 1 se explican los aspectos fundamentales de la función del potasio como nutrimento y los aspectos fundamentales de física necesarios para la comprensión y la elaboración del presente proyecto.
- En el capítulo 2 se muestra la metodología empleada y los pasos a seguir para la realización del trabajo.
- En el capítulo 3 se describe la instrumentación utilizada dentro del sistema de detección de la radiación gamma, su calibración y el tipo de respuesta que presenta.
- En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos y su respectivo análisis.

CAPÍTULO 1 – ASPECTOS FUNDAMENTALES

1.1 Características del potasio, sus aspectos funcionales y nutrimentales

1.1.1 El potasio y su regulación en el cuerpo humano

El potasio fue descubierto por Humphry Davy, en Inglaterra en 1807. Su nombre proviene de potasa (pot – ash, ceniza de olla). La K proviene del latín *kalium*, como se le llamaba anteriormente.

El potasio es el principal ion del fluido intracelular y está presente en pequeñas cantidades en el espacio extracelular. Junto con el sodio, mantiene el balance normal del agua, el equilibrio osmótico y el equilibrio ácido-base. Junto con el calcio, es importante para la regulación de la actividad neuromuscular. El potasio también promueve el crecimiento celular. El nivel del potasio en el músculo está relacionado con la masa muscular y con el almacenamiento de glucógeno, por lo que cuando el músculo comienza a formarse es esencial que haya una cantidad adecuada de este elemento.

El potasio es absorbido fácilmente en el intestino delgado. De 80 a 90% del potasio ingerido se excreta en la orina y el resto se elimina en la materia fecal y el sudor. El riñón mantiene los niveles normales a través de su capacidad para filtrar, reabsorber y excretar potasio por influencia de la aldosterona.

1.1.2 Ingestión habitual de potasio

El potasio es un elemento indispensable de todas las formas de vida, tanto animal como vegetal. La cantidad de potasio obtenida de un consumo adecuado de alimentos, debe mantener la presión arterial normal, reducir los efectos adversos que tiene el cloruro de sodio sobre la presión arterial, reducir el riesgo de cálculos renales y quizá reducir la osteoclastia ^[3]. Las explicaciones de los efectos hipotensores del potasio comprenden vasodilatación directa, un efecto natriurético (sustancia que aumenta la excreción urinaria de ión sodio) directo y alteraciones de la función de los barorreceptores (terminaciones nerviosas que son estimuladas por los cambios de presión, especialmente en las paredes de los vasos sanguíneos).

La ingestión de potasio varía dependiendo del tipo de alimento que se consuma. En un estudio mexicano ^[5] se observó, en orina de 24 horas (como medición de consumo), una excreción promedio de potasio de 41.6 y 36.9 mmol (1626 y 1443 mg por día) por día en

hombres y mujeres rurales, respectivamente, mientras que en una zona urbana, la excreción fue respectivamente, de 37 %, y 27% más alta (2217 y 1970 mg por día) que la zona rural. En un estudio norteamericano ^[5] la ingestión promedio de potasio fue de 1500 mg por día en niños de seis meses de edad, 1800 mg por día en niños de dos años y 3400 mg por día en adolescentes entre quince a veinte años de edad, respectivamente. En relación a la ingestión de potasio según el grupo étnico, los sujetos de raza blanca en una zona urbana ingirieron 2500 mg por día, mientras que los individuos de raza negra tuvieron ingestiones de casi 1000 mg por día. En el Reino Unido la ingestión promedio de potasio en adultos fue de 3187 y 2434 mg por día (82 y 62 mmol por día) en hombres y mujeres respectivamente ^[5].

1.1.3 Requerimientos de potasio por edad

En un estudio mexicano ^[5] se informó que los consumos de potasio en México son al parecer bajos (41.6 y 36.9 mmol/día en hombres y mujeres rurales; 56.7 y 50.4 mmol/día en el área urbana). Es deseable contar con datos actualizados de los consumos en México, ya que las bajas concentraciones de este elemento en las dietas actúan como potenciadoras de que el cloruro de sodio induzca hipertensión arterial. Si se considera que en algunas culturas la ingestión de potasio es de 302.7 ± 104.6 mmol por día (≈ 11800 mg por día), esto correspondería entre 5 a 8 veces más el consumo de potasio de una zona urbana y una rural de México, respectivamente. Los datos internacionales con relación al efecto anti-hipertensivo del potasio permiten recomendar que su ingestión se incremente de manera importante en la dieta mexicana. En la siguiente tabla se muestran las recomendaciones diarias de consumo para la población mexicana, adoptadas de Gran Bretaña:

Edad	IDR, México (mg/día)	PRI ^a , Europa ^b (mg/día)	1mmol potasio = 39mg
0-3 meses (IDS)	800	----	^a Referencia de ingestión para la población ^b Las ingestas deseables pueden exceder estos valores (3500 mg para adulto). n.i.: No se incrementa
4-6 meses (IDS)	850	----	
7-9 meses	700	800	
10-12 meses	700	800	
1-3 años	800	800	
4-6 años	1100	1100	
7-10 años	2200	2000	
11-14 años	3100	3100	
15-50 años	3500	3100	
Embarazo y Lactancia	n.i.	n.i.	

Tabla # 1.1.3 Ingestas Diarias recomendadas para la población mexicana y europea.
(Burges et al., 2005)

1.1.4 Potasio en los alimentos

Es difícil lograr una dieta en donde el potasio esté totalmente ausente, ya que se encuentra en todos los alimentos. Las carnes contienen grandes cantidades de potasio. También se encuentra en altas concentraciones en frutas, especialmente el plátano, jitomate y frutas cítricas. La leche también es un alimento abundante en potasio ^[5].

1.1.5 El potasio dentro de la fracción mineral de la leche de vaca

La fracción mineral de la leche, la cuál es una pequeña fracción (cerca de 8-9 g por litro), contiene cationes (calcio, magnesio, sodio y **potasio**) y aniones (fosfato inorgánico, citrato y cloruro) ^[13]. En la leche estos iones juegan un rol importante en la estructura y la estabilidad de las micelas de caseína. Un buen entendimiento de las propiedades de los minerales de la leche es importante para investigación fundamental, pero también es importante para el desarrollo de productos de consumo diario, en donde esta fracción parece ser compleja, dinámica y con una fuerte interacción con la fracción de proteína.

Los intervalos de concentraciones de los diferentes minerales en la leche de vaca (expresados en concentraciones másicas y molares) están indicados en tabla 1.1.5.1:

Mineral	Concentración (mg.kg⁻¹)	Concentración (mmol.kg⁻¹)
Calcio	1043-1283	26-32
Magnesio	97-146	4-6
Fosfato inorgánico	1805-2185	19-23
Fosfato total	930-922	30-32
Citrato	1323-2079	7-11
Sodio	391-644	17-28
<u>Potasio</u>	1212-1681	31-43
Cloruro	772-1207	22-34

Tabla # 1.1.5.1 Composición mineral de la leche cruda de vaca (Gaucheron, 2005)

Esta composición es considerada relativamente constante, pero ligeras variaciones pueden ser observadas en ciertos casos. Por ejemplo, la leche de vacas de Normandía tiene una mayor fracción mineral que la leche de las vacas de Friesian, Red Pied y Holstein.

La composición mineral puede ser modificada durante la lactación y la enfermedad (como la mastitis). En lo concerniente al efecto de la dieta en la composición de la leche, existen pocos estudios científicos. Sin embargo, algunas diferencias en las concentraciones de sales en la leche, están relacionados con el cambio de estación ^[13].

En la leche, todos estos elementos se encuentran distribuidos dentro de una fracción difusible y una fracción no difusible (esencialmente las micelas de caseína). Los iones de potasio, el sodio y el cloro se encuentran esencialmente en la fracción difusible, mientras el calcio, el fosfato inorgánico y el magnesio están parcialmente unidos a las micelas de caseína. En la tabla 1.1.5.2, se puede ver la repartición de las sales (por concentración) dentro de la leche cruda de vaca:

Constituyentes	Concentración
Caseína	26.1 g.L ⁻¹
Calcio total	29.4 mM
Calcio Soluble	9.2 mM
Calcio micelar	20.2 mM
Fosfato inorgánico total	20.9 mM
Fosfato inorgánico soluble	11.2 mM
Fosfato inorgánico micelar	9.7 mM
Magnesio total	5.1 mM
Magnesio soluble	3.3 mM
Magnesio micelar	1.8 mM
Éster de fosfato	3.5 mM
Citrato total	9.2 mM
Citrato soluble	8.2 mM
Sodio soluble	24.2 mM
<u>Potasio soluble</u>	34.7 mM
Cloruro soluble	30.2 mM

Tabla # 1.1.5.2 Repartición de sales en la leche de vaca. (Gaucheron, 2005)

El potasio se encuentra primordialmente disuelto en la fase acuosa (fracción difusible) de la leche.

Dentro de la fracción difusible de la leche, los iones no se encuentran totalmente libres en solución, y ocurren diferentes asociaciones de iones. Cuantitativamente estas asociaciones dependen de ciertas constantes de asociación (o afinidad) entre cationes y aniones y las solubilidades de las sales, pero una buena idea de ésta distribución la puede brindar la tabla 1.1.5.3.

Anion		Free ion		Complexed ion	
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
H ₂ Cit ⁻	+1	+	+	+	+
HCit ²⁻	0.04	0.01	+	+	+
Cit ³⁻	0.26	6.96	2.02	0.03	0.04
H ₂ PO ₄ ⁻	7.50	0.07	0.04	0.10	0.18
HPO ₄ ²⁻	2.65	0.59	0.34	0.39	0.52
PO ₄ ³⁻	+	0.01	+	+	+
Glc 1-PH ⁻	0.50	+	+	0.01	0.01
Glc 1-P ²⁻	1.59	0.17	0.07	0.10	0.14
H ₂ CO ₃	0.11	-	-	-	-
HCO ₃ ⁻	0.32	0.01	+	+	+
CO ₃ ²⁻	+	+	+	+	+
Cl ⁻	30.9	0.26	0.07	0.39	0.68
HSO ₄ ⁻	+	+	+	+	+
SO ₄ ²⁻	0.96	0.07	0.03	0.04	0.10
RCOOH	0.02	-	-	-	-
RCOO ⁻	2.98	0.03	0.02	0.02	0.04
Free ion		2.00	0.81	20.92	36.29

Tabla # 1.1.5.3 Concentraciones (mM) de iones libres y asociados en la fase acuosa de la leche. (Gaucheron, 2005)

La mayor cantidad del Potasio se encuentra como ion libre. Solo una pequeña fracción del potasio se encuentra asociado con el citrato, fosfato inorgánico y cloruros.

1.2 Fundamentos de física

1.2.1 Núcleos e Isótopos

De acuerdo con los modelos nucleares aceptados, el núcleo de un átomo está compuesto de protones y neutrones. El término nucleón (nucleón) es usado para designar tanto los protones y neutrones. La masa "A", es el número total de nucleones donde:

$$A = N + Z \quad (1.2.1.1)$$

Donde Z es el número de protones (número atómico) y N en número de neutrones.

La identidad de un elemento está determinada por su número atómico y la palabra más general usada para designar cualquier especie nuclear es núclido.

La notación para resumir un núclido, es:

$${}^A_ZX_N \quad (1.2.1.2)$$

Donde X es el símbolo atómico al que el átomo pertenece.

Los núclidos a su vez pueden ser también divididos en agrupamientos con números de masa y números de neutrones en común. Los núclidos con el mismo número común de protones (Z) y diferente número de masa se llaman isótopos (Ejemplo: ${}^{39}_{19}K$, ${}^{40}_{19}K$ y ${}^{41}_{19}K$). Aquellos núclidos con el mismo número de masa (A) son llamados isóbaros (Ejemplo: ${}^{40}_{19}K$ y ${}^{40}_{18}Ar$). Y los núclidos con el mismo número de neutrones (N) pero diferente número atómico son llamados isótonos (Ejemplo: ${}^{40}_{19}K_{21}$ y ${}^{41}_{20}Ca_{21}$). [7]

No toda la combinación de protones y neutrones produce núclidos estables. Un núclido inestable emite partículas o fotones liberando energía nuclear para transformarse por sí mismos en un núclido más estable (Decaimiento radioactivo). [4]

El término radionúclido debe usarse para designar cualquier especie nuclear radioactiva, pero radioisótopo es un término común usado para el mismo propósito.

1.2.2 Abundancia Relativa

La unidad de masa universal (abreviada u o uma), es definida como un doceavo de la masa del átomo de ${}^{12}_6C$ que ha sido definido para ser exactamente $12u$. La masa absoluta de un átomo de ${}^{12}_6C$ es obtenida dividiendo el valor de doce entre el número de Avogadro ($N_A = 6.022137 \times 10^{23}$). El valor para la masa de un átomo de ${}^{12}_6C$ más seis electrones extranucleares es así 1.992×10^{-23} g. Las masas atómicas son expresadas en u relativas al ${}^{12}_6C$ estándar.

Dado que tanto neutrones como protones son muy cercanos al valor de la unidad de masa atómica, la masa atómica de un núclido debe ser cercana al número de nucleones (el número de masa). Sin embargo cuando se estudia la tabla periódica de los elementos, se puede notar que muchos elementos tienen masas que están lejos de dichos valores integrales.

Estos valores de masa atómica se pueden explicar por el efecto de abundancias relativas de los isótopos de los elementos que contribuyen a producir la masa neta observada.

La masa atómica se refiere específicamente a la masa de un solo átomo. En la tabla periódica se muestra el promedio ponderado de las masas atómicas de cada isótopo presente naturalmente para cada elemento en particular; es decir la abundancia relativa. De manera que si un isótopo tiene mayor abundancia natural en un elemento en particular, contribuye significativamente más al promedio de la masa atómica. Ejemplo de esto se puede observar en la tabla 1.2.2.

Elemento	Z	N	A	Masa Atómica (u)	Abundancia (%)	Masa neta	Símbolo
Hidrógeno	1	0	1	1.008	99.985	1.008	1_1H
	1	1	2	2.014	0.0155		2_1H
	1	2	3	3.016	≈0		3_1H
Helio	2	1	3	3.016	≤0.0001	4.003	3_2He
	2	2	4	4.003	≈100		4_2He
Litio	3	3	6	6.015	7.42	6.939	6_3Li
	3	4	7	7.016	92.58		7_3Li
Berilio	4	5	9	9.012	100	9.012	9_4Be
Boro	5	5	10	10.013	19.6	10.811	${}^{10}_5B$
	5	6	11	11.009	80.4		${}^{11}_5B$
Carbono	6	6	12	12.000	98.892	12.011	${}^{12}_6C$
	6	7	13	13.003	1.108		${}^{13}_6C$
Nitrógeno	7	7	14	14.003	99.635	14.007	${}^{14}_7N$
	7	8	15	15.000	0.365		${}^{15}_7N$
Potasio	19	20	39	39.012	93.25	39.098	${}^{39}_{19}K$
	19	21	40	40.013	0.0118		${}^{40}_{19}K$
	19	22	41	41.009	6.73		${}^{41}_{19}K$

Tabla # 1.2.2 Tabla con ejemplos de ciertos elementos con sus respectivos isótopos, su abundancia relativa y su promedio ponderado en base a esta (masa neta). (Choppin et al. 2002)

1.2.3 Transformación Nuclear

Fundamentalmente, existen dos tipos de transformaciones nucleares: el decaimiento y la reacción. Esto puede ser realmente simplista cuando se compara que en el mundo de la química el número y tipos de reacciones químicas están constantemente proliferando, sin embargo, es una rareza de la ciencia nuclear que los procesos de decaimiento no sean referidos como “reacciones”.

El decaimiento empieza con un núclido inestable que típicamente expulsa una partícula y/o fotón mientras se transforma en un núclido más estable.^[9]

1.2.4 Decaimiento Radioactivo

En la naturaleza existen núcleos inestables que para alcanzar su equilibrio energético necesitan emitir de manera espontánea radiación gamma o partículas nucleares como son las partículas α o β , y energía nuclear, modificando de esta manera el estado de sus núcleos. Esta emisión se denomina decaimiento radioactivo y el fenómeno que se produce es conocido como radioactividad.

El decaimiento radioactivo es una transformación nuclear espontánea que se conoce que no es afectada por la presión o temperatura. Esta insensibilidad a condiciones extranucleares ha permitido el caracterizar a los núcleos radioactivos por propiedades específicas (como su periodo de decaimiento, el modo y energía de decaimiento).

Cada núclido tiene una constante de decaimiento que se ajusta conforme a las leyes de la estadística; esta constante se refiere a la probabilidad de que un núclido se desintegre en un tiempo determinado y se denota con la letra λ , que tiene como unidades el inverso del tiempo. Si consideramos el decaimiento radioactivo de un radionúclido, de tal manera que N represente el número de núcleos radioactivos presentes en un tiempo dado y dN representa el número de decaimientos durante un intervalo de tiempo (dt), entonces se tiene que la probabilidad de decaimiento por unidad de tiempo es:

$$\lambda = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{Ndt} \quad (1.2.4.1)$$

La solución de dicha ecuación diferencial es:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2.4.2)$$

Donde N_0 es el número de núcleos radioactivos en el $t=0$.

Entonces en la ecuación se puede observar que el número de núcleos radioactivos decrece con el tiempo de manera exponencial.

De acuerdo a esto, y en función del tiempo, es que un núcleo decae por desintegración, es decir que pierde actividad (A). La actividad de una muestra radioactiva es el número de decaimientos de la muestra por unidad de tiempo.

$$A = \frac{dN}{dt} \quad (1.2.4.3)$$

Si observamos que el decaimiento radioactivo es un proceso exponencial; al multiplicar λ por la ecuación 1.2.4.2 se obtiene:

$$\lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2.4.4)$$

Y denotando con $A_0 = \lambda N_0$ y con $A = \lambda N$ entonces se tiene que la ecuación de la actividad radioactiva es:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2.4.5)$$

Donde A_0 es la actividad al principio del tiempo y A es la actividad para cualquier tiempo. La actividad es medida en Bq (Un Bq es una unidad del SIU que mide la actividad, y es equivalente a una desintegración nuclear por segundo) sobre alguna unidad de cantidad de materia (como masa o volumen).

Ahora, el tiempo de dependencia del decaimiento radioactivo es expresado en términos de vida media; el cuál se refiere al tiempo para que una mitad de los átomos radioactivos en una muestra se sometan al decaimiento.

En la práctica, es el tiempo en que una intensidad radioactiva medida decrece a una mitad de su valor previo. La vida media puede variar desde millones de años a fracciones de segundos. Mientras las vidas medias entre un minuto y un año son fácilmente determinadas por técnicas simples de laboratorio, la determinación de vidas medias mucho más cortas requiere técnicas elaboradas e instrumentación avanzada. La vida media más pequeña registrada es acerca de 10^{-18} segundos. Consecuentemente, el decaimiento radioactivo que ocurre con un periodo menor a 10^{-18} segundos se considera a ser instantáneo. En el otro extremo, si la vida media excede los 10^{15} años, el decaimiento usualmente no puede ser observado sobre la señal normal del fondo presente en los detectores. Por lo tanto, los núclidos con vidas medias superiores a 10^{15} años, son

normalmente considerados a ser estables al decaimiento radioactivo. Sin embargo, unos cuantos núclidos inestables con extremadamente largas vidas medias $\geq 10^{20}$ años han sido identificados. Se debe tener en cuenta que 10^{15} años es aproximadamente 10^5 veces más larga que la edad del universo. [7]

El valor de la vida media se obtiene al substituir en la ecuación 1.2.4.2 el valor de N, por $\frac{1}{2} N_0$, obteniendo así:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (1.2.4.6)$$

El decaimiento radioactivo envuelve una transición de un definido estado de energía del núclido original a otro definido estado de energía del núclido producto. La diferencia de energía entre estos dos niveles envuelta en la transición corresponde a la energía de decaimiento o energía de transición (Q). Sin embargo el origen de esta energía liberada es una conversión de masa en energía [1] que con base en la ecuación de Einsten, esto es:

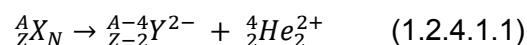
$$Q = \Delta E = \Delta mc^2 \quad (1.2.4.7)$$

Este decaimiento de energía aparece en forma de radiación electromagnética y como energía cinética en los productos. En el lenguaje de física nuclear, un núcleo radioactivo es llamado padre y un producto del núcleo es llamado hijo. En muchos casos el hijo también puede ser radioactivo y sufre posteriormente un decaimiento radioactivo.

El modo del decaimiento radioactivo es dependiente al núclido particular envuelto. De esta manera puede ser decaimiento por emisión α , β o γ .

1.2.4.1 Decaimiento por emisión alfa (α)

Esta forma de decaimiento es observada comúnmente y en su mayoría en núclidos más pesados que el ^{208}Pb . La representación general suele mostrarse así:



X – Núcleo Padre

Y – Núcleo hijo

Donde el núcleo padre expulsa un núcleo de ${}^4_2 \text{He}^{2+}$, conocida de otra manera como una partícula α , que consiste de dos neutrones y dos protones. Debido a su relativo gran

tamaño y alta carga de la partícula alfa (asumiendo que todos los electrones se queden en el núcleo hijo), esta tiene una alta probabilidad de interactuar con la materia.

Las partículas alfa son monoenergéticas, lo que quiere decir que tienen estados de energía específicos.

El núcleo de Helio emerge con una velocidad substancial y es totalmente ionizado, y los electrones del núcleo hijo son desorganizados por el cambio repentino, pero el proceso completo conserva su carga eléctrica.

En términos del principio de conservación de la masa en energía el decaimiento por emisión de partículas alfa expresado en la ecuación 1.2.4.1.1 se escribe de la siguiente manera:

$$m_x c^2 = m_y c^2 + m_a c^2 + K_y + K_\alpha \quad (1.2.4.1.2)$$

Donde K_y y K_α son las energías cinéticas del hijo y de la partícula alfa, respectivamente. La energía cinética del padre no se incluye porque se supone en reposo y su valor de energía cinética de transición (Q) es:

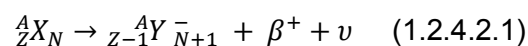
$$Q = K_y + K_\alpha = [m_x - (m_y + m_a)]c^2 \quad (1.2.4.1.3)$$

La condición necesaria para la ocurrencia del decaimiento alfa, es que se debe cumplir:

$Q > 0$, lo que implica que $m_x > m_y + m_\alpha$.

1.2.4.2 Decaimiento por emisión beta (β).

En este decaimiento los núcleos pueden corregir el exceso de protones o neutrones por la conversión directa de un protón por un neutrón o viceversa. El decaimiento por emisión β , puede ocurrir de tres maneras donde se incluye emisión de positrón (β^+ o ${}^0_+1e$), emisión de electrón (β^- o ${}^0_-1e$), o captura electrónica. El primer proceso conocido como β positivo o emisión de positrón, se puede representar:



Donde β^+ representa el positrón (que se puede referir como la antipartícula del electrón, ya que tiene la misma masa y carga eléctrica, pero siendo esta positiva) y $\bar{\nu}$ es un neutrino. El neutrino es una partícula efímera, sin carga, con una masa de reposo casi igual a cero y con una extremadamente baja probabilidad de interactuar con la materia (pero necesaria para explicar el fenómeno físico de este tipo de emisión que pareciera romper la ley de la conservación de partículas, la ley de conservación del momento angular y la ley de la conservación de la energía; fenómeno que no se tocará debido a su intrínseca complejidad).

En términos de principio de conservación de la masa-energía, el decaimiento del positrón es:

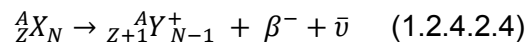
$$(m_x - Zm_e^-)c^2 = [m_Y - (Z - 1)m_e^-]c^2 + m_e^+c^2 + K_Y + K_{\beta^+} + K_{\bar{\nu}} \quad (1.2.4.2.2)$$

Donde, m_x , m_Y , m_e^+ y m_e^- son las masas atómicas en reposo del padre, hijo, positrón y electrón respectivamente y K_Y , K_{β^+} y $K_{\bar{\nu}}$ son las energías cinéticas del hijo, del positrón y del neutrino. El valor de la energía de transición en el decaimiento por positrón es:

$$Q = K_Y + K_{\beta^+} + K_{\bar{\nu}} = (m_x - m_Y - 2m_e)c^2 \quad (1.2.4.2.3)$$

La condición para la ocurrencia del decaimiento por positrón, es: $Q > 0$ lo que implica, $m_x > m_Y + 2m_e$.

El segundo proceso conocido como β negativo o emisión de electrón, se puede representar:



Donde β^- representa un electrón y $\bar{\nu}$ un antineutrino. El antineutrino es la antipartícula del neutrino, y al igual que este, carece de carga y su masa de reposo es casi igual a cero. La relación de conservación de masa-energía se representa:

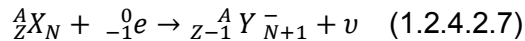
$$(m_x - Zm_e^-)c^2 = [m_Y - (Z + 1)m_e^-]c^2 + m_e^+c^2 + K_Y + K_{\beta^-} + K_{\bar{\nu}} \quad (1.2.4.2.5)$$

Donde $K_{\bar{\nu}}$ es la energía cinética del antineutrino. El valor de la energía de transición para el decaimiento por electrón es:

$$Q = K_Y + K_{\beta^-} + K_{\bar{\nu}} = (m_x - m_Y)c^2 \quad (1.2.4.2.6)$$

La condición para la ocurrencia del decaimiento por electrón, es: $Q > 0$ lo que implica, $m_x > m_Y$.

La captura electrónica puede escribirse de la siguiente manera:



Ocurre cuando un electrón cercano al núcleo es capturado, Los electrones con mayor probabilidad de ser capturados debido a la cercanía al núcleo son los electrones de la capa K. Las capturas de electrones de las capas L y M también son posibles pero menos probables. En términos muy generales, la probabilidad de captura de un electrón de los niveles L y M aumenta mientras aumenta Z.

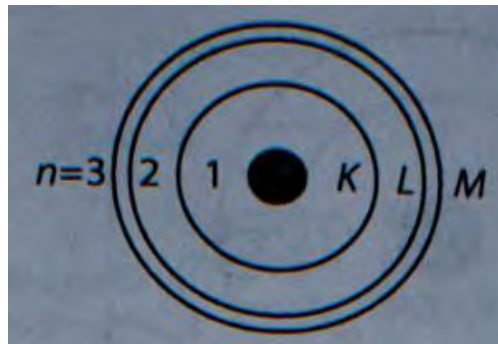


Fig # 1.2.4.2.1 Modelo de Bohr (niveles de energía). (Bryan J. 2009)

Tanto la emisión de positrón y la captura electrónica, ambos generan un átomo hijo con un protón menos y un neutrón más que el átomo padre. La captura electrónica es un decaimiento que se puede observar más en núclidos con un alto Z, mientras la emisión de positrón se observa más en átomos ligeros. Para núclidos ricos en protones, ambas formas de decaimiento son comúnmente observadas.

La captura electrónica se puede considerar como un decaimiento sigiloso; de acuerdo a la ecuación 1.2.4.2.7, solo un neutrino es liberado y estos son extremadamente difíciles de detectar. Por fortuna después de la captura quedará una vacante del electrón, es decir que el núclido estará en estado excitado. Para volver a un estado base un electrón de un

nivel más alto llenará la vacante, cuando esto ocurre, la energía será emitida en forma de rayos X, como se observa en la figura 1.2.4.2.2.

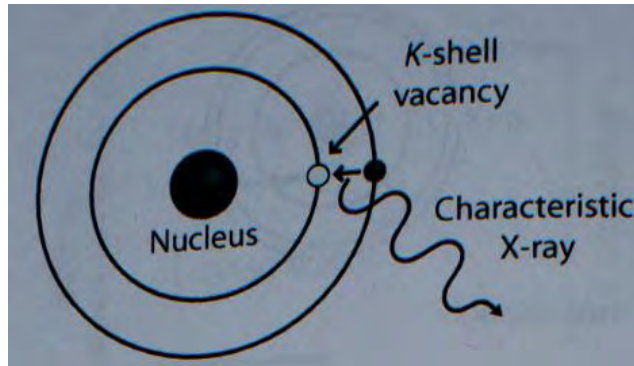


Fig # 1.2.4.2.2 Ocupación de la vacante del electrón capturado. (Bryan J. 2009)

La relación de conservación de masa energía de este proceso se escribe como:

$$m_e^- c^2 + [m_Y - (Z + 1)m_e^-]c^2 + m_e^+ c^2 + K_Y + K_{\beta} + K_{\bar{\nu}} \quad (1.2.4.2.8)$$

El valor de la energía de transición es:

$$Q = K_Y + K_{\nu} = (m_x - m_Y)c^2 \quad (1.2.4.2.9)$$

Para que el proceso de captura electrónica sea posible, es necesario que $Q > 0$ lo que implica, $m_x > m_Y$.

1.2.4.3 Decaimiento por emisión gamma (γ).

Los decaimientos α y β , pueden dejar al núcleo en un estado excitado. Esta energía de excitación puede ser removida ya sea por una emisión de radiación γ o por un proceso llamado conversión interna.

El decaimiento por emisión γ ocurre cuando un núclido en estado excitado libera su exceso de energía emitiendo radiación electromagnética, en forma de fotones:



Donde el símbolo * indicia un estado excitado del núclido. Se debe notar que no hay carga en A o en Z durante este tipo de decaimiento, solo hay liberación de energía. También se

puede emitir radiación γ de un estado más excitado a un estado menos excitado dentro del mismo núcleo; es decir no necesariamente tienen que llegar a su estado basal. De esta manera, también se puede tener una serie de liberaciones simultáneas entre radiaciones γ en diferentes niveles de excitación, lo que se le conoce como transiciones cruzadas.

En la figura 1.2.4.3, se puede observar del lado izquierdo el fenómeno antes mencionado (transiciones cruzadas), mientras del lado derecho se puede ver que las energías de las radiaciones γ muestran discretas líneas correspondientes a cada transición. La energía de las radiaciones γ , pueden variar de algunos KeV a muchos MeV.

La energía del fotón, como radiación electromagnética se puede representar de esta manera:

$$E_{\gamma} = h\nu = E^* - E_0 \quad {}^A_ZX^* \rightarrow {}^A_ZX + \gamma \quad (1.2.4.3.2)$$

Donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia, E^* la energía asociada al estado excitado y E_0 la energía del estado final o “base”.

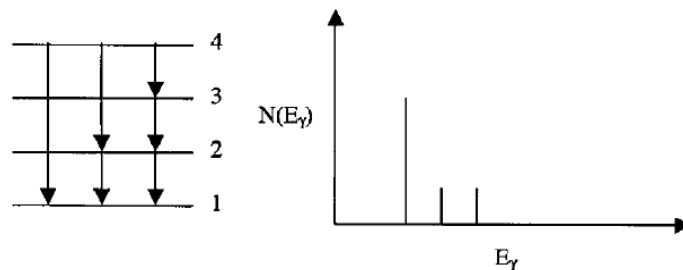


Fig # 1.2.4.3 Diagrama esquemático de las transiciones de la radiación γ para un núcleo (izquierda) y su resultante espectro de energía (derecha). (Loveland et al. 2006)

La conversión Interna es un proceso alternativo en la emisión de la radiación gamma. En este proceso, la energía de excitación de un núcleo excitado es transferida a un electrón orbital, expulsándolo de su órbita en lugar de la emisión del fotón. Su probabilidad de ocurrencia es muy baja. La energía de transición en este caso aparece como la energía cinética del electrón expulsado K_e , menos la energía de amarre B (energía que se debe suministrar para expulsar un electrón cuando este se encuentra en un estado excitado cualquiera) de la capa de la que se expulsó el electrón:

$$Q = K_e - B \quad (1.2.4.3.3)$$

1.2.5 Radiaciones Naturales

Existen aproximadamente setenta radionúclidos que se pueden encontrar naturalmente. La mayoría de ellos son elementos radioactivos pesados que se encuentran en las “cadenas naturales de decaimiento”, pero existen elementos ligeros con importantes actividades, como ^3H , ^{14}C y ^{40}K . Estas especies radioactivas son ubicuas, encontrándose en las plantas, animales, el aire que respiramos, el agua que tomamos, el suelo y más.

Uno no debe olvidar que el calor interno del planeta Tierra, es dominado por contribuciones de decaimientos radioactivos del uranio, torio y potasio.

Los radionúclidos de ocurrencia natural pueden ser clasificados como:

Primordiales. - Aquellos núclidos que han sobrevivido desde la formación de los elementos.

Cosmogénicos. – Núclidos de corta vida formados continuamente por la interacción de rayos cósmicos con la materia.

Antropogénicos – Una variedad de núclidos introducidos en el ambiente por la actividad de los humanos.

Los radionúclidos primordiales tienen vidas medias mayores a 10^9 años, o son productos de decaimiento de esos núcleos. Esta clase de núclidos incluyen al ^{40}K ($t_{1/2} = 1.277 \times 10^9$ Años), ^{87}Rb ($t_{1/2} = 47.5 \times 10^9$ Años), ^{238}U ($t_{1/2} = 4.467 \times 10^9$ Años), ^{235}U ($t_{1/2} = 0.704 \times 10^9$ Años) y ^{232}Th ($t_{1/2} = 14.05 \times 10^9$ Años) son los miembros más importantes.

El ^{40}K es un radionúclido que emite β^- y que es el componente radioactivo predominante de la comida y de los tejidos humanos. Debido a la radiación gamma de 1460 keV que acompaña al decaimiento por β^- , es una fuente importante de radiación detectada por los espectrómetros gamma.

Existen tres cadenas naturales de decaimiento radioactivo. Están la serie del ^{238}U , donde este decae a través de catorce núclidos intermedios hasta formar el estable ^{206}Pb . La serie del ^{235}U , donde decae a través de once núclidos intermedios hasta formar el estable ^{207}Pb . Y la serie del ^{232}Th que decae a través de diez núclidos intermediarios hasta formar el estable ^{208}Pb , esto se puede observar en la figura 1.2.5.

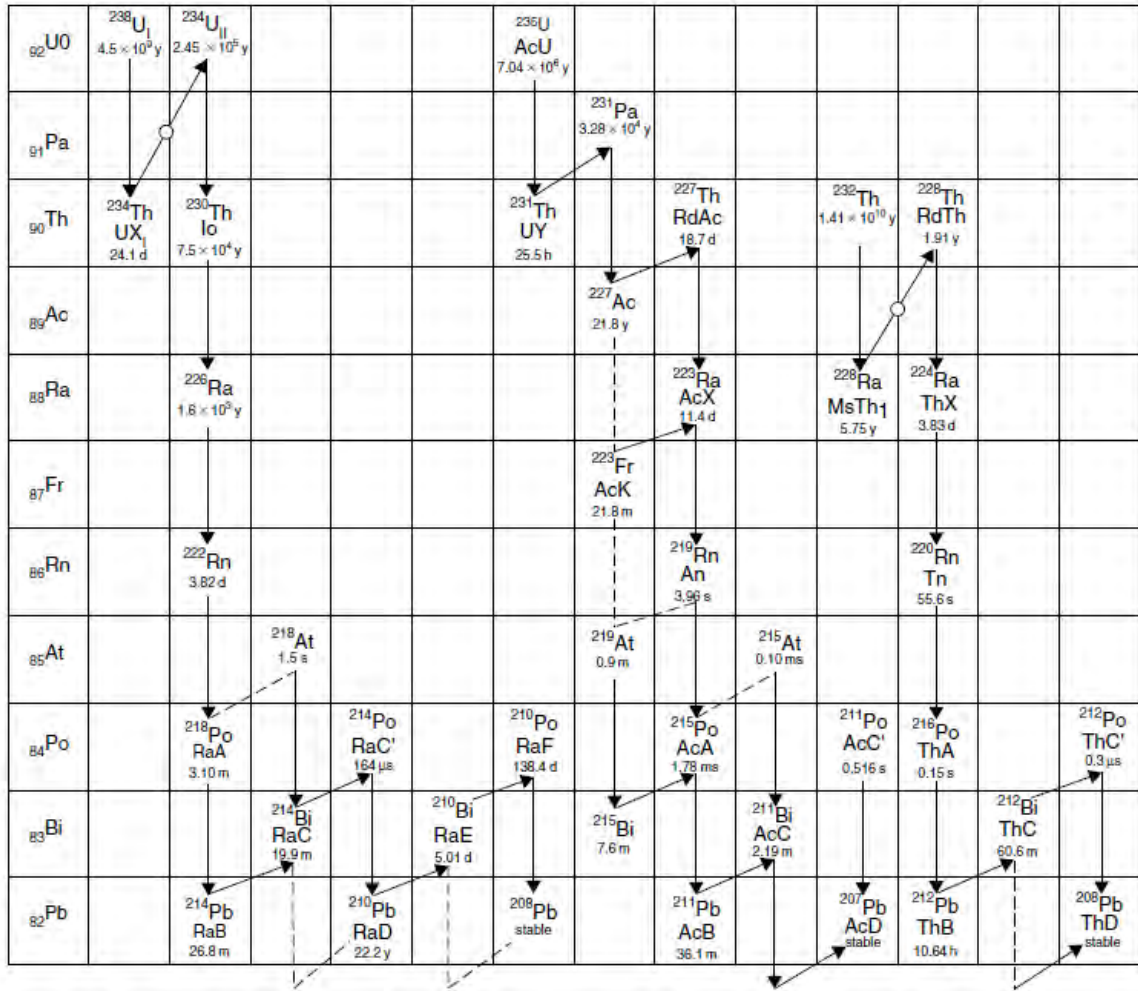


Figura # 1.2.5 Las series de decaimiento del ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th . (Debajo de cada núcleo se encuentran las vidas medias de cada uno). (Loveland et. Al 2006)

Dado que las vidas medias (mostradas debajo de cada núcleo: y=años, h= horas, d = días, m = minutos, s = segundos) de los núclidos padres son relativamente grandes en comparación de los otros miembros de cada serie, todos los miembros de cada serie de decaimiento se encuentran en equilibrio, en donde la cantidad de los radionúclidos permanecen constantes debido a su tasa de producción.

Estas series de decaimiento, contienen dos radionúclidos de especial interés, el ^{226}Ra y su hijo el ^{222}Rn (con sus hijos), que son responsables de la mayor fracción de dosis interna recibida por radioactividad.

Los radionúclidos cosmogénicos, son producidos por interacciones de radiaciones cósmicas con los núcleos en la estratósfera. Estos núcleos se mueven en la tropósfera y son traídos a la superficie terrestre por la lluvia. El equilibrio está establecido entre la tasa de producción de estos radionúclidos y la repartición de estos sobre diferentes secciones de la Tierra (atmósfera, superficie, reservorios de agua, biósfera, etc), llevando a estos radionúclidos a una aproximada “actividad específica” constante en cada sección en particular. El comportamiento de estos radionúclidos, permite que sean usados como huellas para procesos terrestres y para datación.

Los radionúclidos antropogénicos, son producto de la actividad humana. La principal fuente de estos núclidos son aquellos producidos durante las pruebas de armas nucleares y los accidentes de plantas nucleares. Estos eventos junto con la exacerbada liberación de radionúclidos, son la fuente más importante de exposición radiológica ambiental creada por el hombre. Los principales componentes de estas liberaciones de radioactividad, son radionúclidos de corta vida media producidos por fusión, tal y como el ^{131}I , que decayendo, nos dejan al ^{137}Cs , ^{90}Sr y los isótopos del Pu como los radionúclidos de más preocupación.

1.2.6 Interacción de la radiación con la materia

La radiación se propaga fuera del núclido original e interactúa con otra materia durante su camino. Estas interacciones con materia externa son las que permiten que se observe la radiación, sus efectos y determinar su naturaleza de transición dentro del núclido. La interacción de la radiación con la material es también causa de los cambios químicos, físicos y biológicos de interés público.

Se debe tener en cuenta que la radiación interactúa primariamente con los electrones de enlace de un átomo, removiéndolos y creando iones. La interacción de una sola partícula de radiación nuclear puede llevar diez, cientos, o hasta miles de pares de iones; de esta manera es que a la radiación nuclear se le conoce generalmente como radiación ionizante. Otro efecto generado a través de la radiación ionizante es la excitación de los electrones a una órbita o nivel de energía superior; cuando regresa a su órbita original, emite energía (rayos X) en el transcurso del proceso.

Se debe considerar que dentro de la interacción de la radiación con la materia, se pueden encontrar partículas con carga o sin carga, como se indica en la figura 1.2.6

Partículas con Carga	Partículas sin Carga
Protones, Iones Pesados, electrones	Neutrones Radiación γ

Figura # 1.2.6 Clases de partícula para la interacción con la materia (Bryan J. 2009)

La dispersión total que ocasiona la partícula sobre los electrones, va a ser dominada primordialmente por la masa y la carga de dicha partícula. Mientras las partículas grandes y cargadas tenderán a dispersar los electrones sin perder mucha energía, la colisión de un electrón con otro electrón llevará a liberar energía y un fotón puede ser desviado o incluso absorbido por un simple electrón. Los neutrones solo interactúan muy débilmente con los electrones e interactúan predominantemente con el núcleo. (Los neutrones son muy penetrantes y difíciles de detectar, debido a su baja probabilidad de chocar con un núcleo).

Las partículas alfa causan una extensiva ionización de la materia pero su poder de penetración en la materia es muy bajo. Si las partículas se les permiten pasar dentro de un gas, los electrones liberados por la ionización pueden ser colectados en un electrodo positivo para producir un pulso o corriente. Las “cámaras de ionización” y los “contadores proporcionales” son instrumentos de este tipo, que permiten la cuenta individual de cada partícula α emitida por una muestra. Las partículas alfa al interactuar con la materia también pueden ocasionar excitación molecular, que puede resultar en fluorescencia. Esta fluorescencia o “centelleo” permitió la primera observación individual de las partículas nucleares.

En el caso del decaimiento β , los electrones energéticos pueden causar tanto ionización como excitación en la materia. La masa de las partículas β al ser menor que las de las partículas α , su movilidad en el material es mayor (por lo tanto también su poder de penetración) pero su poder de ionización menor. Por dicha razón es más difícil de detectar que las partículas α . Como resultado, el efecto debe ser amplificado por un contador individual de partículas β . La ionización es usada en “contadores proporcionales” y

“contadores de Geiger”. El centelleo también puede ser usado con diferentes sistemas de detección.

La radiación γ no posee masa ni carga eléctrica, de manera que produce muy baja densidad de ionización en gases, así que naturalmente no son contados, por contadores proporcionales o por contadores de Geiger. Sin embargo, la fluorescencia producida en los cristales como ioduro de sodio hace en conteo del centelleo de la radiación γ eficiente. La radiación γ puede ser también medida con una muy alta precisión usando detectores semiconductores.

1.2.6.1 Interacción de la radiación γ con la materia

Existe un número grande de posibilidades de interacción de la radiación γ con la materia, pero solo tres tipos juegan un rol importante en la medición de la radiación:

- El efecto fotoeléctrico
- El efecto Compton
- La producción de pares

Todos estos procesos conllevan a la transferencia parcial o completa de la energía de los fotones de la radiación gamma a la energía del electrón.

1.2.6.1.1 Efecto fotoeléctrico

En el efecto fotoeléctrico, o absorción fotoeléctrica, un fotón es absorbido en un átomo y donde este fotón desaparece por completo. En su lugar un fotoelectrón energético (en movimiento) es expulsado del átomo de uno de sus niveles de energía. Esto se puede observar en la figura 1.2.6.1.1.

La interacción es necesariamente con los electrones de un átomo completo ya que no puede tomar lugar con electrones libres. Para la radiación gamma con suficiente energía, el origen más probable del fotoelectrón es el más cercano al núcleo o de $n=1$ (En el modelo de Bohr, o nivel K). El fotoelectrón es liberado con una energía dada por:

$$K_{e^-} = h\nu - B \quad (1.2.6.1.1)$$

Donde:

B representa la energía de unión el fotoelectrón en su nivel original.

Para radiaciones gamma con energías de algunos cientos de KeV, el fotoelectrón conlleva la mayoría de la energía original del fotón.

En adición al fotoelectrón, la interacción también crea un átomo ionizado capaz de absorber un electrón en sus niveles cuando se deja ese espacio o vacante. Esta vacante es rápidamente llenada mediante la captura de un electrón libre del medio o a través de un rearrreglo de electrones de otros niveles en el átomo; de esta manera, se pueden generar uno o más rayos-X característicos de fotones, sin embargo en la mayoría de los casos, estos rayos-X son reabsorbidos cerca del sitio original de la absorción fotoeléctrica involucrando niveles de menor energía o menos cercanos al núcleo.

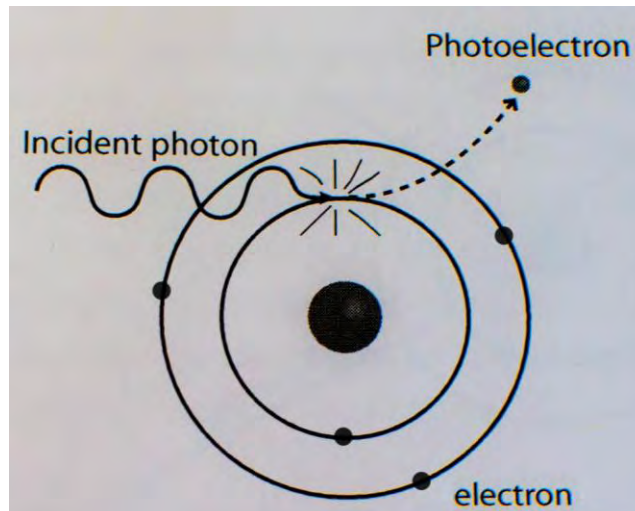


Figura #1.2.6.1.1 Diagrama de absorción fotoeléctrica. (Bryan J. 2009)

1.2.6.1.2 Efecto Compton

La interacción a través del efecto Compton toma lugar entre un fotón incidente proveniente de la radiación gamma y un electrón en el material absorbente. Es con frecuencia la interacción predominante para radiaciones gamma típicas de fuentes radioisotópicas.

El fotón incidente es desviado en un ángulo θ respecto a su dirección original. El fotón transfiera una porción de su energía hacia el electrón (asumiendo que este inicialmente en reposo), lo cual es conocido como “electrón de retroceso”. Debido a que todos los ángulos de desvío son posibles, la energía transferida de un electrón puede variar desde cero hasta una importante fracción de la energía de la radiación gamma. Ver figura 1.2.6.1.2.

La expresión que describe la transferencia de energía y el ángulo de desviación para cualquier interacción dada se da por la ecuación:

$$K_e = E_y' - \frac{E_y}{1 + \frac{E_y}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (1.2.6.1.2)$$

Donde:

K_e = La energía cinética del electrón dispersado

E_y = La energía del fotón incidente ($h\nu$)

E_y' = La energía del fotón cuando es desviado ($h\nu'$)

y donde $m_0 c^2$ es la energía de la masa en reposo del electrón (0.511MeV).

Para pequeños ángulos θ , muy poca energía es transferida. Siempre un poco de la energía original será retenida por el fotón incidente.

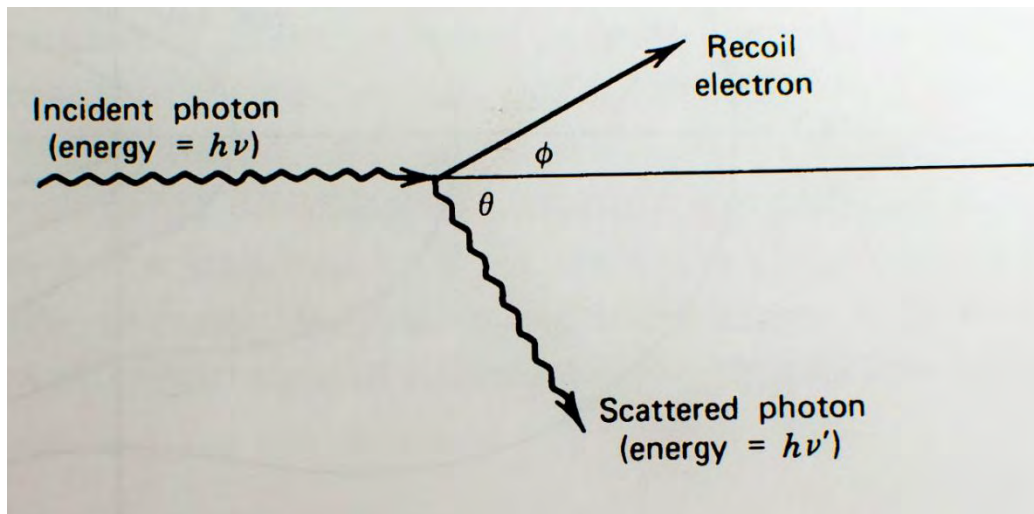


Figura 1.2.6.1.2 # Diagrama del efecto Compton (Glenn F. 2000)

1.2.6.1.3 Producción de pares

Si la energía de la radiación gamma excede dos veces la energía de la masa en reposo de un electrón (1.02MeV), el proceso de producción de pares es energéticamente posible.

Como algo práctico, la probabilidad de esta interacción permanece muy baja hasta que la radiación gamma se acerca a algunos MeV; entonces la producción de pares es predominante confinada a radiación gamma de alta energía.

En la interacción, un fotón de la radiación gamma desaparece y es reemplazado por un par electrón-positrón. Todo el exceso de energía acarreado por el fotón encima de los 1.02 MeV requerida para crear el par, se disemina como energía cinética compartida entre el positrón y el electrón. Ver figura 1.2.6.1.3.1.

Debido a que el positrón será subsecuentemente aniquilado (con un electrón del medio) y después de disminuir de velocidad en el medio absorbente, dos fotones “de aniquilación”(de 0.511 MeV cada uno) son producidos como productos secundarios de la interacción.

Estos fotones de aniquilación, a su vez pueden interactuar con la materia a través del efecto Compton o de absorción fotoeléctrica.

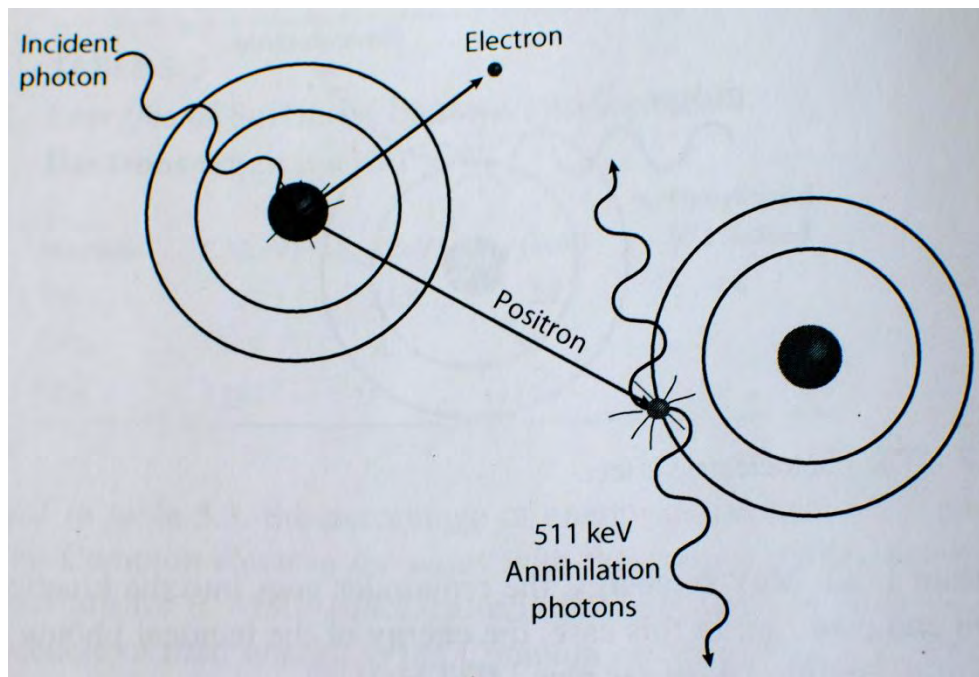


Figura # 1.2.6.1.3.1 Diagrama de producción de pares. (Bryan J. 2009)

No existe una expresión simple para la probabilidad de la producción de pares, pero su magnitud varía aproximadamente al cuadrado de su número atómico.

La importancia relativa de estos tres procesos descritos antes se puede observar en la figura 1.2.6.1.3.2 sobre diferentes Z del material absorbente y en relación a la energía ($h\nu$) de la radiación gamma.

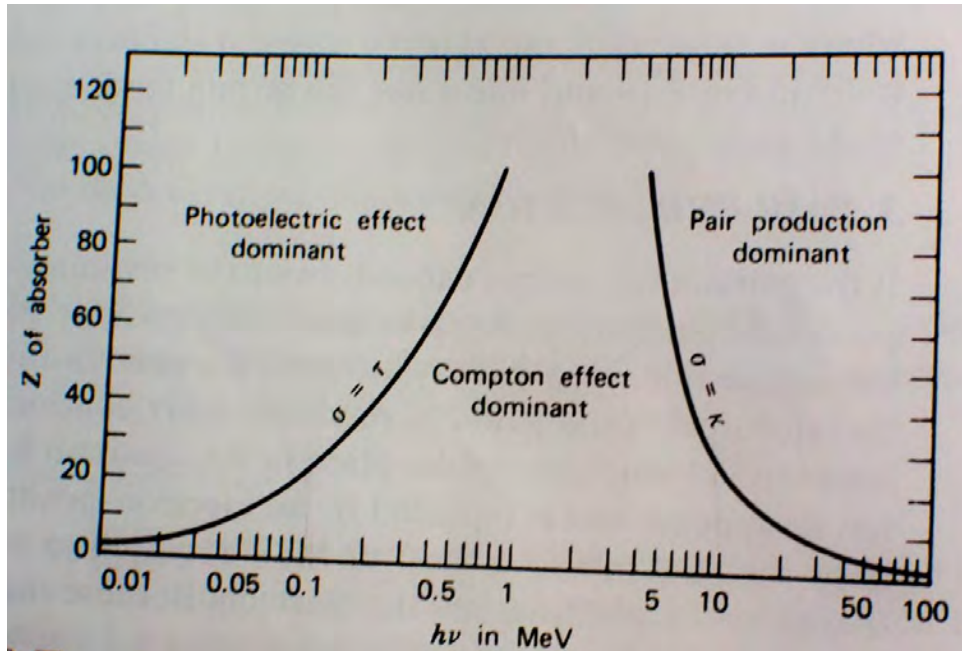


Figura #1.2.6.1.3.2 Esquema de importancia relativa de los tres tipos mayores de interacción de la radiación gamma con la materia. (Glenn F. 2000)

1.2.7 Detección de la radiación gamma

Se necesitan instrumentos para convertir la radiación en señales que se puedan observar y entender. Los principios de los detectores de radiación nuclear son los fenómenos ya antes mencionados: la ionización y la excitación. Los detectores por ionización son los detectores de gas y los detectores semiconductores (estado sólido); y los detectores por excitación son los detectores de centelleo.

La función de un detector es registrar la radiación a través de él, tomando como base los principios de interacción de la radiación con la materia.

Existen varios tipos de detectores de radiación que difieren en muchos aspectos, pero algunos criterios comunes son usados para evaluar el desempeño de cualquier detector. Los criterios usados para este propósito son los siguientes:

- Sensibilidad del detector: ¿Qué tipo de radiación medirá el detector? Por ejemplo- los centelleadores sólidos normalmente no son usados para detectar partículas α por que estas no pueden penetrar la cubierta del detector.
- Resolución de la energía del detector: El detector medirá la energía de la radiación golpeándolo, pero, ¿qué tan precisamente lo hace? Si dos radiaciones γ de energías 1.10 y 1.15 MeV chocan con el detector, se puede distinguir entre ellos?
- Tiempo de resolución o tiempo de resolución de pulso: ¿Qué tan alta será una tasa de cuentas medidas por el detector sin error? ¿Qué tan certeramente puede medir el tiempo de llegada de la partícula al detector?
- Eficiencia del detector: Si cien radiaciones γ chocan con un detector, exactamente ¿cuántas de ellas serán detectadas?

La espectrometría gamma se refiere a la habilidad usada por los detectores para coleccionar tanto la información de “cuentas” y la información de energía de la radiación gamma. Acotando en un plano las cuentas en función de la energía, se puede ver diferentes energías de la radiación gamma al mismo tiempo.

Dado que la radiación gamma es muy penetrante, también tiene una baja probabilidad de interactuar con la materia, pero se puede elevar esta probabilidad haciéndola pasar por materia muy densa. Ese es el motivo por el que detectores inorgánicos de centelleo o detectores semiconductores son comúnmente usados.

La resolución de un detector semiconductor, es en promedio diecisiete veces mejor que un detector de centelleo. ^[17]

1.2.7.1 Detectores de centelleo

Cuando los pares de iones se recombinan, o los electrones excitados regresan a su estado basal, se puede emitir luz visible (fluorescencia o centelleo). Los centelleadores son materiales que hacen esto particularmente bien.

Solo unos cuantos miles de fotones son usualmente producidos cuando la radiación ionizante viaja a través de un centelleador; esto resulta en poca fluorescencia y por lo tanto difícil de detectar, de manera que ellos necesitan amplificar la señal de la luz visible.

A través de un tubo fotomultiplicador, se realiza esto convirtiendo los fotones de la luz visible en electrones y posteriormente amplificando esa señal. Véase figura 1.2.7.1.1.

Cuando los fotones de la luz visible dejan el centelleador, chocan con un fotocátodo. El foto cátodo convierte los fotones en electrones (fotoelectrones). Estos electrones representan ahora la señal generada por la radiación ionizante. Los electrones se aceleran usando una carga eléctrica hacia una serie de electrodos (dinodos) organizados en un patrón de zig-zag. Véase figura 1.2.7.1.2. El dinodo es hecho de un material que libera más electrones de los que le chocan en cualquier momento dado. Al transcurrir el tiempo, los electrones son expulsados por el último dinodo y entonces habrá muchos más electrones que con los que se empezaron. De esta manera es que la señal es amplificada. Finalmente, los electrones chocarán el ánodo en el fin del tubo fotomultiplicador y se registrará una señal eléctrica. La energía de la señal original se preserva a través del tubo fotomultiplicador, pero se pierde precisión. Por lo tanto, el inconveniente de usar un tubo fotomultiplicador, es que la resolución es pobre. Esto significa que si se acotan las cuentas en función de la energía (un espectro), las energías específicas de los fotones se verán como picos gruesos. Los centelleadores inorgánicos, son sales que se iluminan cuando son golpeados por la radiación ionizante. Los cristales más usados son ioduro de sodio (NaI) o ioduro de cesio (CsI).

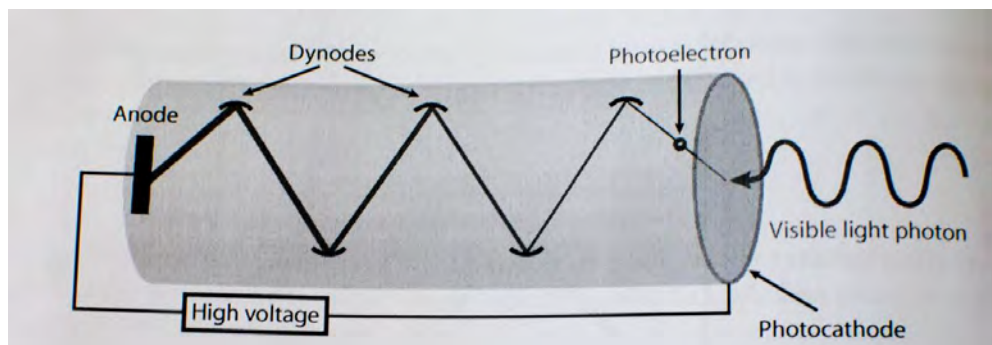


Figura # 1.2.7.1.1 Esquema de un tubo fotomultiplicador

El ioduro de sodio es un detector barato y eficiente, pero con una resolución temporal pobre. En aplicaciones donde es necesaria una excelente resolución de energía se emplean los detectores semiconductores de germanio hiperpuro (HpGe), que tienen una resolución energética mejor que va desde los 3 keV a 1 MeV. Sin embargo su costo es más elevado, son menos eficientes y precisan criogenia durante su funcionamiento. ^[17]

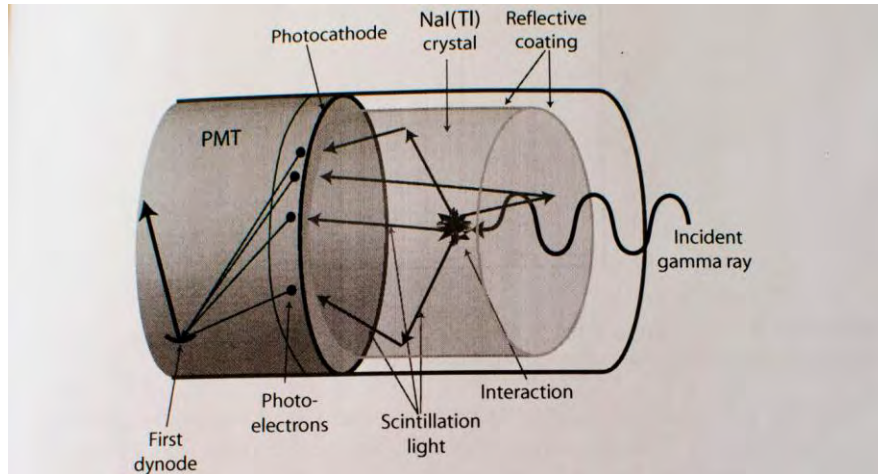


Figura # 1.2.7.1.2 Esquema de un detector de NaI en funcionamiento.

1.2.7.2 ¿Por qué usar detectores semiconductores (de estado sólido)?

En muchas aplicaciones de detección de la radiación, el uso de un detector sólido tiene gran ventaja. Para la medición de electrones de alta energía o radiación gamma, las dimensiones del detector pueden mantenerse mucho más bajas que su equivalente en detector de gas, ya que la densidad de un sólido es cerca de 1000 veces mayor. Los detectores de centelleo ofrecen una posibilidad de detección en medio sólido, pero una de sus mayores limitaciones es su relativamente pobre resolución energética. La cadena de eventos que deben tomar lugar en convertir la radiación incidente y la generación subsecuente de señales eléctricas involucra muchos pasos ineficientes. Por lo tanto, la energía requerida para producir un acarreador de la información (fotoelectrón), es del orden de los 100 eV o más, y el número de acarreadores creados en una típica interacción de radiación es normalmente no mayor a los pocos miles. Las fluctuaciones estadísticas en tan pequeño número ponen una inherente limitación en la resolución de la energía que puede ser archivada bajo las mejores circunstancias, y nada puede ser hecho para mejorar la resolución de la energía más allá de este punto.

La única manera de reducir el límite estadístico en la resolución de la energía, es incrementar el número de acarreadores de información por pulso. El uso de materiales semiconductores puede resultar en la formación de un número mayor de acarreadores para una radiación incidente; evento que no es posible con otro detector común de radiación. Consecuentemente, la mejor resolución energética de espectrómetros de radiación, es usando detectores semiconductores.

1.2.7.3 Detectores semiconductores (de estado sólido)

Para construir un detector, se deben cumplir dos criterios físicos contradictorios:

- El material debe ser capaz de soportar un gran campo eléctrico para que los iones puedan ser recolectados y transformados en un pulso electrónico; además de que poca o ninguna corriente debe de fluir en ausencia de radiación, y así la radiación de fondo será baja.
- Los electrones deben ser fácilmente removidos del material y los átomos ionizados deben ser capaces de viajar fácilmente a través del material.

La primera condición la cumple un material aislante, mientras que la segunda sugiere un material conductor; el material que cumple con ambas condiciones es un semiconductor.

El Silicio y el Germanio, son los semiconductores más comunes y usados en la construcción de “cámaras de ionización de estado sólido”. Estos materiales deben ser extremadamente puros para observar la ionización primaria ($\approx 10^5$ electrones) y, deben ser enfriados para reducir el ruido térmico para poder observar las señales.

Estos aparatos están basados en diodos semiconductores de unión. Estos diodos tienen una unión rectificante que solo permite el flujo de corriente en una sola dirección. La radiación incidente crea ionización dentro de la mayor parte del diodo y crea un pulso de corriente en la dirección opuesta al flujo de corriente normal a través de un diodo que es sencillo de detectar.

Si se considera un elemento típico tal como Si o Ge, este cristalizará en la estructura en red de diamante. Véase figura 1.2.7.3.1.

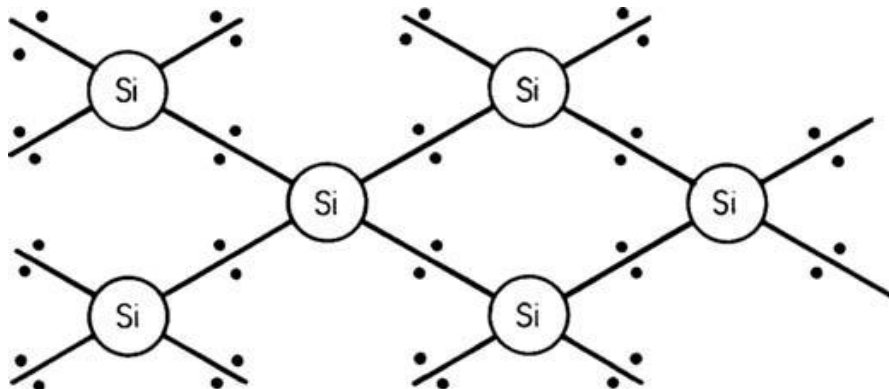


Figura # 1.2.7.3.1 Vista esquemática de la red de cristales del Si. Los puntos representan los enlaces de pares electrónicos entre los átomos.

(Wang et al., 1975.)

Cada átomo de silicio es unido por cuatro pares de electrones en átomos adyacentes de silicio. Los electrones no son libres de migrar a través del cristal, y entonces el silicio puro, es un pobre conductor de la electricidad. Los niveles de energía del silicio, están mostrados en la figura 1.2.7.3.2.

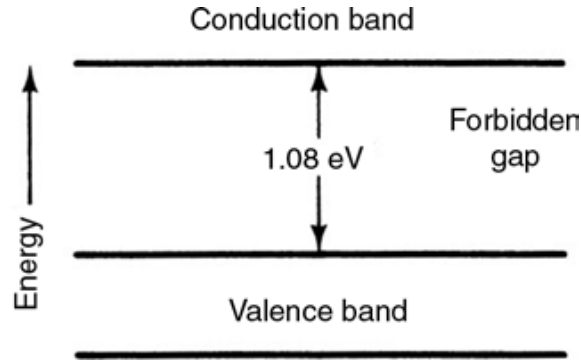


Figura # 1.2.7.3.2 Diagrama esquemático de los niveles de energía de los cristales de silicio. (Wang et al., 1975.)

La energía de los electrones de valencia están tan juntos que forman una banda continua de energía, conocida como banda de valencia. En el silicio puro, existe una región de energías por encima de la banda de valencia en la que no están permitidos los niveles de energía. Esta región energética es llamada como el espacio prohibido. Por encima del espacio prohibido, se encuentra la banda de conducción, otra banda de energía que permite la migración libre de electrones a través del cristal, esto es la conducción de la electricidad.

Si se supone que se reemplaza un átomo de la red de silicio con un átomo de la familia V, tal como el fósforo. Entonces se tendrá la situación de la figura 1.2.7.3.3.

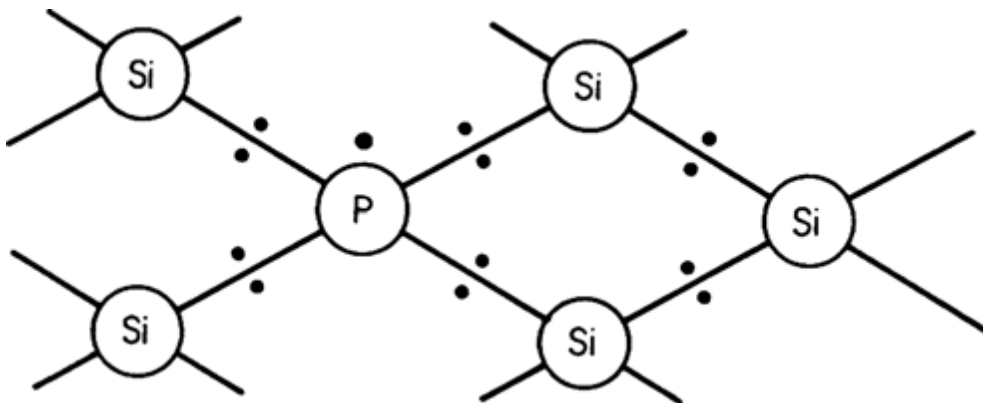


Figura # 1.2.7.3.3 Diagrama esquemático de una típica impureza tipo-n en la red del cristal de silicio. (Wang et al., 1975.)

El fósforo tiene cinco átomos de valencia. Tras la formación de cuatro pares de electrones a los átomos de silicio adyacentes, queda uno libre. Este electrón restante será fácilmente removido para conducir la electricidad a través del cristal.

En términos de los niveles de energía de los electrones en el cristal, se tendrá la situación de la figura 1.2.7.3.4.

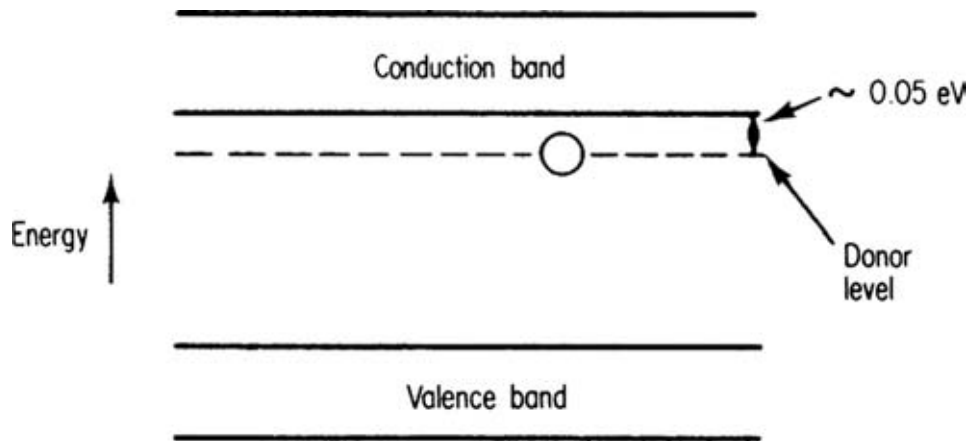


Figura # 1.2.7.3.4 Diagrama esquemático de los niveles de energía del silicio cristalino con impurezas donadoras. (From Wang et al., 1975.)

El fósforo extra ocupa un “nivel del donador” muy cercano a la banda de conducción y es fácilmente promovida dentro de la banda de conducción. Al material semiconductor que contienen impurezas de la familia V, se les llama semiconductor tipo-n, por que las especies que acarrea la carga a través del cristal es negativa.

Cuando un átomo de la familia III, tal como el boro, reemplaza un átomo en la red de silicio, se tiene la situación de la figura 1.2.7.3.5.

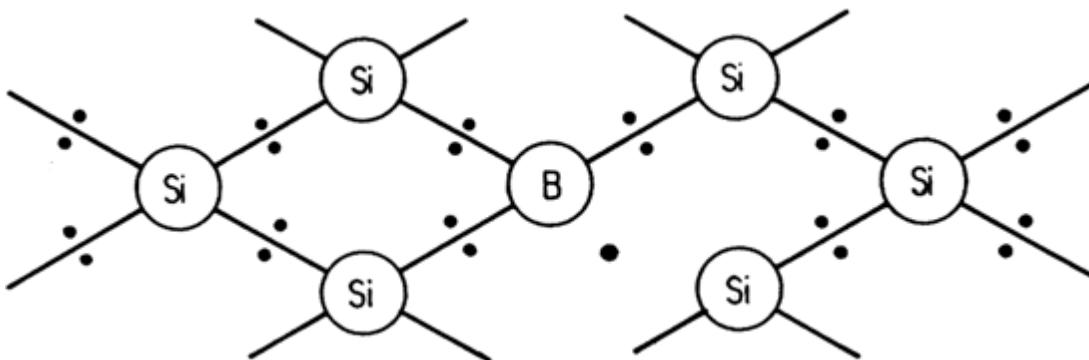


Figura # 1.2.7.3.5 Diagrama esquemático de una impureza típica tipo-p en la red del cristal del silicio. (Wang et al., 1975.)

El Boro tiene tres electrones de valencia y puede formar pares de electrones con sus vecinos. No tiene electrón para hacer par con un cuarto átomo de silicio. Decimos que existe un hueco de electrón en la red.

En términos de los niveles de energía de los electrones en el cristal, se tendrá la situación de la figura 1.2.7.3.6.

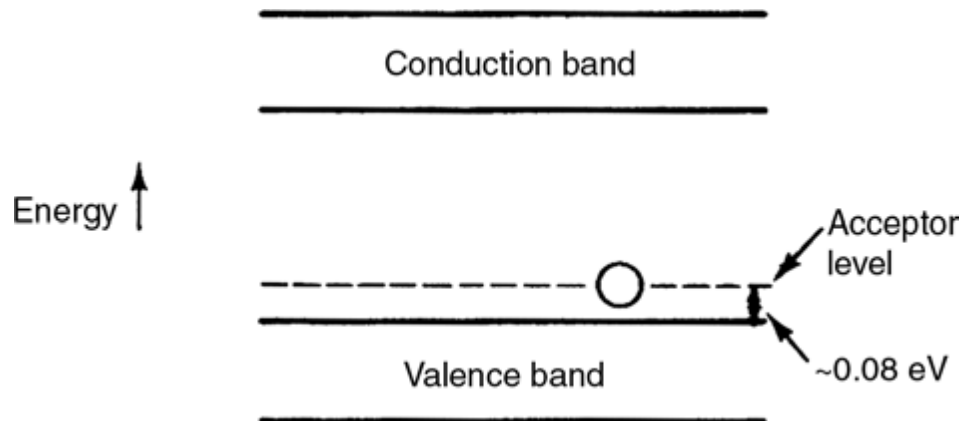


Figura # 1.2.7.3.6 Diagrama esquemático de los niveles de energía del silicio con una impureza tipo-p.
(Wang et al., 1975.)

El hueco ocupa un nivel de energía cerca de la banda de valencia (un nivel del aceptor) y puede ser fácilmente promovida a la banda de valencia.

La promoción de un hueco dentro de la banda de valencia, significa simplemente que un electrón en la banda de valencia y un hueco del nivel del aceptor cambian lugares, de esta manera es creado el hueco en la banda de valencia.

Al material semiconductor que contienen impurezas de la familia III, se les llama semiconductor tipo-p, por que las especies que acarrea la carga a través del cristal es positiva (los huecos).

Un detector semiconductor con capas de tipo-p en contacto con capas tipo-n se puede ver de la manera como se observa en la figura 1.2.7.3.7.

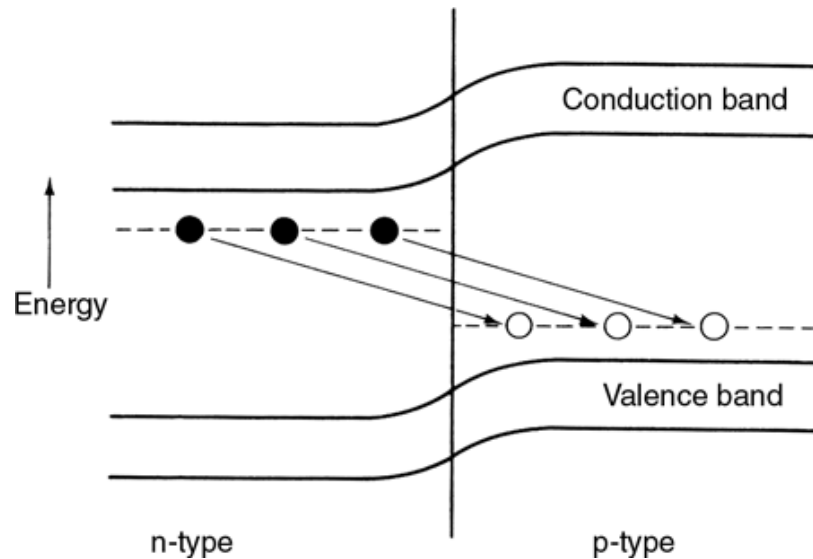


Figura # 1.2.7.3.7 Diagrama esquemático de una unión p-n. (Wang et al., 1975.)

Los electrones de la capa tipo-n migrarán a través de la unión y llenarán los huecos en la capa tipo-p para crear una área alrededor de la intersección p-n en donde no habrá excesos de huecos o de electrones (se le llama zona de depleción, formada alrededor de la unión).

La región de depleción puede variar cuando se cambia el voltaje aplicado al detector. La región de depleción, actúa como el volumen sensible del detector. El paso de la radiación ionizante a través de esta región, creará huecos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción (huevo-electrón). Los electrones migrarán al lado tipo-n mientras los huecos aparecerán en el lado tipo-p, así se creará un pulso eléctrico en la salida del dispositivo.

El germanio puede ser usado en lugar del silicio en los detectores semiconductores. Las razones para su sustitución son las siguientes:

- El promedio energético para crear un par hueco-electrón en el germanio es 2.9 eV, en contra de los 3.6 eV necesarios para el Silicio. Entonces, la resolución de energía del germanio será mejor que la del silicio.
- El número atómico del germanio (32) es mucho más alto que del silicio (14), llevándola a la posibilidad incrementada de la interacción de la radiación gamma con el material del detector. Consecuentemente, el germanio es preferido al silicio

para la detección de radiación γ . La zona prohibida, es tan pequeña para el germanio (0.66 eV), que la excitación térmica a temperatura ambiente conlleva a la formación de pares hueco-electrón en el sólido. Entonces, los detectores de germanio deben ser operados a la temperatura del nitrógeno líquido (77°K) para prevenir el ruido térmico electrónico de abrumar a las pequeñas señales de la ionización primaria.

CAPÍTULO 2 - METODOLOGÍA

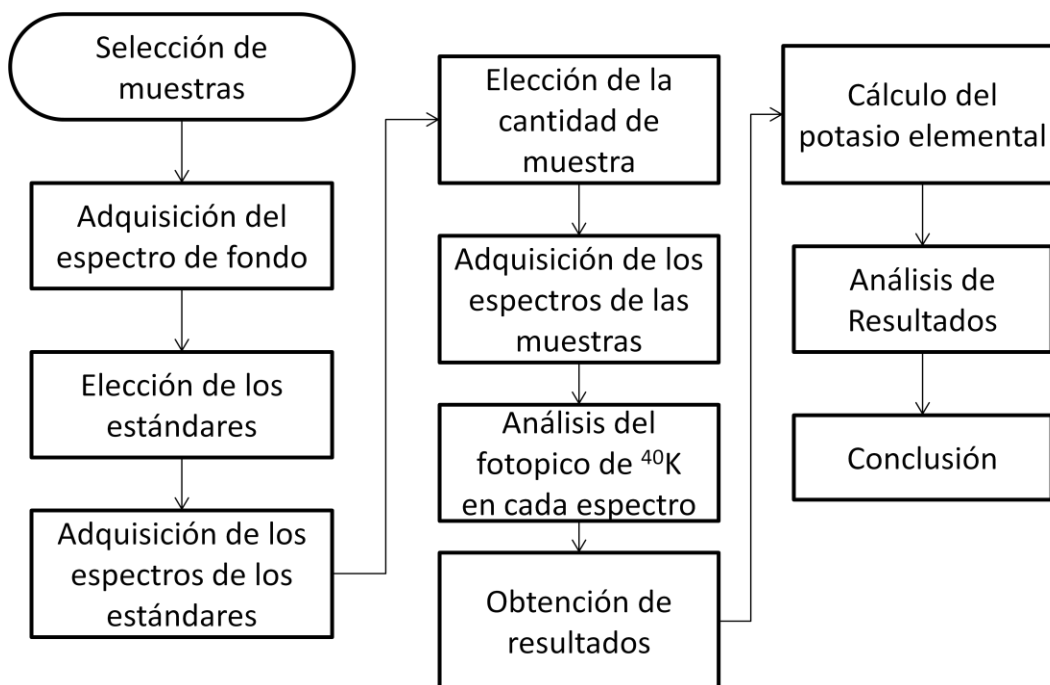


Figura # 2 – Diagrama de Bloques de la metodología a seguir durante del proyecto

2.1 Selección de muestras

Una vez que se ajustan todos los parámetros del equipo (Véase Instrumentación), se deben seleccionar las muestras de la matriz alimentaria por analizar, en este caso, leche y fórmulas lácteas.

Se usaron algunos criterios importantes para la selección de las muestras, como la importancia comercial de la marca en el país o por la variedad de los productos que pueden encontrarse en el mercado nacional. En el Anexo IV se especifica en ello.

2.2 Adquisición del espectro de fondo

Después de seleccionar las muestras, pero antes de analizar cualquiera de ellas, es imprescindible la adquisición un espectro de fondo bajo las mismas condiciones en que se deben adquirir los próximos espectros (voltaje, ajuste de ganancia, tiempo de formación, tiempo de adquisición).

El espectro de fondo se requiere para registrar la radiación gamma ambiental que se detecta aún con el blindaje; la cual está compuesta principalmente por rayos cósmicos, radón, ruido electrónico y los contenidos radiológicos de los materiales que circundan al

detector, el laboratorio y en general la zona donde se realiza la medición. La radiación ambiental gamma cambia constantemente debido a las explosiones solares, creación de nuevas estrellas y en general lo que está ocurriendo en el cosmos; por lo que es necesario el hacer un registro de las variaciones de los espectros de fondo, y realizar estos al inicio de cada grupo de experimentos o cuando se lleve a cabo un ajuste de parámetros en la instrumentación.

El espectro nos brinda información sobre todo el intervalo de energías de la radiación gamma definido en la calibración, sin embargo en nuestro caso el único “fotopico” de interés para el análisis es el del ^{40}K (potasio cuarenta), situado en la energía de 1460 KeV.

2.3 Elección de los estándares y adquisición de sus espectros

Un parámetro indispensable para poder determinar el potasio total en cada muestra, es la eficiencia de detección. La eficiencia de detección es un parámetro del equipo que mide el porcentaje de radiaciones detectadas al colocar una muestra; esta tiene un límite inherente, pero puede llegar a variar en relación a la “facilidad” con la que la radiación pudiese llegar al detector. Esta “facilidad”, puede verse modificada en relación al estado físico en que se encuentre la matriz. Es decir que la radiación gamma puede verse favorecida para detectarse en una matriz u otra. En este caso las matrices alimentarias por analizar se encontraron en polvo (sólido) y fluidas (líquidos); cuando la matriz se encuentra en polvo, la radiación gamma atraviesa la matriz, el ambiente que lo rodea (aire), y llega hacia el detector. Cuando la matriz es fluida, tiene una alta composición de agua, en donde la radiación gamma puede ser “disminuida” o “frenada” antes de que llegase al detector. De esta manera es que se eligió el uso de dos estándares con una masa de potasio conocida, el estándar sólido es KCl en polvo y el estándar líquido es una solución de KCl. (Ver preparación de estos estándares en el anexo II)

La masa de potasio en el estándar debe ser conocida, de manera que en los estándares preparados al ser de KCl, se obtienen de la forma que se explica a continuación.

El potasio tiene una masa molecular de 39 g/mol y el KCl tiene una masa molecular de 74.5 g/mol; el potasio en el estándar sólido se obtiene en base a la ecuación 2.3.1.

$$gK_{es} = \frac{gKCl_{es} \cdot 39.1 \text{ gK/mol}}{74.6 \text{ g KCl/mol}} \quad (2.3.1)$$

Donde:

gK_{es} -> Son los gramos de potasio en el estándar sólido

$gKCl_{es}$ -> Son los gramos de KCl utilizados para preparar el estándar sólido

Se utiliza el mismo método para calcular los gramos del potasio en el estándar, como se observa en la ecuación 2.3.2.

$$gK_{el} = \frac{gKCl_{el} \cdot 39.1 \text{ gK/mol}}{74.6 \text{ g KCl/mol}} \quad (2.3.2)$$

Donde:

gK_{el} -> Son los gramos de potasio en el estándar líquido

$gKCl_{el}$ -> Son los gramos de KCl utilizados para preparar el estándar líquido

Posteriormente se adquieren los espectros de estos estándares, se analizan los fotopicos del ^{40}K y se obtienen los datos relevantes (cuentas del área gruesa y cuentas del área neta del fotopico).

2.4 Elección de la cantidad de muestra y la adquisición de sus espectros

Se recomienda normalizar la masa y/o volumen a analizar para todas las muestras para que estas puedan compararse entre sí con la menor incertidumbre posible.

La masa para las muestras en polvo se eligió como 300 g \pm 0.1 g ya que 340 g fue el contenido total de un producto y el menor en comparación a los otros; además los 300 g pueden distribuirse de manera uniforme en el contenedor donde se analizan las muestras (contenedor Marinelli). Las muestras fueron medidas en una balanza analítica (con una incertidumbre de \pm 0.001 g).

El volumen para las muestras líquidas se eligió de medio litro, ya que todas las muestras fluidas venían en presentaciones de 1L. Medio litro es un volumen muy cercano al volumen máximo que admite el contenedor usado (contenedor Marinelli). A las muestras se les midió el volumen en un matraz aforado de 500 mL (con una incertidumbre de \pm 0.5 mL).

La cantidad seleccionada de cada muestra, se coloca dentro del contenedor (contenedor Marinelli) se pone dentro del detector y se analiza para obtener sus espectros, posteriormente se analizan los fotopicos del ^{40}K para obtener la información relevante (cuentas del área gruesa y cuentas del área neta).

2.5 Análisis del fotopico de ^{40}K (Potasio cuarenta)

A través del software MAESTRO se hace una selección del pico a analizar con un marcador "ROI" (Que es una línea que determina el centroide del pico e ilumina toda el área bajo la curva), automáticamente el programa arroja datos importantes, estos datos son:

- Energía del fotopico
- (Cuentas del) Área gruesa
- (Cuentas del) Área neta (con su incertidumbre).

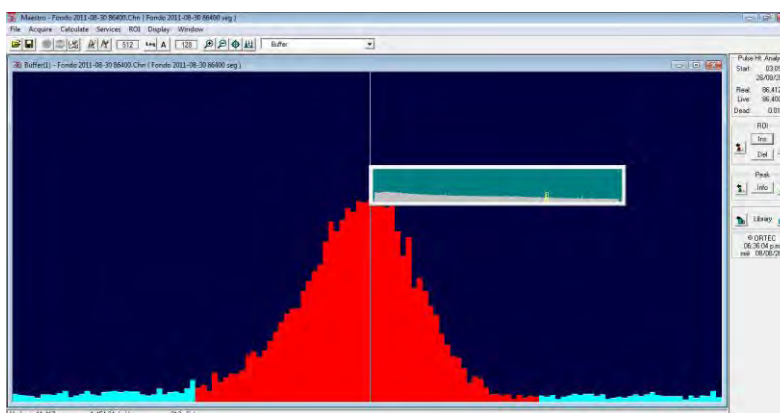


Figura # 2.5.1: Ampliación sobre el pico de 1460 keV en el espectro de fondo con marcador ROI.

En la figura 2.5.1 se muestra captura de pantalla al usar el software de procesamiento "Maestro" con una ampliación sobre el fotopico de 1460 KeV marcado sobre el espectro de fondo. En la figura 2.5.2 se muestran las partes del fotopico empleadas por el programa para el posterior uso del modelo matemático para la obtención de los datos importantes (cuentas del área gruesa y cuentas del área neta del fotopico).

El dato más importante para la realización de cálculos son las **cuentas del área neta**, la manera del software para realizar el cálculo, es el siguiente:

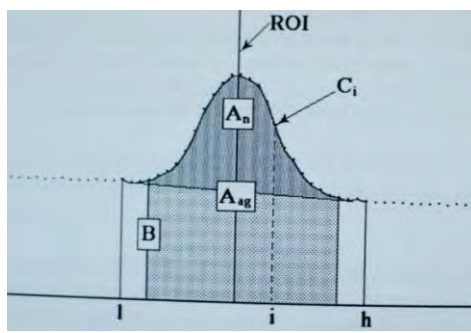


Figura # 2.5.2: Figura esquemática del área bajo la curva de un fotopico.

La base (B) está dada por la siguiente ecuación:

$$B = \left(\sum_{i=l}^{l+2} C_i + \sum_{i=h-2}^h C_i \right) \frac{h-l+1}{6} \quad (2.5.1)$$

Donde:

B = es el área de la base

l = el límite menor (low) del pico

h = el límite mayor (high) del pico

C_i = las cuentas del canal i

y 6 es el número de canales usados (tres en cada extremo)

El Área Gruesa (A_g) es la suma de todas los canales (cuentas) marcadas en el fotopico de acuerdo a lo siguiente:

$$A_g = \sum_{i=l}^h C_i \quad (2.5.2)$$

El Área Gruesa Ajustada (A_{ag}) es la suma de todos los canales marcados pero no usados en la base:

$$A_{ag} = \sum_{i=l+3}^{h-3} C_i \quad (2.5.3)$$

El Área Neta (A_n) es el Área Gruesa Ajustada menos la Base calculada y ajustada de la siguiente manera:

$$A_n = A_{ag} - \frac{B(h-l-5)}{(h-l+1)} \quad (2.5.4)$$

La incertidumbre del área neta, está dada por la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la incertidumbre en el Área Gruesa Ajustada y el error del ajuste de la Base. La incertidumbre de la Base es medida por el radio del ancho del pico ajustado al número de canales usados para calcular el ajuste de la base. Entonces la incertidumbre del área neta (σ_{An}) está dada por:

$$\sigma_{An} = \sqrt{A_{ag} + B \left(\frac{h-l-5}{6} \right) \left(\frac{h-l-5}{h-l+1} \right)} \quad (2.5.5)$$

2.6 Cálculo del potasio elemental

La abundancia isotópica natural del ^{40}K (potasio radioactivo) es de 0.0118% respecto al potasio total presente naturalmente en la Tierra.^[11]

Los datos registrados en el detectores se expresan en cuentas del área neta, estos detectan solo una fracción de la radiación total emitida; a través de una calibración se puede obtener la actividad (recordar ecuación 1.2.4.5) de cada registro del detector.

A cada elemento como se observa en la tabla periódica (como un conjunto de isótopos con su masa atómica ponderada) que contenga algún isótopo radioactivo, se le puede definir su actividad específica (número de desintegraciones por segundo por gramo de elemento total presente en la Tierra y ya ponderado); la del potasio esta dada por la ecuación:

$$A_K = \frac{N_A \cdot a \cdot \ln 2}{100W_K \cdot T_{1/2}} = 31.2\text{Bq/g} \quad (2.6.1)$$

Donde:

A_K = La actividad específica del potasio total presente naturalmente en la Tierra

N_A = Número de Avogadro = $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

a = abundancia isotópica del ^{40}K = 0.0118%

W_K = Peso molecular promedio ponderado del potasio = 39.1 g/mol

$T_{1/2}$ = Tiempo de vida media del ^{40}K = $4.037 \times 10^{16} \text{ s} \rightarrow (1.277 \times 10^9 \text{ años})$

Posteriormente se debe calcular la eficiencia de detección del detector.

La eficiencia de detección es uno de los parámetros importantes a medir en cualquier detector y en este caso es importante para el cálculo posterior del potasio elemental.

La eficiencia del detector va a variar en relación a que se corren tanto muestras líquidas como sólidas, de manera que se trabajará con dos eficiencias de detección y también por ello es que se corren dos estándares.

La eficiencia de detección dada en porcentaje se da por las cuentas (por segundo por gramo) del Área Neta del estándar de KCL, dividido en la actividad específica del potasio de esta manera:

$$\%Ef_s = \frac{A_{ns} - A_{nf}}{A_k \cdot A\gamma \cdot gK_{es} \cdot t} \cdot 100 \quad (2.6.2) \quad \text{y} \quad \%Ef_l = \frac{A_{nl} - A_{nf}}{A_k \cdot A\gamma \cdot gK_{el} \cdot t} \cdot 100 \quad (2.6.3)$$

Donde:

A_{ns} = Área neta del estándar sólido (cuentas)

A_{nl} = Área neta del estándar líquido (cuentas)

A_{nf} = Área neta de la radiación de fondo (cuentas)

$A\gamma$ = porcentaje de emisión de radiación gamma del $^{40}\text{Ar} = 0.11$

t = Tiempo de análisis (s)

Después de obtener la eficiencia de detección y después de correr los espectros de las muestras por analizar, se deberá obtener la actividad específica de cada muestra (A_s).

Están está dadas por las ecuaciones:

$$A_{s_{ms}} = \frac{(A_{nms} - A_{nf})/m_m \cdot t}{Ef_s} \quad (2.6.4) \quad \text{y} \quad A_{s_{ml}} = \frac{(A_{nml} - A_{nf})/V_m \cdot t}{Ef_l} \quad (2.6.5)$$

Donde:

$A_{s_{ms}}$ = Actividad específica de muestras sólidas -en polvo - ($\text{Bq} / \text{g}_{\text{muestra}}$)

A_{nms} = Área neta de muestra sólida

$A_{s_{ml}}$ = Actividad específica de muestras líquidas ($\text{Bq} / \text{mL}_{\text{muestra}}$)

A_{nml} = Área neta de muestra líquida

m_m = Masa de muestra(g) ó V_m = volumen de muestra (mL)

t = tiempo de análisis (s)

Por último, para obtener el contenido de potasio total en cada muestra, se deberá relacionar la actividad específica del potasio y la actividad específica de cada muestra:

$$\frac{g \text{ Potasio Total}}{100g \text{ muestra}} = \frac{A_{s_{ms}}}{A_k} \cdot 100 \quad (2.6.6) \quad \text{y} \quad \frac{g \text{ Potasio Total}}{100ml \text{ muestra}} = \frac{A_{s_{ml}}}{A_k} \cdot 100 \quad (2.6.7)$$

A partir de aquí los resultados se analizan y se concluye.

CAPÍTULO 3 - INSTRUMENTACIÓN

En este capítulo se describirá el sistema de detección y la instrumentación usada con cada uno de los componentes de dicho sistema.

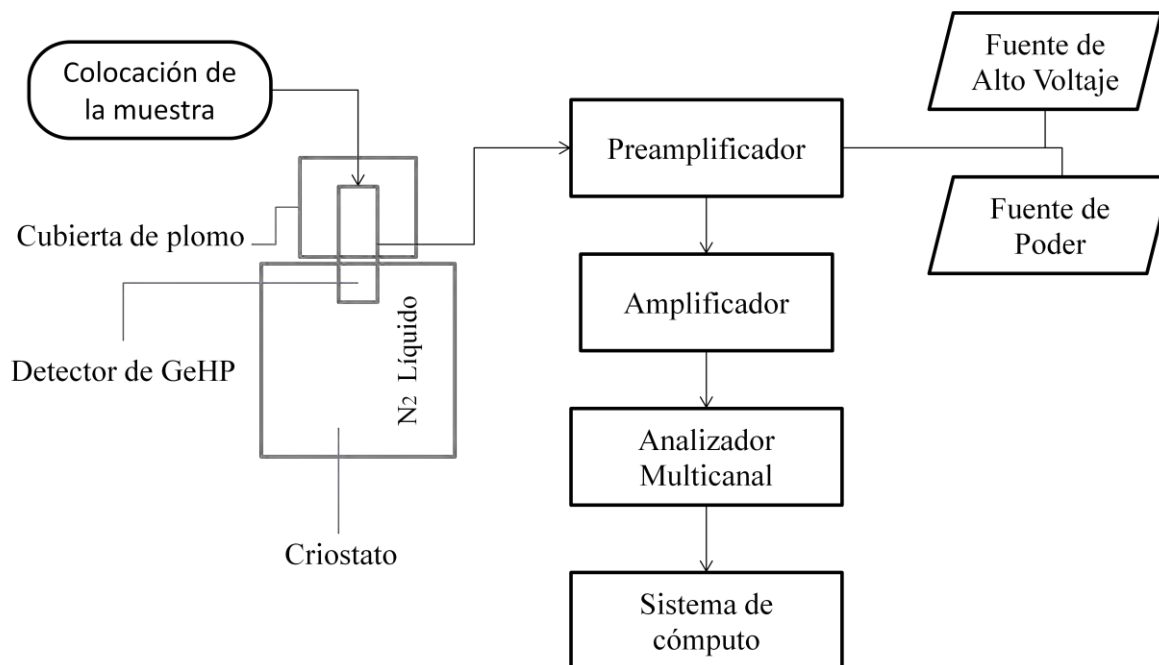


Figura # 3 – Diagrama del sistema experimental usado para la adquisición de los espectros de radiación gamma.

3.1 Sistemas de detección

La espectrometría gamma consiste en la obtención de colectar la distribución energética (espectros) de las radiaciones gamma emitidas por una fuente radioactiva que emita este tipo de radiación.

3.1.1 Detector

La elección del detector corre en función de la radiación que se desea medir; debido a que se deseaba medir con alta resolución la radiación gamma emitida naturalmente por el potasio radioactivo presente en ciertas leches y fórmulas lácteas; el detector seleccionado fue el detector semiconductor de Germanio HiperPuro (Hp[Ge]), marca Ortec; ubicado en el Laboratorio de Aplicaciones de Dosimetría, en el Instituto de Física, UNAM.

El Hp[Ge] es un diodo semiconductor, donde uno de los electrodos está formado por la implantación de átomos donadores y receptores para formar las respectivas áreas n y p. Tiene un nivel bajo de impurezas, del orden de 10^{10} átomos/cm³. La ventaja resultante es la posibilidad de obtener una mayor zona de depleción. Para que el detector entre en adecuada operación y no resulte dañado por la aplicación de un alto voltaje, requiere encontrarse a 77°K, razón por la cual se utiliza un criostato que se debe llenar periódicamente (mientras este en uso) de N₂ líquido (fig 3.1.1.1).



Figura 3.1.1.1 # Criostato. En este recipiente es vaciado el nitrógeno líquido, para enfriar al detector localizado en su interior.

La parte donde se coloca la muestra, es la parte del detector que interactúa con la radiación gamma emitida, y se encuentra protegida con una capa de aluminio, una de cobre y la exterior con plomo viejo (fig. 3.1.1.1). Todo con el propósito de minimizar la radiación gamma circundante. (fig. 3.1.1.2)



Fig # 3.1.1.2 (Izquierda) – Blindaje observado por fuera.

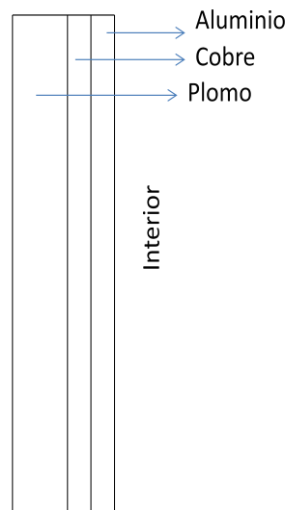


Fig 3.1.1.3 # (derecha) Capas del blindaje.

3.1.2 Preamplificador

La mayoría de los detectores tienen una alta resistencia interna para el flujo de corriente eléctrica (impedancia). Durante la transmisión de señales electrónicas es importante que los niveles de impedancia de los componentes electrónicos se acoplen el uno al otro, o de manera contraria pueden generar distorsiones electrónicas o ruido electrónico. El preamplificador acopla la impedancia entre el detector y el amplificador; y mejora la relación señal-ruido optimizando el procesamiento de la señal.

3.1.3 Fuente de poder y fuente de alto voltaje

La fuente de poder es básicamente el dispositivo en el cuál se acumula la corriente eléctrica cuando se conecta a una toma. La fuente de alto voltaje regula la salida de esta corriente que se hará pasar por el detector. En esta ocasión se uso una corriente de + 3500 V. (fig 3.1.5)

3.1.4 Amplificador

Las funciones de este dispositivo se refieren a amplificar el pulso pequeño de corriente (milivolts) que emite el preamplificador a un suficiente número de volts para que pueda ser analizado posteriormente por el analizador multicanal (MCA). También reconstruye el lento decaimiento del pulso del preamplificador debida a una alta tasa de cuentas mejorando la relación señal-ruido. El amplificador incrementa el pulso en aproximadamente mil veces o más por factores de ganancia. En el equipo se ajusta a través de perillas en las que se puede modificar una ganancia gruesa de hasta 10 V y una ganancia fina que permite precisar la calibración entre una relación entre la amplitud del pulso de salida del amplificador (en volts) y la energía de radiación absorbida por el detector (eV). El tiempo de formación de la señal influye directamente sobre la forma de la señal y su relación señal-ruido. (fig 3.1.5)

Los ajustes del amplificador fueron ganancia gruesa: 20, ganancia fina 0.94, y tiempo de formación 1 μ s.

3.1.5 Analizador Multicanal (MCA)

El objetivo de este dispositivo es obtener espectro de energía procesando los pulsos de voltaje del amplificador. Es un sistema que permite desplegar y analizar las alturas de los pulsos que pueden ser producidos, en donde a manera de histograma las alturas de los

pulsos se ubican sobre un eje horizontal y el número de pulsos sobre un eje vertical. El pulso de salida es digitalizado y la altura del pulso es almacenada en la memoria denominada canal; por esto el eje horizontal se denomina comúnmente número de canal. Al calibrar el sistema en el número de canal, a la altura del pulso se puede pasar a una escalera de energía, de su ubicación sobre el eje horizontal y sus intensidades relativas (actividades) en su ubicación en el eje vertical. Un convertidor analógico-digital (ADC), mide y clasifica la salida de los pulsos entrantes respecto a su amplitud. El intervalo de amplitud el pulso va de los 0a 12 volts y es dividido por el ADC en un número de intervalos discretos. Para cada analizador por canal, existe una correspondiente ubicación de almacenamiento en la memoria del MCA. El ordenamiento de la información de la energía nos da como resultado el espectro de energía (cuentas o canal vs número de canal), que finalmente es mostrado en la pantalla del computador. El MCA utilizado fue de la marca Ortec – Aspec y cuenta con 16383 canales (fig 3.1.5). El software para el análisis usado, Maestro II Ortec.



Fig # 3.1.5 Vista externa de dispositivos utilizados:

- 1) Fuente de Poder
- 2) Fuente de Alto voltaje
- 3) Amplificador
- 4) Analizador MCA

3.1.6 Calibración del MCA

Antes de llevar a cabo cualquier experimento, se debe calibrar el MCA con los siguientes pasos:

- Se conecta el sistema de detección completo a manera de la fig. # 3.
- Se ajustan los parámetros (de la fuente de poder y de los ajustes del amplificador) que se usarán durante todos los experimentos.
- Se colocan fuentes de radiación gamma de energías conocidas. En este caso se usaron fuentes de ^{241}Am (60 keV), ^{137}Cs (662 KeV) y ^{60}Co (1170 KeV y 1332 KeV).

Esta calibración permitirá situar a los espectros que se analicen posteriormente en sus energías adecuadas, es decir que cada fotopico se encontrara situado en la energía de la radiación gamma que le corresponde.

3.1.7 Contenedor de la muestra

Debido a la propiedad intrínseca no destructiva del análisis sobre las muestras, a estas solo se les midió la masa o el volumen respectivamente antes de colocarlo sobre el contenedor Marinelli.

El contenedor Marinelli, que es un envase de polipropileno de alta densidad en forma de anillo que sirve con el propósito de mejorar la posición de la muestra con el detector para facilitar la incidencia de la radiación, mejorando su geometría que es de 2π (fig. 3.1.7)

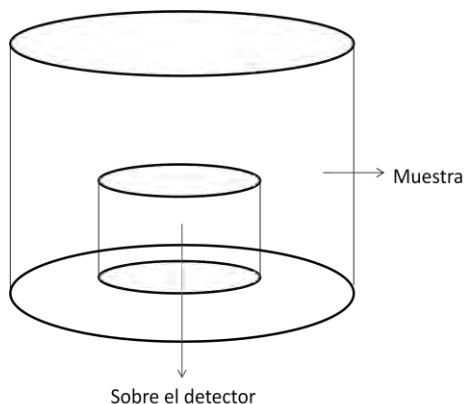


Fig # 3.1.7 Diagrama de contenedor Marinelli. El cilindro de la parte inferior se coloca sobre el extremo visible del detector. En el espacio cerrado de arriba, se contiene la muestra.

3.1.8 Linealidad del sistema

Es conocido que en el sistema de detección de radiación gamma, las cuentas por unidad de tiempo en función de la masa tienen una respuesta lineal, pero ésta se debe comprobar mediante los experimentos pertinentes. Después de calibrar el MCA y antes de realizar el análisis de muestras, se debe formar una línea de tendencia con estándares de masa conocida (variable independiente) y con las cuentas por unidad de tiempo (variable dependiente) que se obtienen del análisis de estas masas.

Los estándares fueron preparados para este fin (Ver Anexo I).

3.1.9 Variación en función del tiempo

Para conocer la variación del sistema de detección en función del tiempo, se decidió analizar un estándar sólido y uno líquido de masa conocida (Ver anexo III) de KCl durante tres fechas diferentes, con tres meses de separación entre cada una, junto con su espectro de fondo respectivo en cada ocasión, y siempre bajo los mismos ajustes del detector y el mismo tiempo de formación (86400 s).

En cada caso se le debe restar las cuentas del área neta del fondo a las cuentas del área neta de cada análisis. A estos resultados se les obtendrá la media aritmética y su desviación estándar. Se obtendrá un coeficiente de varianza dividiendo la desviación estándar entre la media y multiplicándola por cien.

CAPÍTULO 4 – ANÁLISIS DE RESULTADOS

Espectro de calibración

El espectro de calibración de energías gamma (que se observa en la fig.4.1) obtenido con las fuentes radioactivas de energías conocidas, que en este caso fuesen ^{60}Co , ^{137}Cs y ^{241}Am , permitió calibrar el sistema multicanal y el detector utilizados. Los ajustes del amplificador fueron ganancia gruesa: 20, ganancia fina 0.94, tiempo de formación 1 μs y el tiempo de análisis fueron 22000 segundos.

Al encontrar el eje de cada fotopico, se le asoció a cada uno de estos con la escala de energía correspondiendo a cada una de las energías conocidas de cada fuente de radiación gamma. La energía con la que se asocia a cada radionúclido y así como las cuentas obtenidas durante la realización del espectro se muestra en la tabla 4.1.

Radionúclido	Energía asociada	Área gruesa (cuentas/22000 s)	Área neta (cuentas/22000 s)
^{241}Am	60 KeV	2753563	2291384 ± 2584
^{137}Cs	662 KeV	3239446	3176578 ± 1939
^{60}Co	1173 KeV	142456	127052 ± 522
^{60}Co	1332 KeV	119579	106412 ± 481

Tabla # 4.1 – Espectro de calibración del MCA. En el espectro se observan las muestras conocidas de radiación γ .

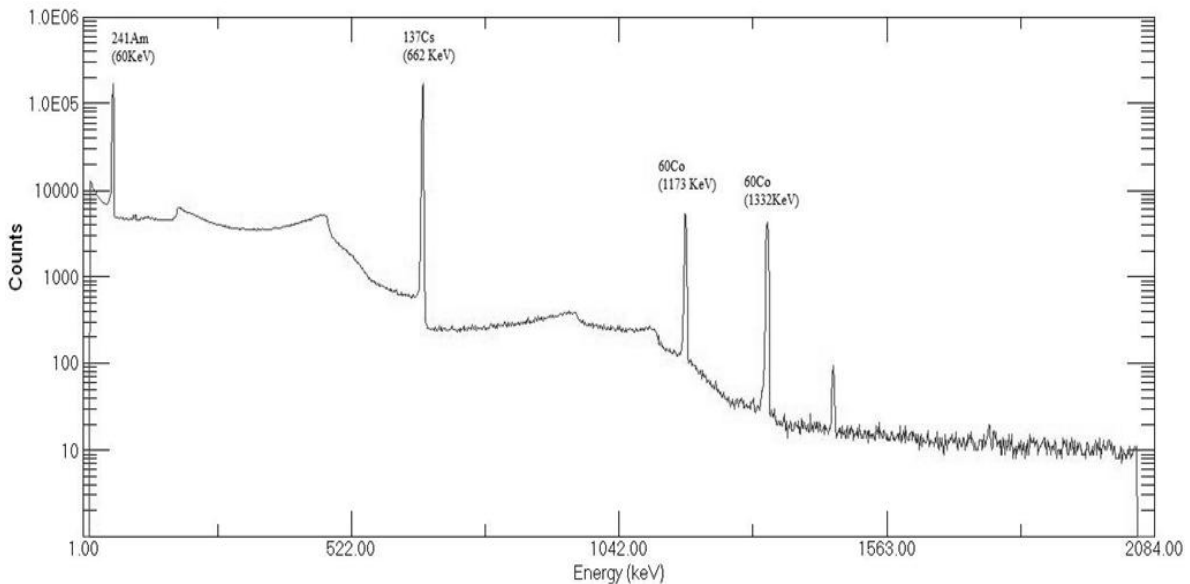


Figura # 4.1 – Espectro de calibración del MCA. En el espectro se observan las muestras conocidas de radiación γ .

El ^{60}Co decae por emisión β a ^{60}Ni y después emite dos energías de radiación gamma, como se puede observar en la tabla 4.1 y en la figura 4.1, de manera que es muy útil en la calibración del equipo, ya que con una sola fuente radioactiva se obtienen dos puntos que se asignaron a la escala de energías del espectro.

Toda calibración debe realizarse al menos con tres fuentes de radiación gamma conocidas y es preferente que pueda abarcar un rango de energías amplio, es decir que exista una separación considerable (energéticamente hablando) entre cada radionúclido (como se puede observar en la figura 4.1).

La adecuada calibración del equipo nos permitió encontrar y situar en su energía correspondiente al fotopico del ^{40}K y puede situar, si así se quisiera, a cualquier otro fotopico de interés.

Linealidad del sistema

Para comprobar la linealidad del sistema, primero se realizó un fondo previo al análisis de los estándares y posteriormente se utilizaron los tres estándares de KCl en polvo y tres estándares de KCl en solución, se analizaron todos bajo el mismo tiempo de análisis (86400 s) para minimizar cualquier error; estos resultados se observan en la tabla 4.2. Posteriormente, a las cuentas del área neta, se les resta el área neta del fondo y se dividen entre el tiempo de análisis para obtener las cuentas por segundo (cps) y estas se puedan graficar en función de la masa de cada estándar, realizar la línea de tendencia y comprobar la linealidad. El resultado se observa en la tabla 4.3 y las gráficas en las figuras 4.2 y 4.3.

Estándar	Área Gruesa (cuentas/ 86400 s)	Área Neta (cuentas/ 86400s)	Incertidumbre de Área Neta
Sólido #1	128314	116040	±462
Sólido #2	55233	50289	±311
Sólido #3	27400	24042	±235
Disolución #1	13767	11572	±180
Disolución #2	9518	8179	±166
Disolución #3	7495	5425	±148
Fondo	5643	4052	±137

Tabla # 4.2 – Resultados de los estándares y el fondeo previo a la comprobación de la linealidad.

Estándar	Área Neta - Fondo (cuentas/ 86400 s)	Área Neta - Fondo (cps)	Incertidumbre de Área Neta (cps)	Masa de KCl (g)
Sólido #1	111988	1.296	±0.006	366.6
Sólido #2	46237	0.535	±0.004	161.46
Sólido #3	19990	0.231	±0.003	81.85
Disolución #1	7520	0.087	±0.002	39.98
Disolución #2	4127	0.048	±0.002	19.99
Disolución #3	1373	0.016	±0.002	9.99

Tabla # 4.3 – Resultados de los estándares para la comprobación de la linealidad del sistema.

Tras suprimir la radiación de fondo en la tabla 4.3, a cada gráfica (véase figuras 4.2 y 4.3) podemos aumentar el punto 0,0 asumiendo que sin materia que aporte radiación gamma en la energía del ^{40}K , no arrojará cuenta alguna.

Linealidad del sistema (Estándares sólidos)

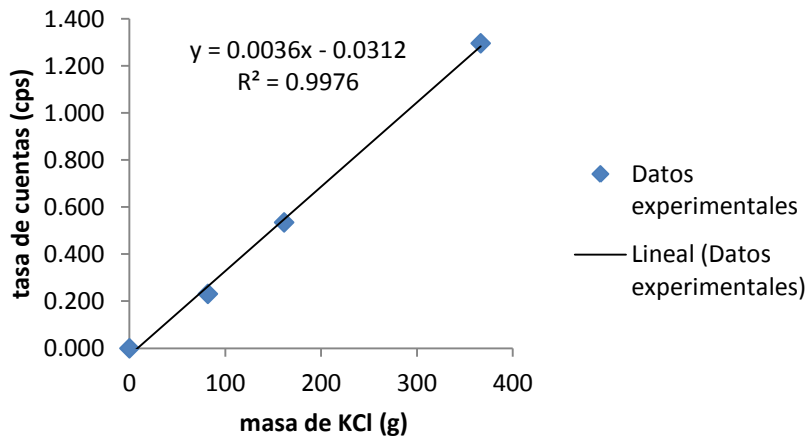


Figura # 4.2 – Grafica del comportamiento del sistema en estándares sólidos.

Linealidad del sistema (Estándares líquidos)

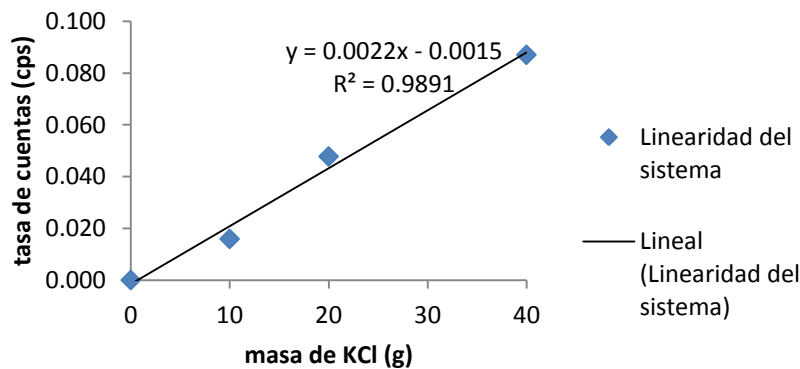


Figura # 4.2 – Grafica del comportamiento del sistema en estándares líquidos.

Con las gráficas de las figuras 4.2 y 4.3 confirmamos que la respuesta del equipo cuando se obtienen las cuentas por unidad de tiempo en función de la masa es lineal. Es decir que no importando la cantidad de materia (al menos en este caso hasta 366.6 g en los estándares sólidos y hasta 39.98 g en los estándares líquidos) la respuesta del equipo será lineal.

Variación en función del tiempo

Para conocer la variación en función del tiempo, se necesitó usar dos estándares de masa conocida (Ver tabla 4.4).

Estándar	gramos de KCl
Sólido	366.6
Líquido (Disolución)	39.98

Tabla # 4.4 – Masa de los estándares utilizados.

Posteriormente a la elección de cada uno de estos estándares, se les hizo un análisis por espectrometría gamma en el equipo durante tres fechas diferentes, realizando con cada uno un espectro de fondo; se decidió aplicar cada análisis con una separación de tres meses entre cada uno. Los resultados de estos análisis se observan en la tabla 4.5

Fecha	Estándar	Área Gruesa (cuentas/ 86400 s)	Área Neta (cuentas/ 86400 s)
Octubre 2011	Sólido	128314	116040
Octubre 2011	Fondo	5643	4052
Enero 2012	Sólido	125306	120041
Enero 2012	Fondo	7351	6049
Abril 2012	Sólido	126873	117285
Abril 2012	Fondo	6828	5334
Octubre 2011	Líquido	13767	11572
Octubre 2011	Fondo	5643	4052
Enero 2012	Líquido	14591	13288
Enero 2012	Fondo	7351	6049
Abril 2012	Líquido	14662	12989
Abril 2012	Fondo	6828	5334

Tabla # 4.5 – Resultados de los estándares y sus respectivos fondos para la obtención del coeficiente de variación.

Se suprime el fondo de cada fecha para que este no modifique de manera errónea el coeficiente de variación de cada estándar, por que se conoce que el fondo puede presentar variación importante en tiempos prolongados. (Ver tabla 4.6)

Fecha	Estándar	Área Neta – Fondo (cuentas/ 86400 s)
Octubre 2011	Sólido	111988
Enero 2012	Sólido	113992
Abril 2012	Sólido	111951
Octubre 2011	Líquido	7520
Enero 2012	Líquido	7239
Abril 2012	Líquido	7155

Tabla # 4.6 Resultados del área neta sin fondo por fecha.

Por último se obtiene el promedio y la desviación estándar de cada una de estas mediciones y se calcula el coeficiente de variación.

Estándar	Media Aritmética	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación
Sólido	112643.67	1167.84	1.04 %
Líquido	7304.67	191.15	2.62 %

Tabla # 4.7 Resultados del área neta sin fondo por fecha.

El coeficiente de variación nos indica la diferencia que existió en todas las mediciones por cada estándar en diferentes tiempos.

La variación registrada en el estándar líquido fue mayor a la variación presentada en el estándar sólido.

Ambos grupos de mediciones durante las tres fechas y con tres meses de separación, presentan una variación menor al 3% por lo que son susceptibles de tener repetibilidad.

Un ejemplo del cálculo del coeficiente de varianza es el siguiente:

Para el estándar sólido

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 = \frac{1167.84}{112643.67} \times 100 = 1.04 \%$$

Espectro de fondo para el análisis de las muestras

Bajo los mismos ajustes del amplificador con el que se obtuvo el espectro de calibración pero con diferente tiempo de análisis (86400 s) se determinó el espectro de fondo el cual se realizó el posterior análisis de las muestras.

El espectro de fondo se realizó sin colocar muestra o fuente alguna de radiación en el detector; de manera que solo se registró la radiación de fondo por emisiones gamma, compuesta de la radiación cósmica, ambiental y alguna otra fuente de radiación externa existente alrededor de la instrumentación en uso.

Entonces, es importante la obtención de este espectro que tiene la función equivalente a un “blanco” que recopiló la información acerca de la radiación del ^{40}K ambiental, por lo que se hace antes de analizar cualquier muestra.

Esta radiación de fondo suele ser ubicua, es decir que puede variar respecto al lugar en donde nos encontremos, de manera que siempre que nos encontremos en diferente lugar será necesario realizar este espectro.

La radiación de fondo puede ser observada en el espectro de fondo, (figura 4.2), y los ejemplos de fotopicos de diferentes radionúclidos obtenidos con sus energías y cuentas del espectro de fondo, pueden observarse en la tabla 4.8.

Radionúclido	Energía	Área gruesa (cuentas/86400 s)	Área neta (cuentas/86400 s)
^{214}Pb	295.38 KeV	10697	1629 ± 233
^{214}Pb	351.86 KeV	11160	3516 ± 241
^{214}Bi	608.16 KeV	8251	4855 ± 189
^{137}Cs	661.67 KeV	4589	2059 ± 139
^{214}Bi	1117.21 KeV	3298	1173 ± 129
^{40}K	1457.14 KeV	7571	6570 ± 136
^{214}Bi	1760.32 KeV	1812	1183 ± 82

Tabla # 4.8 – Diferentes ejemplos de radionúclidos detectados en el espectro de fondo.

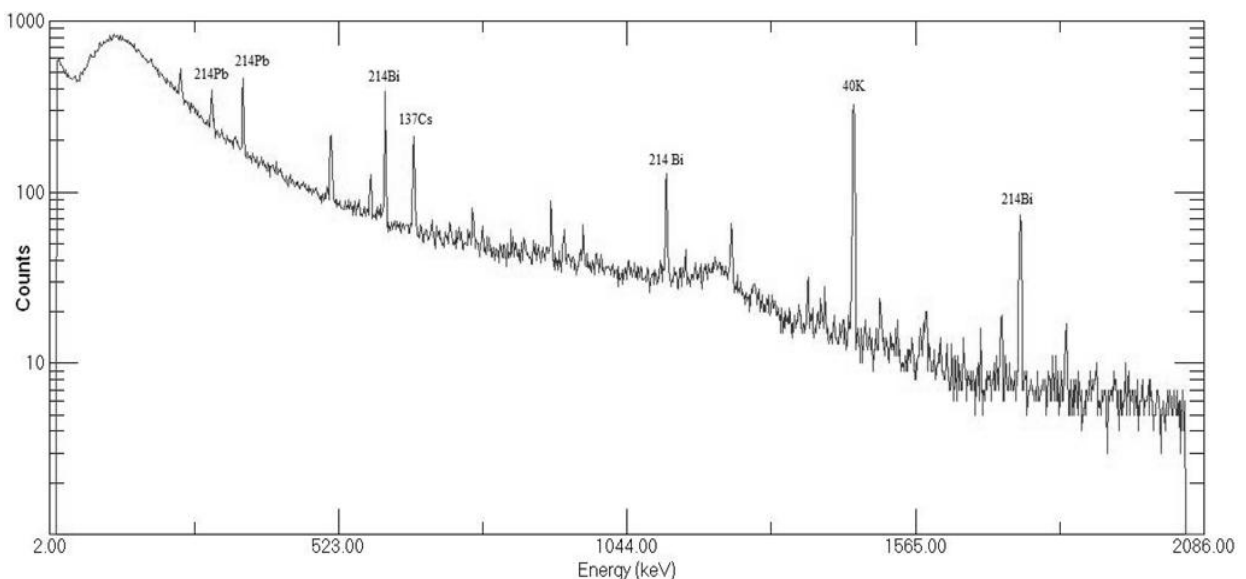


Figura # 4.2 : Espectro de fondo realizado.

De estos radionúclidos de fondo observados, el que nos es útil para realizar el análisis del contenido de potasio en las muestras analizadas, es el fotopico del ^{40}K (tabla 4.9).

	Área gruesa (cuentas/86400 s)	Área neta (cuentas/86400 s)	Incertidumbre de Área neta (+,-)
^{40}K	7351	6049	137

Tabla # 4.9 - Resultados del espectro de fondo.

Estándares para la obtención de la Eficiencia

A cada uno de estos estándares a través de las ecuaciones 2.3.1 (para el estándar sólido) y 2.3.2 (para el estándar líquido) se les calcula el contenido de potasio, y posteriormente con las ecuaciones 2.6.2 y 2.6.3 (respectivamente) se obtiene la eficiencia de detección (Ver tabla 4.10).

Un ejemplo de cálculo es el siguiente:

Para el estándar sólido

$$\frac{366.6 \text{ g KCl} \cdot 39.1 \text{ g K/mol}}{74.6 \text{ g KCl/mol}} = 192.146 \text{ g} \quad \frac{120041 \text{ cuentas} - 6049 \text{ cuentas}}{31.2 \text{ Bq/g} \cdot 0.11 \cdot 192.146 \text{ g} \cdot 86400 \text{ s}} \cdot 100 = 0.20\%$$

Estándar	g KCl en estándar	g Potasio en estándar	Área gruesa (cuentas/86400 s)	Área neta (cuentas/86400 s)	Incertidumbre de Área neta (+,-)	% Eficiencia
Sólido	366.6	192.15	125306	120041	434	0.20
Líquido	39.98	20.95	14591	13288	196	0.12

Tabla # 4.10 – Resultados del análisis para la obtención de la eficiencia y el resultado del porcentaje de la eficiencia obtenido.

Muestras

Las muestras seleccionadas para su análisis se observan en la tabla 4.11.

Número de muestra	Marca Comercial	Tipo de muestra	Características de la muestra en Etiqueta (Denominación de producto + Presentación)	Lote del producto
1	Alpura 2000	Leche Líquida	Leche parcialmente descremada ultrapasteurizada. Adicionada con vitaminas A y D. En Tetrabrik.	L12 1208 (19:09)
2	Lala Entera	Leche Líquida	Leche entera ultrapasteurizada. Adicionada con vitaminas A y D. En Tetrabrik.	E22S1MCHBDM (18:04)
3	Licons Plus	Leche Líquida	Leche entera ultrapasteurizada. Adicionada con vitaminas A y D. En Tetrabrik.	PX12609 11181(13:35)

4	Aurrera	Fórmula láctea líquida	Fórmula Láctea con grasa vegetal, ultrapasteurizada. Adicionada con vitaminas A, D y Hierro. En Tetrabrik.	25D (8:56)
5	Fortileche	Leche líquida	Leche con grasa vegetal, rehidratada y ultrapasteurizada. Adicionada con vitaminas A, B ₀ , D, Ácido Fólico Niacina y Hierro. En Tetrabrik .	L4 2709 (20:43)
6	Nutrileche	Fórmula láctea en polvo	Fórmula Láctea con grasa vegetal en polvo. Adicionada con Vitaminas A y D ₃ . Presentación en caja de cartón.	Lote 75 (17:06)
7	Plenilac (IMSS/DIF)	Leche en polvo	Leche entera en polvo. Adicionada con grasa butírica y Vitaminas A y D. Presentación en bote de aluminio. Lote de producción de 1989.	V8F14
8	Nido	Leche en polvo	Leche entera en Polvo. Adicionada, con Hierro, Zinc y Vitaminas A C y D. Presentación en bote de aluminio.	11750206X3-03 (4:19)
9	Svelty Figura 0%	Fórmula láctea en polvo	Alimento lácteo en polvo, sin grasa. Adicionada con Vitaminas (entre ellas A y D) y Minerales. Presentación en bolsa aluminizada.	123702006A2 (13:38)
10	Alpura Deslactosada	Leche en polvo	Leche parcialmente descremada, deslactosada, en polvo, adicionada con vitaminas A y D. Presentación en bolsa aluminizada.	DC02 (17:30)
11	Alpura Entera	Leche en polvo	Leche entera en polvo adicionada con vitaminas A y D. Presentación en bolsa aluminizada.	8L04 (16:52)
12	Nido 1+	Fórmula Láctea en polvo	Alimento lácteo con grasa vegetal, en polvo adicionado de vitaminas (entre ellas A y D), minerales, con oligofructosa e inulina. Presentación en bote de aluminio.	1017020531 (05:23)

Tabla # 4.11 – Muestras comerciales de leche y fórmulas lácteas seleccionadas.

A cada una de estas doce muestras comerciales (5 muestras líquidas y 7 sólidas), se les procuró medir un volumen o una masa (respectivamente) suficientemente cercana para que los resultados pudiesen ser comparables; sin embargo el resultado final se expresa en g_{potasio}/100 mL_{muestra} para los productos líquidos y en g_{potasio}/100 g_{muestra} para los productos en polvo. En la tabla 4.12 y 4.13 podemos observar el contenido del producto inicial y el resultado de estas mediciones.

No. de muestra	Marca Comercial	Volumen Inicial (Etiqueta)	Volumen medido (Para su análisis)	Incertidumbre
1	Alpura 2000	1 L	500 mL	±0.5 mL
2	Lala Entera	1 L	500 mL	±0.5 mL
3	Liconsa Plus	1 L	500 mL	±0.5 mL
4	Aurrera	1 L	500 mL	±0.5 mL
5	Fortileche	1 L	500 mL	±0.5 mL

Tabla # 4.12 – Medición de volumen para las muestras comerciales líquidas.

No. de muestra	Marca Comercial	Masa Inicial (Etiqueta)	Masa medida (Para su análisis)	Incertidumbre
6	Nutrileche	340 g	300.051 g	±0.001g
7	Plenilac	450 g	300.022 g	±0.001g
8	Nido	480 g	299.973 g	±0.001g
9	Svelty 0%	360 g	300.091 g	±0.001g
10	Alpura Deslac.	480 g	300.006 g	±0.001g
11	Alpura Entera	500 g	300.065 g	±0.001g
12	Nido 1+	800 g	300.011 g	±0.001g

Tabla # 4.13 – Medición de masa para las muestras comerciales en polvo.

Posteriormente a cada una de las doce muestras se les realizó el análisis en el equipo para obtener sus cuentas de área neta y así poder calcular (conforme a las ecuaciones 2.6.4 y 2.6.5 respectivamente) la actividad específica de cada muestra, es decir la cantidad de radiación que registran por gramo o por mililitro de muestra. Estos resultados se muestran en la tabla 4.14 y 4.15.

No. de muestra	Área gruesa (Cuentas/ 86400 s)	Área neta (Cuentas/ 86400 s)	Incertidumbre de Área neta	Actividad Específica (Bq/mL)
1	7517	6582	±136	0.0106
2	7547	6612	±139	0.0112
3	7726	6757	±143	0.0141
4	7559	6532	±135	0.0096
5	7508	6331	±128	0.0056

Tabla # 4.14 – Resultados del análisis sobre las muestras comerciales líquidas y el cálculo de su actividad.

No. de muestra	Área gruesa (Cuentas/ 86400 s)	Área neta (Cuentas/ 86400 s)	Incertidumbre de Área neta	Actividad Específica (Bq/g)
6	6934	6091	±131	0.0164
7	8928	7835	±143	0.0344
8	9150	8304	±146	0.0435
9	9454	8506	±149	0.0474
10	9213	8307	±148	0.0436
11	9142	8154	±143	0.0406
12	8182	7050	±141	0.0193

Tabla # 4.15 – Resultados del análisis sobre las muestras comerciales en polvo y el cálculo de su actividad.

Un ejemplo para el cálculo de la actividad específica de una muestra, es el siguiente:

Para la leche NIDO (muestra no.8)

$$\frac{(8304 \text{ cuentas} - 6049 \text{ cuentas}) / 299.973 \text{ g} \cdot 86400 \text{ s}}{0.0020} = 0.0435 \text{ Bq/g}$$

Después de obtener la actividad específica de cada muestra, se procedió con hacer la relación de cada una con la actividad específica del potasio, y así poder determinar el contenido de potasio de cada muestra. Los resultados se muestran en la tabla 4.16 y 4.17.

La comparación de estos resultados, se puede observar en los gráficos de las figuras 4.3 y 4.4.

No. Muestra	Marca Comercial	g Potasio / 100 mL muestra	mg Potasio/ 100 mL muestra
1	Alpura 2000	0.034	34
2	Lala Entera	0.036	36
3	Liconsa Plus	0.045	45
4	Aurrera	0.030	30
5	Fortileche	0.018	18

Tabla # 4.16 - Resultados por contenido total de potasio por cada 100 ml de muestra líquida.

No. Muestra	Marca Comercial	g Potasio / 100 mL muestra	mg Potasio/ 100 mL muestra
6	Nutrileche	0.053	53
7	Plenilac	0.110	110
8	Nido	0.139	139
9	Svelty 0%	0.152	152

10	Alpura Deslac.	0.139	139
11	Alpura Entera	0.130	130
12	Nido 1+	0.062	62

Tabla # 4.17 - Resultados por contenido total de potasio por cada 100 g de muestra en polvo.

Un ejemplo para el cálculo del potasio en una muestra, es el siguiente:

Para la leche NIDO (muestra no.8)

$$\frac{0.0435 \text{ Bq/g muestra}}{31.2 \text{ Bq/g potasio}} \times 100 = \frac{0.139 \text{ g}}{100 \text{ g muestra}}$$

Y el resultado expresado en miligramos

$$\frac{0.139 \text{ g}}{100 \text{ g muestra}} \times \frac{1000 \text{ mg potasio}}{1 \text{ g potasio}} = \frac{139 \text{ mg potasio}}{100 \text{ g muestra}}$$

Muestras Líquidas

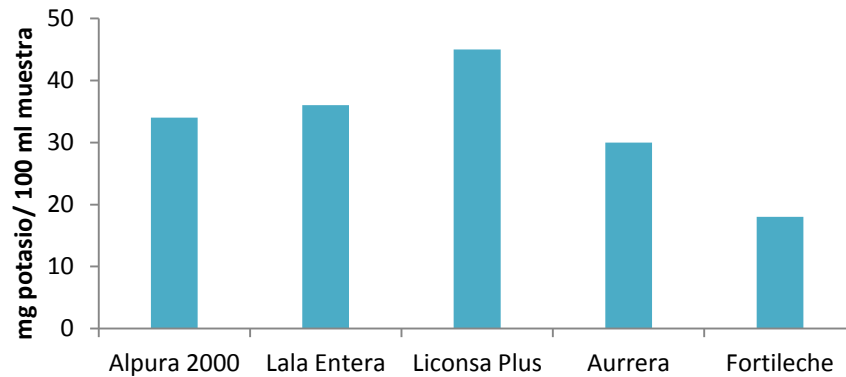


Figura # 4.3 – Gráfica comparativa entre muestra líquidas.

Muestras en Polvo

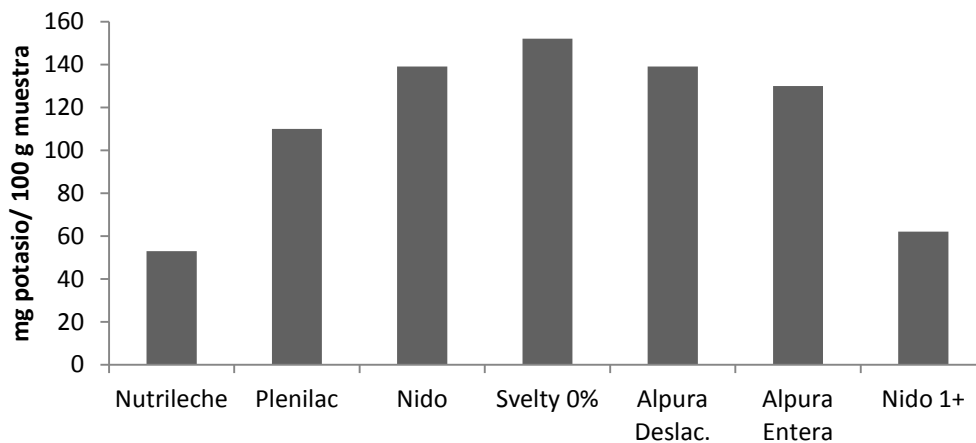


Figura # 4.4 – Gráfica comparativa entre muestra en polvo.

En la figura 4.3 y en el caso de las muestras comerciales líquidas, se puede observar que la leche entera “Liconsa Plus” es la marca que presentó mayor contenido de potasio con una concentración de 45 mg en cada 100 mL de muestra; 27 mg por encima de la leche rehidratada con grasa vegetal de marca “Fortileche”, que presentó el menor contenido de potasio con una concentración de 18 mg por cada 100 mL de muestra. El resto de las muestras se encuentran en un valor intermedio a estas.

Si bajo literatura encontramos que la densidad promedio de la leche oscila entre 1.028 – 1.033 g/ mL ^[2], y sabemos que la cantidad de potasio en la leche oscila entre 121- 168 mg potasio/ 100 g leche ^[13], y hacemos la siguiente relación:

$$\frac{121 \text{ a } 168 \text{ mg potasio}}{100 \text{ g leche}} \times \frac{1.033 \text{ g leche}}{1 \text{ ml leche}} = \frac{125 \text{ a } 174 \text{ mg potasio}}{100 \text{ ml leche}}$$

Entonces la cantidad de potasio en la leche oscilará entre 125 – 174 mg/ 100 mL de leche y ninguna de las muestras comerciales líquidas se encuentra dentro de este parámetro. Ver figura 4.5.

Este resultado lo único que nos puede indicar, es que (al menos para el caso de la leche entera) desde la obtención de leche de la vaca hasta la adquisición y el análisis del producto comercial, existe una disminución de este contenido, sea cual fuese la razón de ello.

Muestras Líquidas

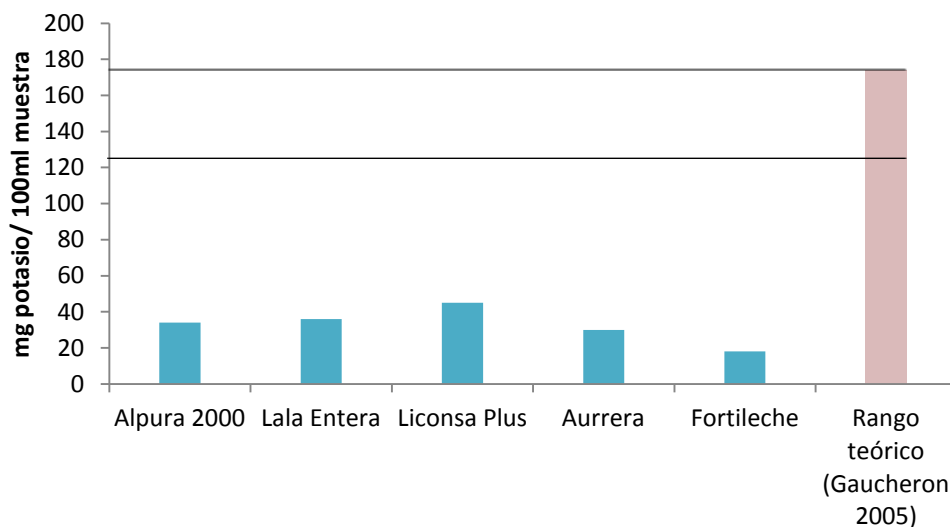


Figura # 4.5 – Gráfica comparativa de muestras líquidas con el valor teórico.

En la figura 4.4 y en el caso de las muestras comerciales en polvo, se puede observar que la fórmula láctea en polvo “Svelty 0%” es la marca que presentó mayor contenido de potasio con una concentración de 152 mg en cada 100 mL de muestra; 99 mg por encima de la fórmula láctea de marca “Nutrileche”, que presentó el menor contenido de potasio con una concentración de 53 mg por cada 100 mL de muestra. El resto de las muestras se encuentran en un valor intermedio a estas.

Considerando el rango teórico de 121- 168 mg potasio/ 100 g leche ^[13] y resaltando que este valor esta dado solo para la leche cruda de vaca, se hace la relación con las muestras comerciales con el único propósito de inferir que este potasio (o al menos así se esperaría) provenga de la leche cruda de vaca, independientemente del proceso que esta pueda sufrir antes de llegar al anaquel.

En relación al valor teórico, solo las muestras en polvo Svelty 0%, Alpura Entera, Alpura Deslactosada y Nido, se encuentran en el rango. Ver figura 4.6.

También es importante afirmar que en esta técnica, se cuantifica el potasio total en el producto, sin importar si este provenga de la leche (que se espera sea el principal aporte del mismo), de algún otro ingrediente, de algún aditivo o de cualquier tipo de adulteración.

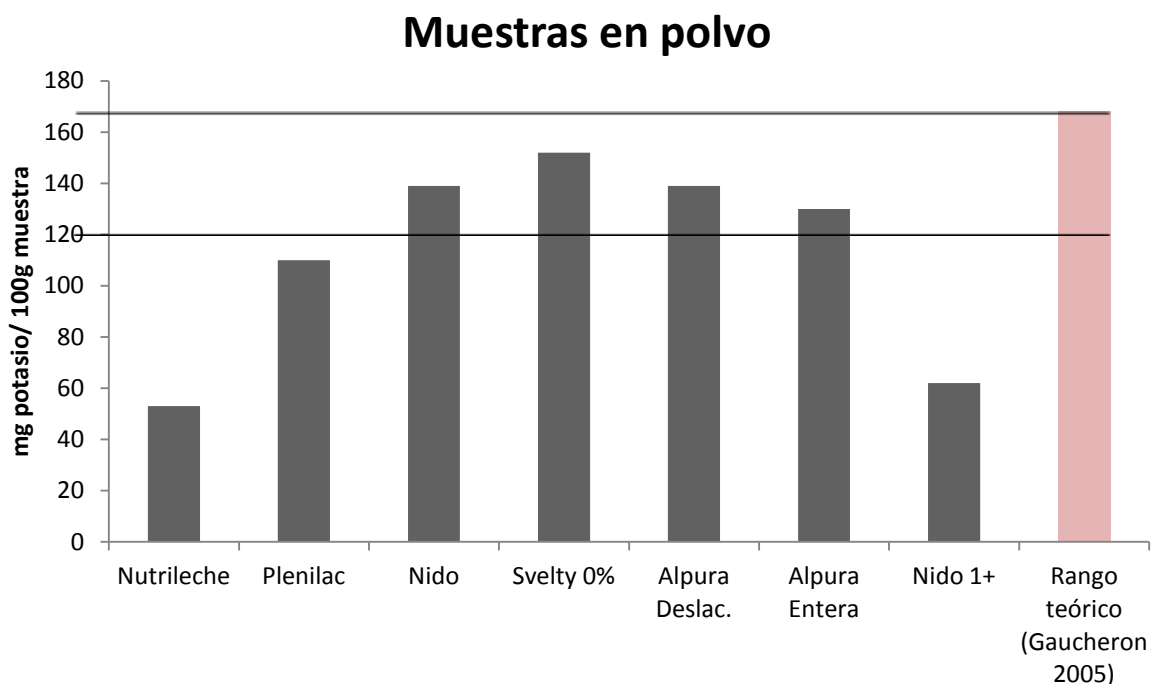


Figura # 4.6 – Gráfica comparativa de muestras en polvo con el valor teórico.

Independientemente de esto, este tipo de análisis se puede considerar novedoso, ya que pocas son las técnicas nucleares aplicadas en alimentos y menos aún son las aplicadas para realizar algún tipo de análisis nutrimental.

Solo en investigación, ya se habían realizado análisis de la concentración de potasio por espectrometría gamma en ciertas matrices alimentarias, sin embargo estas solían hacerse con otro tipo de instrumentación como el detector de Ioduro de Sodio, el cual ofrece mucha menor resolución y mayor incertidumbre. Una desventaja del uso del detector de Germanio Hiperpuro frente al detector de NaI, es que presenta menor eficiencia de detección.

CONCLUSIONES

- El proyecto presentó la posibilidad de aplicar, en el ramo alimenticio, una de las diversas técnicas analíticas nucleares disponibles para el análisis de concentraciones.
- Es posible el uso de la espectrometría gamma (a través de la medición de la radiación generada por el ^{40}K presente naturalmente) para la cuantificación del potasio en la leche y fórmulas lácteas comerciales.
- Se ofreció una metodología más para el análisis de un contenido nutrimental (que son cada vez son más importantes en términos de nutrición y salud pública).
- Se ofreció como alternativa a la medición de la radiación gamma por centelleo en un detector de Ioduro de Sodio; el uso de un detector semiconductor de Germanio Hiperpuro que es un detector moderno que presenta mayor resolución energética, pero menor eficiencia de detección.
- La respuesta de la instrumentación frente a la masa de los estándares de KCl es lineal y se comprobó hasta los 366.6 g en sólido y hasta los 39.98 g en disolución.
- El coeficiente de variación entre tres mediciones (y con tres meses de separación cada una) realizadas desde octubre del 2011 hasta abril del 2012 fue de 1.04% para un estándar sólido de 366.6 g de KCl y 2.62% para un estándar líquido de 39.98 g de KCl disueltos en 500 mL de agua destilada.
- En las muestras comerciales líquidas analizadas, la marca Liconsa Plus presentó la mayor concentración de potasio, mientras que la marca Fortileche presentó la menor. Las marcas Lala Entera, Alpura 2000 y Aurrera se encuentran en una concentración intermedia a estas últimas.

- En las muestras comerciales en polvo analizadas, la marca Svelty 0% presentó la mayor concentración de potasio, mientras que la marca Nutrileche presentó la menor. Las marcas Nido, Nido 1+, Plenilac, Alpura Entera y Alpura deslactosada se encuentran en una concentración intermedia a estas últimas.

ALCANCE

Este trabajo puede servir de base para futuros proyectos:

- El trabajo puede servir como base para ampliar la investigación y poder afirmar su total reproducibilidad.
- El análisis de las concentraciones del potasio total por espectrometría gamma del ^{40}K , podrá aplicarse a otras matrices alimentarias y en un futuro podría ser un análisis rutinario de calidad nutricional.
- Esta técnica, podría compararse con otras metodologías que se usen para determinar el contenido de potasio, como la absorción atómica.
- La técnica de espectrometría gamma no solo facilita el análisis de las concentraciones de potasio, si no hasta el análisis de las concentraciones de calcio o de cualquier otro nutriente que pueda presentar radiación gamma o pueda ser marcado radioactivamente.
- Un análisis de todo el espectro registrado de radiación gamma en alimentos puede servir como base para saber si alguna matriz presenta contaminantes radioactivos como ^{137}Cs , el cuál empieza a ser un requisito para exportar e importar ciertos productos del ramo.
- Además del producto terminado, el análisis de las concentraciones de potasio en la leche se podría realizar directamente en la materia prima y/o del producto en proceso.

FUENTES DE INFORMACIÓN

1. Acosta V., Cowan C., Graham B. 1975. *Curso de física moderna*. México. Haría S.A. de C.V.
2. Alais C. 2003. *Ciencia de la leche*. Cuarta edición. Barcelona. Reverté.
3. Berdanier C., Dwyer J., Feldman E. 2010. *Nutrición y Alimentos*. Segunda edición. México. Mc Graw Hill.

4. Bryan J. 2009. *Introduction to Nuclear Science*. Nueva York. CRC Press Taylor & Francis Group
5. Burges R., Casanueva E., Rosado J. 2005. *Recomendaciones de ingestión de nutrimentos para la población mexicana. Tomo1*. México. Médica Panamericana, pp. 209-213.
6. Canberra. 2001. *Germanium Detector User's Manual*. Canberra Industries Inc.
7. Choppin G., Liljenzin J.-O., Rydberg J. 2002. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Tercera Edición. Oxford. Butterworth-Heinemann.
8. CNN Expansión, Las 500 empresas más importantes de México, 2011. (En línea) Disponible en:
<http://www.cnnexpansion.com/rankings/2011/las-500-empresas-mas-importantes-de-mexico-2011/ranking.php> (Último acceso el 18 octubre de 2011)
9. Das A., Ferbel T. 2003. *Introduction to nuclear and particle physics*. Segunda edición. Singapur. World Scientific Publishing Co.
10. Escareño E., Vega H., 2012. *40K Measurement to determine the total potassium content*. Revista Mexicana de Física No. 58. pp.211-214
11. Espinosa G., Hernandez I., Golzarri J. 2009. Analysis of the potassium concentrations of soft drinks by HPGe gamma spectrometry. *Radioanal Nuclear Chemistry*. 282 pp.401–404
12. Forbes, 2011. Global 2000 Leading Companies (En línea) Disponible en:
http://www.forbes.com/global2000/#p_3_s_arank_All_All_All
(Último acceso el 18 octubre de 2011)
13. Gaucheron F. 2005. The minerals of milk. *Reproduction, Nutrition Development*. 45. pp.473-483.
14. Khalil M.2011. *Basic Science of Nuclear Medicine*. Berlín. Springer.
15. Knoll G., 2000. *Radiation Detection and Measurement*. Tercera Edición. Nueva York. John Wiley & Sons, Inc.
16. Krane K., 1988. *Introductory Nuclear Physics*. Revisión de la segunda edición. Nueva York. John Wiley & Sons, Inc.
17. Loveland W., Morrissey D., Seaborg G.. 2006. *Modern Nuclear Chemistry*. Hoboken. John Wiley & Sons, Inc.
18. Maestro. 1992. *Software Operator's Manual*. Modelo A64-BI-EG y G Ortec.
19. Navarrete J., Martínez T., Cabrera L. 2007. Comparative study between radioactive contamination in powder milk by Chernobyl accident (^{137}Cs) and natural

- radioactivity (^{40}K). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol 272.No 2. pp. 277-279
20. Noël L., Carl M., Vastel C., Guérin T., 2008. Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium content in milk products by flame atomic absorption spectrometry (FAAS): A joint ISO/IDF collaborative study. *International Dairy Journal*, 18, pp.899-904
 21. NORMA Oficial Mexicana NOM-155-SCFI-2003. *Leche, fórmula láctea y producto lácteo combinado; denominaciones, especificaciones fisicoquímicas, información comercial y métodos de prueba*.
 22. Table of Nuclides /Potassium/ Potassium 40. (En línea) Disponible en: <http://atom.kaeri.re.kr/ton/> (Último acceso el 2 febrero de 2012)
 23. Universidad de Valencia / Reacciones nucleares a bajas energías (En línea) Disponible en: http://www.uv.es/diazj/MasterFNE_Tema1.pdf (Último acceso el 28 enero de 2012)
 24. Victoria M. 2009 *Análisis de contaminantes radiológicos en suelos mediante espectrometría gamma*. Tesis Para obtener el título de física. México, Facultad de ciencias. UAEM.
 25. Wong S. 2004. *Introductory Nuclear Physics*. Segunda edición. Heppenheini. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

ANEXOS

Anexo I - Preparación de estándares para comprobar la linealidad del sistema de detección

Durante la obtención de la linealidad del sistema se ocuparon tres estándares sólidos de KCl en polvo y tres líquidos de KCl en solución, durante su análisis se ocupó un espectro de fondo para todos ellos. Los estándares se prepararon de la siguiente manera:

Estándar sólido #1 – Este estándar fue preparado por el Dr. Juan Manuel Navarrete del depto. de Química Inorgánica Nuclear y otorgado al Dr. Guillermo Espinosa para el análisis de potasio en el detector de Germanio Hiperpuro. El estándar siempre se encontró cerrado en un detector Marinelli y tiene una masa de 366.6 g de KCl.

Estándar sólido # 2 – A este estándar se le pretendió encontrarse cerca de la mitad del valor del primer estándar, sin embargo fue masado en una balanza analítica que no

permitía la medición de más de 180 g, de manera que se midió una cantidad de 161.46 g \pm 0.001 g de KCl. Se colocó dentro de un contenedor Marinelli.

Estándar sólido # 3 – A este estándar se le pretendió aproximarse a la mitad del estándar anterior, así que fue medido en la misma balanza analítica con una masa de 81.85 g \pm 0.001 g de KCl. Se colocó dentro de un contenedor Marinelli.

Estándar líquido # 1 –Para este estándar se midió en una balanza analítica 79.96 g \pm 0.001 g de KCl, posteriormente se disolvió en una cantidad suficiente de agua destilada en un vaso de precipitados con agitación magnética durante cinco minutos y se llevo al aforo con agua destilada en un matraz de 1 L \pm 0.8 mL. De este litro de disolución, se miden 500 mL \pm 0.5 mL en un matraz aforado y se colocan en un contenedor Marinelli. La masa de KCl en el estándar será muy cercana a los 39.98 g de KCl. Los 500 mL restantes se usan para preparar el estándar líquido # 2.

Estándar líquido # 2 – De la alícuota de 500 mL restante del estándar líquido # 1, se vuelve a aforar a 1 L \pm 0.8 mL con agua destilada y se agita. De este litro de disolución se miden 500 mL \pm 0.5 mL en un matraz aforado y se colocan en un contenedor Marinelli. La masa de KCl en el estándar será muy cercana a los 19.99 g de KCl. Los 500 mL restantes se usan para preparar el estándar líquido # 3.

Estándar líquido # 3 - De la alícuota de 500 mL restante del estándar líquido # 2, se vuelve a aforar a 1 L \pm 0.8 mL con agua destilada y se agita. De este litro de disolución se miden 500 mL \pm 0.5 mL en un matraz aforado y se colocan en un contenedor Marinelli. La masa de KCl en el estándar será cercana a los 9.99 g de KCl. Los 500 mL restantes se guardan por si se quisiera hacer una dilución extra.

Anexo II - Estándares para obtener la eficiencia de detección

Para la obtención de la eficiencia de detección, se usó el mismo Estándar Sólido # 1 y el Estándar Líquido #1 del Anexo I, simplemente que se analizaron en diferente tiempo (tres meses después). Por ello se realizó un espectro de fondo que sirvió para ambos. Este mismo espectro de fondo se utilizó para analizar todas las muestras comerciales que se realizaron en un periodo menor a un mes.

Anexo III - Estándares para obtener la variación respecto al tiempo

Para la obtención del coeficiente de variación, se usó el mismo Estándar Sólido # 1 y el Estándar Líquido #1 del Anexo I. Se usó la información de los registros realizados a estos dos estándares durante el análisis para la linealidad y para la eficiencia de detección obteniendo dos de los tres puntos necesarios para obtener el coeficiente de de variación.

Por último se realizó un último análisis a estos dos estándares seis meses después del realizado para obtener la linealidad del equipo y obteniendo así el tercer punto que sirvió para calcular el coeficiente de variación.

Anexo IV - Acerca de la selección de muestras

El grupo industrial Lala es una empresa de capital mexicano se encuentra en el lugar número treinta de la lista 500 Expansión, con ventas netas que ascienden a más de cincuenta y cinco mil millones de pesos. Razón por la cual se seleccionó uno de sus productos de línea básicos, la leche entera. Además Nutrileche hoy en día es propiedad de grupo industrial Lala. Nestlé es una compañía con capital suizo, dedicada a el procesamiento de alimentos; actualmente es la empresa de alimentos más importante del mundo ubicada en el lugar veinte seis de las empresas más importantes del mundo según la lista "Global 2000 leading companies" de la revista forbes. En el mercado nacional, Nestlé México, ocupa el lugar número cuarenta y seis de la lista 500 Expansión con ventas netas en el territorio nacional que ascienden a más de treinta y ocho mil millones de pesos. De su amplia variedad de productos, se eligió la leche entera en polvo y la leche para niños de un año. A su vez, Svelty, una marca orientada para otro mercado, es una marca registrada de Nestlé. Alpura es una empresa de capital mexicano dedicada a la fabricación de lácteos que lleva más de treinta y cinco años en el mercado, con más de cien productos y con ventas netas que ascienden a más de once mil millones de pesos, con la cual tiene una presencia importante en el sector alimenticio, razón por la cual se decidió analizar sus productos, la leche entera y la leche deslactosada. Ocupa el lugar ciento veintitrés de la lista 500 Expansión. Estas muestras se eligieron ya que representan productos comerciales de empresas del rubro importantes en México. Las muestras restantes se eligieron porque son diferentes productos disponibles para el consumidor en supermercados, tiendas de abarrotes, tiendas de conveniencia, entre otras.