



“Estudio de los métodos de tratamiento de muestras de agua empleados en el laboratorio de Dosimetría Personal y de Área del CAE para medición por espectrometría alfa”

**CARRERA: ESPECIALIZACIÓN EN RADIOQUÍMICA
Y APLICACIONES NUCLEARES**

Alumna: Ing. Yasmín Alexandra Rossetto Barcala

Director: Esp. Ing. Lautaro Nicolás Massara

Co-directora: Esp. Bioq. Andrea Gabriela Rojas

Noviembre 2022



UNSAM

UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN



Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo de mis compañeros y amigos, por eso quiero agradecer:

A las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica por permitirme formarme profesionalmente, conocer y apasionarme por la vida nuclear y la radioquímica.

A la Decana del Instituto Dan Beninson, Lic. Carla Notari, al Director de la Especialización en Radioquímica y Aplicaciones Nucleares, Dr. Juan Carlos Furnari, a la coordinadora, Mg. Sandra Siri y a todo el personal del instituto por su cálido acompañamiento a lo largo de mi cursada y la pasión depositada en cada una de las clases.

A mi director Esp. Ing. Lautaro Nicolás Massara por su constante apoyo, dedicación y guía durante este proceso de formación. Por ser una guía indispensable en el desarrollo y armado de un trabajo completo y de relevancia.

A mi jefa y co-directora de este trabajo Esp. Andrea Gabriela Rojas, por incentivar y fomentar el crecimiento personal y profesional de mi persona.

A mis compañeros del laboratorio de Dosimetría Personal y de Área del CAE, por su paciencia y ayuda cuando la necesité.

A mi familia, mis padres y mis hermanas que siempre estuvieron presentes deseando mi felicidad y realización profesional y personal.

Índice

Resumen	4
Capítulo 1: Introducción	5
1.1. Objetivos	5
1.2. Antecedentes	5
1.3. Uranio y Plutonio	8
Capítulo 2: Técnica Instrumental	14
2.1. Decaimiento Alfa y Radionucleidos emisores de partículas alfa	14
2.2. Espectrometría Alfa	15
2.3. Proceso Radioquímico	31
Capítulo 3: Desarrollo del Trabajo	33
3.1. Etapa 1: Rendimiento vs pH	33
3.2. Etapa 2: Comparación de Columnas UTEVA y AG1-X8	44
3.3. Etapa 3: Límite de detección y cuantificación para espectrometría alfa ..	55
Conclusiones	60
Anexos	61
Anexo 1 – Tabla de Resultados de Medición por Espectrometría Alfa y Cálculo de Rendimiento.....	61
Anexo 2 – Análisis de Varianza y Tabla de Distribución F	66
Anexo 3 – Agrupamiento Jerárquico.....	71
Anexo 4 – Datos básicos de decaimiento de radionucleidos emisores alfa de interés.....	74
Referencias Bibliográficas	76

Resumen

En los laboratorios analíticos, el tiempo de respuesta de los ensayos realizados suele ser una variable crítica. Ya sea para una medición debido a algún incidente ocurrido de posible exposición o contaminación, u otra circunstancia del cliente donde se requiere una respuesta rápida. Por esto, disponer de las herramientas para poder actuar acorde a las necesidades emergentes permite invertir recursos acordes a cada situación.

Con el objetivo de invertir insumos de forma eficiente y optimizar la técnica de espectrometría alfa en aguas, que consiste en la electrodeposición de uranio que pudiera estar presente en la muestra para así poder medirlo en el detector, se propone estudiar la curva de rendimiento vs pH de la electrodeposición para obtener el pH adecuado y luego evaluar dos métodos de separación de la muestra, usando columnas de separación:

- 1) Aniónica AG1-X8
- 2) UTEVA

Que va a permitir concentrar y purificar la muestra antes del proceso de electrodeposición.

Y se pretende evaluar para este estudio: el límite de detección y cuantificación, tiempos de respuesta, relación costo-beneficio: Concentración vs Tiempo de medición, calidad de espectros obtenidos y potenciales interferencias.

Capítulo 1: Introducción

1.1. Objetivos

- Estudiar cómo influye el pH en la electrodeposición de la muestra mediante el rendimiento de la medición por espectrometría alfa. Buscar un pH o rango de pH más adecuado.
- Estudiar y comparar los métodos de separación química disponibles en el laboratorio, para eliminar las interferencias que pudieran existir en la muestra mediante el análisis de espectros.
- Evaluar tanto para el pH correspondiente como para los métodos de separación química, los tiempos de respuesta, relación costo-beneficio: Concentración vs Tiempo de medición, calidad de espectros obtenidos y potenciales interferencias.
- Determinar el límite de detección y cuantificación de la técnica.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Técnica de espectrometría alfa en muestras de agua ambiental

El concepto de radiactividad medio ambiental es usualmente asociado con la presencia de NORMs (Naturally occurring radioactive material – Materiales radiactivos naturales) en la corteza terrestre. Los emisores alfa más importantes que representan al grupo de radionucleidos NORM son el ^{238}U y ^{232}Th , así también como sus respectivas series de decaimiento. Además de los NORM, existen radionucleidos artificiales liberados en el medio ambiente durante explosiones o resultado de accidentes nucleares que son actínidos emisores alfa.

Los materiales radiactivos naturales están presentes en la corteza terrestre, en materias primas y minerales. Sin embargo, las actividades humanas relacionadas a los recursos naturales, que involucran minerales y materias primas, no producen una gran cantidad de residuos, y en comparación el nivel de exposición no es significativamente más grande que el nivel de fondo normal. No obstante, las actividades industriales que explotan estos recursos pueden resultar en una potencial exposición requiriendo que sea controlado. Las regulaciones existentes prestan principal atención a industrias que trabajan en minería y procesamiento de uranio mineral debido a la directa consecuencia de la radiactividad en el mineral y como parte del ciclo del combustible nuclear. Los radionucleidos naturales y artificiales se encuentran en el medio ambiente, así también como su inclusión en las cadenas terrestres y acuáticas de alimentación.

En radioprotección es fundamental poder hacer evaluaciones de dosis claras y transparentes, así también como estimaciones lo más reales posibles. Las mediciones de concentraciones de actividad en el medio ambiente y mediciones de dosis externas son las más realistas a la hora de evaluar dosis.

El monitoreo ambiental permite el análisis y evaluación de campos de radiación y concentraciones de actividad en muestras ambientales relevantes a la exposición humana, como es el aire, agua potable, productos de agricultura y alimentos naturales, y también en bioindicadores que concentran radionucleidos y que pueden dar una medida de la tendencia en los niveles de actividad. El objetivo de este monitoreo es obtener información que permita tomar medidas y decisiones políticas. Esto puede implicar: establecer la línea de base de calidad, descubrir tendencias ambientales, identificar algunas variaciones, detectar nuevas cuestiones ambientales y determinar los avances realizados para alcanzar las metas ambientales.

En respuesta a la creciente preocupación sobre la contaminación medio ambiental y la exposición pública resultado del uso de energía nuclear y actividades comerciales relacionadas a recursos naturales requeridos, protección radiológica empezó a desarrollar métodos confiables radioanalíticos y materiales de referencia estándar. Además, métodos sensibles son necesarios para la aplicación de radionucleidos naturales y antropogénicos, como trazadores para el estudio de procesos medio ambientales.

La espectrometría alfa es una de las técnicas más usadas para la medición de composición isotópica de actínidos (Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Po, y Ra) en muestras ambientales. Las principales ventajas de este método son la alta sensibilidad, confiabilidad, la aplicación de emisores alfa como estándar interno, y la baja sensibilidad del detector a otros tipos de radiación y la posibilidad de poder eliminar radionucleidos que se solapan con las áreas de interés durante el procedimiento radioquímico.

Durante el decaimiento alfa, las partículas alfa con energía específica son emitidas desde el radionucleido decaído. Se sabe que los radionucleidos emiten partículas alfa en el rango de 4 a 9 MeV. La espectrometría alfa usa un detector para grabar la energía registrada de la partícula alfa en la forma de distribución de altura de pulsos. Muchos tipos de detectores, como las cámaras de ionización, contadores proporcionales, y detectores de centelleo, se pueden usar para la determinación de la emisión de energía de partículas alfa. Pero, los detectores de semiconductores son los que más suelen usarse. Las variaciones estadísticas en interacciones entre partículas alfa y el detector causa la aparición de una distribución de energía provocando el ensanchamiento del espectro. Las cámaras de ionización tienen normalmente una alta eficiencia de conteo, pero la resolución de energía es muy pobre, a menos que se equiepe con una red de Frisch, que permite una rápida recolección de los electrones por apantallamiento de la inducción de los iones positivos. La pobre resolución de energía de los contadores proporcionales y los contadores de centelleo líquido (cerca del 20%) desventaja el uso espectrométrico de estos detectores, a pesar de su geometría 4π de conteo. Para algunas aplicaciones, centelleadores sólidos como CsI(Tl) y ZnS(Ag) son usados como una cubierta fina de la superficie interior del detector. Debido a la buena eficiencia de conteo y la excelente resolución de energía (0,5-1%), la barrera superficial y los detectores semiconductores de ion silicio implantado son ampliamente usados en espectrometría alfa. A pesar de la resolución

superior en energía, la pequeña diferencia en la energía de partículas alfa para algunos radionucleidos (^{239}Pu y ^{240}Pu , ^{214}Am y ^{238}Pu , ^{237}Np , ^{233}U , ^{234}U y ^{230}Th) hacen que la separación de picos espectrométricos sea difícil.

Debido a la pérdida significativa de energía de partículas alfa en la materia, las mediciones con detectores sólidos se realizan en vacío, para evitar la pérdida de energía en el aire y dispersión de energía adicional. Las partículas alfa emitidas son registradas dentro de una delgada capa superficial del detector, y el número de pares electrón-hueco producidos es proporcional a la energía de las partículas alfa. Para evitar pérdidas debido a la auto-absorción y resultando en la reducción de la eficiencia de conteo y peor resolución de energía, la fuente que contiene la matriz de la muestra tiene que ser lo más delgada posible. Para remover la mayor parte de elementos de la matriz para minimizar la auto-absorción y eliminar los radionucleidos con interferencia de energía de partículas alfa, se requiere una separación química. La delgada capa de la muestra es preparada por electrodeposición en un disco de acero inoxidable. Las concentraciones de radionucleidos en muestras ambientales son muy bajas, y para obtener una incertidumbre de conteo aceptable, se necesita un tiempo largo de conteo (1-10 días para actividades de 10 mBq o menores). Para estimar la contribución de la técnica al conteo de la muestra, se prepara en general un blanco. Para la determinación de actividad absoluta de un radionucleido desconocido, se determina un estándar con actividad conocida en relación a la muestra analizada. El estándar debe ser preparado con el mismo radionucleido para determinar la eficiencia del detector, preparado y medido bajo las mismas condiciones. Otra alternativa es usar un trazador interno, otro isótopo que es agregado a la muestra durante la separación radioquímica. La principal ventaja de la espectrometría alfa es el relativamente bajo costo del equipo, la sensibilidad razonable debido al bajo fondo y la selectividad de las partículas alfa contra otros tipos de radiación. Y la principal desventaja es que conlleva separaciones químicas complicadas y largos tiempos de conteo. Los radionucleidos comúnmente determinados por espectrometría alfa se encuentran en la Tabla 1.2.1.1.

Tabla 1.2.1.1. Radionucleidos comúnmente determinados por Espectrometría Alfa ⁽²⁾

Radionucleido	Período de Semidesintegración (años)	Principales energías alfa(MeV) (abundancia)	Límite de detección (ng)
²²⁶ Ra	1599	4,78 (94,5%), 4,60 (5,5%)	$1,95 \cdot 10^{-6}$
²²⁹ Th	7,93 k	4,85 (56,2%), 4,90 (10,2%) 4,81 (9,3%) 5,05 (6,6%) 4,97 (6,0%) 4,84 (5%), 4,98 (3,2%)	$9,05 \cdot 10^{-6}$
²³⁰ Th	75,6 k	4,69 (76,3%), 4,62 (23,4%)	$9,34 \cdot 10^{-5}$
²³² Th	14 G	4,01 (78,2%), 3,95 (21,7%)	17,55
²³³ U	159 k	4,82 (84,4%), 4,78 (13,2%)	$1,78 \cdot 10^{-4}$
²³⁴ U	245,3 k	4,77 (71,4%), 4,72 (28,4%)	$3,09 \cdot 10^{-4}$
²³⁵ U	703 M	4,40 (55%), 4,37 (17,2%) 4,21 (5,7%), 4,60 (5%), 4,56 (4,2%)	$8,90 \cdot 10^{-1}$
²³⁶ U	23,42 M	4,49 (73,8%), 4,45 (25,9%)	$2,97 \cdot 10^{-2}$
²³⁸ U	4,47 G	4,20 (79%), 4,15 (20,9%)	5,73
²³⁷ Np	2,14 M	4,79 (47,9%), 4,77 (33%) 4,64 (6,2%), 4,66 (3,3%)	$2,74 \cdot 10^{-3}$
²³⁸ Pu	87,7	5,5 (70,9%), 5,46 (29%)	$1,12 \cdot 10^{-7}$
²³⁹ Pu	24,1 k	5,16 (73,3%), 5,14 (15,1%)	$3,10 \cdot 10^{-5}$
²⁴⁰ Pu	6,56 k	5,17 (72,8%), 5,12 (27,1%)	$8,48 \cdot 10^{-6}$
²⁴² Pu	375 k	4,9 (77,5%), 4,86 (22,4%)	$4,87 \cdot 10^{-4}$
²⁴⁴ Pu	81,2 M	4,59 (80,6%), 4,55 (19,4%)	$1,10 \cdot 10^{-1}$
²⁴¹ Am	432,7	5,49 (84,6%), 5,44 (13%)	$5,61 \cdot 10^{-7}$

1.3. Uranio y Plutonio

1.3.1. Uranio

El uranio es un elemento químico metálico de color plateado-grisáceo de la serie de los actínidos, su símbolo químico es U y su número atómico es 92. Por ello posee 92 protones y 92 electrones. Su núcleo puede contener entre 124 y 151 neutrones, sus isótopos más abundantes son el ²³⁸U que posee 146 neutrones y el ²³⁵U con 143 neutrones. El uranio tiene el mayor peso atómico de entre todos los elementos que se encuentran en la naturaleza. El uranio es aproximadamente un 70 % más denso que el plomo, aunque menos denso que el oro.

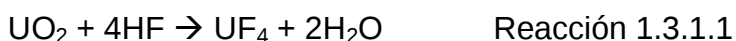
La composición isotópica en masa del uranio natural es de 99,274% ²³⁸U, 0,7205% ²³⁵U y 0,0056% ²³⁴U.

El ^{232}U , tiene un período de semidesintegración de 68,9 años y sus hijas son emisores de rayos gamma de alta intensidad que complican trabajar con muestras que contienen este radioisótopo.

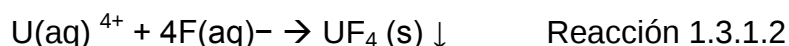
El uranio existe en los estados de oxidación 3+, 4+, 5+ y 6+. El uranio trivalente reduce el agua, y por lo tanto no hay solución acuosa estable de U^{3+} a pesar de que este estado de oxidación exista.

Los compuestos de uranio más importantes son los óxidos. El UO_2 es el compuesto utilizado en el combustible de reactores nucleares. Es un material estable refractario que es de color marrón-negro y no es reactivo con el agua. Tiene una densidad de $10,97 \text{ g/cm}^3$ y puede ser preparado por reducción de UO_3 con hidrógeno. El U_3O_8 ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) es un sólido verde-negro, que se encuentra en la pechblenda. Tiene una densidad de $8,38 \text{ g/cm}^3$, es soluble en HNO_3 , y puede ser preparado por oxidación de UO_2 o reduciendo UO_3 . El UO_3 es un sólido amarillo-naranja (por eso lo llaman óxido naranja) y es importante como un intermediario en la producción de UO_2 o UF_6 . El hidruro de uranio, UH_3 , es un reactivo en polvo negro. Es un poderoso agente reductor y es pirofórico. Se utiliza una mezcla de hidruros de uranio y circonio como combustible para los reactores de investigación tipo TRIGA (Training, Research, Isotopes, General Atomics) a pequeña escala (1MW thermal).

Haluros de uranio existen en estado de oxidación 3+ (UF_3 , UCl_3 , UBr_3 , UI_3), en estado de oxidación 4+ (UF_4 , UCl_4 , UBr_4 , y UI_4), en estado de oxidación 5+ (UF_5 , UCl_5), y en estado de oxidación 6+ (UF_6 , UCl_6). UF_4 ("sal verde" de uranio) es un intermediario en la producción del metal de uranio y UF_6 se puede obtener de la reacción 1.3.1.1 de UO_2 con exceso de HF,



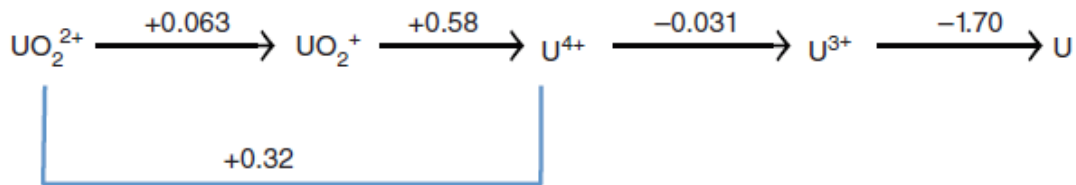
o, para laboratorios usado en pequeñas cantidades, por la reacción 1.3.1.2.

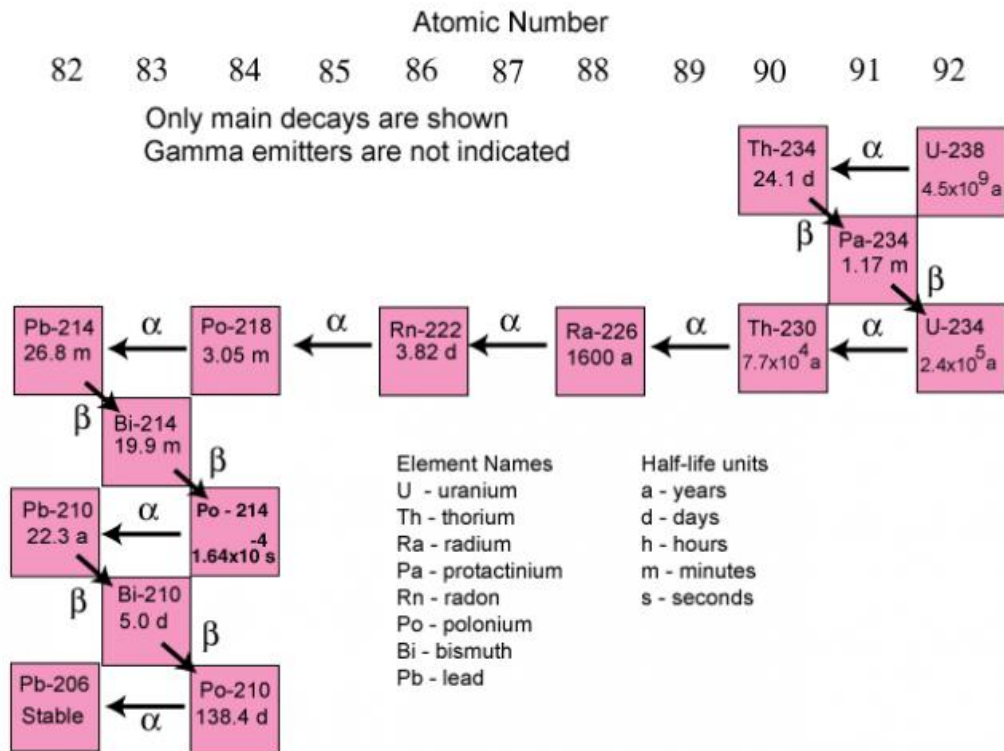


Cuando precipite el tetrafluoruro de uranio de una solución acuosa existe como $\text{UF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y es difícil remover el agua de hidratación por eso la primera reacción seca es preferible. UF_4 es frecuentemente usado para hacer blancos de uranio para aceleradores por volatilización al vacío.

El UF_6 es el único compuesto de uranio disponible que es volátil a temperatura ambiente. Es un sólido incoloro que se usa en el proceso de enriquecimiento y sublima a temperatura ambiente sin sufrir fusión. UF_6 es rápidamente hidrolizado por agua y es un agente fluorante. Esta última propiedad significa que uno debe elegir cuidadosamente los materiales utilizados que van a contener UF_6 .

Los potenciales de reducción del uranio en los estados de oxidación 4+ y 6+, como U^{4+} y UO_2^{2+} , se muestran en la figura 1.3.1.1





Source: U.S. Geological Survey (USGS)

Figura 1.3.1.1. Cadena de Decaimiento del ^{238}U (3)

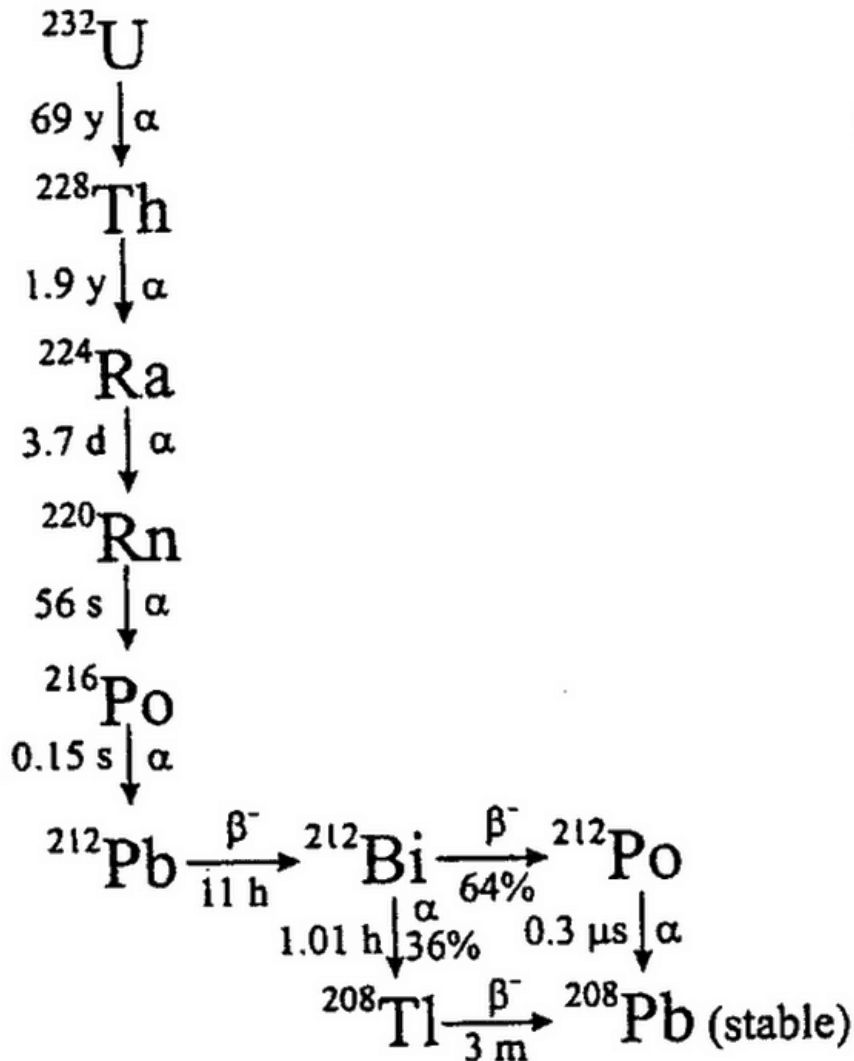


Figura 1.3.1.2. Cadena de Decaimiento del ${}^{232}\text{U}$ (4)

1.3.2. Plutonio

El plutonio es un elemento transuránico radiactivo con el símbolo químico Pu y el número atómico 94. Es un metal actínido con apariencia gris plateada que se oscurece cuando es expuesto al aire, formando una capa opaca cuando se oxida. El elemento normalmente exhibe seis estados alotrópicos y cuatro de oxidación. Reacciona con el carbono, los halógenos, nitrógeno y silicio. Cuando se expone al aire húmedo forma óxidos e hidruros que expanden hasta un 70% su volumen, que a su vez, se desprende en forma de polvo que puede inflamarse de forma espontánea.

El plutonio es el elemento primordial más pesado en virtud a su isótopo, el ${}^{244}\text{Pu}$, con un período de semidesintegración aproximada de 80 millones de años es tiempo suficiente para que el elemento se encuentre en pequeñas

cantidades en la naturaleza. El plutonio es principalmente un subproducto de la fisión nuclear en los reactores, donde algunos de los neutrones liberados por el proceso de fisión convierten núcleos de ^{238}U en plutonio.

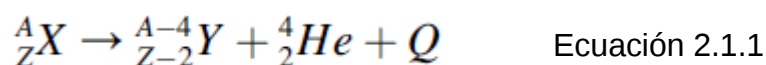
El ^{242}Pu es uno de los isótopos del plutonio, el segundo más longevo, con un periodo de semidesintegración de 373.300 años. El período de semidesintegración del ^{242}Pu es aproximadamente 15 veces más largo que del ^{239}Pu . Las emisiones de rayos gamma de ^{242}Pu son también de menor intensidad que las de los otros isótopos.

No es fisible y su sección eficaz de captura neutrónica también es baja. La cadena de ^{242}Pu es la del ^{238}U (Figura 1.3.1.1).

Capítulo 2: Técnica Instrumental

2.1. Decaimiento Alfa y Radionucleidos emisores de partículas alfa

El decaimiento alfa ocurre cuando un núcleo de He, llamado partícula alfa, se emite desde un núcleo pesado. Después del decaimiento, el número de masa (A) y el número atómico (Z) del nuevo núcleo son más bajos en 4 y 2 unidades respectivamente (Ecuación 2.1.1).



Durante el decaimiento espontáneo, la energía de decaimiento Q es liberada y compartida entre los productos de la reacción, acorde a la ley de conservación del momento. La energía cinética de la partícula alfa puede ser calculada por la ecuación 2.1.2:

$$E_\alpha = Q \left(1 - \frac{1}{1 + m_Y/m_\alpha} \right) \quad \text{Ecuación 2.1.2}$$

Q: energía de desintegración.

m_Y : masa de la hija Y, también llamado átomo de retroceso.

m_α : masa de la partícula alfa.

Como las masas de los productos de decaimientos son significativamente diferentes, la energía cinética de la partícula alfa es casi igual a la energía de decaimiento total Q. La energía de decaimiento Q y la energía de la partícula alfa E_α están en el rango de 2-8 MeV.

El decaimiento alfa es el modo de decaimiento que se da mayormente en radionucleidos ricos en protones y con alto número atómico, porque en los nucleidos pesados la electrostática aumenta las fuerzas repulsivas más rápidamente con el número atómico que hace a las fuerzas nucleares de cohesión. Por eso, el decaimiento alfa es característico para nucleidos pesados, predominantemente para aquellos con número atómico más grande que 83. El radionucleido de más bajo número atómico que emite partículas alfa es el ${}^{144}\text{Nd}$. Existen más 800 emisores alfa en la tabla de radionucleidos (815 en total según Nudat 2, 2009)

Hay relativamente pocos emisores alfa con períodos de semidesintegración de relevancia en mediciones de muestras medioambientales y nucleares.

En espectrometría alfa, las partículas alfa de diferentes energías cinéticas son detectadas usando varios tipos de detectores de radiación siendo los detectores más comunes el de ionización gaseosa semiconductor y

centelleadores. Cuando una partícula alfa entra en el detector, se produce (directamente o indirectamente) un portador de carga: pares electrón-catión, pares electrón-hueco, o electrones, respectivamente. La colección de estos portadores de carga en los electrodos genera una corriente, que fluye a través de un resistor que produce un pulso de voltaje. Estas interacciones entre la partícula alfa y el detector pueden ser utilizados en espectrometría alfa donde la altura generada del pulso es proporcional a la energía cinética de la partícula alfa, y la frecuencia del pulso o la relación de conteo es proporcional a la actividad de la fuente alfa. El espectro alfa es comúnmente representado como el número de conteos recolectados durante un determinado tiempo por canal, donde este es una función lineal con la altura del pulso y a su vez con la energía de la partícula alfa.

Cada energía de partícula alfa resulta en un pico alfa en el espectro; de todas formas, debido a la relativamente pequeña diferencia de energía entre los picos del radionucleido, en cuestión, están más o menos solapados, resultando típicamente en un único pico alfa amplio y asimétrico.

Para propósitos normales analíticos, si el grupo de picos alfa pertenecen a un único radionucleido que está bien separado de otros radionucleidos, entonces no hay necesidad de analizar los picos individuales para la identificación de los picos y cálculo de actividad. Preferentemente, cada grupo de picos es evaluado como una unidad, y el total de cuentas asignado al radionucleido apropiado.

2.2. Espectrometría Alfa

2.2.1. Introducción

La espectrometría de partículas alfa es una técnica radioanalítica ampliamente utilizada, principalmente debido a su alta eficiencia de conteo y al bajo fondo que presenta, que da por resultado un equipo de alta sensibilidad. Es una técnica versátil tanto en la gama de radionucleidos que pueden determinarse como de tipos de muestras que pueden analizarse, y tiene buena fiabilidad ya que admite la posibilidad de usar un isótopo emisor de partículas alfa del elemento de interés como un trazador interno.

En algunos casos especiales, es posible llevar adelante la espectrometría alfa usando solamente una mínima preparación de muestra o una muestra sin procesar en absoluto. Pero en general, el corto alcance de partículas alfa a través de la materia hace que se requiera una cuidadosa preparación de la fuente, lo más fina posible, y sin elementos que puedan interferir en la medición. Lo que se va a requerir principalmente es la disolución de la muestra y la separación química de los radionucleidos de interés para la preparación de la muestra. Normalmente se prepara una fuente para cada elemento para el cual se determinan los radioisótopos.

La cantidad de radionucleidos que se puede determinar usando espectrometría alfa es bastante amplio. Se incluyen casi todos los emisores alfa con períodos de semidesintegración lo suficientemente largos relativas al tiempo requerido

para la preparación de la fuente. Algunos emisores de partículas beta también se pueden determinar si tienen progenitores emisores alfa, los cuales podrían ser medidos en la fuente siguiendo un periodo de crecimiento acorde.

Otra ventaja adicional de la espectrometría alfa es su alta sensibilidad, con límite de detección bajos (1 mBq/muestra). Esto se debe a diferentes factores:

1. El alto rendimiento del proceso de decaimiento alfa. Para la mayoría de los radionucleidos emisores de partículas alfa hay solo unos pocos picos dentro de un rango de energía relativamente pequeña, representando una intensidad total de o cerca del 100% de los decaimientos;
2. Los detectores semiconductores alfa tienen un bajo fondo intrínseco, siendo típicamente de 10^{-5} a 10^{-6} cuentas por segundo para un detector no contaminado;
3. La eficiencia intrínseca del sistema del detector es cerca del 100% por partículas alfa incidentes. Consecuentemente, la eficiencia de conteo está dominada por la eficiencia geométrica, que es típicamente del 20%-40% para fuentes posicionadas cerca del detector semiconductor;
4. La eliminación de radionucleidos mediante la separación química que puedan interferir en el espectro del radionucleido de interés, por solapamiento de picos;
5. La baja sensibilidad del detector semiconductor alfa a radiación beta y gamma.

Por lo tanto, una consecuencia de la sensibilidad de la técnica es la posibilidad de analizar muestras pequeñas, siendo una ventaja para analizar muestras ambientales que en general son chicas (0,1 a 1 litro para muestras de agua).

El uso de un isótopo emisor de partícula alfa como un trazador interno hace que la espectrometría alfa sea una técnica analítica altamente confiable, ya que no permite pérdidas antes que la muestra y el isótopo trazador se equilibren. El trazador interno no solo compensa la pérdida durante la separación química, sino que también ayuda a la eficiencia de conteo del sistema de detección. Esto se debe a que el resultado es obtenido directamente de la relación entre la muestra y el área del pico del trazador en el espectro. No hace falta saber con precisión la eficiencia de conteo para lograr una determinación correcta del radionucleido de interés.

Otra ventaja es que los costos del equipo de espectrometría alfa, incluyendo el detector, la cámara de conteo y los electrónicos asociados, es significativamente más bajo que otros sistemas capaces de discriminación isotópica.

La mayor desventaja de espectrometría alfa es el tiempo que se requiere para la separación química que son normalmente para remover el volumen de la matriz, elementos que interfieran con el elemento de interés y otros emisores alfa. La espectrometría alfa sin una separación química es posible solo en algunas aplicaciones especiales, pero, en general, toda la preparación de la muestra desde la recepción de la misma hasta la preparación de la fuente requiere de varios pasos que llevan algunas horas.

A diferencia de muchas otras técnicas radioanalíticas, la espectrometría alfa está basada en el sentido que cada espectro consista en radionucleidos

emisores alfa de un elemento (más sus progenitores emisores de partículas alfa, que crecen en la fuente durante la medición y en el intervalo de tiempo anterior desde la preparación). Esto quiere decir que una fuente separada debe ser preparada y medida para cada elemento de interés en la muestra. De todas formas, esto también proporciona la ventaja de que el espectro es en este sentido “predecible”. Dado un elemento para la cual la fuente fue preparada, el analista sabe qué picos se esperan en el espectro. Esto simplifica el análisis del espectro. Y también da la posibilidad de un control de calidad, que es la examinación del espectro para los picos, en los cuales no se espera para la fuente de un elemento dado. La presencia de algún pico inesperado puede indicar que la separación química no fue lo suficientemente efectiva en eliminar otros radionucleidos emisores alfa de la muestra extraída.

En algunos casos, la espectrometría alfa tiene desventajas en comparación con otras técnicas por razones y casos específicos, por ejemplo, por el solapamiento de picos de distintos isótopos que hacen difícil la distinción entre uno y otro.

La espectrometría alfa es comúnmente usada para monitoreo de muestras ambientales que pueden sufrir el impacto de actividades nucleares. Los ejemplos incluyen determinación de actínidos en muestras sólidas y análisis de aguas bajo corrientes de uranio de operaciones de minería para radionucleidos de la serie del uranio. También es utilizada para dosimetría interna para trabajadores, es decir para el análisis de muestras biológicas como orina. Es una técnica básica para la determinación de radionucleidos generados por el hombre en producción de energía nuclear, procesamiento y reprocesamiento de combustible nuclear, manejo y almacenamiento de residuos radiactivos, desmantelamiento de instalaciones nucleares, medicina nuclear, seguridad y forense nuclear.

2.2.2. Sistema de detección y unidades electrónicas

La parte central de un espectrómetro alfa es el detector, donde la interacción de las partículas alfa con el material del detector toma lugar. La energía de la partícula alfa es transformada a una cantidad física medible, por ejemplo, carga eléctrica, corriente, o voltaje. En el proceso de detección, las cargas transportadoras son recolectadas y convertidas a pulsos eléctricos.

En espectrometría, los pulsos son procesados en lo que se llama “modo pulso” donde cada partícula que interacciona es detectada independientemente. La unidad de procesamiento electrónico de pulsos como los preamplificadores y amplificadores, conectados ambos a la salida del detector, amplifican y forman los pulsos. Los pulsos son entonces digitalizados por un convertidor analógico digital (ADC). Desde una serie de pulsos digitalizados de diferente altura en la salida del ADC, el analizador multicanal (MCA) genera un espectro de altura de pulsos separando los pulsos de acuerdo a su altura y asignándoles un número de canal proporcional a la altura del pulso como se ilustra en la Figura 2.2.2.1.

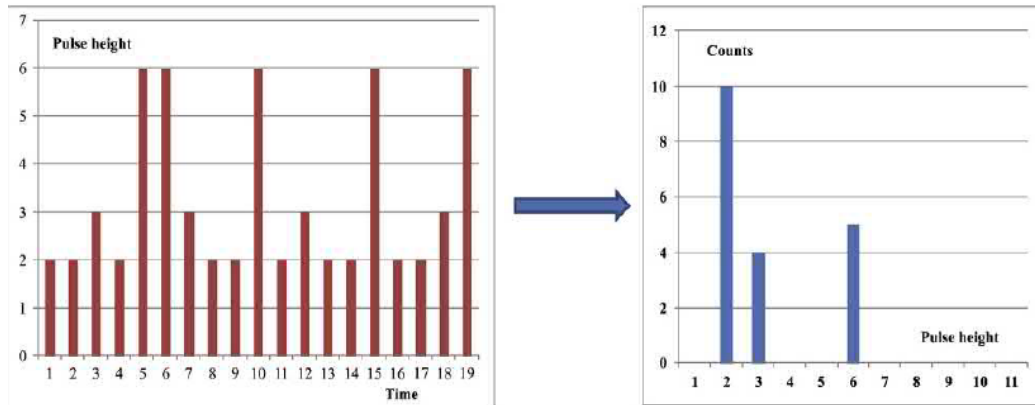


Figura 2.2.2.1

En la Figura 2.2.2.2 vemos un esquema del espectrómetro alfa:

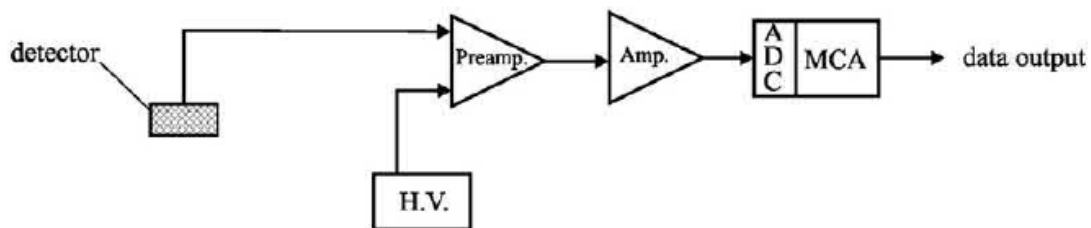


Figura 2.2.2.2

El sistema básico de medición de espectrometría alfa consiste en un detector, electrónica para procesar la señal, una unidad de suministro de potencia, una cámara hermética a la luz que rodea al detector, un sistema de vacío que reduce la presión del gas en la cámara y absorbe la radiación alfa, y un software que analice el espectro. La electrónica que procesa la señal usualmente contiene un pre-amplificador, el amplificador principal, el ADC y MCA, como se muestra en el esquema de la Figura 2.2.2.2.

La unidad de suministro de vacío contiene una bomba de vacío como las bombas de rotación de aceite, un indicador de vacío, y ocasionalmente un sistema de control de vacío para ajustar la presión deseada. En la Figura 2.2.2.3 vemos las cámaras alfa y abajo a la derecha se ve una cámara abierta donde se encuentra el detector con el porta muestra.



Figura 2.2.2.3

Existen dos tipos de sistemas MCA basados en PC, tarjetas enchufables de PC y módulos NIM (Network Interface Module) bajo control de PC. Los datos de espectro se almacenan en PC o en módulos de almacenamiento independientes. En ambos casos, la configuración y el control del MCA se realizan a través de un programa de computadora, y el software de evaluación del espectro generalmente también se instala en la PC.

Con el creciente desarrollo de la electrónica digital compleja, se desarrollaron los llamados amplificadores digitales para espectroscopia, que no son solo amplificadores sino también analizadores. Estos sistemas digitalizan las señales del preamplificador directamente y luego las procesan digitalmente. La gran ventaja del amplificador digital es el gran rendimiento de la señal. Como resultado, se pueden procesar tasas de conteo extremadamente altas casi sin interferencias.

El suministro de alto voltaje está adaptado al tipo de detector y provee una señal muy limpia y estable.

2.2.3. Detectores: Interacción de la radiación alfa con los materiales del detector

El proceso de detección de partículas alfa en varios de los detectores utilizados es determinado por las interacciones entre la partícula y el detector.

Cuando las partículas alfa entran al detector, inmediatamente interactúan con los electrones atómicos del material del detector. El principal resultado de esta

interacción es la excitación e ionización. En este último caso, se forman pares de electrones e iones positivo (catión-hueco). Mientras va pasando por el detector, la alta energía de la partícula alfa crea un gran número (N) de pares electrón-catión. N puede ser expresado como en la ecuación 2.2.3.1.

$$N = \frac{E_{\alpha}}{\epsilon} \quad \text{Ecuación 2.2.3.1}$$

E_{α} : energía de la partícula alfa.

ϵ : energía necesaria para formar un par electrón-catión.

Ya que E_{α} está en el rango de unos pocos MeV, y ϵ , dependiendo del tipo de detector, está en el rango de 1-100 eV, una sola partícula alfa puede producir 10^4 - 10^6 cargas transportadoras, mientras pierde su energía antes de ser detenida.

El recorrido de las partículas alfa en el detector es casi siempre recto, ya que las partículas alfa al ser pesadas, en general, no llegan a ser desviadas por la interacción con electrones. La energía específica perdida de la partícula alfa también es llamada poder de frenado. La interacción de la partícula alfa con el detector está caracterizada por el alcance o distancia más allá de la cual las partículas no penetran.

Este alcance depende de la energía de la partícula alfa y el tipo de detector, es decir, su número atómico y densidad.

Aunque la pérdida de energía de las partículas alfa en el material del detector o en otro medio usualmente ocurre con interacciones electromagnéticas de los electrones, las interacciones con el núcleo también son posibles. En estos casos, el recorrido de las partículas alfa no es directo y puede conducir a la retrodispersión desde el detector y, por lo tanto, puede que se reduzca levemente la eficiencia de detección.

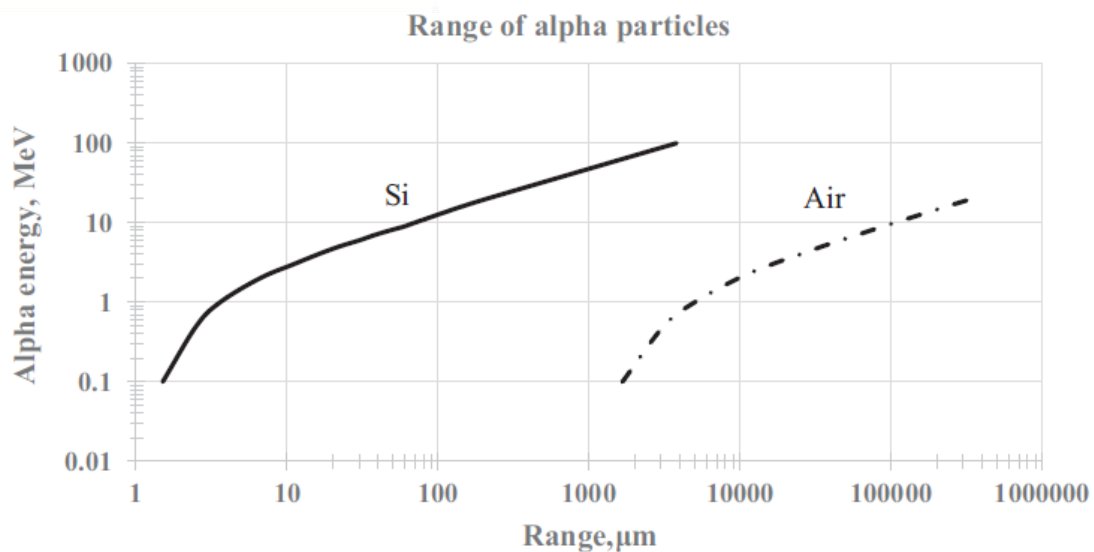


Figura 2.2.3.1

Ya que las energías alfa de los radionucleidos no son más altas que 10 MeV, están completamente absorbidas en una capa de silicio de 100 μm de grosor (Figura 2.2.3.1). Por lo tanto, los detectores de silicio no deben ser muy gruesos, si son usados para medir radionucleidos emisores alfa. Por otro lado, otras partículas como electrones (conversión) o fotones de baja energía pueden producir señales de interferencia que coincidan con las partículas alfa y puede influir en el análisis de espectro. En el caso de detectores de gas, el grosor del detector depende en el tipo y especialmente en la presión del gas en la cámara del detector. Alrededor de presión atmosférica, el rango de partículas alfa de 10 MeV es cerca de 5-10 cm, y por eso este es el tamaño deseado para el detector.

El corto alcance de la radiación alfa permite el diseño de detectores que pueden absorber completamente la radiación incidente, sin requerir un volumen muy grande para el detector. Esto, combinado con un gran número de portadores de cargas producidas, es responsable por una alta eficiencia de conteo.

A su vez el bajo alcance de la radiación alfa es también responsable por el mayor desafío de que las partículas alfa alcancen el volumen activo del detector sin pérdidas significativas. Esto quiere decir, la reducción o eliminación de absorción en la fuente, cualquier capa absorbente entre la fuente y el detector, y en la ventana del detector. La absorción y auto-absorción en el proceso de detección puede ser reducido asegurando el contacto directo entre la fuente y el detector, por ejemplo, situando la fuente adentro de la cámara de gas del detector o disolviendo la fuente en un detector líquido, como en el caso del LSC (Contador de centelleo líquido). En el caso de detectores de silicio, la absorción se puede ver reducida por usar una cámara de vacío que rodee al detector y la fuente alfa. También por esto, se tiene especial atención en la

preparación de la fuente para que sea bien fina y así evitar la auto-absorción en la medida de lo posible.

La interacción de la radiación alfa con la materia es un proceso estadístico. Cuando las partículas alfa monoenergéticas pasan a través de la materia, hay una dispersión de energías según la distancia lo largo de la trayectoria del haz, lo que se llama dispersión de energía. La distribución de energía de un haz originalmente monoenergético se ensancha con la profundidad de penetración. De todas formas, cerca del final del alcance, la distribución se angosta otra vez debido a la reducción del haz de energía.

Análogamente a la dispersión de energías, la fluctuación a lo largo de la trayectoria de las partículas alfa debido a la estadística natural de las interacciones se conoce como alcance de dispersión. La dispersión ocurre en la fuente, en el medio entre la fuente y el detector, y en la capa muerta del detector.

La energía y el alcance de dispersión son procesos básicos de física, que contribuyen significativamente al ensanchamiento de los picos en la espectrometría alfa. La forma del pico en espectrometría alfa es afectada por muchos parámetros, incluyendo las características del detector, los absorbentes entre la fuente y el detector, y las de la fuente.

El tiempo requerido para detener partículas alfa en el detector es calculado a partir de su alcance y velocidad promedio donde la velocidad (v) es función de la energía (E_α) y la masa atómica de la partícula (m_α), como se muestra en la ecuación 2.2.3.2.

$$v = \sqrt{\frac{2E_\alpha}{m_\alpha}} \quad \text{Ecuación 2.2.3.2}$$

Usando valores típicos de alcance, el tiempo de frenado de las partículas alfa son unos pocos picosegundos en sólidos y líquidos, y unos pocos nanosegundos en gases resultando en la posibilidad de una respuesta muy rápida del detector.

2.2.4. Caracterización del detector

Para caracterizar los detectores se determinan los siguientes parámetros:

- Resolución de energía
- Eficiencia de detección
- Tiempo de respuesta
- Tiempo muerto

Estas características no son el único factor importante que influye en el rendimiento del espectrómetro alfa. Otros factores importantes que contribuyen a la calidad general del espectro alfa son las unidades electrónicas y el tipo y la calidad de la fuente alfa.

La **resolución de energía** en espectrometría nuclear es expresada como la FWHM (Full Width at Half Maximum) o anchura a la mitad de la altura del pico. Es una medida de la extensión de una función, que viene dada por la diferencia entre los dos valores extremos de la variable independiente en los que la variable dependiente es igual a la mitad de su valor máximo. Ver Figura 2.2.4.1.

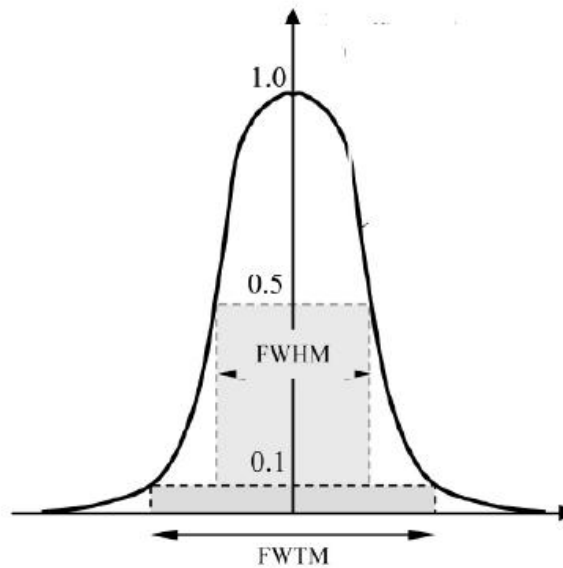


Figura 2.2.4.1

Los picos son usualmente asimétricos (no tienen la forma gaussiana). La asimetría aparece como una cola en el lado de baja energía que puede ser caracterizado mejor por el ancho completo a una décima parte del pico máximo (FWTM – Full Width at Tenth Maximum).

En espectrometría alfa, el rendimiento de la energía de resolución del detector es expresado tradicionalmente como el FWHM en keV en el pico de 5486 keV de ^{241}Am .

El **conteo de eficiencia absoluto** en espectrometría nuclear es definido como el número de pulsos medidos sobre el número de partículas alfa emitidos por la fuente, como muestra la ecuación 2.2.4.1.

$$\epsilon_{abs} = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon_{int} \quad \text{Ecuación 2.2.4.1}$$

ϵ_{int} : eficiencia intrínseca del detector, que se define como el número de pulsos medidos sobre el número de incidente cuántico en el detector.

Ω : ángulo sólido del detector visto desde la posición de la fuente.

$1/4\pi$: factor geométrico.

Una característica especial de los detectores alfa es que su eficiencia intrínseca es prácticamente 100%. Esto quiere decir que todas las partículas alfas que alcanza el volumen activo del detector son contadas; sin embargo

solo una parte de su energía es registrada si el grosor del detector es más chico que el alcance de la radiación alfa en el material del detector o si las partículas alfa son retrodispersadas por el detector. En espectrometría alfa, la determinación de la eficiencia absoluta de conteo puede ser limitada a la determinación del factor geométrico, que puede ser calculado si los parámetros geométricos, como el área de la fuente y el detector y la distancia fuente detector en arreglo coaxial, son conocidos.

Tiempo de respuesta es el intervalo de tiempo entre la llegada de la partícula alfa al detector y la aparición de la señal de respuesta en la salida del detector. Nuevas partículas entran en el detector durante el periodo de tiempo de respuesta que son no detectadas o detectadas al mismo tiempo junto con otro pulso causando una desviación de la altura del pulso, solapándose los picos. El **tiempo muerto** es el mínimo lapso de tiempo que deben estar separados los eventos para que puedan ser medidos como dos pulsos separados. En espectrometría alfa semiconductor, el tiempo de respuesta y el tiempo muerto son muy cortos, y las altas tasas de conteo pueden ser toleradas sin correcciones de solapamiento y tiempo muerto. Usando detectores de gas de ionización, el tiempo muerto es más largo y es más probable que sean necesarias algunas correcciones. El tiempo muerto (τ) de la tasa de conteo corregida (i_{cor}) es calculado con la tasa de conteo medida (i_{meas}) de acuerdo a la ecuación 2.2.4.2.

$$i_{cor} = \frac{i_{meas}}{1 - i_{meas}\tau} \quad \text{Ecuación 2.2.4.2}$$

Detectores semiconductores de silicio. Los detectores semiconductores de silicio son considerados análogos a los de gas de ionización, como detectores de ionización de estado sólido. El uso de un medio sólido tiene la ventaja de que las dimensiones del detector pueden ser pequeñas, mientras que la eficiencia de conteo es tan alta como en el caso de los gases. En espectrometría alfa, esto significa 100% de eficiencia intrínseca con un detector de silicio de 100 μm de grosor. Y una mayor ventaja de los semiconductores es su alta resolución de energía (10-20 keV). Sus inconvenientes incluyen las limitaciones en el tamaño y su susceptibilidad a los daños por radiación inducida, resultando en la degradación del espectro.

Hay algunas diferencias con el proceso de generación de pulsos entre los detectores de gas de ionización y los semiconductores:

- Las movilidades de los portadores de cargas son diferentes. En detectores de gas de ionización, la movilidad de los electrones es alrededor de 1000 veces más alta que la de los cationes, mientras que, en los semiconductores, la movilidad de los electrones es de 2 a 3 veces más altas que las de los huecos.
- Los tiempos de colección de cargas son diferentes. El tiempo necesario para coleccionar pares electrón-catión está en el rango de milisegundos,

mientras que para pares electrón-hueco está en el rango de microsegundos.

- El tamaño del volumen sensible es constante en detectores de gas de ionización, mientras que en semiconductores depende del voltaje aplicado.

En los semiconductores de silicio, el silicio tipo-n y tipo-p se juntan en buen contacto, y se aplica polarización inversa (voltaje positivo al silicio tipo-n). En la unión de las dos capas de silicio, se forma una capa intrínseca depleta en cualquier carga transportadora. La polarización inversa unión p-n, el así llamado diodo p-n, es usado como un detector de partícula alfa.

Las interacciones básicas entre la partícula ionizada y el detector toman lugar en la región depleta/intrínseca. Cuando la partícula alfa pasa a través de un semiconductor, los pares electrón-hueco son creados a lo largo de la trayectoria. Estos portadores de carga son colectados por el campo eléctrico, generando cambios en este que son registrados como pulsos. Las amplitudes de los pulsos son pequeñas, en el rango de microamperes. Ya que la altura del pulso es proporcional a la energía depositada por la interacción de la partícula, el detector es adecuado para mediciones espectrométricas.

El promedio de energía expedida por la radiación ionizante para producir un par electrón-hueco en silicio es alrededor de 3,6 eV (un poco más alto que en germanio). Este valor es también un poco más alto que el ancho de banda prohibida en silicio (1,12 eV) o de energía de ionización porque la energía impartida por la partícula alfa no es 100% utilizada en la producción del par electrón-hueco. Este valor es alrededor de una orden de magnitud más bajo que los 30 eV requeridos para crear un par electrón-catión en detectores de gas de ionización. Por lo tanto, el número de portadores de cargas aumenta alrededor de 10 veces, y la fluctuación estática en número se reduce, resultando en una mejor resolución de energía así también como en una mejora de la relación señal/ruido. La energía de ionización depende levemente de la temperatura; en silicio, es un 3% mayor que la temperatura de nitrógeno líquido comparado con la temperatura del ambiente.

La resistencia eléctrica del silicio puro es alta, y por lo tanto, la fuga de corriente a través de la unión es pequeña. En aplicaciones de espectrometría, esto no debe exceder unos pocos nanoamperes. Esta pequeña corriente es de gran importancia si se van a analizar pulsos eléctricos que generan una corriente aproximada de microamperes.

Las cargas eléctricas son recolectadas por dos contactos óhmicos que están situados en oposición al material semiconductor. Los contactos óhmicos están conectados a un circuito de detección, y se aplica un campo eléctrico para recolectar los portadores de cargas. Se usan electrodos de bloqueo especiales en donde el número de portadores de carga es reducido durante la aplicación del campo eléctrico para reducir la corriente de fuga del detector.

De acuerdo con la fabricación de tecnología, los detectores semiconductores de silicio son de tres tipos diferentes: detector de unión difusa (DJD), detector de barrera de superficie (SBD), detector de silicio plano implantado con iones pasivos (PIPSi). Cada detector puede ser considerado como un detector

compensado de polarización inversa donde el tipo n y p de los cristales de silicio son puestos en contacto y una capa depletada/intrínseca es el volumen sensible del detector.

En nuestro caso usamos un detector de silicio plano implantado con iones pasivos (PIPSi). Actualmente, estos son los detectores que se usan más frecuentemente para espectrometría alfa. El silicio tipo-n es usado como el material de inicio para la producción del detector PIPSi (PIPS and ULTRA son los nombres comerciales registrados para los detectores PIPSi de Camberra y Ortec). Se usan aceleradores alrededor de 10kV para implantar iones B o P como impurezas tipo-p y astatos como bloqueadores de contacto tipo-n.

Los detectores PIPSi siguientes ventajas:

- La ventana de entrada de aluminio implantada es delgada y uniforme, permitiendo una alta resolución de energía y pequeñas pérdidas en la producción de cargas.
- La ventana de aluminio implantada es resistente a efectos mecánicos y se puede limpiar.
- La corriente de fuga es pequeña.

Los detectores de silicio, y en especial los detectores PIPSi, encuentran una amplia aplicación en espectrometría alfa estándar. Desde los 80, se realizaron considerables esfuerzos por mejorar el sistema de detección y desarrollar HRAS (High Resolution Alpha Spectrometry – Espectrometría alfa de alta resolución), que permitieran la determinación de nucleidos que emitieran partículas alfa de similar energía.

La HRAS no se basa en un nuevo principio de detección y no requiere de un nuevo tipo de instrumentación, pero se realizaron especiales esfuerzos para mejorar la energía de resolución. Los detectores PIPSi de ventana delgada y tamaño pequeño (20-50 mm²) son los que más se usan. Las fuentes alfa son preparadas con especial cuidado, típicamente con sublimación al vacío o electrodeposición, para obtener una muestra de una casi infinita, delgada y uniforme capa luego de todo el proceso radioquímico. La distancia entre la fuente y el detector sigue siendo grande (muchas veces el diámetro del detector) para tener un ángulo sólido pequeño de la medición ($<1\%$ de 4π), y por eso la eficiencia absoluta de conteo es típicamente menor al 1% (0,1-0,2%). La gran distancia de la fuente al detector es necesaria para minimizar la variación del largo de la trayectoria de la partícula alfa en la fuente y en la capa muerta del detector. Porque por la baja eficiencia de conteo, la fuerza de la fuente de unas pocas decenas de Bq o más son requisito para evitar un tiempo de adquisición de datos demasiado largo. Las herramientas técnicas especiales aseguran un alto vacío y una alta estabilidad del equipo electrónico. Puede ser necesario el control de temperatura y la colimación de la fuente. Los electrones de conversión a veces son desviados por deflectores magnéticos para evitar coincidencias de electrones alfa. La resolución de energía de un sistema de este tipo puede ser incluso inferior a 10 keV, que es significativamente menor que la típica valores de 30 a 80 keV para espectrometría alfa estándar. HRAS es especialmente adecuado para el análisis de pares de isótopos de energías

similares, como ^{239}Pu y ^{240}Pu , o ^{243}Cm y ^{244}Cm , que son separados espectroscópicamente.

Características más importantes del detector semiconductor de silicio son las siguientes:

- Para obtener espectros alfa se utilizan detectores de silicio planos implantados, preferiblemente pasivos, de barrera superficial.
- La amplitud de los pulsos suele ser muy pequeña (en el rango de unos pocos microamperes) pero luego de la amplificación son bien detectados.
- La típica corriente de fuga del detector PIPSi está en el rango de los nanoamperes.
- La resolución de energía del detector es alta debido a la baja energía de ionización necesaria para crear un par electrón-hueco. Dependiendo del desempeño y tamaño del detector la resolución típica es de 10-20 keV.
- El tiempo de recolección de cargas para los pares electrón-hueco es rápido, en el rango de los microsegundos. Existe una pequeña diferencia relativa entre el tiempo de recolección de los electrones y los huecos (un factor de 2-3).
- La eficiencia de conteo absoluta está cerca del 50% si la fuente se sitúa cerca del detector adentro de la cámara.
- Los detectores de silicio en general tienen un bajo fondo, resultando en una alta sensibilidad de conteo.

Está probado que los detectores semiconductores de silicio tienen más ventajas que los detectores de gas de ionización y los han reemplazado en muchas aplicaciones.

2.2.5. Características del espectro alfa. Análisis del espectro y forma de los picos.

Las características más importantes del espectro de partículas alfa dependen de la calidad y el tipo de detector y electrónica, el arreglo geométrico, y la calidad de la fuente alfa. La resolución de energía, la forma del pico, los tiempos de respuesta y la eficiencia intrínseca son determinados por el detector; otros factores van a contribuir en general en su funcionamiento, pero no puede superar las limitaciones del detector. Una fuente alfa gruesa, y una gruesa capa absorbente entre la fuente y el detector, o una ventana del detector desigual afectarán negativamente a la energía de resolución, mientras que el ruido eléctrico en la señal procesada aumentará el fondo.

Los picos alfa se caracterizan en la práctica de análisis de rutina por el valor de FWHM. El valor de FWHM en los picos alfa es usualmente más grande que el valor especificado por el detector. Mientras que un valor típico de FWHM de detectores PIPSi son 17-19 keV y 30-37 keV para detectores de 300 y 1200 mm² en área activa, respectivamente, algunos espectros alfa de trabajos analíticos de rutina puede que estén en el rango de 30-80 keV dependiendo de la calidad de la fuente.

La fluctuación estática en el número de pares electrón-hueco producida en el detector determina la resolución de energía teóricamente alcanzable de un espectrómetro alfa. El número de los pares electrón-hueco varía debido a la presencia de impurezas, debidas a los defectos del cristal que puede atrapar los portadores de cargas, y debido a posibles recombinaciones de los portadores de carga. Varios procesos secundarios (como el daño del cristal y vibración de la red) pueden tener efecto. Una parte significativa de la energía depositada en el detector no crea pares electrón-hueco, pero aparece como calor o vibración (fonones). De acuerdo con los cálculos teóricos, el límite de la resolución de energía en detectores de silicio (cuando los procesos toman lugar afuera del detector, como la absorción y auto-absorción, son descuidadas) es alrededor de 7-10 keV. La medida de FWHM depende de muchos otros parámetros del sistema de detección, el arreglo geométrico de la fuente y el detector, las propiedades de la fuente alfa propia. Cada proceso causa un ensanchamiento del pico.

El FWHM final se puede calcular como (ecuación 2.2.6.1) la contribución individual del FWHM del detector (d), fuente (s) y de los efectos absorbentes (a).

$$FWHM^2 = FWHM_d^2 + FWHM_s^2 + FWHM_a^2 \quad \text{Ecuación 2.2.6.1}$$

Como podemos ver en la figura 2.2.6.1, el arreglo geométrico da como resultado distintas trayectorias de la partícula alfa que se ven reflejadas en la resolución de energía.

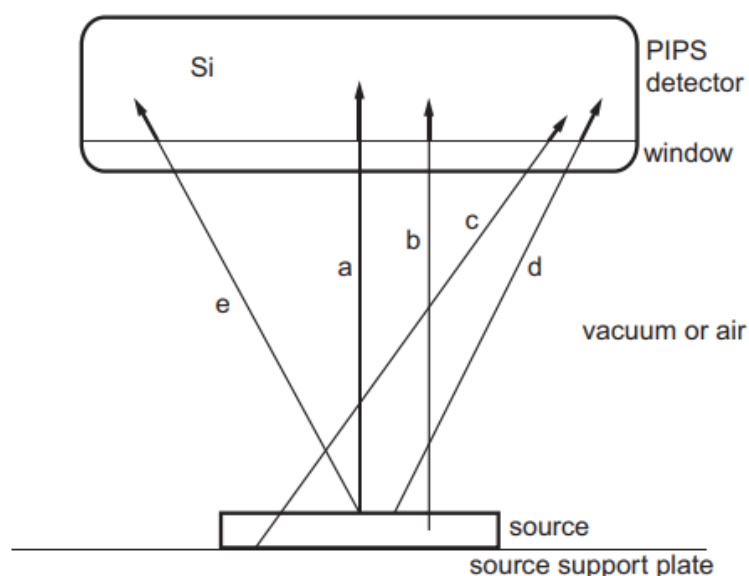


Figura 2.2.6.1

Las partículas alfa emitidas por radionucleidos depositados en el material de la fuente pueden tener diferentes trayectorias antes de entrar en el detector de silicio. Pueden depositar energía en la fuente como las partículas b y c que se muestra arriba en la figura 2.2.6.1. Todas las partículas van a depositar energía en el espacio de aire entre la fuente y el detector y en la ventana del detector. El primer proceso representa auto-absorción, y el último representa absorción. El de la absorción en el aire puede ser descuidado si hay un gran vacío en la cámara, pero en general es deseable alcanzar una presión baja del aire para proteger al detector de las partículas de retroceso. Las contribuciones de absorción en la fuente (auto-absorción), en la capa muerta del detector, y en cualquier otro absorbente va a contribuir mutuamente al total de absorción. Cada proceso causa reducción de la energía total depositada en el detector de silicio, y cada proceso resulta en un alcance y dispersión de energías de partículas alfa monoenergéticas. La variación en estas deposiciones de energía individuales da como resultado un ensanchamiento del pico.

La absorción y auto-absorción tiene diferentes efectos en el espectro alfa, sin embargo, desde el punto de vista físico ambos procesos son básicamente lo mismo. Si solo la absorción tiene una contribución significativa a la pérdida de energía (fuente fina pero absorbente grueso entre la fuente y el detector), entonces el espectro se desplaza a energías más bajas porque todas las partículas alfa pierden parte de su energía en interacciones fuera del detector. También causa ensanchamiento del pico debido a la variación en energía perdida fuera del detector debido a los ángulos variados de incidencia y a la reducción en el número de portadores de carga producidos en el detector. Si solo la auto-absorción tuviera contribución significativa a la pérdida de energía (como en el caso de fuentes gruesas), entonces el pico se ensancha, pero el espectro no se desplaza. Esto es porque el origen de las partículas alfa desde la superficie de la capa de la fuente puede alcanzar al detector sin perder energía.

La absorción y auto-absorción dependen de la composición, densidad, homogeneidad, y la rugosidad de la superficie del absorbente y la fuente.

La resolución del detector semiconductor alfa depende del tamaño del detector. La razón es que en los detectores grandes no se pueden preparar con un grosor completamente uniforme en la parte del contacto de la cara frontal, y sin falta de homogeneidad de la capa muerta.

La falta de homogeneidad y rugosidad de la superficie en la fuente, la capa muerta del detector o inclusive el absorbente que resultará en incremento de los valores de FWHM.

La resolución del pico depende de la geometría de medición, por ejemplo, la distancia fuente-detector, las dimensiones de la fuente y el detector, y sus posiciones relativas. Cuando la fuente es situada paralela y en línea con el detector, el ensanchamiento del pico se observa cuando la fuente se mueve hacia el detector. Este fenómeno puede ser fácilmente interpretado como el incremento del ángulo que las partículas alfa pueden alcanzar por debajo del detector, resultando en un incremento de la trayectoria en la capa muerta del detector y, por esto, una reducción de la energía depositada en el volumen

efectivo del detector. Este efecto en FWHM es especialmente significativo en el caso de una ventana del detector gruesa (por ejemplo, en el caso de DJD).

Espectros alfa medidos con detectores de silicio son caracterizados no solo por la FWHM sino que también por la forma del pico asimétrica. Los picos usualmente tienen una forma gaussiana en el lado de la energía más alta y una cola de energía más baja.

Debido a la complejidad del proceso resultando en una cola del pico, el parámetro del FWHM no es suficiente para describir la forma del pico, a diferencia de otros métodos de espectrometría como espectrometría de rayos gamma y LSC. En un caso simple, el parámetro de FWTM es usado junto con el de FWHM, pero estudios más detallados, toda la forma del pico tiene que ser descrito por algoritmos de ajuste de picos.

La cola de alta energía se origina desde los pulsos que son detectados como la suma (coincidencia) de los pulsos alfa y los pulsos debidos a la conversión de electrones (o en menor medida a radiación gamma de baja energía) emitida por el mismo radionucleido si los pulsos son detectados entre el tiempo de resolución del detector. Por ejemplo, ^{241}Am emite partículas alfa y fotones con muchas diferentes energías. En vez de emisión gamma, la desexcitación también puede ocurrir por la emisión de conversión de electrones de energías discretas. Estos electrones de relativas bajas energías son detectados con alta eficiencia por el detector de silicio. Por esto, los pulsos del lado de la alta energía de los picos alfa se originan básicamente desde las verdaderas coincidencias de las partículas alfa y electrones/fotones de conversión. No existen verdaderas coincidencias en el caso de cuando el decaimiento alfa se dirige hacia el estado fundamental del nucleído hija. Los efectos de emisiones coincidentes pueden ser notables si la desexcitación se dirige al estado de excitación del nucleído hija.

El origen del ensanchamiento del pico y la cola de baja energía es un proceso complejo que se puede observar en todos los tipos de espectros alfa producidos por detectores de silicio incluidos espectros de baja y alta resolución, espectros de isotopos emitidos tanto de una partícula alfa o diferentes partículas alfa con o sin emisión de fotones gamma.

Los picos alfa tienen una forma asimétrica con cola de baja energía tanto en espectrometría alfa de alta y baja resolución, pero el fenómeno físico responsable de esta forma es diferente. En espectrometría alfa de alta resolución, donde la absorción y auto-absorción son reducidas al mínimo, el proceso físico ha sido estudiado en detalle por varios autores. Además, la pequeña variación del largo de la trayectoria de la partícula alfa en los materiales absorbentes (principalmente en la capa muerta del detector y el aire remanente en la cámara de vacío), el ensanchamiento del pico se origina desde la energía de retroceso en el material absorbente y el ruido electrónico (por ejemplo, en el detector, el amplificador), con el cual no se puede totalmente eliminar. Este ensanchamiento puede ser descrito por una función gaussiana. La cola de baja energía surge del proceso donde se deposita la energía de las partículas alfa en el detector de silicio que no resulta en la producción de pares electrón-hueco. Estos procesos son colisiones de

partículas alfa con núcleos de silicio y más interacciones de los iones de silicio incrustados en el cristal. La parada de estos iones (como por retroceso, calor, y generación de fonones) resulta en defectos de altura de pulso que pueden aparecer como colas en los espectros. La cola de baja energía puede ser descripta por funciones exponenciales.

2.3. Proceso Radioquímico

2.3.1. Preparación y pre-tratamiento de la muestra, separación química y preparación de la fuente.

Para obtener una resolución alta de energía, se debe preparar una fuente alfa de “buena calidad”. Los requisitos para que sea una fuente de buena calidad son que la muestra depositada sea fina y homogénea con una superficie lisa y plana. Debido que el rango de radiación alfa de los radionucleidos emisores alfa son menores que 100 μm en fases condensadas típicas, el grosor de la fuente debe ser deseablemente mucho menor que ese valor. Teniendo en cuenta que el diámetro de la fuente no debe exceder al detector, la fuente alfa debe contener menos de 10 mg/cm^2 de material o menos de 50 mg de material en una fuente de 2.5 cm de diámetro.

Para cumplir con este requerimiento,

- Las muestras se preparan y pre-tratan mediante operaciones mecánicas y fisicoquímicas,
- Se realizan separaciones químicas para separar el analito de los componentes de la matriz e interferencias de la muestra, y
- Se preparan fuentes finas para espectrometría alfa.

En el caso de muestras de agua ambiental, el muestreo y preparación presenta algunas cuestiones particulares y para las cuales no hay soluciones claramente definidas. Muchas veces las muestras son sistemas de dos fases (por ejemplo, agua que contiene material insoluble) y a veces presentan comportamiento impredecible de muchas sustancias a muy baja concentración. Sumado a esto, el agua natural tiene una composición variable. Pero en líneas generales, lo que se hace es filtrar la muestra y concentrarla, dependiendo de las características de la misma.

El proceso radioquímico incluye, además de la preparación y pre-tratamiento de la muestra, la separación química de los elementos usando, en este caso, columnas de extracción de cromatografía, y la preparación de la fuente.

En las muestras ambientales, como en este caso, se remueve bastante de la matriz de la muestra para obtener una fuente alfa fina.

No siempre es necesario separar todos los radionucleidos emisores alfa del elemento a ser determinado, pero hay varias pares de nucleidos que sus picos no se pueden resolver mediante espectrometría alfa estándar.

Cuando se realiza la separación química, puede haber pérdidas del analito casi de forma inesperada en diferentes partes del proceso. Por ejemplo, durante la destrucción de la muestra debido a la volatilidad o salpicaduras de la muestra.

Esto también puede ocurrir durante la separación debido a la absorción en la superficie de las paredes del vaso de precipitados de residuos no disueltos, es por esto que típicamente se procesa el trazador del analito. Para procesar tan pequeñas cantidades, se utilizan métodos especiales para minimizar las pérdidas y para determinar la recuperación química basado en la aplicación de trazadores radiactivos o carriers químicos.

Los trazadores son radionucleidos que se agregan a la muestra para cuantificar la recuperación química. Estos no están presentes en la muestra o la actividad agregada a la muestra es mucho más grande que la cantidad presente en la muestra. Los trazadores se comportan de la misma forma que el o los radionucleidos a determinar. Son típicamente, pero no exclusivamente, los isótopos del mismo elemento como el nucleído analito. Los mejores son isótopos emisores alfa que tienen relativamente vida larga, que emiten radiación alfa de diferente energía que el radionucleido analito, ver Tabla 2.3.1.

Tabla 2.3.1. Trazadores y analitos usados frecuentemente en Espectrometría Alfa ⁽¹⁾

Analito	Trazadores	Modo de Decaimiento del trazador
^{239,240} Pu, ²³⁸ Pu	²⁴² Pu, ²³⁶ Pu	Alfa
²³⁷ Np	²³⁹ Np	Beta, gamma
²⁴¹ Am, ²⁴³ Cm, ²⁴⁴ Cm, ²⁴² Cm	²⁴³ Am	Alfa
²³⁸ U, ²³⁵ U, ²³⁴ U	²³² U, ²³³ U	Alfa
²³² Th, ²³⁰ Th, ²²⁸ Th	²²⁹ Th	Alfa
²²⁶ Ra, ²²⁴ Ra, ²²³ Ra, ²²⁸ Ra(beta)	²²⁵ Ra	Beta (progenitor emisor de partículas alfa)
²²⁶ Ra, ²²⁴ Ra	¹³³ Ba	Beta, gamma
²¹⁰ Po	²⁰⁸ Po, ²⁰⁹ Po	Alfa
²²⁷ Ac	²²⁵ Ac	Beta (progenitor emisor de partículas alfa)

(²⁴³Am y ¹³³Ba son trazadores no isotópicos para la determinación de Cm y Ra).

Los carriers son elementos que muestran propiedades químicas similares a las del analito. Desafortunadamente, muchos de los emisores alfa no tienen isótopos estables, pero a veces se pueden usar elementos estables que pertenecen al mismo grupo de la Tabla Periódica como carriers (por ejemplo, el uso del Ba estable como carrier para el Ra). La masa del carrier antes y después de la separación se puede determinar por varias técnicas analíticas como gravimetría, espectrometría de absorción atómica, espectrometría de emisión óptica o espectrometría de masa.

Como la etapa final del proceso radioquímico se prepara la fuente alfa. La técnica más frecuentemente usada es la electrodeposición.

Dentro del proceso radioquímico hay que tener en cuenta para cada etapa las propiedades del analito a tratar.

Capítulo 3: Desarrollo del Trabajo

3.1. ETAPA 1: Estudio de la curva de rendimiento vs pH y selección del pH adecuado para la electrodeposición

Se prepararon muestras sintéticas con 200 μ l de una solución (Sc 3.1) que contenía 239,1 μ g de uranio por g de solución, con la isotopía detallada en la tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1. Fracción de actividad de isótopos en Sc 3.1

Isótopo	Actividad específica		Af (%) [*]
U238	12356,00	Bq/g	72,60
U235	568,00	Bq/g	3,30
U234	4084,74	Bq/g	24,00
Total	17008,74	Bq/g	100,00

**Af: fracción de actividad del isótopo*

Estas muestras se llevaron a sequedad y se les agregó 3 ml de ácido sulfúrico concentrado y 3 ml agua oxigenada, calentándolas hasta la aparición de humos blancos. Luego de enfriarse las muestras, se les agregó 4ml de agua destilada y se le fue agregando la cantidad necesaria de hidróxido de amonio hasta alcanzar el pH deseado. La solución obtenida, es la solución electrolítica con la que se prepararon las fuentes (Figura 3.1.2) mediante electrodeposición a cada pH, entre 2 y 7.

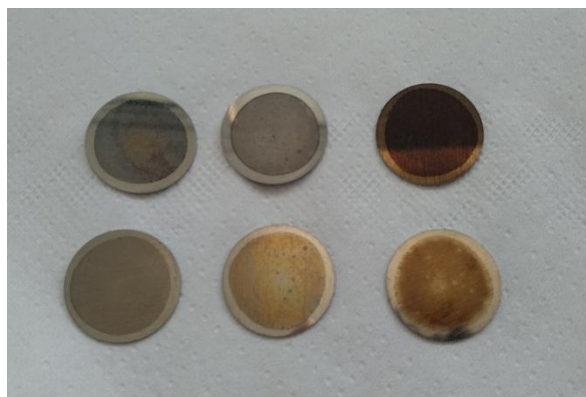
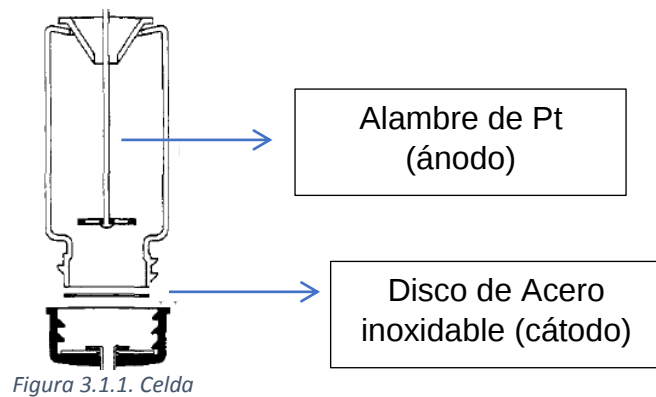


Figura 3.1.2. Fuentes

Para la preparación de la fuente se realiza una electrodeposición, en la cual radionucleidos metálicos se depositan electroquímicamente con alto rendimiento desde una solución electrolítica en una superficie metálica catódica. En general, se usa una plancha pulida de acero inoxidable catódica, en forma de disco. Y el ánodo es un cable o alambre de Pt. Se arma la celda (Figura 3.1.1) con el disco de acero y el alambre de Pt, los electrodos, cátodo y

ánodo respectivamente, en contacto con la solución electrolítica que contiene el radionucleído de interés. Y se conectan los electrodos a una fuente de corriente continua de 1,2 Ampere, durante el tiempo que sea necesario para que se electrodeposite el radionucleido de interés sobre el disco de acero.



Estas fuentes electrodepositadas luego fueron medidas por espectrometría alfa. Y para cada una de ellas se calculó el rendimiento mediante la ecuación 3.1.1.

$$\varepsilon(\%) = \frac{cpsm}{Am. \frac{Af(\%)}{100}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.1.1}$$

Cpsm: cuentas por segundo medidas de la muestra

Am: actividad colocada por muestra

Af: fracción de actividad del isótopo

Se obtuvieron varios rendimientos para cada pH (Ver ANEXO 1) y se procedió a calcular las medias del rendimiento por cada grupo de pH (Ecuación 3.1.2).

$$\bar{X}_j = \frac{1}{b} \sum_{k=1}^b X_{jk} \quad j = 1, 2, \dots, a \quad \text{Ecuación 3.1.2}$$

Donde,

j: número de grupo, en este caso los grupos están separados por pH, por lo que sería la identificación para cada pH.

a: cantidad de grupos.

k: número de columna, o en este caso sería identificación para cada radioisótopo.

b: cantidad de datos por grupo.

X_{jk} : cada dato obtenido.

Las medias obtenidas se encuentran en la tabla 3.1.2.

Tabla 3.1.2. Medias de Rendimiento de cada isótopo por pH

pH	$\bar{X} \epsilon(\%)_{238}$	$\bar{X} \epsilon(\%)_{235}$	$\bar{X} \epsilon(\%)_{234}$
2	14,08	12,82	14,46
2,5	15,08	14,05	13,30
3	17,64	16,40	17,34
3,5	19,56	18,37	20,17
4	21,60	20,64	22,59
4,5	24,07	22,42	25,20
5	20,62	19,17	21,53
5,5	13,91	12,72	14,52
6	18,76	39,29	19,58
6,5	9,81	17,04	10,00
7	13,72	16,91	14,03

Con estos datos se pudo graficar pH vs. Media del rendimiento (Figura 3.1.3; Figura 3.1.4; Figura 3.1.5)

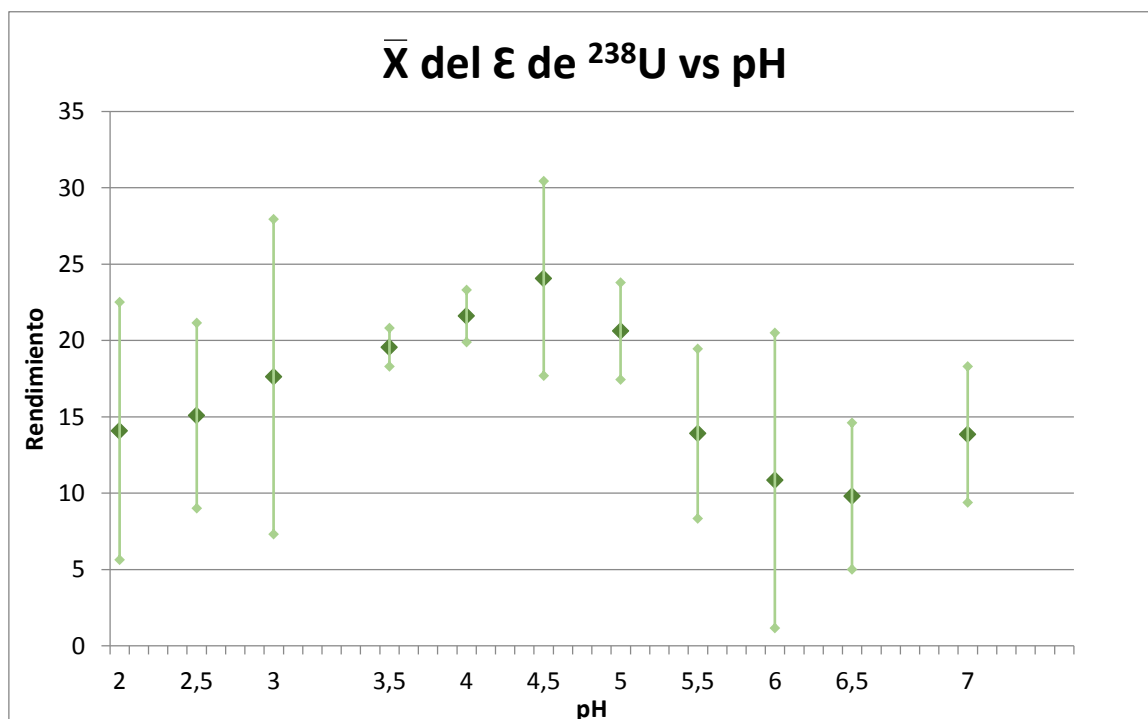


Figura 3.1.3

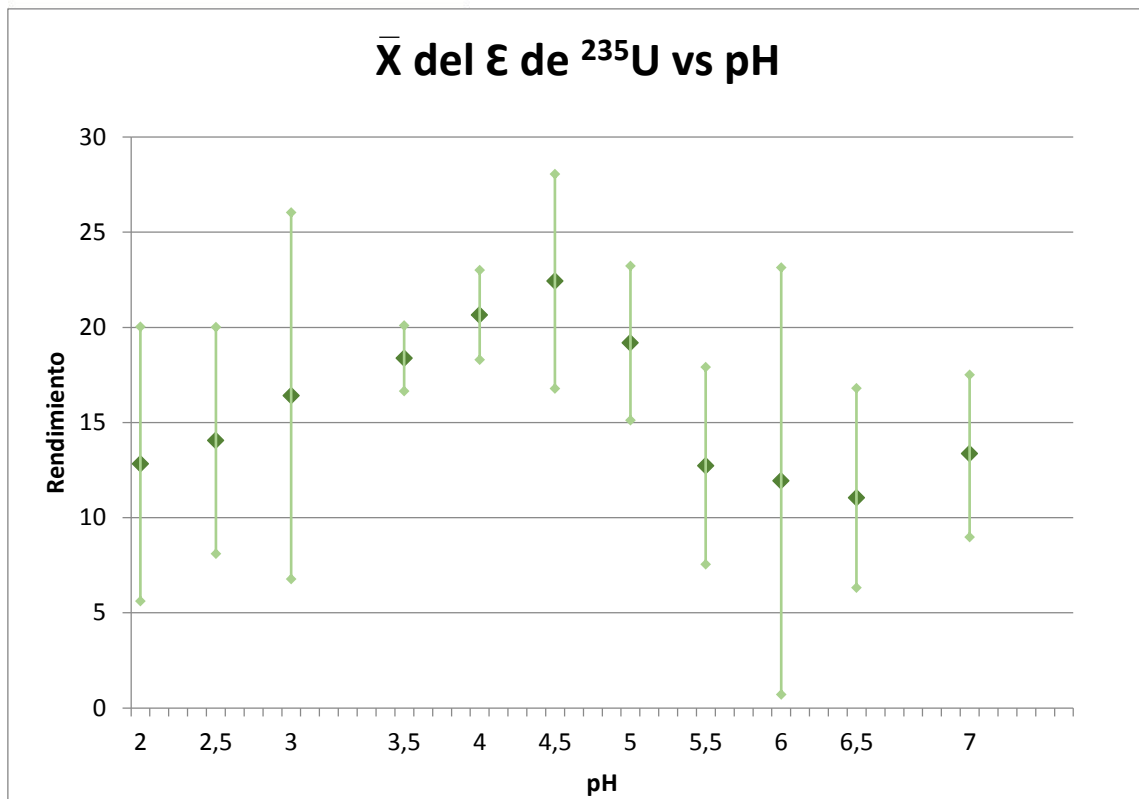


Figura 3.1.4

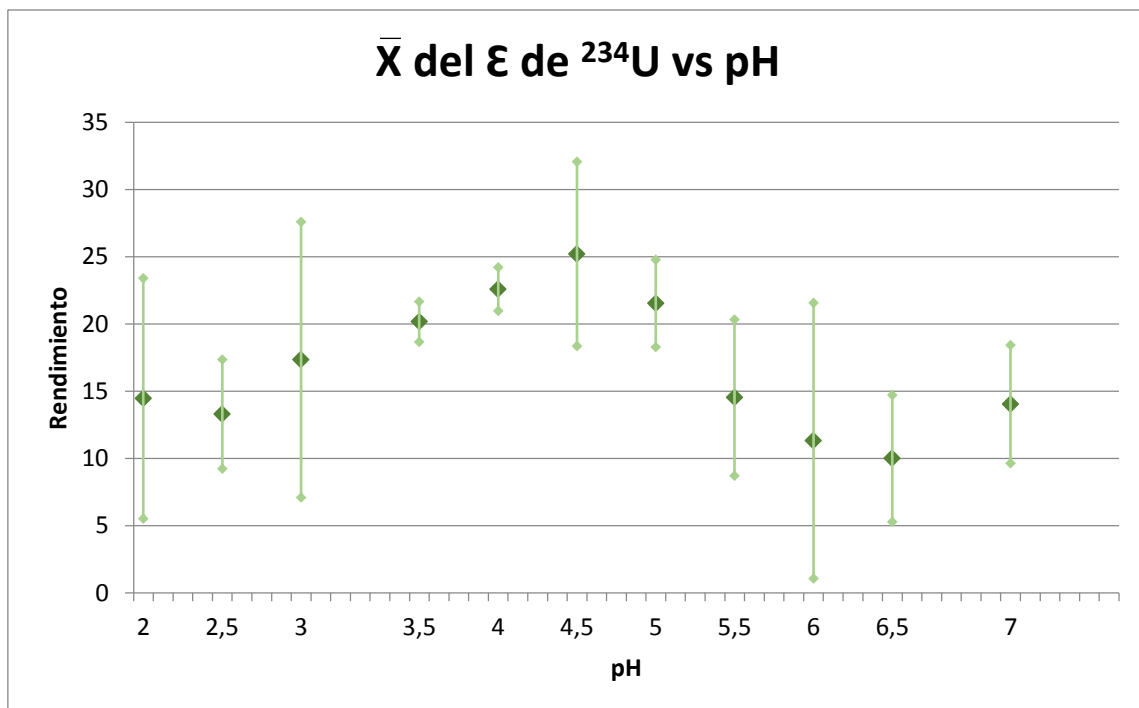


Figura 3.1.5

Se puede observar que en todos hay una tendencia de aumento de la media de rendimiento hacia el pH 4,5, siendo este el que presenta la mayor media de rendimiento.

Si observamos el espectro a pH 4,5, figura 3.1.6, en comparación con el espectro a pH 6,5, figura 3.1.7, que tiene la menor media de rendimiento, podemos ver una mejor definición de los picos en el primero y mayor conteo. Lo que podemos también comprobar con los datos de la tabla del ANEXO 1, figura 3.1.8. En comparación, a pesar de no estar medido el mismo tiempo ambas muestras, el conteo de la fuente a pH 4,5 es mucho mayor que a pH 6,5, resultando en un mayor rendimiento la primera.

pH	U (μg)	Bq/muestra	Tiempo de med (s)	Isótopo	Ctas	Ctas/s	ε(%)
4,5	47,8	0,81	429943	²³⁴ U	15218	0,035	18,12
	47,8	0,81	429870	²³⁸ U	50241	0,120	19,78
	47,8	0,81	429870	²³⁵ U	2135	0,005	18,28
	47,8	0,81	429870	²³⁴ U	17255	0,040	20,55
4,5	47,8	0,81	210345	²³⁸ U	26699	0,130	21,48
	47,8	0,81	210345	²³⁵ U	1141	0,005	19,97
	47,8	0,81	210345	²³⁴ U	9456	0,045	23,01
	47,8	0,81	210345	²³⁸ U	26360	0,130	21,21
4,5	47,8	0,81	210345	²³⁵ U	1091	0,005	19,09
	47,8	0,81	210345	²³⁴ U	9049	0,043	22,02
	47,8	0,81	150300	²³⁸ U	4111	0,027	4,63
6,5	47,8	0,81	150300	²³⁵ U	154	0,001	3,77
	47,8	0,81	150300	²³⁴ U	1322	0,009	4,50

Figura 3.1.8. Recorte de la tabla del ANEXO 1

Figura 3.1.6. Espectro Alfa de Muestra de Uranio electrodepositada a pH 4,5

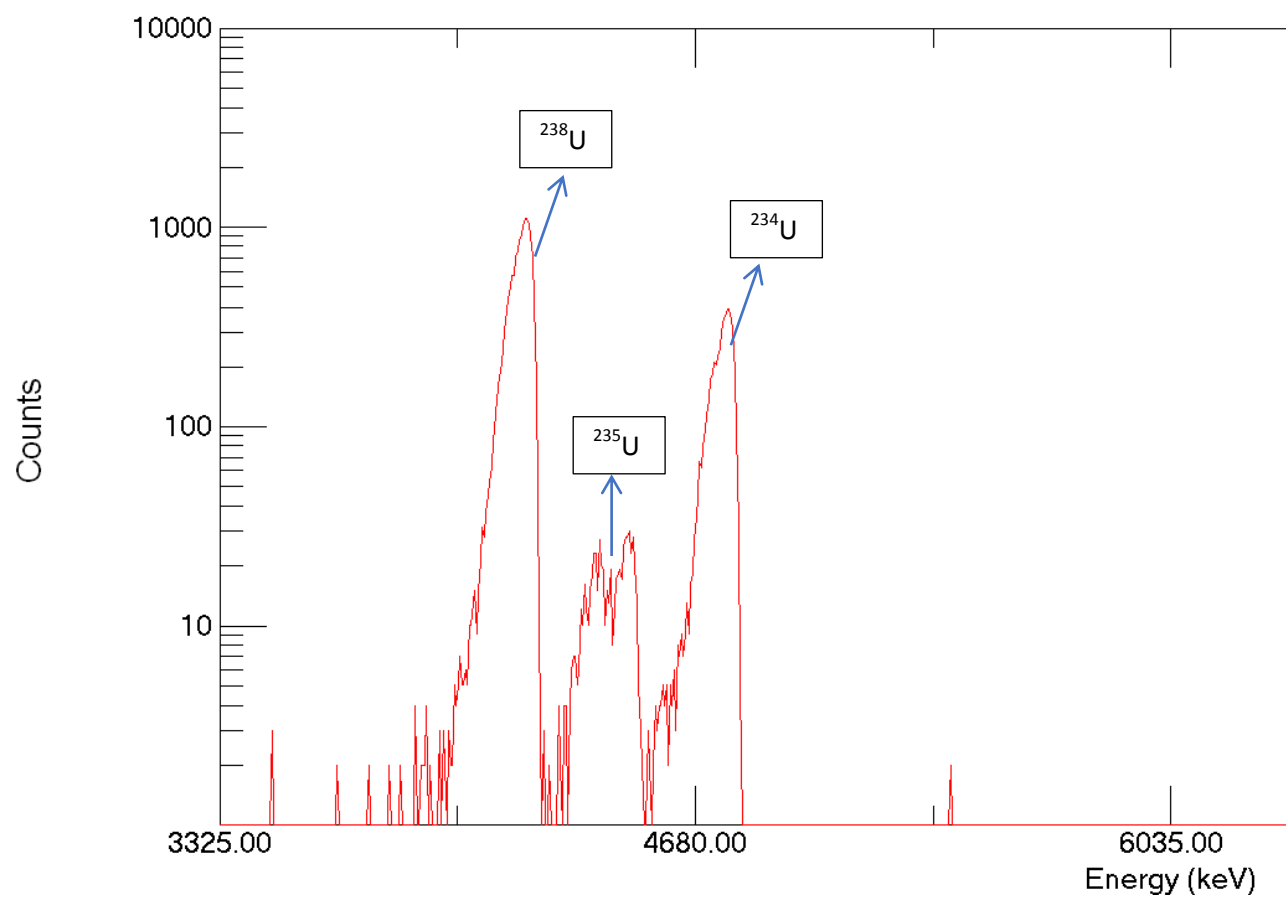
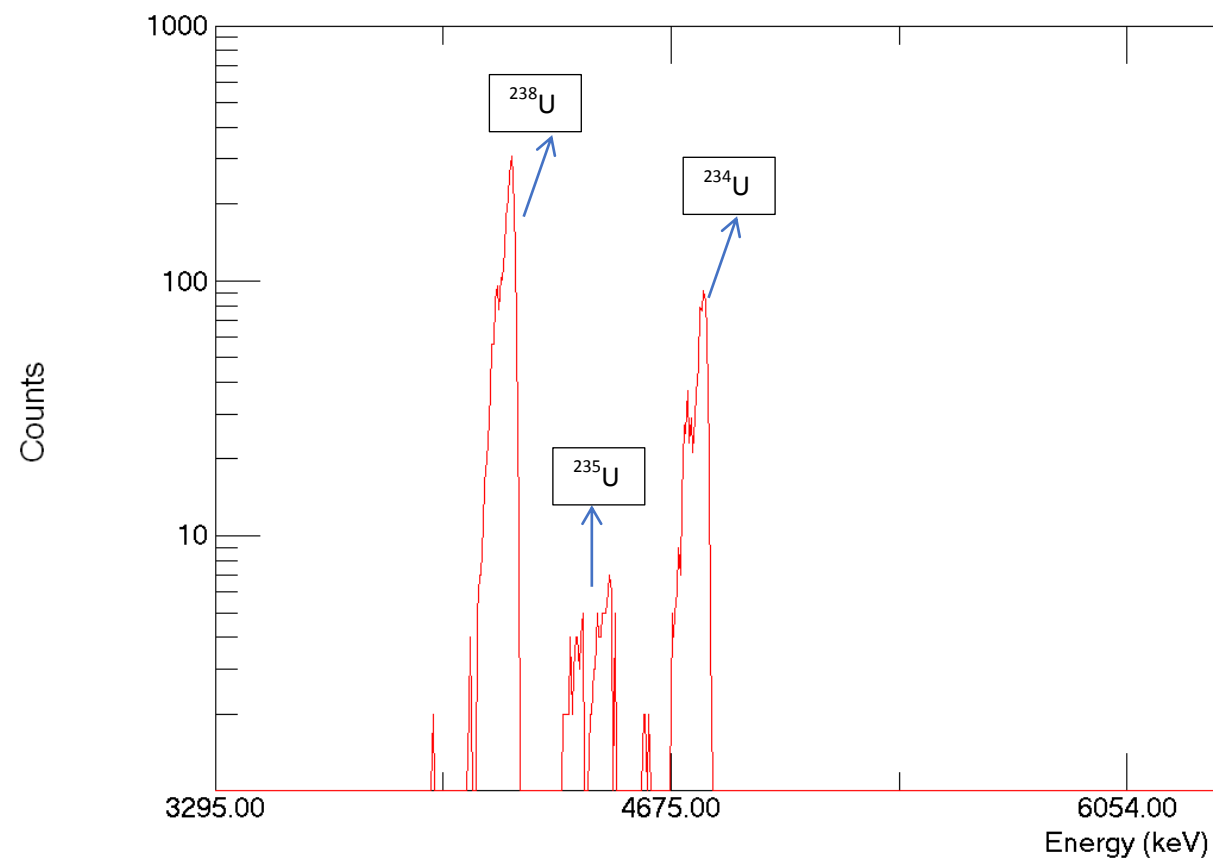


Figura 3.1.7. Espectro Alfa de Muestra de Uranio electrodepositada a pH 6,5



Para los cálculos siguientes vamos a tener en cuenta solo los valores de los rendimientos obtenidos para el ^{238}U , el cuál por la cantidad de cuentas medidas es el más representativo de los isótopos de uranio medido por espectrometría alfa.

Se analizan los datos obtenidos mediante Test ANOVA (Análisis de Varianza), para probar la hipótesis nula de que todas estas medias de cada grupo son iguales y que existe solo una media poblacional. Esto se traduce, en este trabajo, a probar que las medias del rendimiento varían según el pH.

La hipótesis nula está dada por la ecuación 3.1.3, donde μ_j es la media poblacional de cada grupo j , siendo j el número de grupo, y μ es la media poblacional de todos los grupos.

$$H_0: \mu_j = \mu; j = 1, 2, \dots, a \quad \text{Ecuación 3.1.3}$$

Mediante este análisis podemos probar la hipótesis nula a determinado nivel de significancia, empleando la distribución F mediante una prueba de cola (Ver ANEXO 2). Los cálculos a realizar para el análisis de varianza se resumen en la tabla 3.1.3, que tiene en cuenta que la cantidad de datos por grupos no son iguales.

Tabla 3.1.3. Tabla de Análisis de Varianza para grupos de distinto tamaño ⁽¹³⁾

Variación	Grados de libertad	Cuadrado Medio	F
Entre grupos $V_B = \sum_j N_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2$	$a - 1$	$\hat{S}_B^2 = \frac{V_B}{a - 1}$	$\frac{\hat{S}_B^2}{\hat{S}_W^2}$
Dentro de grupos $V_W = V - V_B$	$N - a$	$\hat{S}_W^2 = \frac{V_W}{N - a}$	
Total $V = V_B + V_W$ $= \sum_{j,k} (X_{jk} - \bar{X})^2$	$N - 1$	N_j : cantidad de datos por grupo N : cantidad de datos totales a : cantidad de grupos	

Si F calculado es mayor que F de tabla de distribución F (ANEXO 2), entonces se rechaza la hipótesis nula.

Entonces para los rendimientos obtenidos por pH vamos a calcular el F y compararlo con el valor F de tabla, para comprobar que las medias del rendimiento de cada pH son diferentes.

Los cálculos realizados y los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 3.1.4, 3.1.5 y 3.1.6.

Tabla 3.1.4. Cálculos para el Análisis de Varianza 1

pH	Rendimiento	$\bar{X}_j$	$\bar{X}$	$N_j(\bar{X}_j - \bar{X})^2$	$(X_{jk} - \bar{X})^2$
2	23,79	14,08	16,14	16,88	58,50
	18,49				5,54
	7,23				79,39
	6,83				86,66
2,5	15,41	15,08	16,14	4,47	0,53
	22,04				34,83
	7,23				79,39
	15,64				0,24
3	21,80	17,64	16,14	13,45	32,00
	21,31				26,74
	25,15				81,29
	28,16				144,41
	4,92				125,95
	4,48				135,81
3,5	20,41	19,56	16,14	46,81	18,26
	19,55				11,62
	17,78				2,71
	20,49				18,98
4	23,47	21,60	16,14	119,54	53,79
	21,48				28,55
	22,11				35,61
	19,36				10,38
4,5	17,41	24,07	16,14	251,73	1,61
	19,85				13,75
	29,70				184,04
	29,33				173,94
5	23,72	20,62	16,14	80,27	57,46
	16,25				0,01
	21,87				32,88
	20,63				20,14
5,5	19,90	13,91	16,14	19,88	14,16
	8,11				64,43
	17,22				1,17
	10,40				32,91
6	19,22	10,85	16,14	111,97	9,49
	19,23				9,53
	17,88				180,73
	18,71				192,83

6,5	7,51	9,81	16,14	240,20	74,43
	6,15				99,84
	9,69				41,64
	4,64				132,11
	17,24				1,21
	13,64				6,23
7	17,15	13,86	16,14	31,27	3,22
	10,10				36,51
	14,75				1,94
	10,86				27,90
	20,09				15,58
	9,42				45,19

Tabla 3.1.5. Cálculos para el Análisis de Varianza 2

a	N	V_B	V_W	a-1	N-a	$\hat{S}_B^2$	$\hat{S}_W^2$
11	50	936,46	1609,59	10	39	93,65	41,27

Tabla 3.1.6. Resultado Test ANOVA

F calculado	F tabla	
2,27	2,10	F calculado > F tabla Rechazo la hipótesis nula

Para complementar este resultado se procedió también a hacer un agrupamiento jerárquico con los todos los rendimientos obtenidos por cada pH. Este es un método de análisis de grupos puntuales, el cual busca construir una jerarquía de grupos. Y se representa como un árbol o dendograma, donde cada raíz del árbol es un único grupo que reúne todas las muestras, siendo las hojas los racimos con una sola muestra.

El dendograma que se obtuvo para los datos de este trabajo es el gráfico 3.1.4.

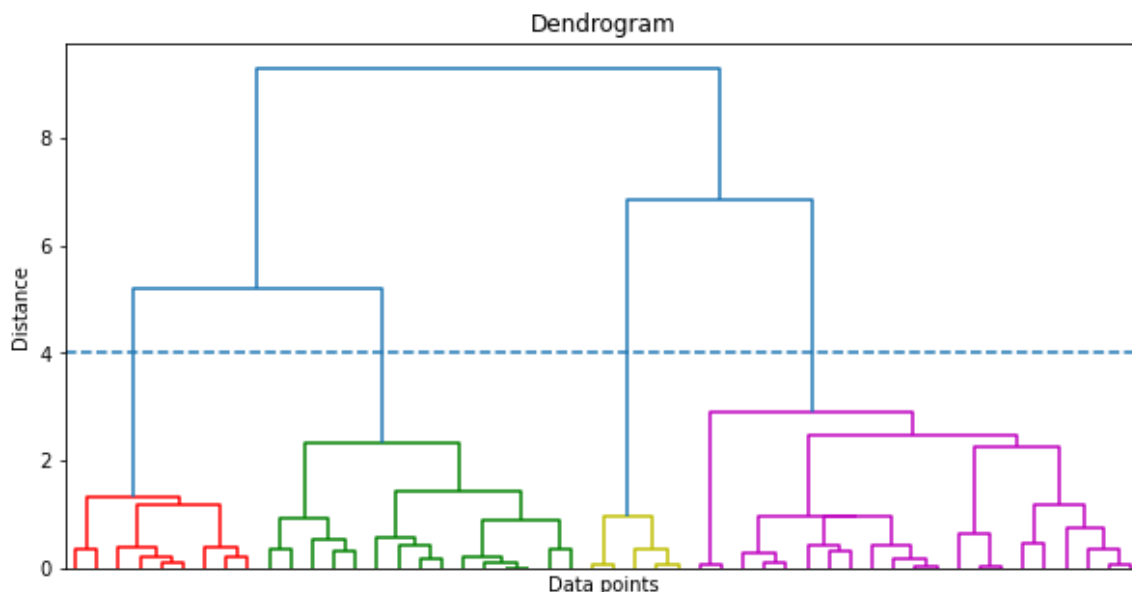


Gráfico 3.1.4. Dendograma obtenido por método de vinculación Ward

Esto es el resultado de agrupar los puntos de pH y sus respectivas medias de rendimiento para ^{238}U , según las distancias entre estos puntos (ANEXO 3). A continuación, en la tabla 3.1.7, se puede ver los grupos asignados por pH a cada punto de rendimiento, que son los 4 grupos que se ven en el dendrograma de color rojo, verde, amarillo y violeta debajo de la línea punteada. El grupo violeta y amarillo, el 4 y 3 respectivamente, como aparecen en la tabla 3.1.7, son los de pH menor e igual a 4,5. El grupo rojo y verde, denominados 1 y 2 respectivamente en la tabla 3.1.7, son los de pH mayor a 4,5.

Tabla 3.1.7. Agrupamiento Jerárquico

ph	
2.0	[4, 4, 3, 3]
2.5	[4, 4, 3, 4]
3.0	[4, 4, 4, 4, 3, 3]
3.5	[4, 4, 4, 4]
4.0	[4, 4, 4, 4]
4.5	[4, 4, 4, 4]
5.0	[2, 2, 2, 2]
5.5	[2, 1, 2, 1]
6.0	[2, 2, 2, 2]
6.5	[1, 1, 1, 1, 2, 2]
7.0	[2, 1, 2, 1, 2, 1]
Name: Cluster, dtype: object	

Como se puede observar en la tabla 3.1.7, hay un marcado corte a pH 4,5, que coincide con el análisis de las medias como el de los espectros. Por lo tanto, seleccionamos el pH de 4,5 para los ensayos siguientes.

3.2. ETAPA 2: Comparación de separación en Columnas UTEVA y AG1-X8

Se preparó una solución con la solución de uranio utilizada en el procedimiento anterior (Solución 3.1) y ^{242}Pu , con las cantidades detalladas en la tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1. Cantidades agregadas de Sc de U y ^{242}Pu

Solución	Actividad (Bq/g)	Volumen agregado (ml)	Masa agregada (g)
Sc 3.1 (U)	4,3	2	2,18
Sc 2 (^{242}Pu)	26,3	0,20	0,22

Este preparado se llevó a sequedad y se retomó en 20 ml de HNO_3 3M. Y se electrodepositaron fracciones de 2 ml.

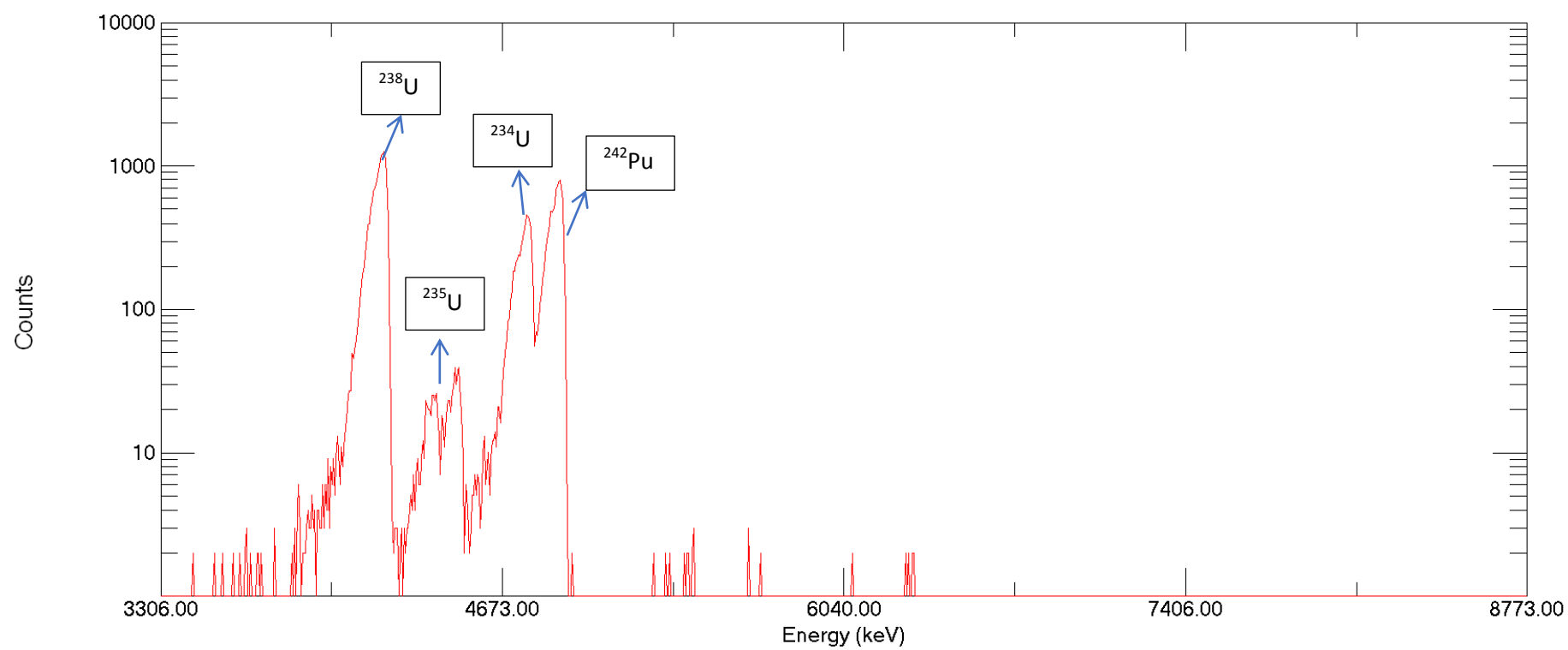
Se preparó la fuente y se midió por espectrometría alfa, obteniendo los resultados de la tabla 3.2.2.

Tabla 3.2.2. Resultados de Espectrometría alfa de Sc de U y ^{242}Pu

Isótopo	cuentas	tiempo medido(s)	cuentas/s	Rendimiento
^{238}U	37622	257714	0,150	21,43
^{235}U	1807	257714	0,007	22,65
^{234}U	14506	257714	0,056	25,00
^{242}Pu	25358	257714	0,098	16,77

Del espectro obtenido, gráfico 3.2.1, podemos observar el pico de ^{242}Pu se solapa con el pico de ^{234}U , por lo que representa una contaminación para el espectro, que impediría la correcta cuantificación de cada radioisótopo. Lo cual también podría explicar el bajo rendimiento obtenido del ^{242}Pu , sumado a que a las condiciones de electrodeposición no son las óptimas, se recomienda utilizar otro pH y un mayor tiempo de electrodeposición.

Figura 3.2.1. Espectro alfa de solución de U y ^{242}Pu



Se procedió a realizar una separación química, para poder obtener un espectro de cada elemento de la solución.

Se utilizaron dos columnas para la separación química:

- UTEVA: Dedicada a la separación de uranio y actínidos tetravalentes, como Np, Th y Pu. El extractante en el soporte inerte DP[PP] (Dipentil pentilfosfonato) está impregnado de Amberlite XAD-7 EC. Este extractante muestra afinidad con U(VI), Th(IV), Np(IV) y Pu(IV). La retención de estos elementos depende de la concentración de nitrato en la solución: cuanto más alta sea la concentración de nitratos, mejor será la absorción de los actínidos (Ver Figura 3.2.2).

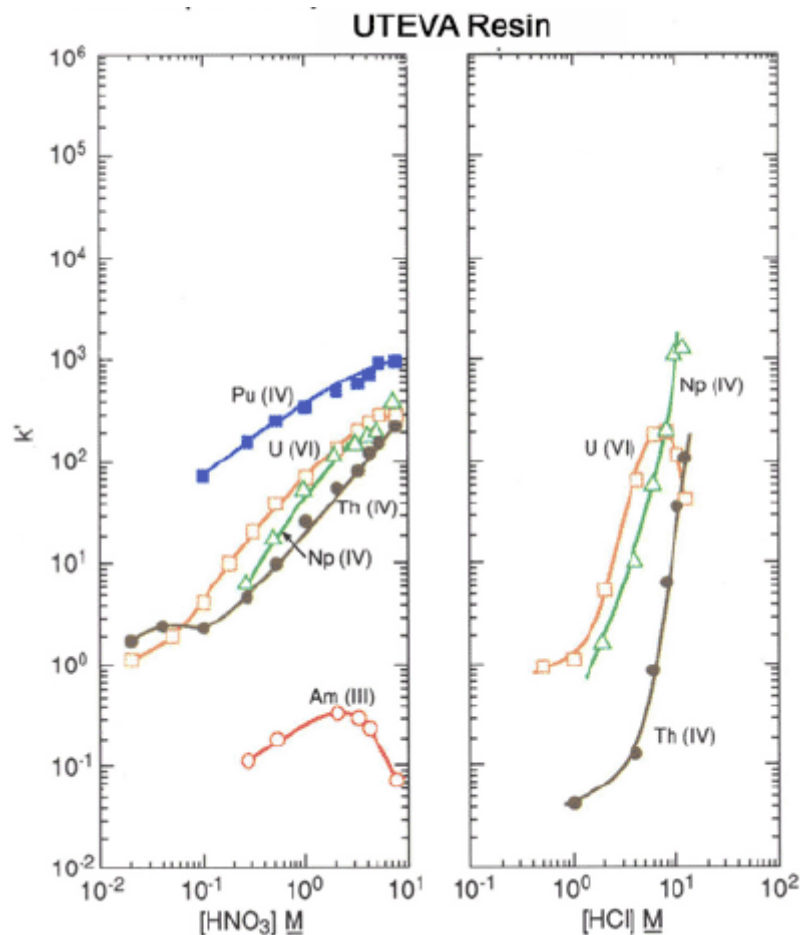


Figura 3.2.2. Dependencia de k' respecto al ácido para varios iones a 23-25°C (6)

Como se puede ver en el gráfico de factores de capacidad k' para diferentes actínidos en UTEVA con respecto a la concentración del ácido, la absorción del ácido nítrico es muy similar para cada uno de los actínidos tetravalentes y uranio. Todos tienen una fuerte retención.

- AG1-X8: Las resinas AG 1 son intercambiadores de aniones fuertemente básicos con grupos funcionales de amonio cuaternario unidos a la red de copolímero de estireno y divinilbenceno. La cantidad de reticulación de resina determina el tamaño de poro de la perla. Una resina con un menor porcentaje de reticulación tiene una estructura más abierta permeable a sustancias de mayor peso molecular que una resina altamente reticulada. Por lo tanto, las resinas AG 1-X8, más reticuladas que otros modelos, se utilizan para la sorción, intercambio y separación de aniones inorgánicos de bajo peso molecular y en aplicaciones como ensayos de nucleótidos cíclicos y fraccionamiento de ácidos orgánicos. AG1-X8 viene en la forma de cloruro, que tiene una alta selectividad con el ion cloruro. ⁽⁷⁾

Se tomaron 2 ml de la solución de U y ^{242}Pu (ver tabla 3.2.1) y se pasaron por columna UTEVA. Se sembró con 15ml HNO_3 3M y luego se eluyó una primera fracción con 5ml de HNO_3 3M, obteniendo así la fracción de ^{242}Pu . Se separó esta fracción y se cambió el medio de la columna con 20ml HCl 9M, este primer eluido con HCl se descarta debido a que no posee ningún elemento de nuestro interés. Y para obtener la fracción de uranio se eluyó con 5ml de HCl 0,01M. A las fracciones de ^{242}Pu y uranio obtenidas, se le agregó a cada una 400 μl de un trazador de ^{232}U (ver tabla 3.2.3) y se prepararon las fuentes por electrodeposición a medir por espectrometría alfa.

Tabla 3.2.3. Actividad de trazador agregado por muestra

Actividad específica Sc 2.1.1.1 (^{232}U)	1,16	Bq/g
μl de Sc 2.1.1.1 agregados por muestra	400	μl
Actividad agregada por muestra	0,46	Bq/muestra

Los espectros obtenidos se pueden ver en las figuras 3.2.3 y 3.2.4. En el espectro de la fracción de plutonio se puede identificar bien, a 4200 keV aproximadamente (Ver ANEXO 4), un pico pequeño de ^{238}U , de los isótopos de la solución de uranio. Más a la derecha se ve más claramente el pico de ^{242}Pu , y a luego el ^{232}U y sus hijas (^{228}Th , ^{224}Ra , ^{212}Bi , ^{220}Rn , ^{216}Po). En el espectro de la fracción de uranio se observan los picos de ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , y un pequeño pico a la derecha del ^{234}U de ^{242}Pu . Más a la derecha se encuentra los picos del ^{232}U y sus hijas, llegando a verse el ^{212}Po de mayor energía.

Tabla 3.2.4. Resultados Fracción de uranio separada por UTEVA

Isótopo	cuentas	tiempo medido (s)	cuentas/s	Rendimiento
^{238}U	39043	243902	0,1600	23,50
^{235}U	1722	243902	0,0071	22,80
^{234}U	13003	243902	0,0530	23,67
^{242}Pu	552	243902	0,0023	0,39
^{232}U	29116	243902	0,1200	25,73

A partir de los resultados de la separación de uranio que vemos en la tabla 3.2.4, podemos decir, si comparamos el rendimiento del trazador ^{232}U con los demás radioisótopos, que se separó casi todo el uranio del ^{242}Pu . Ya que los rendimientos de isótopos de uranio son parecidos y dentro de lo esperable, y las cuentas de ^{242}Pu son significativamente más bajas, por lo tanto, el rendimiento también. La relación entre las áreas de los picos del ^{238}U y ^{234}U se mantiene como en la solución original, aproximadamente 33-34%.

Si cuantificamos tomando el rendimiento del trazador el ^{232}U mediante la ecuación 3.2.1, podemos comparar la actividad medida con la colocada en la muestra. Teniendo en cuenta que la actividad colocada en la muestra es antes de pasar por columna y que el trazador no paso por columna y solo representa el rendimiento de la electrodeposición y medición por espectrometría alfa, podemos obtener el rendimiento de la separación en columna, mediante la ecuación 3.2.2.

$$Ac = \frac{cpsm}{\frac{\epsilon_t(\%)}{100}} \left(\frac{Af(\%)}{100} \right) \quad \text{Ecuación 3.2.1}$$

Ac: actividad cuantificada

cpsm: cuentas por segundo medidas

ϵ_t : rendimiento del trazador

Af: fracción de actividad del isótopo

$$RC(\%) = \frac{Ac}{Am} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.2.2}$$

RC: rendimiento de la columna de separación

Ac: actividad cuantificada

Am: actividad colocada por muestra

En resumen, obtenemos los resultados de la tabla 3.2.5.

Tabla 3.2.5. Cuantificación y Rendimiento de la separación de uranio por UTEVA

Isótopo	Cuantificación
^{238}U	$4,5 \cdot 10^{-1}$
^{235}U	$9,1 \cdot 10^{-4}$
^{234}U	$4,9 \cdot 10^{-2}$
Actividad cuantificada total (Bq)	0,50
Actividad colocada (Bq)	0,59
RC (%)	85,92

Esto quiere decir que el rendimiento de la columna de separación UTEVA, fue casi de un 86%.

Si comparamos y hacemos lo mismo con las cuentas de Pu que quedaron en la fracción de uranio, obtenemos el porcentaje de plutonio que quedó de lo que se agregó a la muestra en un principio, los resultados se pueden ver en la tabla 3.2.6.

Tabla 3.2.6. Porcentaje de plutonio en la fracción de uranio separada por UTEVA

Actividad cuantificada de ^{242}Pu (Bq)	0,0073
Actividad de ^{242}Pu colocada (Bq)	0,9400
% Pu	0,78

Para la columna de AG1- X8 se tomaron nuevamente 2 ml de la solución de U y ^{242}Pu , se activó la columna con 20ml de HCl 10M y se sembró con 30ml HCl 10M, separando esta primera fracción de sembrado que contiene el plutonio y luego se eluyó con 30ml de HCl 0,05M, obteniendo así la fracción de uranio ⁽⁸⁾. A las fracciones de plutonio y uranio obtenidas se le agregó 200 µl de la solución 2.1.1.1 de ^{232}U (Ver tabla 3.2.3) como trazador y se prepararon las fuentes por electrodeposición a medir por espectrometría alfa.

Los espectros obtenidos se pueden ver más abajo, figuras 3.2.5 y 3.2.6. Y el rendimiento obtenido para la fracción de uranio se puede ver en la tabla 3.2.7. De vuelta se obtiene para el ^{232}U un rendimiento del 25%, cercano también a los de los demás isótopos de uranio. Pero hay más plutonio que en la fracción separada por UTEVA que se puede observar tanto en el rendimiento obtenido en la tabla 3.2.7, como en el espectro de la figura 3.2.6, donde se observa un pico más definido de plutonio en comparación al espectro de la fracción de uranio separa por UTEVA.

Tabla 3.2.7. Resultados Fracción de uranio separada por AG1-X8

Isótopo	cuentas	tiempo medido (s)	cuentas/s	Rendimiento
^{238}U	13486	86986	0,1600	22,76
^{235}U	665	86986	0,0076	24,69
^{234}U	4819	86986	0,0550	24,60
^{242}Pu	3624	86986	0,0420	7,10
^{232}U	5053	86986	0,0580	25,04

Otra vez, cuantificamos tomando el rendimiento del trazador el ^{232}U mediante la ecuación 3.2.1, y luego calculamos el rendimiento de separación de la columna con la ecuación 3.2.2. Se obtuvieron los resultados de la tabla 3.2.8.

Tabla 3.2.8. Cuantificación y Rendimiento de la separación de uranio por AG1-X8

Isótopo	Cuantificación
^{238}U	$4,5 \cdot 10^{-1}$
^{235}U	$1,0 \cdot 10^{-3}$
^{234}U	$5,3 \cdot 10^{-2}$
Actividad cuantificada total (Bq)	0,50
Actividad colocada (Bq)	0,59
RC (%)	85,83

Aunque el cálculo del rendimiento de la columna AG1-X8 para uranio nos da 85-86%, muy parecida a UTEVA. Si hacemos lo mismo para el plutonio se obtiene los resultados de la tabla 3.2.9 y podemos confirmar que el porcentaje de plutonio que queda es mucho mayor para la columna AG1-X8 que para UTEVA, 17,7% contra 0,77% respectivamente.

Tabla 3.2.9. Porcentaje de plutonio en la fracción de uranio separada por AG1-X8

Actividad cuantificada de ^{242}Pu (Bq)	0,17
Actividad de ^{242}Pu colocada (Bq)	0,94
% Pu	17,73

Y si observamos el espectro de fracción de Pu separado por AG1-X8, que es muy parecido al de UTEVA, casi que no quedó nada de ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U , se puede identificar apenas un pequeño pico de ^{238}U .

Figura 3.2.3. Espectro alfa de fracción de ^{242}Pu separada por UTEVA + ^{232}U

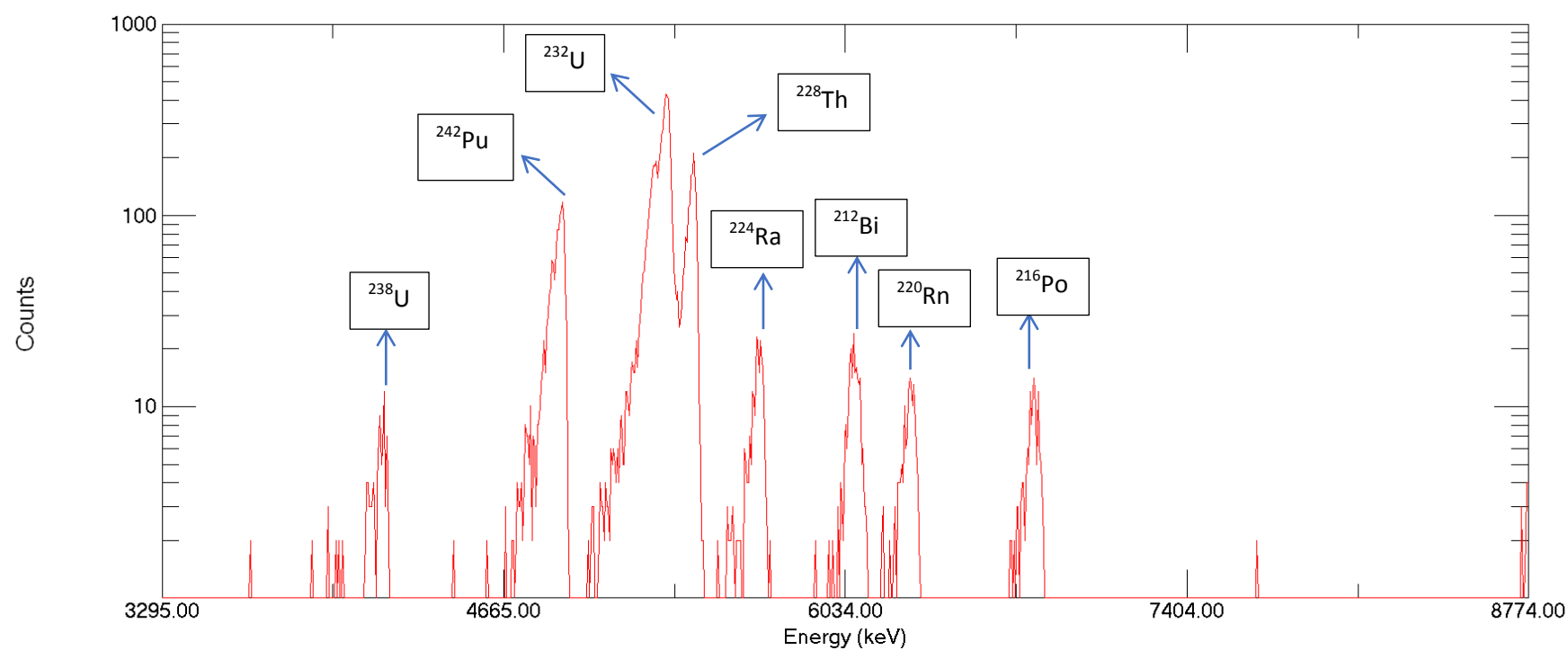


Figura 3.2.4. Espectro alfa de fracción de U separada por UTEVA + ^{232}U

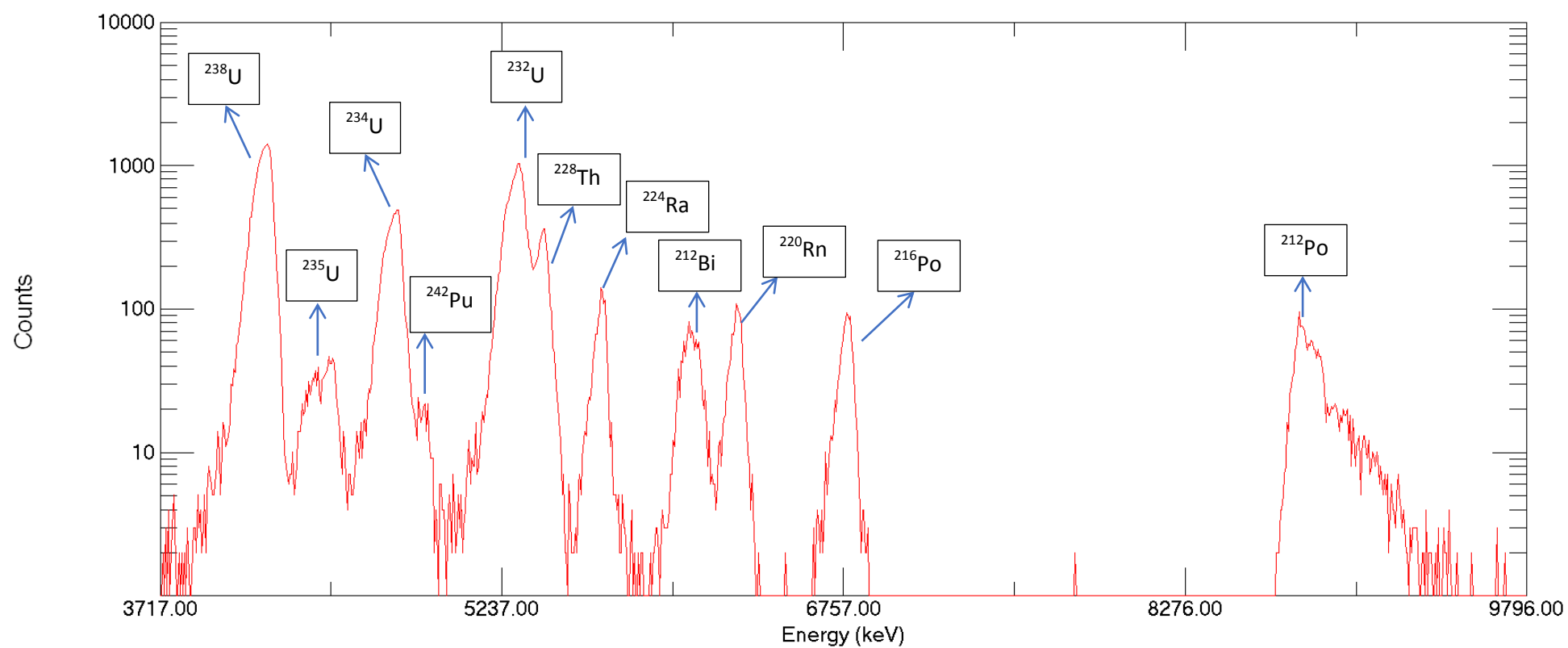


Figura 3.2.5. Espectro alfa de fracción de ^{242}Pu separada por AG1-X8 + ^{232}U

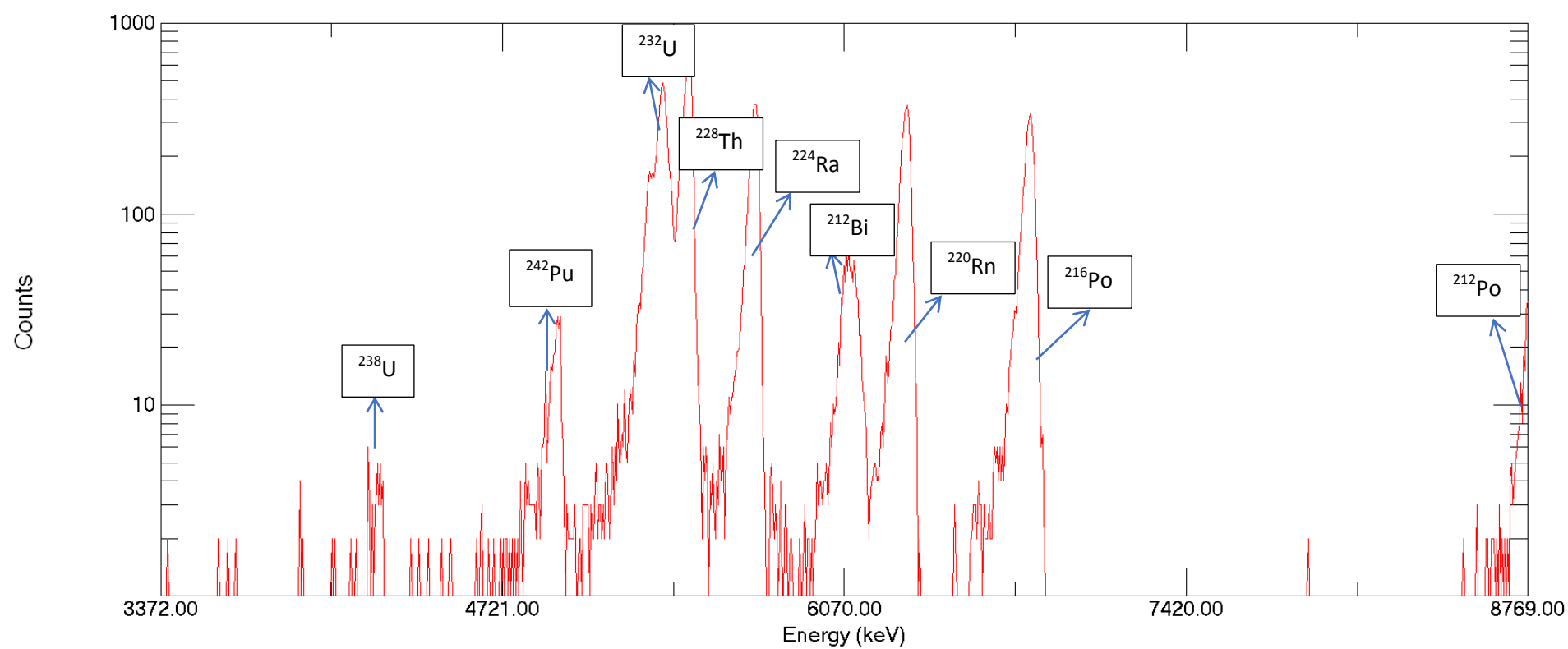
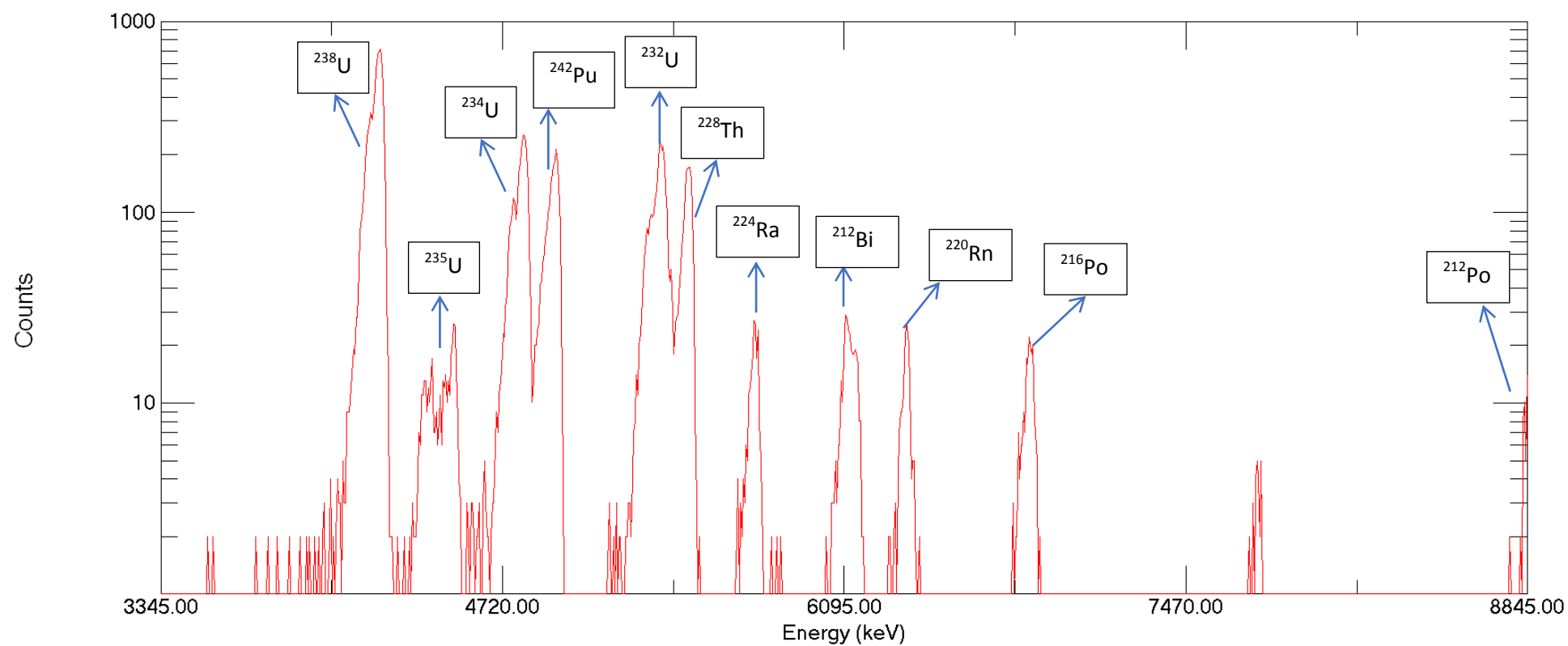


Figura 3.2.6. Espectro alfa de fracción de uranio separada por AG1-X8 + ^{232}U



3.3. ETAPA 3: Límite de detección y cuantificación para espectrometría alfa

La habilidad de cuantificar un elemento o molécula en química o matrices biológicas usando un método analítico específico es usualmente vista en términos de límites de detección. Este límite de detección es un número expresado en unidades de concentración (o cantidades), que describe el mínimo nivel de concentración (o cantidad) del elemento que un analista puede determinar cómo estadísticamente diferente de un blanco analítico. El problema es que el límite de detección calculado para un elemento puede fácilmente variar un orden de magnitud a través del uso de diferentes aproximaciones estadísticas. Por eso IUPAC, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, define al límite de detección, como al valor “expresado como una concentración (o cantidad), que es derivada de una medida pequeña, que puede ser detectada con una certeza razonable para un dado procedimiento analítico”. Y la Sociedad Americana de Química (ACS) lo define como “la más baja concentración de analito que un proceso analítico puede detectar” ⁽⁹⁾.

Para entender que una medida razonablemente cierta o una detección de confianza, el método de medición, así como los errores (incluyendo ruidos) asociados con la medición, deben ser bien entendidos.

Para esto medimos el fondo de cada una de las cámaras alfa, ver tabla 3.3.1.

Se tomó solo las cuentas, n, de la región energética o canales con los que se va a trabajar en general, correspondientes al ²³⁸U, ²³⁵U, ²³⁴U y ²³²U.

Tabla 3.3.1. Resultados de medición de fondo de cámaras alfa

Nº de Cámara	t (s)*	n (cuentas)	u(n)	n/t (cuentas/s)
1	587301	52	7	0,000089
2	586175	36	6	0,000061
3	586195	31	5	0,000053
4	586193	151	12	0,000260
5	586192	31	5	0,000053
6	586197	57	7	0,000097

(*t: tiempo de medición real)

Con los datos de medición antes obtenidos de rendimiento en los ensayos realizados durante el trabajo al pH elegido, ver tabla 3.3.2, se obtuvo la media del rendimiento e incertidumbre del mismo, u (ε), con la ecuación 3.3.1.

$$u(\varepsilon) = \sigma / \sqrt{N} \quad \text{Ecuación 3.3.1}$$

σ : desvío estándar de los valores medidos

N: cantidad de valores medidos

Tabla 3.3.2. Cálculo de la media e incertidumbre del rendimiento a pH 4,5

pH	ε
4,5	0,17
4,5	0,20
4,5	0,30
4,5	0,29
4,5	0,13
4,5	0,14
4,5	0,24
4,5	0,25
4,5	0,21
4,5	0,21
4,5	0,22
4,5	0,16
4,5	0,16
4,5	0,26
4,5	0,24
4,5	0,21
4,5	0,23
Media ε	0,21
Desvío Estándar	0,049
$u(\varepsilon)$	0,012

Con esto se pudo calcular la actividad de fondo de cada una de las cámaras, con la ecuación 3.3.2.

$$A = \frac{n}{t \cdot \varepsilon} \quad \text{Ecuación 3.3.2}$$

A partir de esto, sabiendo que la actividad depende de las cuentas medidas, tiempo y rendimiento, podemos calcular la incertidumbre del mismo a partir de la ecuación 3.3.3.

$$u(A) = \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \cdot u(n)^2 + \left(\frac{n}{\varepsilon}\right)^2 \cdot u(\varepsilon)^2} \quad \text{Ecuación 3.3.3}$$

Los resultados obtenidos para cada cámara se encuentran en la tabla 3.3.3.

Tabla 3.3.3. Actividad e incertidumbre del fondo de cámaras alfa

Nº de Cámara	t (s)	n	u(n)	ε	u(ε)	A (Bq)	u(A) (Bq)
1	587301	52	7	0,21	0,012	0,00042	0,000061
2	586175	36	6	0,21	0,012	0,00029	0,000051
3	586195	31	5	0,21	0,012	0,00025	0,000042
4	586193	151	12	0,21	0,012	0,00120	0,000120
5	586192	31	5	0,21	0,012	0,00025	0,000042
6	586197	57	7	0,21	0,012	0,00046	0,000062

Para calcular el límite de detección y cuantificación se usó la ecuación 3.3.4, 3.3.5 basada en la norma ISO 11929:2010 ⁽¹⁰⁾.

$$A^* = k_{1-\alpha} \cdot \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \cdot u(n)^2} \quad \text{Ecuación 3.3.4}$$

A^* : Límite de detección para espectrometría alfa

$k_{1-\alpha}$: factor de cobertura para un intervalo de confianza de error tipo I

$$A^\# = k_{1-\alpha} \cdot \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \cdot u(n)^2} + k_{1-\beta} \cdot \frac{1}{t} \sqrt{\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 \cdot u(n)^2 + (A^\#)^2 \cdot u(\varepsilon)^2} \quad \text{Ecuación 3.3.5}$$

$A^\#$: Límite de cuantificación para espectrometría alfa

$k_{1-\beta}$: factor de cobertura para un intervalo de confianza de error tipo II

La solución de la ecuación 3.3.5 es la ecuación 3.3.6, donde se asume que el $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta}$.

$$A^\# = k \cdot \frac{1}{t \cdot \varepsilon} \cdot \frac{k + 2\sqrt{n}}{1 - \left(k \cdot \frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2} \quad \text{Ecuación 3.3.6}$$

k: factor de cobertura para un intervalo de confianza

Los resultados de límite de detección y cuantificación para cada cámara se encuentran en la tabla 3.3.4.

Tabla 3.3.4. Límite de detección y cuantificación de cámaras alfa basado en la Norma ISO 11929:2010

Nº de Cámara	A* (Bq)	A# (Bq)
1	0,00011	0,00027
2	0,00010	0,00023
3	0,00008	0,00021
4	0,00019	0,00043
5	0,00008	0,00021
6	0,00011	0,00028

Otro método aceptado por muchos, es el de Currie ⁽¹¹⁾. En el cual al igual que el método anterior define dos niveles a partir de error tipo I (α), que se tome como valor verdadero cuando no lo es, y el error tipo II (β), que se tome como falso un valor verdadero. Para el error tipo I, define un valor de nivel crítico, L_c , por encima del cual la señal observada va a ser detectada y se diferencia del blanco o fondo del equipo. Este va a ser nuestro Límite de detección. A partir de este valor crítico y con error de tipo II, define L_d (límite de detección, por encima del cual se puede cuantificar), que va a ser nuestro límite de cuantificación. Para ambos tipos de error el intervalo de confianza es del 95%. Para un conteo de fondo menor a 70 cuentas, como es nuestro caso, se debe hacer una corrección ⁽¹²⁾, por lo que L_c y L_d quedarían como las ecuaciones 3.3.7 y 3.3.8.

$$L_c = 0,1.B + 1,64.\sqrt{B} \quad \text{Ecuación 3.3.7}$$

$$L_d = 1,1(2,71 + 3,29.\sqrt{B} + 0,1.B) \quad \text{Ecuación 3.3.8}$$

B : cuentas medidas de fondo

Para informar en función de las unidades que se requieran, se lo divide por un factor (K) que agrupe todos los términos y unidades que intervenga o de las cuales dependa este límite calculado, ver ecuación 3.3.9.

$$K = t.\varepsilon \quad \text{Ecuación 3.3.9}$$

Los resultados de los límites obtenidos por este método se pueden ver en la tabla 3.3.5.

Tabla 3.3.5. Límite de detección y cuantificación de cámaras alfa por el método de Currie

Nº de Cámara	t (s)	B (ctas)	ϵ	L_c/K (Bq)	L_d/K (Bq)
1	587301	52	0,213	0,00014	0,00028
2	586175	36	0,213	0,00011	0,00023
3	586195	31	0,213	0,00010	0,00021
4	586193	151	0,213	0,00028	0,00051
5	586192	31	0,213	0,00010	0,00021
6	586197	57	0,213	0,00014	0,00029

Si comparamos los resultados de ambos métodos, son muy parecidos (Ver tabla 3.3.6). Para algunos casos el método de Currie da un poco más alto ambos límites, como es el caso de la cámara 4, en el cual el conteo es mayor a 70 cuentas, siendo más conservador el resultado ante un conteo mayor, lo cual es razonable. Pero la espectrometría alfa, en general, presenta un conteo de fondo muy bajo por lo tanto los límites de detección y cuantificación también debería ser bajos. Esto explica porque los métodos con un conteo menor a 70 cuentas dan resultados muy similares a pesar que el método Currie es un poco más conservador, el error que se puede cometer con un conteo bajo es mucho menor.

Tabla 3.3.6. Diferencia % entre métodos para determinar el límite de detección y cuantificación

Nº de Cámara	A^* (mBq)	$A\#$ (mBq)	L_d/K (mBq)	L_c/K (mBq)	$(L_d/K - A^*)$ (%)	$(L_c/K - A\#)$ (%)
1	0,11	0,27	0,140	0,28	17,77	4,58
2	0,096	0,23	0,110	0,23	10,71	1,24
3	0,080	0,21	0,098	0,21	18,24	0
4	0,19	0,43	0,280	0,51	31,92	16,07
5	0,080	0,21	0,098	0,21	18,24	0
6	0,11	0,28	0,140	0,29	22,57	5,46

Conclusiones

Se concluye que hay una influencia del pH en el rendimiento de la electrodeposición y por lo tanto en la medición de espectrometría alfa, que varía según el analito de interés que se quiera medir. Para nuestro caso que es el uranio, ya en un rango de pH entre 4 a 5 ya podemos decir que se obtiene un rendimiento aceptable, por arriba del 20%, con lo cual da un margen para trabajar dependiendo de los recursos a disposición. Pero se observa que a pH 4,5 hay un mayor rendimiento global de la técnica, es decir de la electrodeposición, de la medición en el equipo y de la separación, si la hubiera. Esto también reafirma la importancia de separar si existieran otros elementos en la muestra que también se quisieran medir, ya que se necesitan condiciones particulares de preparación de la fuente para obtener buenos rendimientos. En los resultados de la segunda etapa, para el ^{242}Pu el rendimiento fue bastante más bajo en estas condiciones. Además, el ^{242}Pu representa en sí una contaminación para las muestras en la que se quiere medir uranio, ya que se solapa con el pico de ^{234}U dificultando la delimitación de los picos de cada isótopo, e impide obtener un correcto conteo de cada pico. Por esto se procedió a probar dos métodos de separación. Comparando las dos columnas de resina UTEVA y AG1-X8, centrándonos en la separación de uranio, se evidencia que la resina UTEVA presenta mejores resultados a la hora de obtener un espectro más limpio de otros elementos, a pesar de obtener una fracción de uranio con altos rendimientos de ambas columnas. A su vez que los tiempos requeridos para pasar por columna son menores, ya que prácticamente la resina UTEVA no requiere preparación y los volúmenes de lavados y elución son menores en general.

Los límites de detección y cuantificación están alrededor de 0,0001 Bq y 0,00025 Bq respectivamente. Es posible medir muestras de baja actividad. Pero para medir estas actividades de fondo se tuvo que medir durante casi 7 días, por lo que muestras de actividad en estos órdenes requieren tiempos de medición prolongados. En comparación con las fuentes preparadas que contenían una actividad de alrededor de 0,5 Bq, en las cuales con un día de medición alcanzaba para obtener un conteo cuantificable.

Este estudio favorece el trabajo en el laboratorio de DPA, dando respuestas a los requerimientos que puedan surgir por partes de los clientes ya sea por necesidad de una respuesta rápida u otras cuestiones, y optimiza la técnica pudiendo tomar decisiones a partir de la evidencia obtenida mediante los ensayos. Usando el pH óptimo para un máximo rendimiento, sabiendo que a la hora de realizar una separación las ventajas y desventajas que presenta cada columna, y teniendo en cuenta los límites de detección y cuantificación, y en tal caso saber si es posible medir una muestra por esta técnica.

Se puede profundizar a futuro en las condiciones de electrodeposición como el tiempo. También se puede estudiar las condiciones para algún otro analito de interés que se necesite analizar en el laboratorio a pedido de clientes, siguiendo la misma metodología de trabajo. Y para esto también se debería analizar y/o ajustar los métodos de separación para este nuevo elemento.

ANEXO 1- Tabla de Resultados de Medición por espectrometría alfa y cálculo de rendimiento.

pH	U (μg)	Bq/muestra	Tiempo de med (s)	Isótopo	Ctas	Ctas/s	ε(%)
2	47,8	0,81	187746	²³⁸ U	26300	0,140	23,71
	47,8	0,81	187746	²³⁵ U	1069	0,006	20,96
	47,8	0,81	187746	²³⁴ U	9099	0,048	24,81
2	47,8	0,81	187746	²³⁸ U	20445	0,110	18,43
	47,8	0,81	187746	²³⁵ U	828	0,004	16,24
	47,8	0,81	187746	²³⁴ U	6958	0,037	18,97
2	47,8	0,81	151403	²³⁸ U	6497	0,043	7,26
	47,8	0,81	151403	²³⁵ U	286	0,002	6,95
	47,8	0,81	151403	²³⁴ U	2225	0,015	7,52
2	47,8	0,81	151379	²³⁸ U	14062	0,093	15,72
	47,8	0,81	151379	²³⁵ U	576	0,004	14,01
	47,8	0,81	151379	²³⁴ U	4832	0,032	16,34
2,5	47,8	0,81	596959	²³⁸ U	54185	0,091	15,36
	47,8	0,81	596959	²³⁵ U	2182	0,004	13,46
	47,8	0,81	596959	²³⁴ U	18501	0,031	15,87
2,5	47,8	0,81	596959	²³⁸ U	77483	0,130	21,97
	47,8	0,81	596959	²³⁵ U	3455	0,006	21,31
	47,8	0,81	596959	²³⁴ U	27133	0,045	23,27
2,5	47,8	0,81	163858	²³⁸ U	8920	0,054	9,21
	47,8	0,81	163858	²³⁵ U	390	0,002	8,76
	47,8	0,81	163858	²³⁴ U	9191	0,056	28,71
2,5	47,8	0,81	151117	²³⁸ U	6138	0,041	6,87
	47,8	0,81	151117	²³⁵ U	272	0,002	6,63
	47,8	0,81	151117	²³⁴ U	1954	0,013	6,62
3	47,8	0,81	162581	²³⁸ U	20868	0,130	21,72
	47,8	0,81	162581	²³⁵ U	917	0,006	20,76
	47,8	0,81	162581	²³⁴ U	7246	0,045	22,82
3	47,8	0,81	162578	²³⁸ U	20403	0,130	21,24
	47,8	0,81	162578	²³⁵ U	890	0,006	20,15
	47,8	0,81	162578	²³⁴ U	6939	0,043	21,85
3	47,8	0,81	304938	²³⁸ U	22609	0,074	12,55
	47,8	0,81	304938	²³⁵ U	961	0,003	11,60
	47,8	0,81	304938	²³⁴ U	7689	0,025	12,91

pH	U (μg)	Bq/muestra	Tiempo de med (s)	Isótopo	Ctas	Ctas/s	ε(%)
3	47,8	0,81	304938	²³⁸ U	25307	0,083	14,05
	47,8	0,81	304938	²³⁵ U	1105	0,004	13,34
	47,8	0,81	304938	²³⁴ U	8783	0,029	14,74
3	47,8	0,81	65486	²³⁸ U	4418	0,067	11,42
	47,8	0,81	65486	²³⁵ U	177	0,003	9,95
	47,8	0,81	65486	²³⁴ U	1466	0,022	11,46
3	47,8	0,81	65501	²³⁸ U	4031	0,062	10,41
	47,8	0,81	65501	²³⁵ U	180	0,003	10,12
	47,8	0,81	65501	²³⁴ U	1350	0,021	10,55
3,5	47,8	0,81	77651	²³⁸ U	9334	0,120	20,34
	47,8	0,81	77651	²³⁵ U	417	0,005	19,77
	47,8	0,81	77651	²³⁴ U	3193	0,041	21,05
3,5	47,8	0,81	77651	²³⁸ U	8939	0,120	19,48
	47,8	0,81	77651	²³⁵ U	364	0,005	17,26
	47,8	0,81	77651	²³⁴ U	3099	0,040	20,43
3,5	47,8	0,81	402212	²³⁸ U	15984	0,040	6,73
	47,8	0,81	402212	²³⁵ U	672	0,002	6,15
	47,8	0,81	402212	²³⁴ U	5355	0,013	6,82
3,5	47,8	0,81	402212	²³⁸ U	18421	0,046	7,75
	47,8	0,81	402212	²³⁵ U	804	0,002	7,36
	47,8	0,81	402212	²³⁴ U	6311	0,016	8,03
4	47,8	0,81	19178	²³⁸ U	2651	0,140	23,39
	47,8	0,81	19178	²³⁵ U	100	0,005	19,20
	47,8	0,81	19178	²³⁴ U	859	0,045	22,93
4	47,8	0,81	19169	²³⁸ U	2425	0,130	21,41
	47,8	0,81	19169	²³⁵ U	123	0,006	23,62
	47,8	0,81	19169	²³⁴ U	910	0,047	24,30
4	47,8	0,81	157864	²³⁸ U	19869	0,130	21,30
	47,8	0,81	157864	²³⁵ U	849	0,005	19,80
	47,8	0,81	157864	²³⁴ U	6752	0,043	21,89
4	47,8	0,81	157866	²³⁸ U	17402	0,110	18,65
	47,8	0,81	157866	²³⁵ U	759	0,005	17,70
	47,8	0,81	157866	²³⁴ U	6084	0,039	19,73
4,5	47,8	0,81	429943	²³⁸ U	44076	0,100	17,35
	47,8	0,81	429943	²³⁵ U	1927	0,005	16,50

pH	U (μg)	Bq/muestra	Tiempo de med (s)	Isótopo	Ctas	Ctas/s	ε(%)
	47,8	0,81	429943	²³⁴ U	15218	0,035	18,12
4,5	47,8	0,81	429870	²³⁸ U	50241	0,120	19,78
	47,8	0,81	429870	²³⁵ U	2135	0,005	18,28
	47,8	0,81	429870	²³⁴ U	17255	0,040	20,55
4,5	47,8	0,81	210345	²³⁸ U	26699	0,130	21,48
	47,8	0,81	210345	²³⁵ U	1141	0,005	19,97
	47,8	0,81	210345	²³⁴ U	9456	0,045	23,01
4,5	47,8	0,81	210345	²³⁸ U	26360	0,130	21,21
	47,8	0,81	210345	²³⁵ U	1091	0,005	19,09
	47,8	0,81	210345	²³⁴ U	9049	0,043	22,02
5	47,8	0,81	318301	²³⁸ U	44461	0,140	23,64
	47,8	0,81	318301	²³⁵ U	2020	0,006	23,36
	47,8	0,81	318301	²³⁴ U	15280	0,048	24,57
5	47,8	0,81	318301	²³⁸ U	30469	0,100	16,20
	47,8	0,81	318301	²³⁵ U	1180	0,004	13,65
	47,8	0,81	318301	²³⁴ U	10565	0,033	16,99
5	47,8	0,81	411144	²³⁸ U	52960	0,130	21,80
	47,8	0,81	411144	²³⁵ U	2205	0,005	19,74
	47,8	0,81	411144	²³⁴ U	18338	0,045	22,83
5	47,8	0,81	411152	²³⁸ U	49943	0,120	20,56
	47,8	0,81	411152	²³⁵ U	2126	0,005	19,04
	47,8	0,81	411152	²³⁴ U	17388	0,042	21,65
5,5	47,8	0,81	411080	²³⁸ U	48180	0,120	19,83
	47,8	0,81	411080	²³⁵ U	2064	0,005	18,48
	47,8	0,81	411080	²³⁴ U	16504	0,040	20,55
5,5	47,8	0,81	411082	²³⁸ U	19637	0,048	8,08
	47,8	0,81	411082	²³⁵ U	866	0,002	7,76
	47,8	0,81	411082	²³⁴ U	6771	0,016	8,43
5,5	47,8	0,81	152623	²³⁸ U	15479	0,100	17,16
	47,8	0,81	152623	²³⁵ U	629	0,004	15,17
	47,8	0,81	152623	²³⁴ U	5440	0,036	18,25
5,5	47,8	0,81	152625	²³⁸ U	9349	0,061	10,37
	47,8	0,81	152625	²³⁵ U	368	0,002	8,88
	47,8	0,81	152625	²³⁴ U	3228	0,021	10,83
6	47,8	0,81	19120	²³⁸ U	2164	0,110	19,15
	47,8	0,81	19120	²³⁵ U	108	0,006	20,79
	47,8	0,81	19120	²³⁴ U	795	0,042	21,28

pH	U (μg)	Bq/muestra	Tiempo de med (s)	Isótopo	Ctas	Ctas/s	ε(%)
6	47,8	0,81	19122	²³⁸ U	2165	0,110	19,16
	47,8	0,81	19122	²³⁵ U	114	0,006	21,95
	47,8	0,81	19122	²³⁴ U	710	0,037	19,01
6	47,8	0,81	152628	²³⁸ U	16066	0,110	17,81
	47,8	0,81	152628	²³⁵ U	3962	0,026	95,56
	47,8	0,81	152628	²³⁴ U	5469	0,036	18,34
6	47,8	0,81	152632	²³⁸ U	16814	0,110	18,64
	47,8	0,81	152632	²³⁵ U	704	0,005	16,98
	47,8	0,81	152632	²³⁴ U	5858	0,038	19,65
6,5	47,8	0,81	585424	²³⁸ U	25896	0,044	7,49
	47,8	0,81	585424	²³⁵ U	8152	0,014	51,26
	47,8	0,81	585424	²³⁴ U	9163	0,016	8,01
6,5	47,8	0,81	585426	²³⁸ U	21191	0,036	6,13
	47,8	0,81	585426	²³⁵ U	943	0,002	5,93
	47,8	0,81	585426	²³⁴ U	7291	0,012	6,38
6,5	47,8	0,81	150299	²³⁸ U	8573	0,057	9,65
	47,8	0,81	150299	²³⁵ U	369	0,003	9,04
	47,8	0,81	150299	²³⁴ U	2974	0,020	10,13
6,5	47,8	0,81	150300	²³⁸ U	4111	0,027	4,63
	47,8	0,81	150300	²³⁵ U	154	0,001	3,77
	47,8	0,81	150300	²³⁴ U	1322	0,009	4,50
6,5	47,8	0,81	318268	²³⁸ U	32308	0,100	17,18
	47,8	0,81	318268	²³⁵ U	1591	0,005	18,40
	47,8	0,81	318268	²³⁴ U	10510	0,033	16,90
6,5	47,8	0,81	318268	²³⁸ U	25569	0,080	13,60
	47,8	0,81	318268	²³⁵ U	1089	0,003	12,60
	47,8	0,81	318268	²³⁴ U	8722	0,027	14,03
7	47,8	0,81	187635	²³⁸ U	18949	0,100	17,09
	47,8	0,81	187635	²³⁵ U	1883	0,010	36,94
	47,8	0,81	187635	²³⁴ U	6482	0,035	17,68
7	47,8	0,81	187635	²³⁸ U	11156	0,059	10,06
	47,8	0,81	187635	²³⁵ U	473	0,003	9,28
	47,8	0,81	187635	²³⁴ U	3782	0,020	10,32
7	47,8	0,81	150370	²³⁸ U	13059	0,087	14,70
	47,8	0,81	150370	²³⁵ U	602	0,004	14,74
	47,8	0,81	150370	²³⁴ U	4368	0,029	14,87

pH	U (μg)	Bq/muestra	Tiempo de med (s)	Isótopo	Ctas	Ctas/s	ε(%)
7	47,8	0,81	150372	²³⁸ U	9614	0,064	10,82
	47,8	0,81	150372	²³⁵ U	433	0,003	10,60
	47,8	0,81	150372	²³⁴ U	3248	0,022	11,06
7	47,8	0,81	418890	²³⁸ U	49549	0,120	20,02
	47,8	0,81	418890	²³⁵ U	2197	0,005	19,31
	47,8	0,81	418890	²³⁴ U	16744	0,040	20,46
7	47,8	0,81	418883	²³⁸ U	23227	0,055	9,38
	47,8	0,81	418883	²³⁵ U	1066	0,003	9,37
	47,8	0,81	418883	²³⁴ U	7954	0,019	9,72

ANEXO 2- Análisis de Varianza y tabla de distribución F

Para realizar el análisis de varianza se calcula:

- La gran media o media general, que es la media de todas las mediciones de todos los grupos y se denota como en la ecuación 3.1.3.

$$\bar{X} = \frac{1}{ab} \sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^b X_{jk} \quad \text{Ecuación 3.1.3}$$

- La variación total, que se denota V , se define como la suma de los cuadrados de las desviaciones de cada medición respecto a la gran media $\bar{X}$, ecuación 3.1.4.

$$V = \sum_{jk} (X_{jk} - \bar{X})^2 \quad \text{Ecuación 3.1.4}$$

Expresamos esta última como la ecuación 3.1.5.

$$X_{jk} - \bar{X} = (X_{jk} - \bar{X}_j) + (\bar{X}_j - \bar{X}) \quad \text{Ecuación 3.1.5}$$

Y después elevando al cuadrado y sumando sobre j y k , se obtiene la ecuación 3.1.6 y luego operando un poco más la 3.1.7.

$$\sum_{jk} (X_{jk} - \bar{X})^2 = \sum_{jk} (X_{jk} - \bar{X}_j)^2 + \sum_{jk} (\bar{X}_j - \bar{X})^2 \quad \text{Ecuación 3.1.6}$$

$$\sum_{jk} (X_{jk} - \bar{X})^2 = \sum_{jk} (X_{jk} - \bar{X}_j)^2 + b \sum_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2 \quad \text{Ecuación 3.1.7}$$

La primera suma que aparece en el lado derecho de las ecuaciones es la variación dentro de los grupos (ya que se trata de los cuadrados de las desviaciones de las X_{jk} respecto a las medias de los grupos $\bar{X}_j$). Y la vamos a denominar V_w , ecuación 3.1.8.

$$V_w = \sum_{jk} (X_{jk} - \bar{X}_j)^2 \quad \text{Ecuación 3.1.8}$$

La segunda suma, es la variación entre los grupos (ya que se trata de los cuadrados de las desviaciones de las medidas de los grupos $\bar{X}_j$ respecto a la gran media $\bar{X}$) y la denominaremos V_B , ecuación 3.1.9.

$$V_B = \sum_{jk} (\bar{X}_j - \bar{X})^2 = b \sum_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2 \quad \text{Ecuación 3.1.9}$$

Las X_{jk} difieren de la media poblacional μ_j correspondiente a cada grupo j en un error aleatorio que se denota ε_{jk} ; ecuación 3.1.10.

$$X_{jk} = \mu_j + \varepsilon_{jk} \quad \text{Ecuación 3.1.10}$$

Se supone que estos errores están distribuidos de manera normal con media 0 y varianza σ^2 . Si μ es la media de la población de todos los grupos y si se denota $\alpha_j = \mu_j - \mu$, entonces $\mu_j = \mu + \alpha_j$, y la ecuación 3.1.10 queda como la 3.1.11.

$$X_{jk} = \mu + \alpha_j + \varepsilon_{jk} \quad \text{Ecuación 3.1.11}$$

Donde $\sum_j \alpha_j = 0$. De acuerdo con la ecuación 3.1.11 y con la suposición de que ε_{jk} están distribuidas de manera normal con media 0 y varianza σ^2 , concluye que los X_{jk} se pueden considerar como variables aleatorias distribuidas en forma normal, con media μ y varianza σ^2 .

La hipótesis nula de que todas las medias de los grupos son iguales está dada por $(H_0: \alpha_j = 0; j = 1, 2, \dots, a)$ o lo que es equivalente, por $(H_0: \mu_j = \mu; j = 1, 2, \dots, a)$. Si H_0 es verdadera, todas las poblaciones de los grupos tendrán la misma distribución normal (es decir, con la misma media y varianza). En estos casos, sólo hay un grupo poblacional (es decir, todos los grupos son estadísticamente idénticos); en otras palabras, no hay diferencia significativa entre los grupos.

Como se puede demostrar los valores esperados de V_w , V_B y V están dados por las ecuaciones 3.1.12, 3.1.13 y 3.1.14:

$$E(V_w) = a(b-1)\sigma^2 \quad \text{Ecuación 3.1.12}$$

$$E(V_B) = (a-1)\sigma^2 + b \sum_j \alpha_j^2 \quad \text{Ecuación 3.1.13}$$

$$E(V) = (ab-1)\sigma^2 + b \sum_j \alpha_j^2 \quad \text{Ecuación 3.1.14}$$

De acuerdo con la primera ecuación 3.1.12 se obtiene la ecuación 3.1.15 y 3.1.16:

$$E \left[\frac{V_w}{a(b-1)} \right] = \sigma^2 \quad \text{Ecuación 3.1.15}$$

$$\hat{S}_W^2 = \frac{V_W}{a(b-1)} \quad \text{Ecuación 3.1.16}$$

$\hat{S}^2$ siempre es la mejor estimación (insesgada) de σ^2 , sin importar si H_0 es o no verdadera. Por otro lado, de acuerdo con las otras ecuaciones, se ve que sólo si H_0 es verdadera (es decir $\alpha_j = 0$) se obtendrá la ecuación 3.1.17 y 3.1.18:

$$E\left(\frac{V_B}{a-1}\right) = \sigma^2 \quad \text{Ecuación 3.1.17}$$

$$E\left(\frac{V}{ab-1}\right) = \sigma^2 \quad \text{Ecuación 3.1.18}$$

$$\hat{S}_B^2 = \frac{V_B}{a-1} \quad \text{Ecuación 3.1.19}$$

$$\hat{S}^2 = \frac{V}{ab-1} \quad \text{Ecuación 3.1.20}$$

Y las ecuaciones 3.1.19 y 3.1.20 proporcionan una estimación insesgada de σ^2 . Pero si H_0 no es verdadera, entonces vale la ecuación 3.1.21:

$$E(\hat{S}_B^2) = \sigma^2 + \frac{b}{a-1} \sum_j \alpha_j^2 \quad \text{Ecuación 3.1.21}$$

Empleando la propiedad aditiva de ji cuadrada se pueden probar los siguientes teoremas fundamentales que se refieren a las distribuciones de variaciones V_W , V_B y V :

- **TEOREMA 1:** V_W/σ^2 tienen una distribución ji cuadrada con $a(b-1)$ grados de libertad.
- **TEOREMA 2:** Bajo la hipótesis nula H_0 , V_B/σ^2 y V/σ^2 tienen distribuciones ji cuadrada con $a-1$ y $ab-1$ grados de libertad, respectivamente.

Es importante subrayar que el teorema 1 es válido, ya sea o no H_0 verdadera, mientras que el teorema 2 sólo es válido bajo la suposición de que H_0 es verdadera.

Si la hipótesis nula no es verdadera (es decir, si las medias de los grupos no son iguales), como se ve de acuerdo con la última ecuación, se esperará que $\hat{S}_B^2$ sea mayor que σ^2 , y que este efecto se haga más pronunciado a medida que las discrepancias entra las medias aumente. Por otro lado, de acuerdo con las ecuaciones, puede esperarse que $\hat{S}_W^2$ sea igual a σ^2 sin importar si las medias son o no iguales. Se tiene, entonces, que un buen estadístico para pruebas la hipótesis H_0 es el proporcionado por $\hat{S}_B^2/\hat{S}_W^2$. Si este estadístico es

significativamente grande, se puede concluir que entre las medias de los grupos hay una diferencia significativa y, por lo tanto, se puede rechazar H_0 , si no es así, puede aceptarse H_0 o posponer la decisión hasta hacer más análisis. Para usar el estadístico $\hat{S}_B^2/\hat{S}_W^2$ es preciso conocer la distribución muestral. Este conocimiento lo proporciona el tercer teorema:

- **TEOREMA 3:** El estadístico $F = \frac{\hat{S}_B^2}{\hat{S}_W^2}$ tiene distribución F con $a-1$ y $a(b-1)$ grados de libertad.

Este teorema permite probar la hipótesis nula a determinado nivel de significancia, empleando la distribución F mediante una prueba de cola. Se compara con el F calculado con el de la tabla 2.2, siguiendo los cálculos detallados a continuación en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tabla de Análisis de Varianza ⁽¹³⁾

Variación	Grados de libertad	Cuadrado Medio	F
Entre grupos $V_B = b \sum_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2$	$a - 1$	$\hat{S}_B^2 = \frac{V_B}{a - 1}$	$\frac{\hat{S}_B^2}{\hat{S}_W^2}$
Dentro de grupos $V_W = V - V_B$	$a(b - 1)$	$\hat{S}_W^2 = \frac{V_W}{a(b - 1)}$	
Total $V = V_B + V_W$ $= \sum_{j,k} (X_{jk} - \bar{X})^2$	$ab - 1$	a: cantidad de grupos b: cantidad de datos por grupo	

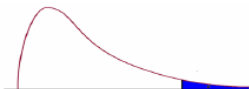
Tabla 2.2. Distribución F

Distribución F 0.05

En las columnas se encuentran los valores F que corresponden al área 0.05 a la derecha

En las columnas se encuentran los grados de libertad del numerador

En los renglones se encuentran los grados de libertad del denominador.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	24	30	40	60	120
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.95	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.87	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35

Para calcular el valor F en excel, se utiliza la función de la distribución F inversa

=distr.f.inv(0.05; gl num; gl den)

© Ing. Jesús Alberto Mellado Bosque

ANEXO 3- Agrupamiento Jerárquico ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

En minería de datos, es una familia general de algoritmos de agrupamiento que construyen grupos anidados fusionando o dividiéndolos sucesivamente.

Las estrategias para agrupamiento jerárquico generalmente caen en dos tipos:

- **Aglomerativas:** Este es un acercamiento ascendente: cada observación comienza en su propio grupo, y los pares de grupos son mezclados mientras uno sube en la jerarquía.
- **Divisivas:** Este es un acercamiento descendente: todas las observaciones comienzan en un grupo, y se realizan divisiones mientras uno baja en la jerarquía.

En general el más usado es el primero, el de tipo aglomerativo. En un enfoque aglomerativo o enfoque ascendente cada muestra se trata como un solo clúster y luego se fusionan, o aglomeran, sucesivamente pares de clústeres hasta que todos los clústeres se hayan fusionado en uno solo.

En esta técnica, inicialmente cada punto de datos se considera como un clúster individual. En cada iteración, los grupos similares se fusionan con otros grupos hasta que se forma un grupo o grupos K.

El algoritmo básico de aglomeración es sencillo:

- Calcular la matriz de proximidad
- Dejar que cada punto de datos sea un clúster
- Repetir: fusionar los dos clústeres más cercanos y actualizar la matriz de proximidad
- Hasta que solo quede un único clúster

La operación clave es el cálculo de la proximidad de dos clústeres.

La técnica de agrupamiento jerárquico puede ser visualizada usando un dendograma. Un dendograma es un diagrama en forma de árbol que registra las secuencias de fusiones o divisiones.

La operación clave en la agrupación jerárquica es combinar repetidamente los dos clústeres más cercanos en un clúster más grande.

Veamos a detalle su funcionamiento:

1. Se comienza calculando la distancia entre cada par de puntos de observación y se almacena en una matriz de distancia.
2. Luego se coloca cada punto en su propio grupo.
3. Luego se comienza a fusionar los pares de puntos más cercanos en base a las distancias de la matriz de distancia y como resultado la cantidad de clústeres disminuye en 1.
4. Luego se recompila la distancia entre el nuevo clúster y los antiguos y los almacena en una nueva matriz de distancia.
5. Por último, repites los pasos 2 y 3 hasta que todos los clústeres se fusionan en uno solo.

Como se puede observar, antes de cualquier agrupamiento es necesario determinar la matriz de proximidad, entre cada punto utilizando una función de distancia. Luego, la matriz se actualiza para mostrar la distancia entre cada clúster. Hay varias maneras de medir la vinculación entre los clústeres para

decidir las reglas de clustering, a menudo se denominan métodos de vinculación.

Enlace completo. Calcula la distancia máxima entre clústeres antes de la fusión. Para cada par de clústeres, el algoritmo los calcula y fusiona para minimizar la distancia máxima entre los clústeres, en otras palabras, la distancia de los elementos más lejanos.

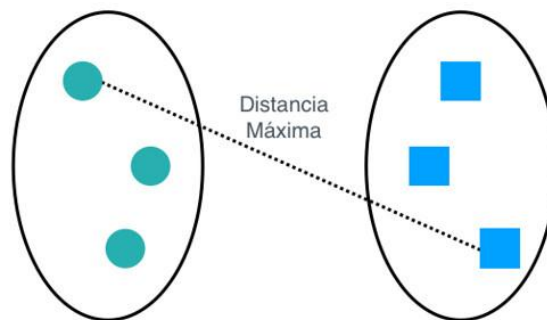


Gráfico 3.1

Enlace simple. La distancia entre dos grupos es la distancia más corta entre dos puntos de cada grupo. Calcula la distancia mínima entre los clústeres antes de la fusión. Este enlace se puede utilizar para detectar valores altos en tu conjunto de datos que pueden ser valores atípicos, ya que se fusionarán al final.

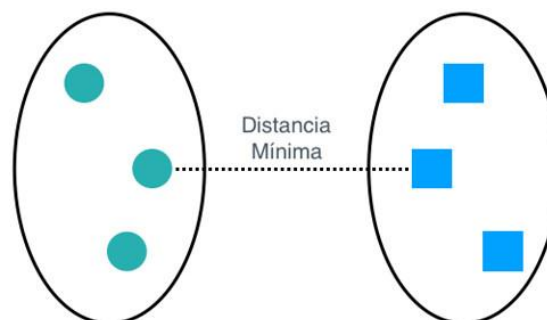


Gráfico 3.2

Enlace promedio. Es similar al enlace completo, pero en este caso, el algoritmo utiliza la distancia media entre los pares de clústeres.

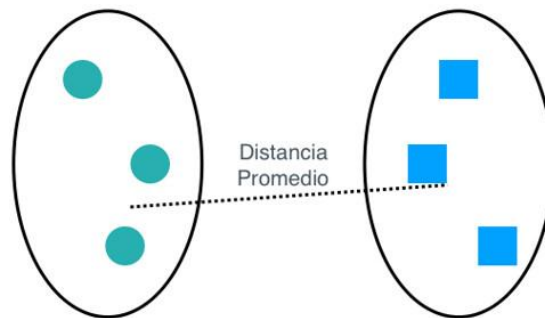


Gráfico 3.3

Método del centroide. Encuentra el centroide del clúster 1 y el centroide del clúster 2, y luego calcula la distancia entre los dos antes de fusionarse.

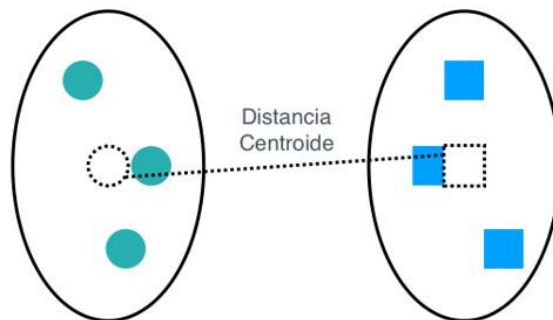


Gráfico 3.4

Método de Ward. En este método se consideran todos los clústeres y el algoritmo calcula la suma de las distancias cuadradas dentro de los clústeres y las fusiona para minimizarlas. Desde un punto de vista estadística, el proceso de aglomeración conduce a una reducción de la varianza de cada clúster resultante.

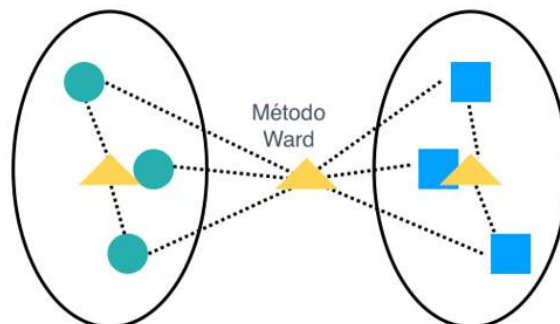


Gráfico 3.5

La elección del método vinculación depende totalmente cada quien y no hay un método rápido y robusto que siempre dé buenos resultados. Diferentes métodos de vinculación conducen a diferentes clustering.

ANEXO 4- Datos básicos de decaimiento de radionucleidos emisores alfa de interes ⁽¹⁾

TABLE 5.1 Basic decay data of alpha emitting radionuclides of interest (DDEP 2017, *NUDAT2 2016).

Nuclide	Half life	E_{α} (keV)	I_{α} (%)	Nuclide	Half life	E_{α} (keV)	I_{α} (%)
²⁰⁸ Po*	2.898 a	5114.9	100	²²⁶ Ra	1600 a	4684	5.95
²⁰⁹ Po	115 a	4977	79			4870.54	94.04
		4979	20	²²⁷ Th*	18.68 d	5668.0	2.06
²¹⁰ Po	138.376 d	5407.45	100			5693.0	1.50
²¹¹ At	7.216 h	5982.4	41.78			5700.8	3.63
²¹¹ Bi	2.15 m	6399.8	16.16			5708.8	8.3
		6750.4	83.56			5713.2	4.89
²¹² Bi	60.54 m	6167.40	25.1			5756.87	20.4
		6207.26	9.7			5807.5	1.27
²¹² Po	0.300 μ s	8954.12	100			5866.6	2.42
²¹³ Po	3.70 μ s	8536.2	100			5959.7	3.00
²¹⁴ Po	162.3 μ s	7833.46	99.99			5977.72	23.5
²¹⁵ Po	1.781 ms	7526.3	99.93			6008.8	2.90
²¹⁶ Po	0.148 s	6906.3	100			6038.01	24.2
²¹⁷ At	32.3 ms	7199.6	99.93	²²⁸ Th	1.9126 a	5435.71	26.0
²¹⁸ Po	3.071 m	6114.68	99.98			5520.08	73.4
²²⁰ Rn	55.8 s	6404.67	99.88	²²⁹ Th*	7340 a	4761	1.0
²²² Rn	3.8232 d	5590.3	99.92			4797.8	1.5
²²³ Ra	11.43 d	5533.96	1.60			4814.6	9.30
		5640.72	10.6			4838	5.0
		5709.50	25.8			4845.3	56.2
		5820.35	49.6			4901.0	10.20
		5852.22	10.0			4967.5	5.97
²²⁴ Ra	3.631 d	5547.86	5.25			4978.5	3.17
		5788.85	94.73			5053	6.6
²²⁵ Ac	10.0 d	5711	1.09	²³⁰ Th*	7.538E4 a	4620.5	23.4
		5739.3	4.16			4687.0	76.3
		5785.0	1.31	²³⁰ U*	20.8 d	5817.5	32.0
		5826.7	2.03			5888.4	67.4
		5834.2	1.6	²³¹ Pa	32670 a	4762.6	1.8
		5835.3	1.24			4795.5	1.2
		5835.6	9.0			4819.8	8.4
		5896.5	6.2			4939.1	1.4
		5898.0	18.9			5023.0	2.9
		5935.1	52.4			5039.9	22.5
						5075.7	1.6
						5103.5	25.3
						5119.9	20
						5122.5	2.8
						5149.96	11.7

Continued

TABLE 5.1 Basic decay data of alpha emitting radionuclides of interest (DDEP 2017, *NUDAT2 2016).—cont'd

Nuclide	Half life	E_{α} (keV)	I_{α} (%)	Nuclide	Half life	E_{α} (keV)	I_{α} (%)
^{232}Th	1.402E10 a	4017.8	21.0	^{238}U	4.468E9 a	4220.2	22.33
		4081.6	78.9			4269.7	77.54
^{232}U	70.6 a	5355.87	30.6	^{238}Pu	87.74 a	5549.70	28.85
		5413.63	69.1			5593.20	71.04
$^{233}\text{U}^*$	1.592E5 a	4729	1.61	^{239}Pu	24100 a	5191.81	11.87
		4783.5	13.2			5231.47	17.14
		4824.2	84.3			5244.43	70.79
^{234}U	2.455E5 a	4804.5	28.42	^{240}Pu	6561 a	5210.54	27.16
		4857.6	71.37			5255.75	72.74
^{235}U	7.04E8 a	4287.7	5.95	^{241}Am	432.2 a	5388.23	1.6
		4397	3.33			5442.80	13.0
		4441.7	18.80			5485.56	84.5
		4474.0	57.19	^{242}Pu	3.73E5 a	4939.6	23.44
		4491.3	3.01			4984.5	76.53
		4580.4	1.28			6069.42	25.0
^{236}U	2.343E7 a	4635.0	3.79	^{242}Cm	162.8 d	6112.72	74.0
		4676.0	4.74			6160.9	4.4
		4522	26.1	^{243}Am	7367 a	5268	1.383
		4571	73.8			5320.9	11.46
		5720.87	30.8			5363.6	86.74
$^{236}\text{Pu}^*$	2.858 a	5767.53	69.1	^{243}Cm	28.9 a	5781.4	1.6
		5767.53	69.1			5838.7	11.3
^{237}Np	2.144E6 a	4720.4	6.43	$^{244}\text{Pu}^*$	8.11E7 a	4546	19.4
		4745.9	3.46			4589	80.5
		4795.0	1.17			5858.92	23.3
		4849.3	9.5	^{244}Cm	18.11 a	5901.74	76.7
		4854.7	23.0				
		4871.8	47.64				
		4887.8	2.02				
		4901.2	2.43				
		4958.3	2.41				

Referencias bibliográficas

- (1) Handbook of Radioactivity Analysis. Radiation Physics and Detectors. Volume 1 (2020) Michael F. L'Annunziata
- (2) Handbook of Radioactivity Analysis. Radiation Physics and Detectors. Volume 2 (2020) Michael F. L'Annunziata
- (3) "Radioactive decay" EPA – United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/radiation/radioactive-decay>
- (4) "Decay Mode and Half-life of Uranium 232" - <https://www.nuclear-power.com/nuclear-power-plant/nuclear-fuel/uranium/uranium-232/decay-half-life-uranium-232/>
- (5) "Modern nuclear chemistry", Walter D. Loveland, David J. Morrissey, Glenn T. Seaborg. Second edition. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2017.
- (6) "Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography", Horwitz. 1992.
- (7) AG ® 1, AG MP-1 and AG 2 Strong Anion Exchange Resin Instruction Manual. BIORAD.
- (8) "Sequential isotopic determination of plutonium, thorium, americium and uranium in the air filter and drinking water samples around the WIPP site", P. Thakur • S. Ballard • J. L. Conca. J Radioanal Nucl Chem (2011) 287:311–321 DOI 10.1007/s10967-010-0684-4.
- (9) "Limit of Detection, a closer look to IUPAC definition" ANALYTICAL CHEMISTRY. VOL. 55. NO. 7, JUNE 1983
- (10) "Determination and Interpretation of Characteristic Limits for Radioactivity Measurements" IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 48, IAEA, VIENNA, 2017. (IAEA/AQ/48)
- (11) "Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination" Application to Radiochemistry, Lloyd A. Currie. Analytical Chemistry Division, National Bureau of Standards, Washington, D. C. 20234. (VOL. 40, NO. 3, MARCH 1968)
- (12) Prichard, H. M., Venso, E. A., and Dodson, C. L. 1992. Liquid Scintillation analysis of Rn²²² in water by alpha-beta determination. Radioactivity and Radiochemistry.



(13) Estadística. Serie Schaum, 4ta Edición 2009. Murray R. Spiegel, Larry J. Stephens. Ed. McGraw-Hill. (Capítulo 16)

(14) “Clustering” <https://scikit-learn.org/stable/modules/clustering.html>

(15) “Teoría de Algoritmo de Agrupamiento Jerárquico”
<https://aprendeia.com/algoritmo-agrupamiento-jerarquico-teoria/>