

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



**“EVALUACION DE METODOLOGIA PARA  
MEDICION DE TRITIO EN AGUA”**

PRESENTADO POR:

**RONAL FRANCISCO UMAÑA HERNANDEZ**

PARA OPTAR AL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

CIUDAD UNIVERSITARIA, ABRIL DE 2008

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

RECTOR :

**MSC. RUFINO ANTONIO QUEZADA SÁNCHEZ**

SECRETARIO GENERAL :

**LIC. DOUGLAS VLADIMIR ALFARO CHÁVEZ**

**FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA**

DECANO :

**ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO**

SECRETARIO :

**ING. OSCAR EDUARDO MARROQUÍN HERNÁNDEZ**

**ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**

DIRECTOR :

**ING. FERNANDO TEODORO RAMÍREZ ZELAYA**

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Trabajo de Graduación previo a la opción al Grado de:

**INGENIERO QUIMICO**

Título :

**“EVALUACION DE METODOLOGIA PARA  
MEDICION DE TRITIO EN AGUA”**

Presentado por :

**RONAL FRANCISCO UMAÑA HERNANDEZ**

Trabajo de Graduación Aprobado por :

Docentes Directores :

**ING. ANA CECILIA DIAZ DE FLAMENCO  
LIC. JULIO ERNESTO PAYES HERNANDEZ**

San Salvador, Abril de 2008

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docentes Directores :

**ING. ANA CECILIA DIAZ DE FLAMENCO**

**LIC. JULIO ERNESTO PAYES HERNANDEZ**

## AGRADECIMIENTOS

Al personal del **Centro de Investigación y Aplicaciones Nucleares** (CIAN) de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura (FIA) de la Universidad de El Salvador (UES), por haberme permitido realizar el presente trabajo de graduación en las instalaciones de sus laboratorios, proporcionando la mayoría de los reactivos y cristalería, requeridos por el método a evaluar, desarrollado por el **Organismo Internacional de Energía Atómica** (OIEA). Así como también, por permitirme el uso del equipo principal para la evaluación del método (Contador de Centelleo Líquido), sin el cual no se habría realizado este trabajo

**Escuela de Ingeniería Química** (EIQ), por proporcionarme a través de la Planta Piloto (PP), parte de los reactivos y cristalería, utilizados en la etapa de análisis de muestras, así como también por facilitarme el equipo de destilación, que es básico para el desarrollo del método de medición de Tritio. Y a todos los **docentes** por su apoyo brindado en el momento oportuno en que fue necesitado.

**Instituto de Geocronología y Geología Isotópica** (INGEIS), Buenos Aires, Argentina; **Instituto de Radioprotección y Dosimetría** (IRD), Río de Janeiro, Brasil; quienes proporcionaron de manera individual y desinteresada un Material de Referencia de Tritio para la evaluación del método desarrollado en el presente trabajo.

Docentes directores: **Ing. Ana Cecilia Díaz de Flamenco** de la EIQ y **Lic. Julio Ernesto Payes Hernández** del CIAN, por su tiempo, ayuda, apoyo y confianza durante todo el proceso de desarrollo del presente trabajo de graduación. Sin ellos, no hubiera sido posible la realización del mismo.

**Lic. Víctor Manuel Segura Lemus** (experto en validación de métodos químicos), por su disponibilidad para la asesoría incondicional durante todo el proceso de desarrollo del presente trabajo.

**“A todos aquellos que siempre están atentos y disponibles”**

## DEDICATORIA

Al gran Maestro de maestros, **Jesús** el hombre Cristificado, que vino a este mundo a entregar su vida por la humanidad y a enseñarnos a vencer los obstáculos que se nos presentan en cada etapa de nuestra vida. El mismo, dijo:

**“Ustedes conocerán la verdad y la verdad los hará libres”**

A **mi mamá** Luisa Hernández y **mi papá** Hilario Humberto Umaña, que han estado conmigo, en estos treinta años de mi vida. **Mis Hermanos:** Mario Antonio, Lilian, Sara, Abel, Adán, Juan José, María Inés, Humberto y Rosa Mélida; que me han dado parte de sí mismos. **Mis compañeros de vivienda**, cómo olvidarlos; Carlos Eduardo, Edwin Adiel y Virginia Marisela, por su amistad. Para ellos y sus seres queridos, pido bendiciones.

A la **Humanidad** en petición a los hombres de ciencia dedicados al desarrollo de aplicaciones nucleares, para que antes de ejecutar sus proyectos examinen cuidadosamente el volumen de residuos radioactivos que generarán y desecharán al medio ambiente, recordándoles que los residuos de baja y media actividad podrían permanecer en el ambiente entre cientos y miles de años.

A **ti**, para recordarte que el momento más feliz de tu vida es éste, el que estás viviendo ahora. El pasado y el futuro, solo son ilusiones del tiempo y de la mente, ellos ocultan a Dios de nuestra mirada. Por eso, no pongas en el olvido lo que en la vida es más cierto, y es que el ayer ya está muerto y el mañana no ha nacido. Por esto, Jesús dijo

**“Miren los lirios, cómo crecen; ni se afanan ni se enredan”**

Por último, te pido medites la siguiente pregunta y te ruego le des tu respuesta: ¿Qué podría acomodarse más adecuadamente a tus necesidades? Aceptar lo que venga tejido en el diseño de tu destino tal como es, y tratar de mejorarlo, pero no cambiarlo.

**“Todos reciban el amor que habita dentro de mi”**

## INDICE GENERAL

INTRODUCCION.....	i
INTRODUCCIÓN A LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS QUÍMICOS.....	1
1.1 DEFINICIÓN Y GENERALIDADES .....	2
1.2 TIPOS DE VALIDACIÓN .....	4
1.2.1 Validación Retrospectiva.....	5
1.2.2 Validación Prospectiva.....	6
1.3 ¿PORQUE ES NECESARIO VALIDAR UN MÉTODO?.....	6
1.4 ¿CUANDO SE DEBEN VALIDAR LOS MÉTODOS? .....	9
1.5 ¿COMO SE DEBEN VALIDAR LOS MÉTODOS? .....	10
1.6 ¿QUIÉN DEBE VALIDAR LOS MÉTODOS? .....	12
1.7 CUAL ES EL GRADO DE VALIDACIÓN REQUERIDO PARA LOS MÉTODOS.....	13
1.8 REQUISITOS ANALÍTICOS PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS .....	15
1.9 DESARROLLO DEL MÉTODO.....	19
1.10 NORMAS BASICAS PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS .....	19
1.11 CONSIDERACIONES EN LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS .....	20
CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO PARA VALIDACIÓN DE MÉTODOS QUÍMICOS .....	22

2.1	TIPOS DE MÉTODOS QUÍMICOS.....	23
2.1.1	Métodos Normalizados .....	23
2.1.2	Métodos no Normalizados.....	23
2.1.3	Métodos desarrollados por el laboratorio .....	25
2.2	CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO.....	25
2.2.1	Características de desempeño por tipo de método .....	25
2.2.2	Características de desempeño por tipo de análisis .....	27
2.3	CONFIRMACIÓN DE IDENTIDAD Y SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD.....	30
2.3.1	Análisis por potencia, disolución y uniformidad de contenido.....	32
2.3.2	Pruebas cuantitativas para la determinación del contenido de impurezas.....	33
2.3.3	Análisis por pruebas de identificación .....	33
2.4	LIMITE DE DETECCIÓN .....	34
2.4.1	Comparación de blanco con blanco enriquecido a una sola concentración...	35
2.4.2	Blanco enriquecido a una sola concentración .....	36
2.4.3	Comparación del comportamiento de blanco con blanco enriquecido a diferentes concentraciones .....	36
2.4.4	Método de comparación Señal/Ruido .....	37
2.5	LIMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	38
2.5.1	Blanco enriquecido a una sola concentración .....	38
2.5.2	Método de comparación de Señal / Ruido.....	39
2.5.3	Método de respuesta de línea base (cromatografía líquida o gaseosa) .....	39
2.5.4	Método de la inyección doble de la muestra de analito .....	40
2.6	LINEALIDAD Y RANGO .....	40
2.6.1	Determinación de la Linealidad e Intervalo del Sistema .....	42
2.6.2	Determinación de la Linealidad e Intervalo del Método .....	43
2.6.3	Criterios de aceptación .....	43
2.7	EXACTITUD .....	43
2.8	VERACIDAD .....	44
2.8.1	Comparación con un método oficial, validado o estandarizado .....	45
2.8.2	Métodos de curvas de respuesta relativa .....	46

2.8.3	Comparación de los resultados obtenidos de un estándar o MRC .....	46
2.8.4	Condiciones para las pruebas de veracidad.....	46
2.8.5	Valores de referencia para las pruebas de veracidad.....	47
2.9	PRECISIÓN.....	49
2.9.1	Evaluación de la precisión.....	51
2.10	INTERCOMPARACIONES .....	51
2.11	ROBUSTEZ.....	52
2.11.1	Prueba de robustez de Youden y Steiner.....	53
2.12	FIDELIDAD.....	55
2.13	FACTOR DE RECUPERACIÓN .....	57
2.13.1	Blanco enriquecido .....	59
2.13.2	Muestra enriquecida.....	60
	TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE.....	61
3.1	TRAZABILIDAD.....	62
3.1.1	Calibración del equipo de medición.....	63
3.1.2	Mediciones Usando Métodos Principales.....	63
3.1.3	Mediciones usando un Material de Referencia de una sustancia pura .....	64
3.1.4	Medición de un Material de Referencia Certificado (MRC).....	64
3.1.5	Medición usando un procedimiento aceptado .....	64
3.1.6	Materiales de referencia en la cadena de trazabilidad.....	65
3.1.7	Caracterización de la trazabilidad .....	67
3.2	DEFINICIÓN DE INCERTIDUMBRE .....	69
3.3	ERROR E INCERTIDUMBRE.....	71
3.3.1	Errores sistemáticos y errores accidentales .....	71
3.3.2	Incertidumbre absoluta e incertidumbre relativa .....	72
3.3.3	Diferencia entre error e incertidumbre.....	73

3.4	MODELOS FÍSICO Y MATEMÁTICO.....	74
3.5	FUENTES DE LA INCERTIDUMBRE.....	76
3.6	CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE.....	77
3.6.1	Evaluación tipo A .....	78
3.6.2	Evaluación tipo B .....	81
3.6.3	Consideraciones en el cálculo de la incertidumbre.....	82
3.7	DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE .....	83
3.7.1	Incertidumbre estándar .....	83
3.7.2	Incertidumbre estándar combinada.....	85
3.7.3	Incertidumbre expandida.....	89
3.8	ETAPAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE .....	93

## TECNICAS Y METODOS PARA MUESTREO Y ANALISIS DE MUESTRAS..... 94

4.1	TECNICA PARA MUESTREO DE AGUA LLUVIA.....	95
4.1.1	Red Global de los Isótopos de la Precipitación, GNIP.....	96
4.1.2	Prácticas de campo generales.....	96
4.1.3	Estrategia de muestreo de agua lluvia .....	97
4.1.4	Envases para el muestreo.....	98
4.2	METODO PARA EL MUESTREO DE AGUA LLUVIA.....	99
4.2.1	Programa OIEA/OMM sobre la composición isotópica de la precipitación.....	99
4.3	TECNICAS PARA ANALISIS DE TRITIO EN MUESTRAS DE AGUA.....	102
4.3.1	Contadores de Gas.....	103
4.3.2	Espectrometría de Centelleo Líquido .....	107
4.3.3	Espectrometría de masa del $^3\text{H}$ mediante $^3\text{He}$ .....	108
4.3.4	Purificación del agua.....	110
4.3.5	Enriquecimiento de $^3\text{H}$ .....	110

4.4	METODO PARA LA PURIFICACIÓN DE AGUA.....	112
4.4.1	Equipos.....	112
4.4.2	Reactivos.....	112
4.4.3	Materiales.....	112
4.4.4	Desarrollo del método.....	113
4.5	METODO PARA LA MEDICIÓN DE TRITIO EN MUESTRAS DE AGUA.....	114
4.5.1	Requisitos previos.....	114
4.5.2	Reactivos.....	115
4.5.3	Materiales.....	115
4.5.4	Equipos.....	116
4.5.5	Descripción de actividades.....	116
4.5.6	Conteo de Tritio por Centelleo Líquido.....	117
4.5.7	Cálculos.....	117
4.5.8	Determinación del factor de recuperación.....	119
	IDENTIFICACION Y CALIFICACION DE EQUIPOS.....	120
5.1	CONTADOR DE CENTELLEO LÍQUIDO.....	121
5.1.1	¿Qué es el contador de Centelleo Líquido?.....	121
5.1.2	Principio de funcionamiento.....	122
5.1.3	Interferente ó Quench.....	124
5.1.4	Eficiencia del sistema de medición.....	125
5.1.5	Nivel de confianza y radiación de fondo.....	126
5.1.6	Factores que afectan la sensibilidad del equipo.....	127
5.1.7	Calibración del contador.....	129
5.1.8	Verificación del comportamiento estadístico del contador.....	129
5.1.9	Precauciones operacionales y Limitaciones.....	133
5.1.10	Riesgos del equipo.....	134
5.1.11	Mantenimiento del equipo.....	135
5.1.12	Especificaciones del tipo de viales para el análisis.....	138
5.1.13	Datos Generales y Requerimientos.....	139

5.1.14	Datos típicos de rendimiento .....	139
5.2	REGULADOR CON REÓSTATO VARIABLE Y AGITADOR MAGNÉTICO .....	141
5.2.1	Datos Generales .....	141
5.2.2	Medidas de seguridad.....	141
5.2.3	Precauciones .....	142
5.2.4	Agitación .....	143
5.2.5	Calentamiento.....	143
5.2.6	Limpieza .....	143
5.2.7	Normas y regulaciones .....	144
5.3	BALANZA ANALÍTICA .....	145
5.3.1	Datos Generales .....	145
5.3.2	Elementos de indicación, mando y conexión de la balanza.....	145
5.3.3	Medidas de Seguridad .....	147
5.3.4	Uso del Menú.....	148
5.3.5	Nivelación de la balanza .....	149
5.3.6	Ajustes de la balanza .....	149
5.3.7	Prueba de la balanza con pesa interna o externa .....	151
5.3.8	Acondicionamiento apropiado de la balanza .....	152
5.3.9	Precauciones para un funcionamiento apropiado.....	153
5.3.10	Mantenimiento y Limpieza.....	154
5.3.11	Características técnicas y accesorios .....	155
5.4	BOMBA PARA RECIRCULACIÓN DE REFRIGERANTE .....	157
5.4.1	Generalidades y especificaciones.....	157
5.4.2	Rendimiento de la bomba .....	158
5.4.3	Identificación de la bomba.....	159
5.4.4	Características de la bomba.....	159
5.4.5	Normas de seguridad.....	160
5.4.6	Conexiones eléctricas .....	161
5.4.7	Funcionamiento .....	161
5.4.8	Instrucciones de servicio.....	162

IDENTIFICACION DE MATERIALES Y REACTIVOS.....	163
6.1 ULTIMA GOLD LLT (COCTEL DE CENTELLEO LÍQUIDO) .....	164
6.1.1 Características de funcionamiento .....	164
6.1.2 Capacidad de carga de agua .....	164
6.1.3 Tipos de agua y orina.....	165
6.1.4 Figura de mérito.....	165
6.1.5 Propiedades de seguridad para la muestra y el usuario.....	165
6.1.6 Preparación del cóctel.....	166
6.1.7 Rendimiento de Ultima Gold LLT .....	166
6.2 PERMANGANATO DE POTASIO.....	169
6.2.1 Generalidades.....	169
6.2.2 Propiedades químicas.....	169
6.2.3 Propiedades físicas y Termoquímicas.....	170
6.2.4 Niveles de toxicidad .....	171
6.2.5 Manejo y equipo de protección personal.....	171
6.2.6 Riesgos.....	171
6.2.7 Acciones de emergencia.....	172
6.2.8 Almacenamiento .....	173
6.2.9 Usos y utilidades.....	173
6.2.10 Precauciones .....	174
6.3 HIDROXIDO DE SODIO.....	175
6.3.1 Generalidades.....	175
6.3.2 Propiedades físicas y termodinámicas .....	175
6.3.3 Propiedades químicas.....	177
6.3.4 Niveles de toxicidad .....	177
6.3.5 Manejo y equipo de protección personal.....	177
6.3.6 Riesgos.....	178
6.3.7 Acciones de emergencia.....	179
6.3.8 Almacenamiento .....	180

NORMAS DE TRABAJO Y RADIOPROTECCION.....	181
7.1 RADIOPROTECCIÓN .....	182
7.1.1 Tipos de fuentes radiactivas.....	182
7.1.2 Tipos de riesgos.....	183
7.1.3 Bases de protección.....	184
7.1.4 Protección frente a radiaciones.....	184
7.1.5 Dosimetría .....	187
7.1.6 Clasificación y delimitación de zonas .....	191
7.2 NORMAS DE TRABAJO EN LABORATORIOS RADIOISÓTOPICOS.....	193
7.2.1 Normas generales de trabajo .....	193
7.2.2 Normas generales de manipulación .....	194
7.2.3 Vigilancia y control de la radiación .....	196
7.2.4 Vigilancia y control de la contaminación.....	197
7.2.5 Niveles de registro .....	198
7.2.6 Monitores de contaminación y radiación .....	199
7.2.7 Vigilancia y control de material radiactivo.....	201
7.2.8 Incidentes con material radiactivo .....	202
7.2.9 Métodos para la descontaminación.....	204
7.2.10 Gestión de los residuos radiactivos.....	206
EVALUACIÓN DE RENDIMIENTO Y ANALISIS DE RESULTADOS .....	211
8.1 CONDICIONES AMBIENTALES DE OPERACIÓN .....	212
8.2 RENDIMIENTO DEL CONTADOR .....	214
8.3 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTEO .....	222
8.4 ESTABLECIENDO CONCENTRACIÓN DE BLANCO .....	223
8.5 NIVELES DE RADIACIÓN DE FONDO .....	224
8.5.1 Análisis estadístico .....	226

8.5.2	Incertidumbre de la radiación de fondo .....	228
8.5.3	Distribución de la radiación de fondo .....	231
8.6	EFICIENCIA DEL MÉTODO DE MEDICIÓN .....	234
8.6.1	Incertidumbre de la eficiencia del método de medición .....	238
8.7	EFICIENCIA DEL MÉTODO DE DESTILACIÓN.....	241
8.7.1	Incertidumbre de la eficiencia del método de destilación.....	243
8.8	LIMITE DE DETECCIÓN DEL METODO DE MEDICIÓN .....	245
8.8.1	Incertidumbre del Límite de Detección .....	246
8.9	ACTIVIDAD DE TRITIO EN AGUA LLUVIA.....	247
8.10	RESUMEN DE RESULTADOS.....	249
	CONCLUSIONES .....	250
	RECOMENDACIONES.....	251
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	254
	ANEXOS .....	257
A.	UNIDADES DE RADIOACTIVIDAD .....	258
B.	RAPIDEZ DE DESTILACIÓN .....	260
C.	EQUIPOS DE LABORATORIO.....	262
D.	ESPECTROS DE MEDICIONES .....	265
E.	CERTIFICADOS DE MATERIALES DE REFERENCIA .....	266
E.1	Orden de recibo del Contador de Centelleo Líquido.....	266
E.2	Certificación del Material de Referencia de Tritio .....	267
E.3	Certificado de Estándares Sellados .....	268

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.8.1	Requisitos analíticos relacionados a características de desempeño .....	17
Tabla 1.8.2	Parámetros de calidad de un método.....	18
Tabla 2.2.1	Características de desempeño según tipo de método.....	26
Tabla 2.2.2	Características de desempeño Según la FAO.....	28
Tabla 2.2.3	Características de desempeño Según la O.M.S.....	29
Tabla 2.2.4	Características de desempeño Según la C.E.E.....	29
Tabla 2.6.1	Rango de trabajo por tipo de análisis .....	42
Tabla 2.11.1	Test de Robustez de Youden para un método analítico .....	54
Tabla 2.13.1	Determinación del Factor de Recuperación.....	58
Tabla 2.13.2	Criterios de aceptación a nivel de trazas.....	60
Tabla 3.7.1	Factores de cobertura para diferentes niveles de confianza.....	89
Tabla 3.7.2	Determinación de t de Student a partir de $\nu$ .....	91
Tabla 5.1.1	Actividad requerida para un nivel de confianza y un error relativo dados.....	127
Tabla 5.1.2	Nivel de fondo permitido.....	127
Tabla 5.1.3	Control de calidad rutinario del contador de Centelleo .....	132
Tabla 5.1.4	Procedimientos de Mantenimiento Correctivo .....	136
Tabla 5.1.5	Dimensiones requeridas para definir el tamaño de viales grandes.....	138
Tabla 5.1.6	Dimensiones requeridas para definir el tamaño de viales pequeños .....	138
Tabla 5.1.7	Dimensiones requeridas para definir el tamaño de viales de 4 mL.....	138
Tabla 5.1.8	Fondo observado en modo de conteo normal (NCM).....	139
Tabla 5.1.9	Eficiencia mínima aceptable en NCM.....	140
Tabla 5.1.10	Figura de mérito ( $E^2/B$ ) en NCM.....	140
Tabla 5.1.11	$E^2/B$ , Modo de conteo de alta sensibilidad .....	140
Tabla 5.1.12	$E^2/B$ , Modo de conteo en niveles muy bajos.....	140
Tabla 5.2.1	Datos técnicos.....	144
Tabla 5.2.2	Condiciones ambientales de operación .....	144
Tabla 5.3.1	Alimentación eléctrica .....	155
Tabla 5.3.2	Condiciones ambientales para la balanza .....	155
Tabla 5.3.3	Características técnicas .....	156
Tabla 5.3.4	Ajuste.....	156

Tabla 5.3.5	Sensibilidad.....	156
Tabla 5.4.1	Especificaciones de la bomba.....	157
Tabla 5.4.2	Rendimiento.....	158
Tabla 5.4.3	Partes de la Bomba.....	159
Tabla 6.1.1	Agua requerida para diferentes temperaturas. ....	166
Tabla 6.1.2	Rendimiento de Ultima Gold LLT para bajos niveles de Tritio .....	167
Tabla 6.1.3	Rendimiento de Ultima Gold LLT con respecto al tiempo de conteo.....	168
Tabla 6.2.1	Propiedades físicas y termodinámicas del $\text{KMnO}_4$ .....	170
Tabla 6.2.2	Niveles de toxicidad del Permanganato de Potasio.....	171
Tabla 6.3.1	Propiedades de disoluciones acuosas del $\text{NaOH}$ .....	175
Tabla 6.3.2	Propiedades físicas y termodinámicas .....	176
Tabla 7.1.1	Límites máximos de dosis para el personal profesionalmente expuesto .	189
Tabla 7.1.2	Límites de dosis para usuarios de zonas vigiladas.....	189
Tabla 7.1.3	Límites de dosis para los miembros del público .....	189
Tabla 7.1.4	Uso de dosímetros .....	191
Tabla 7.2.1	Radiactividad máxima permisible en laboratorio ordinarios .....	196
Tabla 8.1.1	Temperatura y humedad ambiental.....	212
Tabla 8.2.1	Datos de Rendimiento del Contador.....	214
Tabla 8.2.2	Datos para la prueba de Chi_Cuadrado. ....	221
Tabla 8.5.1	Niveles de radiación de fondo con agua cristal como blanco.....	224
Tabla 8.5.2	Niveles de radiación de fondo con agua alpina como blanco .....	225
Tabla 8.5.3	Niveles de radiación de fondo con Agua Potable como blanco .....	225
Tabla 8.5.4	Valores promedio para niveles de fondo con diferentes matrices.....	226
Tabla 8.5.5	Dispersión para niveles de fondo con diferentes Matrices.....	227
Tabla 8.5.6	Datos estadísticos para niveles de fondo con diferentes Matrices.....	228
Tabla 8.5.7	Niveles de Radiación de Fondo en CPM con agua alpina como blanco ..	231
Tabla 8.5.8	Frecuencias de radiación de fondo con agua alpina como blanco.....	232
Tabla 8.5.9	Niveles de radiación de fondo (cpm) .....	233
Tabla 8.5.10	Frecuencias de medidas de radiación de fondo .....	233
Tabla 8.6.1	Actividad de Tritio en 1 mL de MR.....	235
Tabla 8.6.2	Datos estadísticos de la eficiencia del método de medición .....	237
Tabla 8.6.3	Eficiencias del método de medición .....	238
Tabla 8.6.4	Estadísticos de mediciones para la eficiencia del método .....	239
Tabla 8.7.1	Actividad de Tritio en 0.1 mL de MR.....	241

Tabla 8.7.2	Eficiencias del Método de Destilación .....	242
Tabla 8.7.3	Datos estadísticos de la eficiencia del método de destilación.....	242
Tabla 8.7.4	Estadísticos de mediciones para la eficiencia del método de destilación	243
Tabla 8.9.1	Análisis de Tritio en Agua Lluvia .....	247
Tabla 8.10.1	Condiciones de ambientales de operación.....	249
Tabla 8.10.2	Rendimiento del Contador.....	249
Tabla 8.10.3	Características de desempeño del método .....	249
Tabla A.1	Prefijos para el SI de unidades.....	258
Tabla A.2	Relaciones entre el SI de unidades y otras unidades .....	259
Tabla B.1	Volumen (mL) destilado para un tiempo de 35 minutos.....	260
Tabla B.2	Volumen (mL) destilado para un tiempo de 45 minutos.....	260
Tabla B.3	Media aritmética de Volúmenes de destilado para cada tiempo. ....	261
Tabla B.4	Rapidez de destilación para cada tiempo .....	261

## INDICE DE FIGURAS

Figura 5.1.1	Esquema del montaje del detector de centelleo líquido.....	122
Figura 5.1.2	Ilustración del Proceso de la Colisión.....	123
Figura 5.3.1	Partes de la balanza .....	146
Figura 5.3.2	Cargas electrostáticas.....	153
Figura 5.4.1	Rendimiento de la Bomba con respecto a la altura .....	158
Figura 5.4.2	Bomba NK-2 .....	159
Figura 6.1.1	Relación Temperatura Vrs. Volumen de agua para Ultima Gold LLT. ....	167
Figura 6.1.2	Rendimiento de Ultima Gold LLT con respecto al tiempo de conteo.....	168
Figura 7.1.1	Penetración de los diferentes tipos de radiación. ....	186
Figura 7.1.2	Señalización de zonas radiactivas.....	192
Figura 7.2.1	Minimonitores para detección de radiactividad.....	200
Figura 8.1.1	Carta de Control de Temperatura.....	213
Figura 8.1.2	Carta de Control de Humedad Relativa.....	213
Figura 8.2.1	Carta de Control de Fondos a 2S.....	217
Figura 8.2.2	Carta de Control de Fondos .....	217
Figura 8.2.3	Carta de Control de Eficiencias a 2S.....	218
Figura 8.2.4	Carta de Control de Eficiencias.....	218
Figura 8.2.5	Carta de Control de Figuras de Mérito a 2S .....	219
Figura 8.2.6	Carta de Control de Figuras de Mérito .....	219
Figura 8.2.7	Carta de Control de Chi-Cuadrado.....	220
Figura 8.5.1	Curva de Probabilidad Normal .....	231
Figura 8.5.2	Histograma de radiación de fondo con agua alpina como blanco.....	232
Figura 8.5.3	Histograma de radiación de fondo.....	233
Figura 8.5.4	Distribución de datos para radiación de fondo.....	234
Figura C.1	Balanza Analítica .....	262
Figura C.2	Bomba para recirculación de Refrigerante .....	262
Figura C.3	Regulador con reóstato variable y agitador magnético.....	263
Figura C.4	Equipo de Destilación.....	263
Figura C.5	Medidor de Temperatura y Humedad.....	264
Figura C.6	Contador de Centelleo Líquido.....	264
Figura D.1	Espectro de medición de niveles de fondo .....	265
Figura D.2	Espectro de medición de Estándar.....	265

## INTRODUCCION

La validación de métodos químicos en la mayoría de los casos está muy atada al desarrollo de los mismos, y a menudo es complicado establecer donde termina el desarrollo del método y donde inicia la validación del mismo. La mayoría de los parámetros del método que están vinculados a la validación, normalmente son evaluados como parte su desarrollo.

Para iniciar el proceso de validación de un método, antes es necesario que el analista sepa responder cada una de las siguientes interrogantes, las cuales le ayudarán en todo el proceso de validación:

1. Porqué es necesario validar.
2. Cuando y como se debe validar.
3. Quién debe validar los métodos.
4. Cuál es el grado de validación requerido.
5. Cuales son los requisitos analíticos necesarios.
6. Cual es el proceso de desarrollo.
7. Cuales son las normas básicas que deben cumplirse para la validación.
8. Cuales son las consideraciones que se deben tomar en cuenta para la validación.

Cuando se realiza una validación, es necesario evaluar una serie de características, que confirmarán el buen desempeño del método para las condiciones locales de trabajo. Las características que deben ser evaluadas se determinan de acuerdo a las necesidades del laboratorio, al tipo de método y al tipo de análisis químico requerido para la muestra.

Cuando sea necesaria la validación de un método químico en un determinado laboratorio, este debe incluir las formas de la estimación de la incertidumbre, ya que esta juega un papel muy valioso en cualquier tipo de análisis y además deben tomarse los factores determinantes de la desviación de los datos, ya que esta, se vincula muy de cerca a la incertidumbre. Esta estimación debe tomar en cuenta muchos factores, de entre los cuales los más importantes son la homogeneidad y la estabilidad de la muestra.

En el análisis químico, uno de los factores que debe tomarse muy en cuenta es la cadena de trazabilidad correspondiente a los estándares de medición, impulsada por patrones nacionales e internacionales principales, idealmente por el Sistema Internacional de unidades de medición por su estabilidad. La trazabilidad está íntimamente ligada a la

incertidumbre y proporciona los medios para colocar las mediciones relacionadas sobre una escala de medición consistente; aquí, la incertidumbre caracteriza la fuerza de unión de la cadena.

La radiación natural y artificial, pueden actuar sobre nuestro organismo desde fuera o internamente, este último caso ocurre cuando se incorporan elementos radiactivos por la respiración o cuando se ingieren alimentos o bebidas contaminadas. La radiación artificial surge como producto del incremento constante y continuo de las aplicaciones nucleares, contribuyendo a incrementar las fuentes de radiación ionizante, aumentando con ello el riesgo de sobrepasar los límites de las tasas de dosis radiológica, establecidas y aceptadas internacionalmente para la población, por la liberación de radionúclidos al ambiente, lo cual contamina tierra, agua ( $H_2O$ ) y aire.

El Hidrógeno existente en la naturaleza corresponde a tres formas isotópicas, una de ellas es la forma radiactiva, llamada tritio ( $^3H$  ó T), correspondiente a un porcentaje de abundancia promedio en la naturaleza de (7E-16) % con respecto al hidrógeno total.

Para la determinación del contenido de Tritio en muestras de agua hay varios métodos que facilitan su medición, y éstas son aplicables de acuerdo a la concentración radiactiva presente en la muestra y a la precisión que se requiera en la medición, los procedimientos más aplicables son:

1. Medir la actividad del  $^3H$  por medio del Contador Proporcional de Gas, CPG (Proportional Gas Counting, PGC).
2. Medir mediante Espectrometría de Masa la cantidad de  $^3He$  que se forma después de almacenar la muestra en el laboratorio durante un tiempo específico.
3. Medir la actividad del  $^3H$  por medio de Espectrometría de Centelleo Líquido, ECL (Liquid Scintillation Spectrometry, LSS).

Para los propósitos de medición del contenido de Tritio en niveles que estén por arriba de 1 UT, la técnica más aplicable es la de Centelleo Líquido (que es la utilizada para la evaluación del método en este documento), aunque en algunos casos sea necesario incrementar artificialmente su contenido original. Para esto hay varias formas que dependen del contenido de Tritio y de la precisión requerida en la medición, de las cuales, las dos más utilizadas son:

1. El Enriquecimiento Electrolítico.
2. La Difusión Térmica del Hidrógeno.

Este documento consiste principalmente en la evaluación de la metodología desarrollada por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), cuyo objetivo es determinar mediante un proceso radioquímico la concentración de Actividad de Tritio en muestras de agua; en las instalaciones de los laboratorios del Centro de Investigación y Aplicaciones Nucleares (CIAN) de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura (FIA) de la Universidad de El Salvador (UES). Para el que se han evaluado las condiciones ambientales de operación más relevantes, como lo son: la Temperatura y Humedad Relativa; obteniendo resultados muy positivos presentados en la Tabla 1, de acuerdo a las condiciones establecidas por el fabricante del Contador de Centelleo. Así mismo, se han evaluado las principales características de rendimiento, como lo son: Radiación de Fondo, Eficiencia, Figura de Mérito y la prueba Chi-cuadrado, de las cuales se han obtenido resultados excelentes, los cuales son presentados en la Tabla 2. Por último, se han evaluado las más importantes características de funcionamiento del método, las cuales son: Radiación de Fondo, Eficiencia, Factor de Recuperación y Límite de Detección, cuyos resultados son presentados en la Tabla 3; las que indican que el método funciona correctamente y puede ser utilizado en las instalaciones de los laboratorios del CIAN.

**Tabla 1.** Condiciones de ambientales de operación

<b>Característica Evaluada</b>	<b>Valor encontrado en las instalaciones</b>	<b>Limites aceptables</b>
Temperatura (°C)	19-22	15-35
Humedad Relativa (%)	35-68	30-85

**Tabla 2.** Rendimiento del Contador

<b>Característica Evaluada</b>	<b>Valor encontrado en las instalaciones</b>	<b>Limites aceptables</b>
Fondo (cpm)	14.5-16.6	10-30
Eficiencia (%)	64.3-65.5	60
Figura de Mérito	252-292	180
Tiempo de conteo	500 min. (Error Relativo de 3.5%)	

**Tabla 3.** Características de desempeño del método

<b>Característica Evaluada</b>	<b>Valor encontrado en las instalaciones</b>
Radiación de Fondo (cpm)	7.19 +/- 0.26
Eficiencia (%)	29.7 +/- 1.2
Factor de Recuperación (%)	91.3 +/- 11.0
Concentración Mínima Detectable (UT)	29.1 +/- 3.4

De acuerdo a estos resultados, el método es aplicable para el monitoreo ambiental en el cumplimiento de las normas internacionales, donde la concentración límite de Tritio en aguas bebibles establecida por la EPA (Agencia de Protección Ambiental), es de 740 Bq/L, que comparándola con la CMD encontrada para el método (3.43 Bq/L), existe una diferencia bien marcada; por lo cual, el método evaluado puede aplicarse de manera confiable, en un plan de monitoreo continuo de las aguas ambientales.

# 1

## INTRODUCCIÓN A LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS QUÍMICOS

## 1.1 DEFINICIÓN Y GENERALIDADES

Validación es la confirmación por verificación, y la presentación de la evidencia objetiva de que los requisitos particulares para un uso específico previsto son cumplidos. (CONACYT, 1999).

Validar un método de análisis consiste en verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a determinados requisitos previamente establecidos. (Rovira, s.f.).

Según EURACHEM (1998) la validación puede ser interpretada como el proceso de definir un requisito analítico, y de confirmar que el método bajo consideración tiene capacidades de funcionamiento consistentes con la aplicación requerida. Implícito en esto, está que es necesario evaluar las capacidades de funcionamiento del método. El juicio de conveniencia del método es importante; en el pasado la validación del método tendió a concentrarse en el proceso de evaluar los parámetros de funcionamiento.

Está implícito en el proceso de validación del método que los estudios para determinar el rendimiento de los parámetros del método, son realizados en utilización del equipo que está dentro de la especificación, calibrado adecuadamente y trabajando correctamente. De la misma manera el operador que realiza los estudios debe ser competente en el campo de trabajo en estudio y tener el conocimiento suficiente relacionado al trabajo para ser capaz de tomar decisiones apropiadas de las observaciones hechas del progreso del estudio.

La validación del método se considera generalmente estar atada muy de cerca al desarrollo del método, a menudo no es posible determinar exactamente dónde termina el desarrollo del método y donde comienza la validación. Muchos de los parámetros de funcionamiento del método que se asocian a la validación del método de hecho por lo general son evaluados, como parte del desarrollo del método.

Según OGA (2005), la validación de un método analítico es el proceso de establecer los parámetros y las limitaciones de desempeño del método, así como de identificar los factores que pueden influir en el cambio de dichos parámetros y limitaciones; permite demostrar que el método es adecuado para el propósito, esto es, para resolver un problema analítico particular.

En el diseño y desarrollo de métodos, la etapa de validación consiste en el proceso de examinar el método para determinar su conformidad con el uso previsto.

La validación normalmente se lleva a cabo sobre la versión final del método desarrollado, bajo condiciones de operación definidas; también puede ser necesario realizarla en etapas previas del proceso de desarrollo. Si existen diferentes usos previstos

para el método, se deben llevar a cabo múltiples validaciones. Los parámetros de desempeño que se recomienda incluir en la validación y verificación de diferentes métodos de ensayo pueden ser, según el caso: exactitud, exactitud relativa, desviación, desviación positiva, desviación negativa, efecto matricial, repetibilidad, precisión intermedia, reproducibilidad, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, rango, sensibilidad, robustez y fortaleza entre otras.

La validación de los métodos de ensayo debe reflejar las condiciones reales de la aplicación de los mismos. Esto puede conseguirse utilizando, por ejemplo, muestras comerciales o preparadas en el laboratorio con un nivel conocido de la especie o analito de interés. El analista debe estar consciente que una muestra preparada en la matriz de interés sólo imita parcialmente a una muestra real; no obstante, en muchos casos, ésta es la mejor y la única opción disponible. La extensión de la validación depende del propósito del ensayo y de las propiedades del método analítico en cuestión.

Cuando aplique, la validación de un método debe incluir la estimación de la incertidumbre, y además abarcar factores que determinan la desviación (error sistemático) y la recuperación imperfecta (medición de la recuperación del analito con el que se haya enriquecido la muestra, medición de blancos, estudio de interferencias y efectos de matriz). Esta estimación también debe considerar aspectos como la homogeneidad y estabilidad de la muestra.

Los laboratorios deben conservar los datos sobre la validación de los sistemas de ensayo comerciales que utilicen, de preferencia remitidos por los fabricantes. Al presentarse el caso de no contar con los datos del fabricante, éstos pueden obtenerse de ejercicios de intercomparación. Si no se dispone de datos sobre validación o si éstos no son plenamente aplicables, el laboratorio deberá desarrollar un procedimiento para calcular y evaluar los parámetros de desempeño que considere necesarios para asegurar la confiabilidad del sistema de ensayo comercial.

El laboratorio que desarrolla o modifica un método analítico, o la entidad que lo publica, es responsable de su validación, para con ello demostrar que se adecua al propósito para el cual fue diseñado. El laboratorio que implementa un método analítico es responsable de verificar su desempeño contra las especificaciones de la validación, tanto antes de ponerlo en uso como durante su utilización rutinaria, para demostrar que lo domina y usa correctamente.

La FAO (2005) fundamenta que validación es el proceso para establecer las características de funcionamiento y limitaciones del método y la identificación de

influencias que pueden cambiar estas características y hasta que punto; cuando el método se desarrolla sin un problema particular previsto. ¿Que sustancias se pueden determinar en qué matrices en la presencia de qué interferencias? Dentro de esas condiciones ¿qué niveles de precisión y exactitud se pueden lograr?

También es el proceso para verificar que un método es apto para ese propósito, es decir, para usarlo para resolver un problema analítico particular; cuando el método se desarrolla con un fin específico.

En química analítica el otro uso del término de validación es en el contexto de instrumental. La validación de instrumental se usa para describir el proceso de establecer que un instrumento en un momento dado se pueda operar de acuerdo con la especificación de diseño. Este proceso se podría lograr, por ejemplo, por medio de la calibración o control del funcionamiento.

Según CONACYT (2003), Validación es la obtención de pruebas que demuestren que un método de análisis es lo suficientemente fiable para asegurar que el resultado obtenido corresponde a la realidad. Todas estas pruebas deben estar, además, convenientemente documentadas.

Se ha hablado mucho de este “nuevo” concepto, pero realmente lo único nuevo es el nombre, el cual es una traducción directa del inglés “validate”. Sin embargo, la problemática siempre ha estado presente en el analista que debía asegurar que el resultado obtenido con su análisis era el correcto y no un simple número producido por un instrumento.

Lo que realmente es nuevo de la validación de los métodos analíticos, es que ahora es un requisito imprescindible para la inclusión de un nuevo método en cualquier Laboratorio de análisis.

## 1.2 TIPOS DE VALIDACIÓN

Cualquier método analítico debe ser validado, aunque se acepta de forma general que un método que aparece descrito en algún libro oficial, Formulario Nacional, etc., solamente necesita una comprobación de que el método sigue siendo válido en las condiciones particulares de nuestro laboratorio.

Dicha validación puede realizarse siguiendo dos tipos de procedimientos distintos:

### 1.2.1 Validación Retrospectiva

Sólo puede ser utilizada en métodos analíticos que hayan sido usados durante bastante tiempo en el análisis de muchos lotes de un producto, ya que se basa en la historia de los análisis realizados.

Se asume que, si no ha habido problemas en fabricación, y se ha producido con procesos validados, la media de todos los lotes producidos, debe definir el valor teórico de la característica que se está determinando y coincidirá con la media de esta característica que se ha obtenido siguiendo el método analítico que queremos validar. Es decir, se consideran los lotes de fabricación como blancos a los que se ha añadido una cantidad controlada de analito y, si los resultados analíticos obtenidos en ellos están dentro de unos límites estadísticos permitidos, podemos afirmar que el método analítico está validado, ya que estamos relacionando el resultado analítico con el resultado verdadero.

Para un ejemplo particular supongamos un producto en el que queremos determinar el contenido de analito que se encuentra en una concentración de 100 mg/comprimido. El método analítico puede considerarse validado retrospectivamente, si el estudio estadístico de los resultados obtenidos, siguiendo el citado método, proporciona un valor próximo a 100 mg/comprimido, dentro de un rango estadísticamente válido y si se ha podido comprobar que el proceso de fabricación proporciona un producto homogéneo.

Normalmente cuando se intenta validar un método analítico retrospectivamente, se suelen representar los resultados obtenidos con ese método en función del tiempo.

Es muy importante en este tipo de representación mantener el orden de antigüedad de los lotes, ya que una clara falta de oscilación alrededor de la media podría indicar un error sistemático en el método o una tendencia en el mismo que quedaría enmascarada si los lotes representados no están ubicados en forma cronológica.

Sin embargo, la validación retrospectiva no puede utilizarse en muchas ocasiones, debido a cambios en el proceso de fabricación, a que el número de resultados de que se dispone no es estadísticamente significativo o a que se obtienen resultados muy dispersos.

### 1.2.2 Validación Prospectiva

La validación prospectiva es el caso más frecuente de validación de métodos de análisis y debe realizarse cada vez que se adopten métodos analíticos nuevos o se hagan revisiones importantes a los ya existentes.

En la mayoría de los casos, la adopción de un nuevo método analítico, debe incluir:

#### ***a-) Justificación***

En esta sección se debe incluir la necesidad del método, describir su capacidad y el porqué se le prefiere a otro tipo de determinaciones. Si el método no es nuevo, sino que ha sufrido una revisión, se deben justificar las limitaciones del método antiguo y las ventajas del nuevo.

#### ***b-) Método Analítico Propuesto***

Esta sección incluirá una descripción completa y paso a paso del método analítico, con el detalle suficiente para que pueda ser reproducido por cualquier persona con una preparación mínima.

El detalle del método debe incluir todos los parámetros de la operación que puedan influir en él, y las instrucciones específicas de operación, como por ejemplo, preparación de reactivos, de soluciones problemas y estándares, ensayos de idoneidad del sistema, precauciones, tiempos máximos de análisis, etc., y aquellas medidas de seguridad, tanto para el producto como para el analista, que sean necesarias, como uso de guantes, mascarillas, procedimiento de eliminación de residuos, etc. Deben incluirse también las fórmulas que se empleen para la obtención de resultados. (CONACYT, 2003).

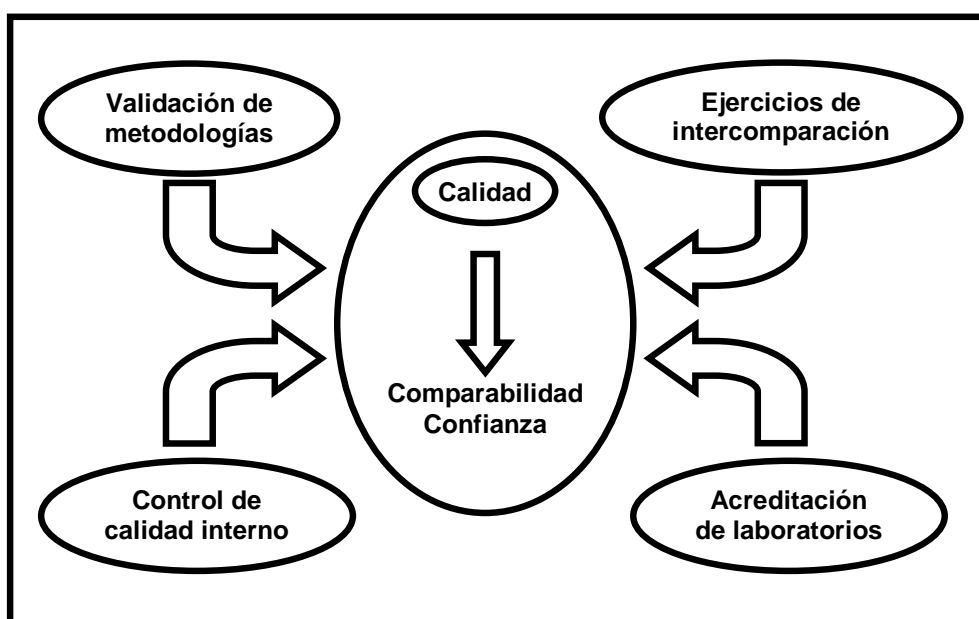
### 1.3 ¿PORQUE ES NECESARIO VALIDAR UN MÉTODO?

Infinidad de mediciones analíticas son realizadas todos los días en miles de laboratorios alrededor del mundo. Son innumerables las razones para la realización de estas mediciones, por ejemplo: como un camino de valorar bienes para propósitos comerciales; apoyo a la atención de la salud; comprobación de la calidad del agua potable; análisis de la composición elemental de una aleación para confirmar su

conveniencia para empleo en construcción de aviones; análisis forense de fluidos del cuerpo en investigaciones criminales, análisis de productos manufacturados, análisis medioambientales, análisis clínicos, forenses, químico y físicos, etc. Prácticamente cada aspecto de la sociedad es apoyado de algún modo por la medida analítica. En todos ellos se requiere una confianza en los resultados obtenidos. La validación de las metodologías analíticas, junto con otras actividades englobadas en la gran área del aseguramiento de la calidad, permiten conseguir calidad, otorgando la confianza necesaria a la vez que confieren un grado elevado de comparabilidad entre los resultados de los análisis químicos. (Ver Figura 1.3.1). (Rovira, s.f.).

El costo de realizar estas medidas es alto y los costos adicionales se presentan de las decisiones tomadas en base de los resultados. Por ejemplo, las pruebas que demuestran que los alimentos no son propios para el consumo pueden dar lugar a demandas de remuneración; las pruebas que confirmaban la presencia de drogas prohibidas podían dar lugar a multas, al encarcelamiento o aún, en algunos países, a ejecución. Es claramente importante determinar el resultado correcto y ser capaz de mostrar que lo es.

**Figura 1.3.1** Pilares fundamentales para conseguir la calidad en los análisis químicos



Fuente: Rovira (s.f.)

El laboratorio y su personal tienen una responsabilidad clara de justificar la confianza del cliente proporcionando la respuesta correcta a la parte analítica del problema, en otras palabras el resultado demuestra “la finalidad del propósito”. Implícito en esto es que las pruebas realizadas son apropiadas para la parte analítica del problema, las necesidades del cliente son satisfechas, y el informe final presenta los datos analíticos de una manera tal que el cliente pueda entenderlo fácilmente y sacar conclusiones apropiadas. La validación del método permite a químicos demostrar que un método es “apto para el propósito”.

Para que un resultado analítico sea apto para su propósito intencionado debe ser suficientemente fiable para que cualquier decisión basada en ello pueda ser tomada con confianza. Así el funcionamiento de un método debe ser validado y la estimación de la incertidumbre en el resultado, para un nivel de confianza dado. La incertidumbre debería ser evaluada de una manera extensamente reconocida, internamente consistente y fácil de interpretar. La mayor parte de la información requerida para evaluar la incertidumbre puede ser obtenida durante la validación del método.

Independientemente de que tan bueno sea un método y como hábilmente se use, un problema analítico puede ser solucionado por medio del análisis de muestras sólo si aquellas muestras son apropiadas al problema. La toma de muestras apropiadas es un trabajo experto, requiriendo un entendimiento del problema y su química relacionada. En un laboratorio, como parte del cuidado al cliente, en cualquier parte donde sea posible, debería ofrecer consejo al cliente sobre la toma de muestras. Claramente habrá ocasión cuando el laboratorio no pueda tomar o influir en la toma de las muestras. En estas ocasiones estos resultados de análisis tendrán que ser reportados sobre la base de la recepción de muestras, y el informe debería aclarar esta distinción. (EURACHEM, 1998).

## 1.4 ¿CUANDO SE DEBEN VALIDAR LOS MÉTODOS?

Muchos analistas consideran que un método estándar o de referencia, que ha sido validado por algún organismo que posee una cierta reputación, puede aplicarse directamente en un nuevo laboratorio. La validación del método ya realizada se considera, erróneamente, una garantía suficiente para obtener resultados de calidad. (Rovira, s.f.).

Cuando un método analítico a sido desarrollado por un organismo de altamente conocido a nivel mundial, ciertamente que se puede confiar en que el método funciona correctamente en el lugar donde fue desarrollado, pero es claro que las condiciones bajo las cuales fue desarrollado el método no son las mismas que las condiciones en las cuales se requiere implementar o utilizar este mismo método para cualquier otro laboratorio. Sin duda alguna, con el método desarrollado por el organismo podemos alcanzar buenos resultados, pero hace falta demostrar que funcionan en nuestro ámbito de trabajo. Por tanto, un método siempre debe validarse cuando es necesario verificar que sus parámetros de calidad se adecuan al problema analítico particular que debemos resolver en nuestro laboratorio.

Un método debería ser validado cuando es necesario verificar que sus parámetros de funcionamiento son adecuados para el empleo en un problema analítico particular. Por ejemplo:

- Desarrollo de un nuevo métodos para un problema particular;
- Establecimiento de un método revisado para incorporar mejoras o ampliado a un problema nuevo;
- Cuando control de calidad indica que un método establecido se cambia con el tiempo;
- Método usado establecido en un laboratorio diferente, o con analistas diferentes o instrumentación diferente;
- Demostrar la equivalencia entre dos métodos, por ejemplo un método nuevo y un estándar.

El grado de la validación o de revalidación requerido dependerá de la naturaleza de los cambios realizados en reappicar un método a diversos laboratorios, a la instrumentación, a los operadores, y a las circunstancias en las cuales el método va a ser utilizado. Un cierto grado de la validación es siempre apropiado incluso al usar métodos estándares o publicados al parecer bien caracterizados (más explicado en sección 1.7). (EURACHEM, 1998).

## 1.5 ¿COMO SE DEBEN VALIDAR LOS MÉTODOS?

Si un método ha sido desarrollado teniendo un amplio empleo, quizás como un procedimiento publicado estándar, entonces el estudio de colaboración que implica un grupo de laboratorios es probablemente la manera preferida de realizar la validación. Sin embargo, esto no es siempre una opción conveniente para laboratorios industriales. El uso para el cual el método es requerido puede ser esotérico al grado que ningún otro laboratorio estaría interesado en colaborar y quienes podrían estar interesados es la competencia. Donde esto es inoportuno o imposible para un laboratorio para establecer el estudio de colaboración, se plantean un número de preguntas:

- ¿Pueden los laboratorios validar sus propios métodos, y si es así cómo?
- ¿Los métodos validados de esta manera serán reconocidos por otros laboratorios?
- ¿Qué clase de reconocimiento se puede esperar para los métodos internos usados en un ambiente regulado?

El trabajo en el aislamiento reduce de manera inevitable la cantidad de datos de la validación que se puedan recopilar para un método. Restringe principalmente el tipo de información sobre comparabilidad interlaboratorio. Esta información no se requiere siempre, así que esto puede no ser un problema. Si fuera necesario, puede ser factible conseguir una cierta idea de la comparabilidad de los resultados de medida de cualquier método dado con otros obtenidos en otro sitio midiendo los materiales de referencia certificados o comparando el método contra uno para el cual se ha realizado la validación.

Si realmente los métodos validados en un laboratorio solo serán aceptables para propósitos reguladores depende de cualquier pauta que cubre el área de medida afectada. Normalmente debería ser posible conseguir una declaración clara de la política del cuerpo regulador apropiado. Se esperará que un laboratorio que usa un método analítico que no es referido a un método totalmente validado autoritario de demostrar que el método ha sido documentado y probado al estándar actualmente esperado de un método de referencia autoritario.

Esto debería demostrar que lo siguiente ha sido establecido:

- a-) Las tolerancias requeridas de todas las medidas emprendidas dentro del método (el volumen, temperaturas, masas, etc.);
- b-) Las formas de determinación de la medición incluyendo sus especificaciones;
- c-) El efecto de interferencias se ha investigado y se ha cuantificado extensamente;

d-) Las fuentes significativas de error han sido identificadas y al igual que su medio adecuado de control.

La asociación oficial de químicos analíticos (AOAC internacional), ha sido siempre un fuerte partidario del ensayo entre laboratorios como la manera preferida de validar métodos. Ha introducido más recientemente su método verificado "por programa", para la validación de métodos por los laboratorios que trabajan con solamente un o dos. (EURACHEM, 1998).

Es esencial que los estudios de validación sean representativos. Esto significa que, en la medida de lo posible, deberían realizarse los estudios necesarios para obtener una estimación realista del número y la gama de efectos que se producen durante el uso normal del método, al tiempo que deben analizar la gama de concentraciones y de tipos de muestra que abarca el método. Por ejemplo, si un factor (la temperatura ambiente) varía sustancialmente durante la realización de un experimento de fidelidad, los efectos de dicho factor aparecen directamente en la varianza observada y no precisan de un estudio adicional, a menos que se desee mejorar todavía más el método.

En el contexto de la validación de métodos, una "variación representativa" significa que el factor debe tomar una distribución de valores adecuada para el rango previsto del parámetro en cuestión. Para los parámetros continuos medibles, puede ser un rango permitido, una incertidumbre determinada o un rango esperado; para los factores discontinuos, o factores con efectos impredecibles, como la matriz de la muestra, un rango representativo corresponde a los diferentes tipos o "niveles de factor" permitidos o hallados durante el uso normal del método. Idealmente, la representatividad abarca el rango de valores y también su distribución. Por desgracia, a menudo no es económicamente viable disponer de la variación completa de muchos factores a muchos niveles. No obstante, para propósitos prácticos los ensayos basados en extremos del rango esperado o en cambios mayores de lo previsto son un mínimo aceptable.

Al seleccionar los factores de la variación, es importante asegurarse de "ejercer" al máximo los mayores efectos. Por ejemplo, si la variación diaria (quizás a causa de los efectos del recalibrado) es sustancial comparada con la repetibilidad, dos determinaciones de cada una durante cinco días ofrecerá una mejor estimación de la fidelidad intermedia que cinco determinaciones de cada una durante dos días. Diez determinaciones individuales en días separados serían todavía mejor, aunque no ofrecería información adicional sobre la repetibilidad día a día.

Al planificar comprobaciones de significación, los estudios deben tener suficiente potencia para detectar estos efectos antes de que lleguen a revestir una fuerte importancia práctica (comparable al mayor componente de incertidumbre). (OIV, 2005).

Además, cabe tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Si se sabe o se sospecha que los factores interactúan, es importante tener en cuenta el efecto de interacción. Esto puede lograrse realizando una selección aleatoria desde diferentes niveles de interacción de los parámetros o mediante un meticuloso diseño sistemático para obtener información de los efectos de 'interacción' o de la covarianza.
- Al realizar estudios del sesgo global, es importante que los materiales y los valores de referencia sean relevantes para los materiales objeto de los ensayos rutinarios.

## 1.6 ¿QUIÉN DEBE VALIDAR LOS MÉTODOS?

El laboratorio que usa un método es responsable de asegurarse de que está validado adecuadamente, y en casos necesarios de realizar trabajos adicionales para suplir datos existentes. Por ejemplo, cuando un método ha sido validado por los estándares aprobados la organización, tal como AOAC internacional, el usuario necesitará normalmente establecer solamente los datos del funcionamiento para su propio uso del método. (EURACHEM, 1998).

La validación constituye la última etapa del desarrollo de un nuevo método analítico. Si el método se presenta como novedad científica, es decir, cuando normalmente se publica en una revista de resultados de investigación, no suele ir acompañado de esta última etapa o ésta es muy sucinta. Si el método se desarrolla por una empresa para su uso interno, debe llevarse a cabo un cierto grado de validación para asegurar que funciona correctamente. Sin embargo, cuando alguna organización (como por ejemplo AOAC, ASTM, etc.) desea adoptar un método como método de referencia, y va a ser utilizado por un cierto número de laboratorios, se requiere un proceso de validación completo. La organización debe asegurar la calidad del método llevando a cabo una serie de ensayos dentro del laboratorio y entre distintos laboratorios.

Sin embargo, desde la visión del usuario, es importante remarcar que el laboratorio que desea utilizar para el análisis de rutina un método analítico previamente validado es el responsable de asegurar que dicho método es válido para el uso propuesto en las

condiciones de análisis rutinario. Por tanto, se precisa una cierta verificación del método en las condiciones en las que va a utilizarse. Ahora bien, como se describe a continuación, el grado de verificación puede ser muy distinto según la situación en la que nos encontremos. (Rovira, s.f.).

## **1.7 CUAL ES EL GRADO DE VALIDACIÓN REQUERIDO PARA LOS MÉTODOS**

El laboratorio que va a utilizar el método tiene que decidir qué parámetros de funcionamiento del método necesitan ser caracterizados, para validarlo. La caracterización del funcionamiento del método es un proceso caro e inevitablemente esto puede ser obligado a consideraciones de costo y tiempo. Comenzando con una especificación analítica cuidadosamente considerada, la cual proporciona una buena base sobre la cual planear el proceso de validación, pero esto en la práctica no es siempre posible. El laboratorio debería hacer lo mejor que pueda dentro de las coacciones impuestas, teniendo en cuenta las exigencias del cliente, existiendo la experiencia del método, y la necesidad de la compatibilidad con otros métodos similares ya en el empleo dentro del laboratorio o usado por otros laboratorios. Algunos de los parámetros podrían ser determinados aproximadamente durante la etapa de desarrollo del método. A menudo un juego particular de experimentos cederá la información sobre varios parámetros, así que con el planeamiento cuidadoso el esfuerzo requerido para conseguir la información necesaria puede ser reducido al mínimo.

Las implicaciones de las coacciones discutidas arriba, son en particular críticas donde el método no va a ser usado sobre una base rutinaria. La validación de los métodos que van a ser usados sobre una base rutinaria es un proceso relativamente directo. ¿Sin embargo, los mismos procesos de validación deberían ser aplicados al análisis ad hoc?. Claramente los mismos principios se aplican en cuanto a pruebas rutinarias. Es necesario ser capaz de tener un nivel adecuado de confianza en los resultados producidos, si no, el trabajo no merece realizarse. Lograr el equilibrio entre el tiempo y coacciones de gastos y la necesidad de validar el método es difícil y en algunas circunstancias puede ser más apropiado para subcontratar el trabajo a otro laboratorio donde esto puede ser realizado sobre una base rutinaria.

Las exigencias de validación pueden ser especificadas en directrices dentro de un sector particular de medida relevante al método y recomiendan que donde estén disponibles sean seguidos. Por ejemplo la validación de un método para el análisis de alimentos debería ser compatible con la estrategia de validación usada por AOAC Internacional. Esto asegurará que la terminología particular de la validación junto con la estadística usada es interpretada en una manera constante dentro del sector relevante. El reconocimiento oficial de un método puede requerir la caracterización usando un estudio de colaboración. Exigencias reguladoras pueden requerir que sea seguido un método particular al pie de la letra aunque el laboratorio lo considere poco sólido o inexacto. La validación adicional será necesaria para confirmar el rendimiento satisfactorio del analista. (EURACHEM, 1998).

La validación interna de un método es el proceso de verificar, dentro de un laboratorio, que un método previamente validado en otro ámbito conduce a resultados fiables. Existen distintas posibilidades.

Los ensayos de adecuación se aplican cuando se quiere transferir un método desde un laboratorio (donde se ha validado de forma completa) a otro que quiere adoptarlo como método de rutina. En estos ensayos, relativamente sencillos, dado que previamente se ha validado la ausencia de sesgo, en el método de análisis, debe verificarse solamente que no se introduce sesgo por parte del laboratorio. Así mismo el laboratorio debe estimar sus propios valores de precisión (repetibilidad, precisión intermedia) para poder asignar la incertidumbre correspondiente al resultado. En caso de realizar determinaciones que se encuentran cerca del límite de detección, dado que éste depende, entre otros factores, también de la instrumentación y de la pericia del analista, el laboratorio debe verificar también este parámetro.

Otros ensayos de verificación se realizan rutinariamente para comprobar que todo el procedimiento analítico funciona correctamente antes de empezar una nueva serie de determinaciones. Comprobar la sensibilidad del método (pendiente de la recta de calibrado), o la selectividad en algunos ensayos cromatográficos, son algunos ejemplos de estos ensayos que normalmente se especifican en los procedimientos normalizados de trabajo. (Rovira, s.f.).

## 1.8 REQUISITOS ANALÍTICOS PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS

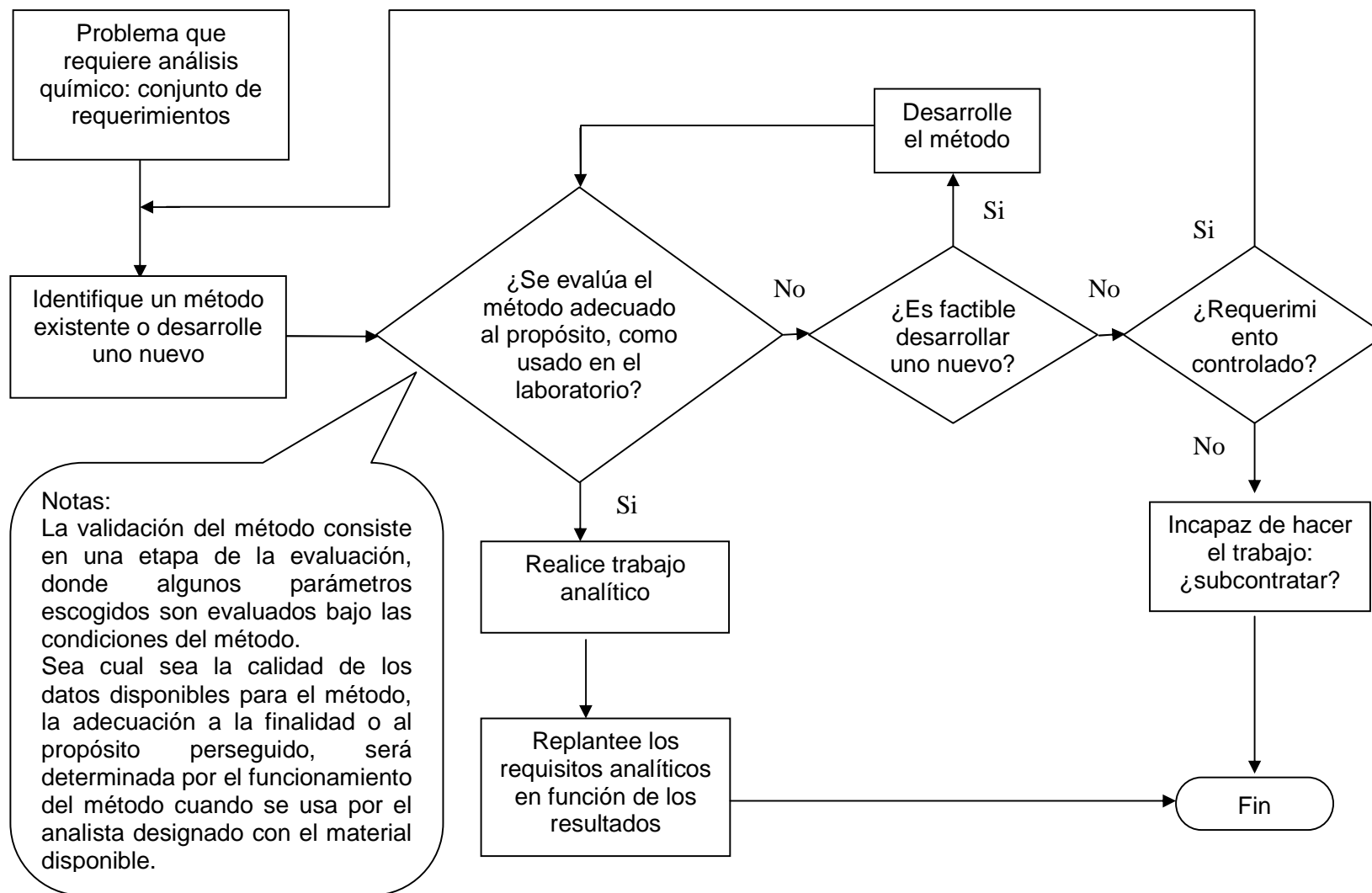
En realidad un requisito analítico en muy raras ocasiones se acepta de antemano de una manera tan formal. Más a menudo, si en la mayoría de las ocasiones se realiza de manera retrospectiva. Los clientes definen generalmente sus requisitos en términos del costo ó el tiempo y rara vez saben que los métodos necesitan realizarse, aunque los requisitos de funcionamiento para los métodos pueden ser especificados donde los métodos apoyan un requisito o una conformidad regulada con una especificación. Será dejada generalmente a la discreción del analista para decidir qué se requiere del método y esto significará muy a menudo fijar un requisito analítico en línea con la capacidad conocida del método. Los apremios financieros pueden dictar el desarrollo de un método que satisfaga un requisito analítico particular que no sea económicamente factible, en el caso de que la decisión se debe tomar si hay que suavizar el requisito a un nivel más realizable o repensar la justificación para el análisis.

Un proceso iterativo de desarrollo y evaluación continúa, hasta que el método sea considerado capaz de llenar las expectativas, hace que el desarrollo adicional sea innecesario y permite que el trabajo analítico pueda continuar. Este proceso de evaluación de criterios de rendimiento y confirmación que el método es conveniente, es ilustrado en la Figura 1.8.1. La Tabla 1.8.1, presenta el tipo de preguntas que podrían ser planteadas en la formalización de una exigencia analítica y los parámetros de rendimiento correspondientes al método que necesita ser caracterizado. (EURACHEM, 1998).

Delante de un problema analítico determinado, idealmente el laboratorio debería acordar con el usuario de los resultados los requisitos analíticos que se precisan. Por ejemplo, si el laboratorio de una empresa realiza el control de un parámetro de un producto, dado que la compañía está bajo las normas de la serie ISO 9000, existe un nivel mínimo permitido. El responsable de la expedición debe exigir que el resultado sea trazable y con un nivel de precisión suficientemente elevado para asegurar que el parámetro cumple con la normativa. El responsable del laboratorio sabe, a su vez, que deberá utilizar un método analítico que tenga un límite de cuantificación por debajo del valor mínimo permitido. Así mismo, el responsable sabe la rapidez con la que debe dar el análisis y el coste que representa. (Rovira, s.f.).

Los requisitos analíticos para un uso determinado, dan las características de desempeño o criterios de calidad del método a utilizar para resolver el problema. Estos criterios de calidad, pueden ser de tipo estadístico o de tipo operativo/económico (ver Tabla 1.8.2).

**Figura 1.8.1** Elección, Desarrollo y Evaluación de Métodos



Fuente: EURACHEM (1998)

**Tabla 1.8.1** Requisitos analíticos relacionados a características de desempeño

<b>Requerimientos analíticos de elementos</b>	<b>Características relacionadas al rendimiento</b>
¿Qué clase de respuesta se requiere, cualitativa o cuantitativa?	Confirmación de la identidad, límite de selectividad/especificidad del límite de detección de la cuantificación
¿El análisis es disperso o localizado?	Nota a
¿Es presentado el analito en más de una forma, está interesado en un analito extraíble, libre o total?	Confirmación de la identidad Recuperación
¿Cuál es el analito de interés y los niveles de probabilidad de que se encuentre presente (% , $\mu\text{gg}^{-1}$ , $\text{ngg}^{-1}$ , etc.)?	Confirmación del límite de la identidad, límite de detección, funcionamiento de la cuantificación y rangos lineares
¿Qué tan exacta y precisa debe ser la respuesta? / ¿Qué grado de incertidumbre es permitido y como debe ser expresado?	Recuperación, Exactitud/Veracidad Reproducibilidad y Repetibilidad de la precisión. Nota b
¿Cuál es la naturaleza química, biológica y física de la matriz?	Nota b
¿Cuáles son las interferencias probables del analito?	Selectividad / especificidad
¿Se requiere muestreo y submuestreo (esto será hecho por el laboratorio)?	Nota a
¿Qué pasa si hay restricciones en cuanto al tamaño / disponibilidad de la muestra?	Nota a
¿Las coacciones de recurso aplican y cómo - a la gente, el tiempo, el dinero, el equipo, reactivo e instalaciones de laboratorio?	Nota a
¿Los resultados necesitan ser comparados con resultados de otros laboratorios?	Reproducibilidad de la precisión aspereza / robustez
¿Los resultados necesitan ser comparados con especificaciones externas?	Exactitud Reproducibilidad de la precisión

Fuente: EURACHEM (1998)

**Notas:**

- a) No todos los elementos del requisito analítico se ligarán directamente a los requisitos de la validación del método. Algunos de ellos dictarán más generalmente si las técnicas particulares son aplicables. Por ejemplo, diversas técnicas serán aplicables según la dispersión del analito a través de la muestra o aislado sobre la superficie.
- b) Un elemento esencial del requisito analítico es que debe ser posible juzgar si o no un método es conveniente para su propósito previsto y debe incluir así la incertidumbre requerida expresada como una incertidumbre estándar o incertidumbre expandida.

**Tabla 1.8.2** Parámetros de calidad de un método

<b>Matemático-Estadístico</b>	<b>Operatorio-Económico</b>
Exactitud, Trazabilidad	Inversión
Precisión, incertidumbre	Mantenimiento
Representatividad	Rapidez
Sensibilidad	Facilidad de uso
Selectividad	Simplicidad
Límites	Gastos directos
Robustez	Gastos indirectos

Fuente: Rovira (s.f.)

En la realidad, muchas veces no está bien definido quién es el usuario de los resultados analíticos. El usuario puede ser un cliente externo, personal de la misma empresa que requiere resultados, la administración que se guía por la legislación vigente, una cierta normativa de cumplimiento voluntario o algún otro ente no definido. En otras ocasiones, el usuario no está capacitado para definir los requisitos analíticos. Sabe que quiere el resultado lo más rápidamente posible y a bajo coste pero difícilmente puede definir un cierto nivel de precisión o trazabilidad. El responsable del laboratorio, en numerosas ocasiones debe suplir al usuario en estas funciones a la vez que debe realizar cierta labor pedagógica para asignar el valor que tienen sus resultados.

## 1.9 DESARROLLO DEL MÉTODO

El desarrollo del método puede tomar numerosas formas. En un extremo, puede implicar adaptar un método existente, realizando cambios de menor importancia de modo que sea conveniente para un nuevo uso. Por ejemplo, un método requerido para determinar el tolueno en agua se pudo adaptar de un método establecido para el benceno en agua. La matriz es igual, y los dos analitos tienen ampliamente características similares. Es probable que los mismos principios del aislamiento, de la identificación, y de la cuantificación que se aplican al benceno se puedan también aplicar al tolueno. Si, por otra parte, un método se requiere para determinar el benceno en suelo, la adaptación del benceno en el método del agua puede no ser la mejor opción. La adaptación de algunos otros métodos de determinación de orgánicos en suelo puede ser un punto de partida mejor.

En el otro extremo el químico analítico puede iniciar con unas ideas incompletas y aplicar la experiencia de inventar un método conveniente. Esto puede implicar la innovación significativa basada en la explotación novedosa de las propiedades conocidas del analito o medida. Esto claramente implica mucho más trabajo, y al principio al menos un grado de duda en cuanto a si el método final será exitoso. No es frecuente que el desarrollo del método implique trabajar en un número de diversas ideas simultáneamente y eventualmente se elige una. (EURACHEM, 1998).

## 1.10 NORMAS BASICAS PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS

Según EURACHEM (1998), existen tres normas básicas que deben cumplirse cuando se ha de validar un método en nuestro laboratorio:

1. Debe validarse el procedimiento completo. A menudo se tiene la tendencia a considerar la etapa de medida instrumental como la más importante. En realidad, debido al avance de la instrumentación analítica, esta etapa es la que suele introducir menos error. Por el contrario las etapas previas, que requieren frecuentemente una intervención humana más elevada, son susceptibles de incorporar mayor sesgo o componentes de la incertidumbre mayores.
2. Debe validarse todo el intervalo de concentraciones. Todo analista experimentado conoce, por ejemplo, que la precisión del método varía con la concentración del

analito. No es lo mismo analizar un componente que se encuentra a niveles de traza o subtraza que a niveles de componente mayoritario o minoritario.

3. Debe validarse teniendo en cuenta la variedad de matrices. Parece evidente que un laboratorio que domina la determinación de cloruros en agua de consumo puede cometer errores al analizar aguas residuales. Este ejemplo sencillo ilustra sobre la importancia de considerar durante la validación las distintas matrices que nos encontraremos en las muestras de rutina.

### **1.11 CONSIDERACIONES EN LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS**

La validación de un método para análisis químico cuantitativo debería incluir las siguientes actividades y parámetros de desempeño:

1. La evaluación de la Selectividad y la Especificidad, para asegurar que el método responde a la especie particular de interés y no a especies similares a ella. (Esto también aplica al análisis químico cualitativo).
2. La evaluación por medio de un Material de Referencia Certificado (MRC), para demostrar que el método no da lugar a desviaciones significativas en comparación con resultados trazables obtenidos de manera independiente.
3. Evaluaciones de posibles efectos particulares, adicionales a los considerados en las especificaciones del método, para justificar que no es necesario incluir otros efectos.
4. Estudios de precisión dentro de un intervalo de tiempo y un set de condiciones tan amplios como sea razonablemente posible, para demostrar que no existen otros efectos significativos no sospechados. (Esto también aplica al análisis químico cualitativo).
5. Estudios adicionales sobre posibles fuentes específicas de desviación, incluyendo estudios de enriquecimiento y recuperación, posibles interferencias y reactividad cruzada, para demostrar que no existen efectos adicionales importantes. Nota: El comportamiento del analito agregado puede no ser equivalente al del analito nativo; por lo tanto, el resultado del estudio de enriquecimiento y recuperación puede dar una indicación equivocada de lo que sería la recuperación del analito nativo.

6. La evaluación de la linealidad, para demostrar que el resultado coincide con el valor calculado a partir de la relación entre respuesta y concentración dada por la curva de calibración.
7. Frecuentemente se evalúan otros parámetros de desempeño, tales como los límites de detección y cuantificación, para demostrar que el método es adecuado para el propósito. (El límite de detección también aplica al análisis químico cualitativo).
8. Las comparaciones entre analistas y entre laboratorios, o con otros métodos, también pueden demostrar posibles deficiencias en el método. Además, éstas pueden aportar evidencia adicional de que los efectos considerados son suficientes para establecer las especificaciones del método.

Es importante considerar que todos los Materiales de Referencia a utilizar durante la validación, para la calibración, el control y las pruebas, deben ser trazables. Esto asegura que los estudios de validación sean directamente relevantes para los resultados obtenidos durante el uso rutinario del método.

A la vez, la validación juega un papel clave para poder establecer la trazabilidad de los resultados y, por ello, no es un proceso optativo. Aún cuando se está adoptando un método normalizado, que se sabe fue validado y ampliamente probado, es necesario que en el laboratorio se empiece por verificar que éste funciona acorde a sus especificaciones. Es debido a que los métodos analíticos implican procesos complejos, y que por ello son susceptibles al error humano, que siempre es necesario verificar que el laboratorio puede ejecutarlos correctamente.

La mejor manera de hacer esta verificación es usando un Material de Referencia Certificado. Otra evidencia del funcionamiento correcto del método es la que se puede obtener de los ensayos de aptitud y otros estudios realizados con ese objetivo.

Se debe reconocer que las evaluaciones a realizar para la validación de un método analítico no pueden ser exhaustivas y que existe la posibilidad de que las limitaciones prácticas sean considerables. (OGA, 2005).

# **2**

## **CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO PARA VALIDACIÓN DE MÉTODOS QUÍMICOS**

## 2.1 TIPOS DE MÉTODOS QUÍMICOS

### 2.1.1 Métodos Normalizados

Las normas de calidad y regulaciones frecuentemente requieren el uso de métodos normalizados. A la vez, el uso de métodos normalizados es deseable en situaciones en las que el método será ampliamente utilizado; sin embargo, algunas veces el laboratorio puede contar con un método propio más adecuado para el propósito. Los métodos normalizados deben:

- Incluir en su documentación las especificaciones principales resultantes de la etapa de validación dentro de su desarrollo, así como los requisitos indicados en la sección 2.1.2 de este documento.
- Ser utilizados por el laboratorio exactamente como están descritos.

El laboratorio que va a utilizar un método normalizado debe verificarlo contra sus especificaciones de validación, atendiendo los requisitos para el aseguramiento de la calidad, y no necesita validarlo. Esta verificación permite demostrar que el laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente (el uso corresponde al propósito para el que fue desarrollado, con respecto a propiedad medida, matriz, rango, equipos utilizados, repetibilidad, etc.).

En la mayoría de los casos se puede considerar que en el desarrollo de los métodos normalizados se han tenido en cuenta todos los aspectos necesarios relativos a la validación. Al presentarse el caso de no haber evidencia suficiente para deducir que se ha llevado a cabo una correcta validación, el laboratorio usuario deberá definir un procedimiento para calcular y evaluar los parámetros de desempeño que considere necesarios para asegurar la confiabilidad del método. (OGA, 2005).

### 2.1.2 Métodos no Normalizados

Los métodos no normalizados deben estar apropiadamente validados para poder utilizarlos, ya sean éstos desarrollados por un tercero o resultado de la modificación de un método normalizado. En el caso de modificaciones, es necesario demostrar que éstas no tienen una repercusión sobre la calidad de los resultados.

El CONACYT (1999), de acuerdo a la norma ISO/IEC 17025:1999, como un criterio de acreditación para laboratorios de ensayo y calibración, establece que el laboratorio debe desarrollar un procedimiento de ensayo que incluya al menos la siguiente información, previo a la utilización de un nuevo método:

- a-) Identificación apropiada.
- b-) Alcance.
- c-) Descripción del tipo de objeto ha ser ensayado o calibrado.
- d-) Parámetros ó cantidades y rangos ha ser determinados.
- e-) Aparatos y equipos, incluyendo requisitos técnicos del desempeño.
- f-) Normas y materiales de referencia requeridos.
- g-) Condiciones ambientales requeridas y cualquier período de estabilización necesario.
- h-) Descripción de los procedimiento, incluyendo:
  - Colocación de marcas de identificación, manejo, transporte, almacenamiento y preparación de objetos;
  - Verificación de que el equipo está trabajando apropiadamente y donde sea requerido, calibración y ajuste del equipo antes de cada uso;
  - Método de registro de observaciones y resultados;
  - Cualquier medida de seguridad a ser observada
- i-) Criterios y/o requisitos para aprobación/rechazo.
- j-) Datos para ser registrados y método de análisis y presentación.
- k-) La incertidumbre o el procedimiento de estimación de la incertidumbre.

El laboratorio que va a modificar un método normalizado debe revalidarlo para demostrar que las especificaciones del método original no se ven afectadas por la modificación introducida. El nivel de revalidación requerido aumenta conforme la magnitud de los cambios realizados. Se consideran cambios menores, por ejemplo, la modificación del tamaño de la muestra y sustitución de reactivos. Se considera cambio mayor, por ejemplo, el cambio de procedimiento o equipo y cambios en el alcance (aplicación a matrices que no se especifican). Para demostrar que una versión modificada de un método cumple las mismas especificaciones que el método original, se deben realizar comparaciones utilizando réplicas. El diseño experimental y el análisis de los resultados deben ser estadísticamente válidos. El laboratorio usuario de un método normalizado modificado debe verificarlo contra sus especificaciones originales, o de revalidación, y así demostrar que domina el ensayo y lo utiliza correctamente.

En el caso de métodos no normalizados, los terceros que los desarrollan son responsables de incluir en dicho proceso la etapa de validación, para demostrar que el método cumple con los criterios de aceptación adecuados para el propósito de aplicación; el laboratorio usuario debe verificar el desempeño del método contra sus especificaciones de validación y así demostrar que domina el ensayo y lo realiza correctamente.

### **2.1.3 Métodos desarrollados por el laboratorio**

Cuando sea el caso, el laboratorio debe demostrar que tiene un plan en el que se incluye la evaluación de su capacidad en cuanto a personal, equipo y demás recursos que le permitan desarrollar métodos propios.

Los métodos desarrollados por el laboratorio deben estar adecuadamente validados, documentados y autorizados antes de su uso. Cuando sea posible, se debe emplear material de referencia con una matriz equivalente a la de la muestra, o bien debe utilizarse un método de ensayo normalizado alternativo, preferiblemente de diferente principio de medición, para comparar los resultados. Estos métodos deben cumplir al menos los mismos requisitos de documentación indicados en la sección 2.1.2.

El laboratorio que desarrolla y utiliza sus propios métodos debe validarlos, para demostrar que cumplen con los criterios de aceptación adecuados para el propósito de aplicación. Una vez está en uso el método, el laboratorio debe verificar su desempeño contra los parámetros de validación, para demostrar que sigue dominando el ensayo y lo realiza correctamente. (OGA, 2005).

## **2.2 CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO**

### **2.2.1 Características de desempeño por tipo de método**

Cuando se realiza una validación de acuerdo al tipo de método, las características de desempeño que deben ser evaluadas, además de los pasos que se deben seguir durante el proceso de validación, son presentadas en la Tabla 2.2.1 de acuerdo a los criterios de validación tomados por la FAO.

**Tabla 2.2.1** Características de desempeño según tipo de método

MÉTODO NORMALIZADO	MÉTODO NO NORMALIZADO	MÉTODO INTERNO
<b>Comprobar que el Laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente.</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exactitud.</li> <li>- Repetibilidad.</li> <li>- Incertidumbre.</li> </ul> Límite de Detección (si la Norma lo indica)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exactitud.</li> <li>- Repetibilidad.</li> <li>- Reproducibilidad.</li> </ul> No difieren del método original.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exactitud.</li> <li>- Repetibilidad.</li> <li>- Reproducibilidad.</li> </ul> Son suficientes para el objetivo de aplicación.
<b>Determinar, según corresponda:</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intervalo de trabajo</li> <li>- Linealidad</li> <li>- Recuperación</li> <li>- Robustez</li> <li>- Selectividad</li> <li>- Estabilidad</li> <li>- Reproducibilidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intervalo de trabajo</li> <li>- Linealidad</li> <li>- Recuperación</li> <li>- Robustez</li> <li>- Selectividad/Estabilidad</li> <li>- Reproducibilidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Selectividad</li> <li>- Linealidad</li> <li>- Exactitud</li> <li>- Intervalo de trabajo</li> <li>- Repetibilidad</li> <li>- Reproducibilidad</li> <li>- Estabilidad</li> <li>- Límite de detección</li> <li>- Límite de cuantificación</li> <li>- Recuperación</li> <li>- Robustez</li> <li>- Sensibilidad</li> <li>- Incertidumbre</li> </ul>
Para cada uno de los métodos se debe: <ul style="list-style-type: none"> <li>a-) Realizar carta de control con los resultados de materiales de referencia.</li> <li>b-) Controles Intralaboratorio</li> <li>c-) Participar en interlaboratorios</li> </ul>		

Fuente: FAO (2005)

## **2.2.2 Características de desempeño por tipo de análisis**

### **2.2.2.1 Tipos de análisis químicos**

De acuerdo al CONACYT (2003), los procedimientos analíticos pueden estar desarrollados para determinar con una gran exactitud un analito, o simplemente para evaluar uno de sus atributos. Dependiendo de la finalidad a la que hayan sido destinados, pueden clasificarse en los siguientes tipos de análisis:

#### **1. Análisis tipo I**

Son aquellos métodos analíticos diseñados para establecer la identidad, bien sea la de una materia prima, o la de un componente dentro de una matriz más compleja.

#### **2. Análisis tipo II**

A este grupo pertenecen los métodos analíticos diseñados para la cuantificación de los componentes mayoritarios o propios como son los principios activos y los conservantes.

#### **3. Análisis tipo III**

Este tipo, que puede subdividirse a su vez en dos subtipos, análisis cuantitativos y análisis límite, está diseñado para la determinación de impurezas de síntesis, productos relacionados y productos de degradación, tanto en materias primas como en productos terminados.

#### **4. Análisis tipo VI**

Pertenecen a este grupo los métodos analíticos diseñados para la evaluación de las características de funcionamiento, como pueden ser los ensayos de disolución o de liberación retardada (de drogas), etc.

La validez de un método analítico sólo puede verificarse con ensayos de laboratorio, por lo que un requisito básico para determinar si un método analítico es

adecuado para lo que ha sido diseñado, es la documentación de todas las pruebas realizadas y la comprobación de si han dado resultados aceptables según los criterios establecidos.

De acuerdo a la FAO (2005) y al CONACYT (2003), las características de desempeño obligatorias para la validación de métodos analíticos son presentadas de la Tabla 2.2.2 a la Tabla 2.2.4.

**Tabla 2.2.2** Características de desempeño Según la FAO

Característica de Desempeño	Tipo II	Tipo III		Tipo IV
		Cuantitativo	Análisis Límite	
Estabilidad	Si	Si	Si	*
Selectividad	Si	Si	Si	Si
Linealidad	Si	Si	No	*
Rango	Si	Si	*	*
Exactitud	Si	Si	No	*
Precisión	Si	Si	*	Si
Límite de Detección	No	Si	Si	*
Límite de Cuantificación	No	Si	Si	*
Estudio comparativo	Si	*	*	*
Robustez	Si	Si	Si	Si

\* Indefinido

Fuente: FAO (2005)

**Tabla 2.2.3** Características de desempeño Según la O.M.S.

<b>Característica de Desempeño</b>	<b>Tipo I</b>	<b>Tipo II</b>	<b>Tipo III</b>	<b>Tipo IV</b>
Precisión	No	Si	Si	Si
Exactitud	No	Si	Si	Si
Límite de detección	Si	No	Si	No
Límite de cuantificación	No	No	Si	No
Selectividad	Si	Si	Si	No
Rango	No	Si	Si	Si
Linealidad	No	Si	Si	Si
Reproducibilidad	Si	Si	Si	Si

Fuente: CONACYT (2003)

**Tabla 2.2.4** Características de desempeño Según la C.E.E.

<b>Característica de Desempeño</b>	<b>Tipo I</b>	<b>Tipo II</b>	<b>Tipo III</b>	<b>Tipo IV</b>
Precisión	No	Si	No	No
Exactitud	No	Si	No	No
Límite de detección	No	No	Si	No
Límite de cuantificación	No	No	Si	No
Selectividad	Si	Si	Si	No
Rango	No	No	Si	No
Linealidad	No	No	Si	No
Reproducibilidad	No	No	Si	No

Fuente: CONACYT (2003)

## 2.3 CONFIRMACIÓN DE IDENTIDAD Y SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD

En métodos analíticos generales se puede decir que consiste en una etapa de medida que pueda o no ser precedida por una etapa de aislamiento. Es necesario establecer que la señal producida en la etapa de medición, u otra característica de la medida, que se ha atribuido al analito, es solamente debido al analito y no a la presencia de algo, química o físicamente similar o que se presenta como coincidencia. Esto es la confirmación de la identidad. Si realmente otros compuestos interfieren con la medida del analito esto dependerá de la eficacia de la etapa del aislamiento y de la selectividad/especificidad de la etapa de la medición.

La selectividad y la especificidad son las medidas que determinan la confiabilidad de medición en presencia de interferencias. La especificidad se considera generalmente como la selectividad al 100% pero el acuerdo no es universal. Donde la etapa de medición no es específica, es posible indicar que no interfieren ciertos analitos, primero comprobando que éste es el caso. Es más difícil indicar que nada interfiere puesto que existe siempre la posibilidad de encontrar una cierta interferencia hasta ahora desconocida. Existirán los casos donde interferencias químicas se pueden identificar para un método particular pero la posibilidad de encontrarlas en la vida real pueden ser improbable. El analista tiene que decidir en qué punto es razonable parar la búsqueda de interferencias. Estos parámetros son aplicables al análisis cualitativo y cuantitativo.

Si las interferencias están presentes o sea que no pueden ser separadas del analito de interés, que son las interferencias de las que el analista no es consciente que están presentes, entonces aquellas interferencias tendrán un número de efectos. Según como se establezca la interferencia, así la identidad del analito puede inhibir la confirmación, por ejemplo deformando la señal que proviene del analito. Ellos también pueden tener el efecto al parecer de realzar la concentración del analito contribuyendo a incrementar la señal del analito, (o a la inversa suprimiendo la concentración del analito si ellos contribuyen con una señal negativa). Las interferencias por lo general afectarán la pendiente de la curva de calibración de manera diferente que los analitos de interés, entonces la pendiente de la curva de calibración en el método de adiciones puede afectar la linealidad de la curva. Este efecto tiene el potencial para indicar la presencia posible de una interferencia oculta, pero no es práctico si la curva de recuperación es intrínsecamente no lineal.

La selectividad de un método por lo general es investigada estudiando su capacidad de medir el analito de interés a partes de pruebas a las que interferencias específicas deliberadamente han sido introducidas (las que se pensaron podrían estar presentes en las muestras). Donde es confuso si realmente las interferencias están ya presentes, la selectividad del método puede ser investigada estudiando su capacidad de medir el analito comparado a otros métodos / técnicas independientes.

El empleo de técnicas confirmativas puede ser útil como el medio de verificar identidades y cuantificar el analito. Cuanta mayor cantidad de evidencia pueda juntarse será mejor. Inevitablemente hay una compensación entre los costos y el tiempo tomado para la identificación del analito y la confianza con la que se puede decidir que la identificación ha sido realizada correctamente.

Mientras que la evaluación de la repetibilidad requiere que la medida sea realizada varias veces por una técnica, la confirmación de la identidad del analito requiere que la medida sea realizada por varias técnicas preferiblemente independientes. La confirmación aumenta la confianza en la técnica bajo examinación y es especialmente útil cuando las técnicas confirmativas funcionan bajo principios perceptiblemente diferentes. En algunos usos, por ejemplo, el análisis de orgánicos desconocidos por cromatografía de gas, el uso de técnicas confirmativas es esencial. Cuando la técnica bajo evaluación es específica, el uso de otras técnicas confirmativas puede no ser necesario. (EURACHEM, 1998).

La selectividad es el grado en que un método puede cuantificar el analito con precisión en presencia de interferentes. Idealmente, la selectividad debería evaluarse para todos los interferentes importantes susceptibles de estar presentes. Es de especial importancia comprobar los interferentes susceptibles de responder a la prueba de acuerdo con los principios químicos. Puede no ser viable considerar o probar cada uno de los interferentes potenciales; en tal caso, se recomienda comprobar los casos probablemente peores. Como principio general, la selectividad debe ser suficientemente buena para poder descartar cualquier interferencia.

En muchos tipos de análisis, la selectividad es esencialmente un estudio cualitativo basado en la significación, o bien un conjunto de pruebas pertinentes de interferencia. Sin embargo, existen mediciones cuantitativas que pueden resultar útiles. (OIV, 2005).

La especificidad puede verificarse de diferentes maneras, dependiendo del tipo de análisis a realizar. Es importante tomar en cuenta, que en aquellos casos en que la matriz de la muestra es variable, tanto en términos de su composición (productos biológicos o de

origen natural), así como en la fuente de las materias primas que las componen (diferentes proveedores, diferentes orígenes), se recomienda que la especificidad se establezca para las diferentes composiciones o fuentes en forma independiente.

Existen tres tipos de análisis de la especificidad, los cuales son mencionados de manera continua en la sección 2.3.1. (GVMA, s.f.).

### **2.3.1 Análisis por potencia, disolución y uniformidad de contenido**

#### **2.3.1.1 *Comparación del comportamiento de la matriz o impurezas con respecto al comportamiento del estándar***

Se prepara una solución estándar del analito a la concentración esperada en el procedimiento de ensayo, y una solución de matriz a la misma concentración relativa. Se lleva a cabo una comparación de las mediciones de ambas soluciones.

Como criterio de aceptación se toma, que la matriz no debe presentar ningún tipo de señal que interfiera con la señal que se encuentra para el estándar.

#### **2.3.1.2 *Comparación del comportamiento de muestra enriquecida con matriz con respecto al comportamiento de estándar enriquecido con matriz***

Se prepara una solución estándar del analito a la concentración esperada en el procedimiento de ensayo, y una solución de muestra a la misma concentración. Ambas soluciones son enriquecidas con una cantidad equivalente de matriz. Se lleva a cabo una comparación de las mediciones de ambas soluciones enriquecidas.

El criterio de aceptación es que el comportamiento de las muestras enriquecidas y del patrón enriquecido, debe ser lo más cercano posible, en aquel punto en que se lleva a cabo la medición del analito. Lo cual es indicativo de que la matriz, no aporta ningún tipo de señal que interfiera con la medición.

Algunos autores recomiendan enriquecer tanto las muestras como el patrón con cinco niveles de concentración del analito, y llevar a cabo la comparación del comportamiento de las soluciones a los diferentes niveles. Esto permitiría determinar el grado de interferencia, dependiendo de la concentración del analito a determinar. Estos datos pueden obtenerse del estudio de linealidad del método utilizando la adición estándar.

## **2.3.2 Pruebas cuantitativas para la determinación del contenido de impurezas**

### **2.3.2.1 Adición estándar de impurezas a la muestra**

Este método se utiliza, si se encuentran disponibles en el mercado los patrones correspondientes a las impurezas. Se agrega a la muestra, diferentes concentraciones de impurezas, a la concentración normal de trabajo.

Como criterio de aceptación, se debe demostrar que el contenido de impurezas determinado en el ensayo tiene una exactitud y precisión apropiadas para el método al límite de cuantificación.

### **2.3.2.2 Comparación de métodos**

En los casos en que los patrones de impurezas no están disponibles, la especificidad puede ser demostrada por comparación de los resultados del ensayo con el método propuesto, con resultados obtenidos por un segundo método bien caracterizado u oficial.

La comparación debe incluir muestras almacenadas bajo condiciones extremas relevantes (luz, calor, humedad, hidrólisis ácida o básica, oxidación). Estas condiciones deben ser escogidas de acuerdo a la estructura química del analito, que determinará la susceptibilidad del mismo a la descomposición.

Como criterios de aceptación en el caso de la determinación cuantitativa de impurezas, se deben comparar los resultados obtenidos por ambos métodos. En el caso de pruebas de impurezas cromatográficas, se deben comparar los perfiles de impurezas.

## **2.3.3 Análisis por pruebas de identificación**

Para este análisis, deben prepararse:

- 1 Muestras que contengan el analito a identificar.
- 2 Muestras que no contengan el analito (matriz).
- 3 Muestras sin analito pero contaminadas con una sustancia de estructura similar.
- 4 Solución de patrón de la sustancia a identificar, preparado a una concentración equivalente a las anteriores.

Las tres primeras soluciones se comparan con la cuarta solución.

Como criterios de aceptación, deben obtenerse los siguientes resultados para cada solución:

1. Solución 1, Identificación positiva.
2. Solución 2, Identificación negativa.
3. Solución 3, Identificación negativa.

## 2.4 LIMITE DE DETECCIÓN

Es necesario solamente cuando deben tomarse decisiones cualitativas, es decir, si la sustancia está presente o no. (FAO, 2005).

Donde las medidas se hacen en los niveles bajos del analito o de la característica; por ejemplo, en el análisis del rastro, es importante saber cuál es la concentración más baja del analito o el valor de la propiedad que se puede detectar con confianza por el método. Para propósitos de validación es normalmente suficiente proporcionar una indicación del nivel en el que la detección se hace problemática. Por esta razón "el blanco + 3s" por lo general da un acercamiento normalmente satisfactorio. (EURACHEM, 1998).

En sentido amplio, el límite de detección es la cantidad o concentración de analito más pequeña en la muestra de prueba que puede distinguirse fiablemente de cero. En los sistemas analíticos donde el rango de validación no lo incluye o no se le aproxima, no es preciso que el límite de detección forme parte de la validación.

Pese a la aparente simplicidad de la idea, el conjunto del tema del límite de detección topa con los problemas señalados a continuación:

- Existen varias aproximaciones conceptuales posibles al tema, cada una de las cuales ofrece una definición del límite diferente. Los intentos de clarificar esta cuestión no han hecho sino aumentar la confusión.
- Aunque cada aproximación depende de una fidelidad estimada a una concentración igual o próxima a cero, no está claro si debe tomarse en condiciones de repetibilidad o en otras condiciones para la estimación.
- A menos que se recabe una enorme cantidad de datos, las estimaciones del límite de detección están sujetas a una variación aleatoria bastante grande.

- Las estimaciones del límite de detección suelen estar sesgadas por la parte inferior a causa de los factores operativos.
- Las deducciones estadísticas relativas al límite de detección requieren que se establezca la hipótesis de la normalidad, algo por lo menos cuestionable a bajas concentraciones.

En términos prácticos para la validación de métodos, parece mejor optar por una definición simple que permita realizar rápidamente una estimación, que sólo se utilizará como indicador sobre la utilidad del método. Sin embargo, debe admitirse que, tal como se estima en el desarrollo de métodos, el límite de detección puede no ser idéntico como concepto o como valor numérico al que se utiliza para caracterizar un método analítico completo. Por ejemplo, el "límite de detección instrumental", tal como se denomina en la literatura o en los manuales de los instrumentos, y que seguidamente se ajusta para la dilución, suele ser más pequeño que el límite de detección "práctico" y es inadecuado para la validación de métodos. (OIV, 2005).

En el caso de métodos establecidos como oficiales casi nunca es necesario determinar el límite actual de detección. Preferiblemente el límite de detección de trabajo debe ser más bajo del nivel de detección requerido por la especificación. Por ejemplo, si se requiere detectar una impureza al nivel del 0.1%, se debe demostrar que el procedimiento realmente detecta la impureza a este nivel.

Existen diferentes formas de determinar el límite de detección, cualquiera que sea el método utilizado, se requiere del análisis de un número adecuado de muestras conocidas que deben estar cercanas o preparadas a la concentración del límite de detección requerido para el tipo de ensayo a realizar. (GVMA, s.f.).

#### **2.4.1 Comparación de blanco con blanco enriquecido a una sola concentración**

Se utiliza cuando la desviación estándar del blanco es diferente de 0. Se preparan no menos de 10 blancos independientes y 10 blancos enriquecidos a la concentración más baja aceptada. Una vez preparadas las soluciones, se llevan a cabo las mediciones de cada una y posteriormente se calcula la desviación estándar de cada grupo de datos.

Con estos datos se puede calcular el límite de detección, así:

$$L_D = \overline{X}_{bl} + 3 \cdot S \quad 2.4.1$$

Donde:

$\overline{X}_{bl}$  : Es la concentración promedia del analito en el blanco.

$S$  : Es la desviación estándar de la muestra enriquecida.

### 2.4.2 Blanco enriquecido a una sola concentración

En este caso se analizan y cuantifican no menos de 10 soluciones de blanco enriquecidas o muestras enriquecidas preparadas a la concentración menor para la que se puede obtener un grado aceptable de incertidumbre. Se lleva a cabo la cuantificación para cada una de las soluciones, se calcula el valor promedio de las concentraciones obtenidas y la desviación estándar.

$$L_D = \overline{X}_{be} + 4.65 \cdot S \quad \text{ó} \quad L_D = \overline{X}_{me} + 4.65 \cdot S \quad 2.4.2$$

Donde:

$\overline{X}_{be}$  : Concentración promedia del analito en el blanco enriquecido.

$\overline{X}_{me}$  : Concentración promedia del analito en la muestra enriquecida.

### 2.4.3 Comparación del comportamiento de blanco con blanco enriquecido a diferentes concentraciones

Se preparan soluciones independientes de blanco y de blanco enriquecido a diferentes niveles de concentración bajos, cercanos al límite de detección esperado. Se determina aquella concentración a la cual la señal del analito es igual a la señal del blanco ( $C_a$ ). Se calcula el límite de detección. Puede calcularse de dos maneras.

$$L_D = C_a + 2 \cdot S \quad 2.4.3$$

Donde:

$C_a$  : Es la concentración del analito determinada.

$S$  : Es la desviación estándar del blanco.

Se debe construir la regresión lineal de los blancos enriquecidos para determinar el valor de la pendiente ( $m$ ), también debe calcularse el valor promedio de la señal del blanco y su desviación estándar. Con estos datos se calcula el límite de detección de la siguiente manera.

$$L_D = \frac{S_m - \overline{S}_{bl}}{m} \quad 2.4.4$$

Siendo:

$$S_m = \overline{S}_{bl} + K \cdot S_{bl} \quad 2.4.5$$

Donde:

$S_m$  : Se puede determinar realizando de 20 a 30 medidas del blanco, preferiblemente a lo largo de un período de tiempo extenso.

$\overline{S}_{bl}$  : Es la señal media del blanco.

$S_m$  : Es la señal analítica mínima distinguible.

$S_{bl}$  : Es la desviación estándar del blanco.

$m$  : Es la pendiente de la regresión lineal.

$K$  : Es el múltiplo de la desviación estándar del blanco. Los valores recomendados son 2 ó 3.

#### 2.4.4 Método de comparación Señal/Ruido

En el caso de procedimientos analíticos instrumentales que están sujetos a ruido de fondo, los documentos de la International Conference Harmonization (ICH) describen una aproximación común que consiste en comparar las señales de muestras con concentraciones bajas (conocidas) del analito, contra las señales del blanco.

Se preparan muestras de concentración baja conocida a diferentes niveles de concentración, de acuerdo con el método en estudio. Se prepara un blanco, y se miden las señales de las soluciones preparadas.

El Límite de detección corresponde a la concentración mínima a la cual el analito es detectado con una relación señal ruido de 2:1 ó 3:1.

## 2.5 LIMITE DE CUANTIFICACIÓN

Se emplea cuando se realizan determinaciones de sustancias a nivel de residuos.

En ocasiones es útil establecer una concentración por debajo de la cual el método analítico no puede funcionar con una fidelidad aceptable. Aunque hasta un cierto grado es seguro operar por encima de ese límite, hemos de admitir que constituye una dicotomía bastante artificial de la escala de concentración: las mediciones inferiores a ese límite no están desprovistas de información y pueden ser adecuadas para el propósito. (OIV, 2005).

El límite de cuantificación es estrictamente la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de repetibilidad de precisión y exactitud. También se conoce a veces como 'límite de determinación'.

Observe que ni el Límite de Detección ni el Límite de Cuantificación representan los niveles en los cuales la cuantificación es imposible. Es simplemente el tamaño de las incertidumbres asociadas que se acerca a la comparabilidad con el resultado real en la región del Límite de Detección.

A continuación se presentan los diferentes métodos por los cuales puede ser determinado el Límite de cuantificación. (GVMA, s.f.).

### 2.5.1 Blanco enriquecido a una sola concentración

El límite de cuantificación es definido según varias convenciones como la concentración de analito que corresponde al valor en blanco del analito, más 5, 6 o 10 desviaciones estándar de la media del analito en el blanco (Seguir procedimiento de sección 2.4.2), lo que se expresa en la siguiente ecuación.

$$L_C = \overline{X}_{bl} + 10 * S$$

2.5.1

Donde:

$\overline{X}_{bl}$  : Es la concentración promedia del analito en el blanco.

$S$  : Es la desviación estándar de la muestra enriquecida.

### 2.5.2 Método de comparación de Señal / Ruido

Se preparan muestras de concentración conocida a bajos niveles, de acuerdo al método en estudio. Se prepara un blanco, y se mide la señal de las soluciones preparadas.

El límite de cuantificación es la concentración de analito en la que se pueden dar cualquiera de las siguientes situaciones:

- Relación señal/ruido es 10:1.
- Relación señal/ruido es al menos 10 y la precisión menor al 10% de la Desviación estándar relativa.
- Relación señal/ruido es mayor de 20 y la precisión menor al 5% de la Desviación estándar relativa.

### 2.5.3 Método de respuesta de línea base (cromatografía líquida o gaseosa)

Se debe preparar una solución de blanco y se corre el cromatograma por un tiempo igual a 20 veces el ancho del pico obtenido para el analito.

Se obtiene la medida de ruido como:

- La más grande fluctuación pico a pico.
- La desviación más grande (positiva o negativa) de la respuesta media.

Se calcula el límite de cuantificación, utilizando la siguiente fórmula:

$$L_C = 10 \times \text{Desviación mínima} \times m \qquad \qquad \qquad \mathbf{2.5.2}$$

Donde 'm' es la pendiente de la curva de calibración y se obtiene del estudio de linealidad del método.

#### 2.5.4 Método de la inyección doble de la muestra de analito

Se preparan muestras del analito a bajas concentraciones. Se llevan a cabo dos corridas para cada una de las soluciones.

Se calcula el Límite de cuantificación como la concentración más baja del analito a la cual la desviación estándar relativa de las dos mediciones es  $\leq 2\%$ .

### 2.6 LINEALIDAD Y RANGO

Para cualquier método cuantitativo, es necesario determinar el rango de concentración del analito o los valores característicos sobre los que el método puede ser aplicado. El extremo inferior del rango de concentración está limitado por los factores que son los valores de los límites de detección y/o cuantificación. El límite superior del rango de concentración será impuesto por varios efectos según el sistema de respuesta del instrumento.

Dentro del rango de trabajo puede existir un rango de respuesta lineal. Dentro de la señal lineal de respuesta el rango tendrá una relación lineal con la concentración del analito o el valor característico.

La evaluación del funcionamiento y rangos lineales también será útil para la planificación del grado de calibración requerido, usando el método sobre una base cotidiana. Es aconsejable investigar la discrepancia a través del rango de trabajo. Dentro del rango lineal, un punto de calibración puede ser suficiente para establecer la pendiente de la línea de calibración. Por otro lado en el rango de trabajo, puntos múltiples de calibración serán necesarios (preferiblemente  $> 6$ ). La relación del instrumento respuesta/concentración no tiene que ser perfectamente lineal para que un método sea eficaz pero la curva debería ser repetible día a día. Note que el funcionamiento y el rango de linealidad pueden ser diferentes para matrices diferente según el efecto de interferencias que provienen de la matriz. (EURACHEM, 1998).

La linealidad puede probarse informalmente examinando un gráfico de los residuos producidos por regresión lineal de las respuestas a las concentraciones en un equipo de calibrado adecuado. Los modelos curvados sugieren una falta de adecuación al no ser lineal la función de calibrado. Puede realizarse una prueba de significación comparando la varianza de la inadecuación con la del error puro. No obstante, existen otras causas de

inadecuación a parte de la no linealidad que pueden aparecer en algunos tipos de calibrado analítico, de manera que la prueba de significación debe utilizarse junto con un gráfico residual. Pese a su uso actualmente extendido como indicador de la calidad de la adecuación, el coeficiente de correlación es engañoso e inapropiado para demostrar la linealidad y no debe utilizarse.

El diseño es un elemento esencial en las pruebas de falta de adecuación, dado que es fácil confundir la no linealidad con desviaciones. Las mediciones replicadas son necesarias para ofrecer una estimación del error puro si no existen estimaciones independientes. En ausencia de directrices específicas, debe aplicarse lo siguiente:

- Debe haber seis o más calibradores;
- Los calibradores deben espaciarse de forma uniforme a lo largo del rango de concentración de interés;
- El rango debe abarcar del 0 al 150% o del 50 al 150% de la concentración susceptible de ser hallada, según cuál sea más adecuado;
- Los calibradores deben ejecutarse al menos por duplicado y, preferiblemente, por triplicado o más, en orden aleatorio.

Después de extrapolar la adecuación mediante la regresión lineal simple, deben examinarse los residuos para hallar modelos obvios. La heterocedasticidad es bastante común en el calibrado analítico y un modelo que la sugiera significa que la mejor manera de tratar los datos calibrados es por regresión ponderada. La imposibilidad de utilizar una regresión ponderada en estas circunstancias podría dar origen a errores exagerados en la parte baja de la función de calibrado.

La prueba de falta de adecuación puede llevarse a cabo con una regresión simple o ponderada. También puede realizarse una prueba de intercepto significativamente diferente de cero con estos datos si no hay una falta de adecuación significativa. (OIV, 2005).

El comportamiento lineal de un método, debe ser demostrado dentro del intervalo en el cual es probable que se trabaje. Este intervalo varía dependiendo del tipo de determinación a realizar. Por esta razón se establece los intervalos dentro de los cuales deben llevarse a cabo las pruebas para cada tipo de análisis (Tabla 2.6.1).

**Tabla 2.6.1** Rango de trabajo por tipo de análisis

Tipo de Análisis	Intervalo de trabajo
Ensayo del analito	80 -120 % de la concentración de trabajo.
Determinación de impurezas	50 -120% de la especificación.
Ensayo de Uniformidad de contenido	70 - 130% de la concentración de trabajo, o alguna modificación del mismo, dependiendo de la naturaleza de la forma dosificada.
Prueba de disolución	± 20 % sobre la especificación, en el caso de la liberación controlada, en que existe una especificación mínima al inicio de la prueba y una máxima al finalizar, el intervalo debe ser menos un 20% de la especificación mínima y más 20% de la especificación máxima.

Fuente: GVMA, s.f.

### 2.6.1 Determinación de la Linealidad e Intervalo del Sistema

1. Preparar soluciones de estándar al menos a cinco niveles de concentración, las cuales deben encontrarse dentro de los intervalos establecidos para cada tipo de análisis.
2. Este procedimiento debe repetirse en forma independiente por lo menos 3 veces, para evaluar estadísticamente la regresión lineal del método.
3. Con estos datos se grafica la respuesta de la medición, contra la concentración del analito. Se verifican datos con comportamiento atípico mediante mediciones adicionales.
4. Realizar un análisis de varianza de la regresión lineal.
5. Calcular el coeficiente de regresión con la totalidad de los datos (por lo menos tres curvas independientes).
6. Calcular y graficar los residuos (valor real de la concentración – el calculado por la ecuación de regresión para cada valor de X).

## 2.6.2 Determinación de la Linealidad e Intervalo del Método

Seguir el procedimiento establecido en la sección 2.6.1, sustituyendo únicamente en el numeral 1, soluciones de estándar por soluciones de muestra o blanco enriquecidos.

## 2.6.3 Criterios de aceptación

Se confirma linealidad si se cumplen los siguientes criterios:

1. Homocedasticidad (la varianza es constante para todas las concentraciones).
2. El Análisis de varianza de la regresión lineal debe demostrar:
  - 2.1. Paso del intercepto por cero, mediante una prueba de t o mediante el intervalo de confianza con un  $\alpha$  de 0.05.
  - 2.2. Desviación no significativa con respecto a la regresión.
3. Distribución aleatoria de los residuos (Tendencias sistemáticas son indicativas de no linealidad).
4. El coeficiente de correlación de la regresión lineal debe encontrarse entre 0.98 y 1.00, el coeficiente de correlación al cuadrado debe ser mayor de 0.995.

## 2.7 EXACTITUD

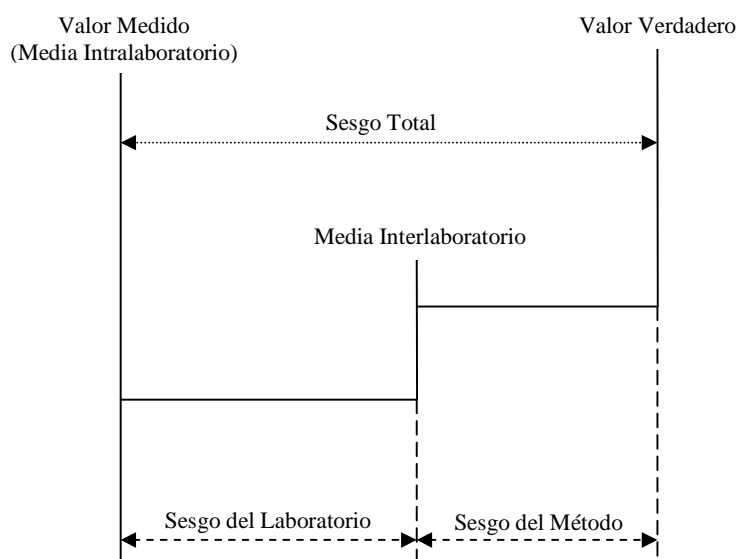
‘La exactitud’ expresa la cercanía de un resultado a un valor. La validación de métodos procura cuantificar la exactitud probable de resultados determinando efectos sistemáticos y aleatorios sobre resultados. La exactitud es, por lo tanto, normalmente estudiada como dos componentes: ‘Veracidad’ y ‘Precisión’. ‘La veracidad’ (de un método) es una expresión de que tan cerca están los resultados (producidos por el método) al verdadero valor. La veracidad normalmente es expresada en términos de la tendencia. ‘La precisión’ es una medida de que tan cerca están los resultados los unos a los otros, y por lo general es expresado por medidas como la desviación estándar, que describe la extensión de los resultados. Además, una expresión cada vez más común de exactitud es ‘la incertidumbre de la medida’, que proporciona una expresión de número de exactitud. (EURACHEM, 1998).

## 2.8 VERACIDAD

La evaluación práctica de la veracidad consiste en la comparación de los resultados medios de un método con los valores conocidos, es decir la veracidad es evaluada contra un valor de referencia (esto es el verdadero valor o el verdadero valor convencional). Dos técnicas básicas están disponibles: comprobación contra los valores de referencia para un material caracterizado o de otro método caracterizado. Los valores de referencia son idealmente detectables a estándares internacionales. Los materiales de referencia Certificados (MRC) son generalmente aceptados como el suministro de valores detectables; el valor de referencia es entonces el valor certificado del MRC. Los valores de referencia, certificados o no, pueden ser absolutos (detectables al SI) o convencionales, es decir generalmente convenidos para un objetivo particular.

La veracidad es el grado de coincidencia entre el resultado de una prueba y el valor de referencia aceptado de la propiedad objeto de la medición. La veracidad se expresa cuantitativamente en términos de “sesgo”; cuanto más pequeño es el sesgo, mayor veracidad indica. El sesgo suele determinarse comparando la respuesta del método a un material de referencia con el valor conocido asignado a ese material. Se recomienda realizar pruebas de significación. Si la incertidumbre del valor de referencia no es despreciable, la evaluación de los resultados debe tener en cuenta la incertidumbre del material de referencia y la variabilidad estadística.

La Figura 2.8.1 muestra dos componentes de tendencia, designados aquí como componentes del método y del laboratorio. La tendencia del método proviene de errores sistemáticos inherentes al método para cualquier laboratorio que los utiliza. La tendencia del laboratorio proviene de errores adicionales sistemáticos peculiares al laboratorio y su interpretación del método. En el aislamiento, un laboratorio sólo puede estimar la tendencia combinada. Sin embargo, en la comprobación de la tendencia, es importante estar consciente de las convenciones vigentes para el propósito actual. Por ejemplo en una regulación de alimentos, los límites reguladores son puestos en términos de los resultados obtenidos por el método estándar. La tendencia que surge únicamente del método particular por lo tanto es compensada, y la comparabilidad con otros laboratorios que usan el mismo método es el interés principal. La tendencia total decidida por un laboratorio particular durante la validación entonces debería ser comparada con cualquier tendencia divulgada para el método regulador.



Nota: La desviación del laboratorio y el método son mostradas aquí actuando en la misma dirección. En realidad este no siempre será el caso.

**Figura 2.8.1** Tipos de Sesgo

Fuente: EURACHEM (1998)

Existen diferentes maneras de determinar la veracidad, las siguientes son las más frecuentes, y pueden ser utilizados en todos los tipos de análisis. (GVMA, s.f.):

1. Comparación de un método oficial.
2. Porcentaje o factor de recuperación<sup>1</sup>.
3. Métodos de curva de respuestas relativas.
4. Comparación de resultados con un estándar.

### 2.8.1 Comparación con un método oficial, validado o estandarizado

La muestra debe ser analizada, utilizando el método a validar y un segundo método bien caracterizado, el cual debe tener una exactitud bien definida y establecida. Se analizan 6 muestras por replicado a la concentración normal de trabajo por ambos métodos.

Se lleva a cabo un análisis de varianza (ANOVA), del porcentaje de recuperación o del error relativo en porcentaje, para determinar si hay o no diferencia significativa entre la exactitud de los métodos comparados.

<sup>1</sup> Para más detalles revisar sección 2.13.

## 2.8.2 Métodos de curvas de respuesta relativa

También conocido como método de comparación de las curvas de regresión lineal de estándares con curvas de regresión lineal de blancos enriquecidos. Este método es una modificación del método de adición de estándar a blanco. Se preparan soluciones a diferentes niveles de concentración de blanco enriquecido (80, 100, 120%) y soluciones de estándares a los mismos niveles de concentración. Separadamente se evalúa la regresión lineal de ambos grupos y se lleva a cabo la comparación de las pendientes y los interceptos.

Como criterio de aceptación se debe verificar que los efectos de la interacción entre la matriz y el analito, se encuentran ausentes si los interceptos del blanco enriquecido y los estándares son estadísticamente iguales a cero, (información que a la vez permite establecer la especificidad del método respecto a la matriz). El error sistemático proporcional se encuentra ausente si la razón de las pendientes de las curvas de respuesta para el blanco y los estándares es estadísticamente equivalente a 1.

## 2.8.3 Comparación de los resultados obtenidos de un estándar o MRC

El material de referencia puede ser obtenido en el mercado por algún suplidor o puede ser preparado internamente en el laboratorio. Se analiza por replicado el material, por el método a validar y se compara el resultado obtenido con el valor verdadero declarado, este método se encuentra limitado por la disponibilidad y la estabilidad del material de referencia, así como por el grado de certidumbre que se tenga del valor verdadero de la concentración del material de referencia.

Como criterio de aceptación debe obtenerse un 98% -102% de recuperación ó 2% de error relativo.

## 2.8.4 Condiciones para las pruebas de veracidad

El sesgo puede aparecer a diferentes niveles de la organización de un sistema analítico; por ejemplo, el sesgo de ejecución, el sesgo del laboratorio y el sesgo del método (Ver Figura 2.8.1). Es importante recordar cuál se está analizando mediante los diferentes métodos de estudio del sesgo. En particular:

- La media de una serie de análisis de un material de referencia, realizados en su totalidad en una única ejecución, ofrece información sobre la suma del efecto del método, del laboratorio y de la ejecución en esa ejecución particular. Dado que se supone que el efecto de ejecución es aleatorio entre diferentes ejecuciones, el resultado variará de una ejecución a otra más de lo esperado a partir de la dispersión observable de los resultados, lo que debe tenerse en cuenta al evaluar los resultados (por ejemplo, realizando una prueba del sesgo medido respecto a la desviación estándar entre las ejecuciones, investigada por separado).
- La media de análisis repetidos de un material de referencia en varias ejecuciones mide el efecto combinado del método y del laboratorio en un laboratorio particular (salvo si se asigna el valor utilizando un método particular).

## **2.8.5 Valores de referencia para las pruebas de veracidad**

### **2.8.5.1 *Materiales de referencia certificados (MRC)***

Los MRC están sujetos a normas internacionales y tienen incertidumbres conocidas, de manera que pueden emplearse para estudiar simultáneamente todos los aspectos del sesgo (del método, del laboratorio y dentro del laboratorio), suponiendo que no hay desemparejamiento de la matriz. Los MRC deben utilizarse para validar la veracidad siempre que sea posible. Es importante asegurarse de que las incertidumbres del valor certificado sean suficientemente pequeñas para permitir la detección de un sesgo de magnitud importante. De lo contrario, sigue siendo recomendable utilizar MRC, aunque deben realizarse comprobaciones adicionales.

Un experimento de veracidad típico genera una respuesta media en un material de referencia. Al interpretar el resultado, debe tenerse en cuenta la incertidumbre asociada al valor certificado, junto con la incertidumbre que genera la variación estadística en el laboratorio. Esta última puede basarse en la desviación estándar de la ejecución, entre ejecuciones o en la estimación de la desviación estándar entre laboratorios, en función de la finalidad del experimento. Estadística o materiales. Si la incertidumbre del valor certificado es pequeña, normalmente se realiza un test de la *t* de Student utilizando la fidelidad adecuada.

Si es preciso y factible, deben examinarse varios MRC adecuados, con las correspondientes matrices y concentraciones de analito. Si tras hacer esto las

incertidumbres de los valores certificados son más pequeñas que las de los resultados analíticos, por precaución conviene utilizar una regresión simple para evaluar los resultados. De esta forma, el sesgo puede expresarse como una función de la concentración, que puede tener un intercepto distinto a cero (sesgo “transicional” o constante) o una pendiente diferente a la unidad (sesgo “rotativo” o proporcional). Los resultados deben interpretarse con cautela si el rango de matrices es grande.

#### **2.8.5.2 Materiales de referencia**

Si no hay Materiales de Referencia Certificados (MRC) disponibles, o como adición a MRC, puede emplearse cualquier material suficientemente bien caracterizado para el propósito (material de referencia), teniendo siempre en cuenta que, sabiendo que un sesgo no significativo no implica que sea nulo, debe investigarse el sesgo significativo de cualquier material.

Como ejemplos de materiales de referencia se mencionan los siguientes:

1. Materiales caracterizados por un fabricante de materiales de referencia, pero cuyos valores carecen de una declaración de incertidumbre o de otras cualificaciones
2. Materiales caracterizados por un fabricante de material
3. Materiales caracterizados en el laboratorio para ser usados como materiales de referencia
4. Materiales sujetos a una prueba por turnos rotatorios restringidos o distribuidos en un ensayo de aptitud.

Aunque la trazabilidad de estos materiales puede ser cuestionable, sigue siendo mucho mejor usarlos que no realizar ningún estudio del sesgo.

Los materiales se utilizarán del mismo modo que los MRC, aunque al carecer de declaración de incertidumbre todas las pruebas de significación se basan únicamente en la fidelidad observable de los resultados.

#### **2.8.5.3 Uso de los métodos de referencia**

En principio, los métodos de referencia pueden emplearse para valorar el sesgo de otro método objeto de una validación. Es una opción útil cuando se comprueba una alternativa, o una modificación de un método estándar establecido previamente validado y que se utiliza en el laboratorio. Ambos métodos se utilizan para analizar varios materiales de prueba típicos, preferiblemente tratando un rango de concentraciones útil y de forma

uniforme. La comparación de los resultados en todo el rango mediante un método estadístico adecuado (por ejemplo, un test de t por parejas, con las debidas comprobaciones de la homogeneidad de la varianza y la normalidad) pondrá de manifiesto cualquier sesgo existente entre los métodos.

#### **2.8.5.4 *Uso de la adición/recuperación***

En ausencia de materiales de referencia, o para complementar estudios de materiales de referencia, el sesgo puede investigarse por adición y recuperación. Se analiza un material de prueba típico por el método objeto de la validación en su estado original y tras la adición de una masa conocida del analito a la porción de prueba. La diferencia entre ambos resultados como proporción de la masa añadida se denomina la recuperación sustituta o, en ocasiones, la recuperación marginal. Las recuperaciones significativamente diferentes de la unidad indican que el sesgo afecta al método. De forma estricta, los estudios de la recuperación aquí descritos sólo estudian el sesgo debido a los efectos que se producen en el analito añadido; dichos efectos no son necesariamente aplicables en la misma medida al analito nativo, en el que puede haber efectos adicionales. Los estudios de adición/recuperación están fuertemente sujetos a la siguiente regla: *“aunque una buena recuperación no constituye una garantía de veracidad, una recuperación pobre indica claramente una falta de veracidad”*. (OIV, 2005).

## **2.9 PRECISIÓN**

La precisión, se determina normalmente para las circunstancias específicas que en la práctica pueden ser muy variadas. Las dos medidas más comunes de la precisión son repetibilidad y reproducibilidad. Representan las dos medidas extremas de precisión que pueden ser obtenidas. La capacidad de repetición (la precisión prevista más pequeña) dará una idea de la clase de variabilidad a esperar cuando un método es realizado por un solo analista en un solo equipo en un periodo de tiempo corto, es decir la clase de variabilidad que se esperará entre los resultados cuando una muestra se analiza por duplicado. Si una muestra va a ser analizada por un número de laboratorios para los propósitos comparativos entonces una medida más significativa de utilizar es la reproducibilidad (ésta es la medida más grande de precisión encontrada normalmente,

aunque excluye formalmente la variación con respecto al tiempo). Puede ser que una cierta medida intermedia sea la más útil en casos particulares; por ejemplo la precisión medida entre diversos analistas en amplios periodos de tiempo dentro de un solo laboratorio. Esto se conoce a veces como precisión intermedia, pero las condiciones exactas deben ser indicadas. La precisión se indica generalmente en términos de la desviación estándar o por medio de la desviación estándar relativa. La capacidad de repetición y la reproducibilidad son generalmente dependientes de la concentración del analito, y así que se deben determinar en un número de concentraciones si es relevante, la relación entre la precisión y la concentración del analito debe ser establecida. La desviación estándar relativa puede ser más útil en este caso porque la concentración se ha descompuesto en factores hacia fuera y así que es en gran parte constante, cuando el rango de interés proporcionado no es demasiado grande.

Estas declaraciones de la precisión se relacionan con el análisis cuantitativo. El análisis cualitativo se puede tratar de una manera ligeramente diferente. El análisis cualitativo es con eficacia una medida de si existe o no determinado analito, en un umbral dado de la concentración del mismo. Para los métodos cualitativos la precisión no se puede expresar como una desviación estándar o desviación estándar relativa, pero puede ser expresada como cifras verdaderas (positivas) y falsas (negativas). Estas cifras se deben determinar en un número de concentraciones debajo y sobre el límite de alarma. Los datos de una comparación confirmativa del método deben ser utilizados si un método apropiado está disponible. (EURACHEM, 1998).

La repetibilidad puede determinarse de una manera interna, para ello:

- Deben determinarse suficientes resultados.
- Todos los pasos del método (incluidos la toma y preparación de la muestra, así como la calibración) deben realizarse n-veces.

La determinación la reproducibilidad es posible por ensayo de intercomparación o cuando se cuenta con distintos analistas, distintos equipos, etc. Se determina Recuperación Porcentual (R%) para cada MR y CV% para cada nivel de concentración. Se grafica Concentración Hallada en función de la Concentración de Referencia. Se efectúa el tratamiento estadístico de los datos, determinando ordenada al origen pendiente (recuperación promedio) y coeficiente de correlación.

### 2.9.1 Evaluación de la precisión

Existen diferentes formas de evaluar la precisión: repetibilidad, precisión intermedia, reproducibilidad. En términos generales la precisión, debe determinarse, analizando un número suficiente de alícuotas, que permitan calcular estadísticamente la desviación estándar y la desviación estándar relativa. La ICH, recomienda llevar a cabo un total de nueve determinaciones, que cubran el intervalo especificado en el procedimiento. Para ello se pueden trabajar tres niveles diferentes de concentración (80, 100, 120 %), con tres muestras independientes de cada nivel. Datos con los que se cuenta si al evaluar la exactitud, se llevó a cabo por el método de Adición estándar. Otra forma de evaluarlo es, analizando por lo menos seis muestras independientes a la concentración normal de trabajo.

Existen diferentes criterios de aceptación, sin embargo se puede generalizar que en el caso de la repetibilidad y la precisión intermedia la desviación estándar relativa, para evaluar la precisión del sistema o del método debe ser  $\leq 2\%$ , y en algunos casos puede ser  $\leq 3\%$ , la reproducibilidad, puede ser 2 o 3 veces la repetibilidad. (GVMA, s.f.).

## 2.10 INTERCOMPARACIONES

- Las intercomparaciones dan información valiosa solamente cuando las muestras se manejan de la misma manera que las muestras de un análisis normal.
- Las intercomparaciones se realizan en intervalos de tiempo largos. De ahí que no sean suficientes para el aseguramiento de calidad rutinario, sino que funcionan como complemento de las cartas de control.
- Entre más distintas sean las matrices de las muestras de intercomparación y las del análisis, menos información dan las intercomparaciones para el análisis rutinario.
- La interpretación de los resultados de intercomparaciones debe realizarse con el mayor cuidado, especialmente en el caso de resultados aberrantes o desviaciones, para obtener la mayor posibilidad de mejora.
- Si no se organizan intercomparaciones oficiales o provenientes de proveedores reconocidos, se puede realizar en su lugar comparación con otros laboratorios ( $n \geq 7$ ).
- Para la realización y el tratamiento estadístico de las intercomparaciones debe acatarse la Norma ISO 5725-1.

## 2.11 ROBUSTEZ

La robustez de un método analítico es la resistencia al cambio en los resultados obtenidos por un método analítico cuando se realizan desviaciones menores a partir de las condiciones experimentales descritas en el procedimiento. Los límites de los parámetros experimentales deben especificarse en el protocolo del método (aunque en el pasado no se solía hacer siempre), y dichas desviaciones permisibles, por separado o en combinación, no deben producir cambios significativos en los resultados obtenidos (un “cambio significativo” implica que el método no puede funcionar dentro de los límites de incertidumbre que definen la adecuación al propósito). Deben identificarse los aspectos del método susceptibles de afectar a los resultados y debe evaluarse su influencia en el rendimiento del método mediante pruebas de robustez.

La robustez de un método se demuestra introduciendo deliberadamente pequeños cambios en el procedimiento y examinando su efecto en los resultados. Puede ser preciso considerar varios aspectos del método, pero dado que la mayoría de ellos tienen un efecto despreciable, normalmente será posible modificar varios de ellos al mismo tiempo.

Algunos ejemplos de factores que puede analizar un estudio de robustez son: cambios de instrumento, operario o marca de reactivo, concentración de un reactivo, pH de una solución, temperatura de una reacción, tiempo transcurrido hasta la finalización de un proceso, etc. (OIV, 2005).

El objetivo de la prueba de robustez es optimizar el método analítico y describir que bajo las condiciones establecidas (incluidas sus tolerancias) se pueden obtener resultados suficientemente exactos con una alta seguridad, de manera que el procedimiento funcione confiablemente si se utiliza en otros laboratorios o después de intervalos largos de tiempo.

Un método es más robusto entre menos dependan los resultados del ensayo de una modificación en las condiciones de éste. Al desarrollar un nuevo método analítico debe determinarse la modificación de los resultados por el cambio en las condiciones del ensayo. Las condiciones que afectan el método de medición son por ejemplo: Laboratorio, lugar de la medición, Personal, Aparatos Reactivos, disolventes, estándares, Caudal de la fase móvil, pH de la fase móvil, Gradiente de temperatura.

Modificaciones pequeñas a estas condiciones deben afectar muy poco o nada al resultado del análisis. Pueden modificarse algunas condiciones del análisis y seguir las afectaciones a los resultados o a los parámetros estadísticos.

Un aspecto importante de la robustez es la estabilidad de todas las muestras, estándares y reactivos, tanto en el almacenamiento como durante las condiciones de ensayo. En este caso pueden ser parámetros a probar:

- Sensibilidad a la temperatura.
- Sensibilidad a la luz.
- Hidrólisis. Ej. por la humedad del aire.
- Facilidad de oxidación.
- Descomposición química.
- Efectos catalíticos, Ej. por las paredes del contenedor.
- Adsorción, Ej. durante la filtración de disoluciones con trazas.
- Precipitación, Ej. al dejar mucho tiempo una disolución.

### 2.11.1 Prueba de robustez de Youden y Steiner

Para determinar la robustez de un método analítico se utiliza el procedimiento de Youden y Steiner, que permite evaluar siete variables con el análisis de sólo ocho muestras, este procedimiento es el siguiente:

- Las variables deben ser elegidas estratégicamente.
- Cada variable se estudia mediante un valor (o cualidad cuando esto no es posible) alto (A, B,...G) y otro bajo (a, b,...g) y se diseñan ocho pruebas según el ejemplo de la Tabla 2.11.1. Los resultados se representan con letras desde s hasta z.
- A partir de los resultados puede calcularse el efecto de cada una de las variables haciendo la media de los cuatro análisis que contienen la variable en su valor más alto (mayúsculas) y aquellos que corresponden al valor más bajo (minúsculas). Así, el efecto de cambio del Factor "A" a "a" se mide por la diferencia:

$$(s+t+u+v)/4 - (w+x+y+z)/4$$

- Es decir, la media de los resultados (s+t+u+v) equivale a "A" porque las seis variables restantes presentes en estos cuatro resultados se anulan entre sí como consecuencia de que existen siempre dos mayúsculas y dos minúsculas de cada variable. Análogamente, la media de los resultados (w+x+y+z) equivale a "a".
- Se calcula el efecto de cada uno de los factores. Finalmente el efecto de cambio de "G" a "g" se mide por la diferencia (s+v+x+y)/4 - (t+u+w+z)/4.

- Al comparar los dos valores medios se conoce la influencia de la variable en estudio.
- Para cualquier otra variable se puede proceder de manera similar, con la Tabla 2.11.1.
- Estableciendo las siete comparaciones posibles (A-a,...G-g) puede conocerse el efecto de cada variable; cuanto mayor sea la diferencia, mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico. Si cualquiera de estas diferencias entre los promedios de subgrupos de cuatro es mayor que  $(2)^{1/2}$  DS entre los replicados llevados a cabo en las mismas condiciones, es indicación de que el método es sensible a los cambios del factor involucrado.

Estas variables recibirán especial atención al redactar el método, remarcando la necesidad de un estricto control para obtener resultados de calidad. (FAO, 2005).

**Tabla 2.11.1** Test de Robustez de Youden para un método analítico<sup>1</sup>

Valor de las variables	Análisis							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A, a	A	A	A	A	a	a	a	a
B, b	B	B	b	B	B	B	b	b
C, c	C	c	C	C	C	c	C	c
D, d	D	D	d	D	d	d	D	D
E, e	E	e	E	E	e	E	e	E
F, f	F	f	f	F	F	f	f	F
G, g	G	g	g	G	g	G	G	g
Resultados	s	t	u	v	w	x	y	z

Fuente: FAO (2005)

<sup>1</sup> Los factores a estudiar no deben ser necesariamente siete; puede considerarse un número menor de variables. Esto no afectará el balance del diseño del experimento siempre que se lleven a cabo los ocho ensayos indicados.

Una información adicional de este test de Youden es que la desviación estándar de los resultados s a z constituye una medida excelente de la imprecisión previsible del método cuando se utiliza para el análisis de rutina, ya que este procedimiento introduce deliberadamente el tipo de variación en las variables que puede esperarse que ocurra durante el empleo normal del método.

## 2.12 FIDELIDAD

La fidelidad es el grado de coincidencia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos en condiciones estipuladas. Suele expresarse en términos de desviación estándar o de coeficiente de variación. La distinción entre la fidelidad y el sesgo es fundamental, pero depende del nivel al que se considere el sistema analítico. Así, desde el punto de vista de una determinación individual, cualquier desviación que afecte al calibrado para la ejecución se considerará un sesgo. Desde el punto de vista de un analista que revisa el trabajo realizado durante un año, el sesgo de ejecución será diferente cada día y actuará como una variable aleatoria, con una fidelidad asociada. Las condiciones estipuladas para la estimación de la fidelidad tienen en cuenta este cambio en el punto de vista.

Para la validación en un solo laboratorio, cabe tener en cuenta dos conjuntos de condiciones:

- La fidelidad en condiciones de repetibilidad, que describe las variaciones observadas durante una ejecución individual como expectativa 0 y desviación estándar  $\sigma_r$ , y
- La fidelidad de ejecución a ejecución, que describe las variaciones en el sesgo de ejecución  $\delta_{run}$  como expectativa 0 y desviación estándar  $\sigma_{run}$ .

Normalmente, ambas fuentes de error actúan en los resultados analíticos individuales, que por tanto tienen una fidelidad combinada.

$$\sigma_{tot}^2 = \frac{\sigma_r^2}{n} + \sigma_{run}^2 \quad 2.12.1$$

Donde 'n' es el promedio de resultados repetidos dentro de una ejecución para el resultado obtenido.

Ambas estimaciones de la fidelidad pueden obtenerse más simplemente analizando por duplicado el material de prueba seleccionado en varias ejecuciones sucesivas. A continuación, los componentes independientes de la varianza pueden calcularse aplicando un análisis de varianza de un factor. Cada análisis duplicado debe ser una ejecución independiente del procedimiento aplicado a una porción de prueba independiente. Alternativamente, la fidelidad combinada  $\sigma_{tot}$  puede estimarse directamente analizando una vez el material de prueba en sucesivas ejecuciones y estimando la desviación estándar a partir de la ecuación habitual (las desviaciones

estándar observadas suelen designarse con el símbolo 's' para distinguirlas de las desviaciones estándar  $\sigma$ ).

Es importante que los valores de la fidelidad sean representativos de las condiciones en las que probablemente se realizaría la prueba. En primer lugar, la variación en las condiciones entre las ejecuciones debe representar lo que normalmente sucedería utilizando el método de la forma habitual en el laboratorio. Por ejemplo, deben representarse los cambios de lotes de reactivos, de analistas y de instrumentos. En segundo lugar, el material de prueba utilizado debe ser el habitual en términos de matriz e, idealmente, el estado de fragmentación de los materiales debe ser el que probablemente existe en las aplicaciones habituales. Por tanto, serán adecuados los materiales de prueba o, en menor grado, los materiales de referencia ajustados a la matriz, pero no lo serán las soluciones estándar del analito. Nótese que los MRC y los materiales de referencia preparados suelen homogeneizarse más que los materiales de prueba habituales, y, por tanto, la fidelidad obtenida de su análisis puede subestimar la variación que se observaría con los materiales de prueba. Muy a menudo la fidelidad varía con la concentración del analito. Las hipótesis típicas son:

1. La fidelidad no varía en función del nivel de analito.
2. La desviación estándar es proporcional o linealmente dependiente del nivel de analito.

En ambos casos, la hipótesis debe comprobarse si se espera que el nivel de analito varíe sustancialmente (en más del 30% de su valor central). Probablemente, el experimento más económico es un simple estudio de la fidelidad en o cerca de los extremos del rango de funcionamiento, junto con una prueba estadística adecuada de la diferencia en la varianza. Los tests F son pertinentes para el error distribuido normalmente. (OIV, 2005).

Pueden obtenerse datos de fidelidad para una gran variedad de conjuntos de condiciones. Además de la repetibilidad mínima y las condiciones entre ejecuciones aquí indicadas, puede ser conveniente disponer de información adicional. Por ejemplo, para el estudio de los resultados o para mejorar la medición, puede resultar útil tener una indicación de los efectos de los cambios de operario y de ejecución, de los efectos entre diferentes días y dentro del mismo día o de la fidelidad alcanzable utilizando uno o varios instrumentos. Pueden utilizarse diferentes diseños y técnicas de análisis estadístico. Se recomienda vivamente realizar un diseño experimental minucioso en estos estudios.

## 2.13 FACTOR DE RECUPERACIÓN

Los Métodos analíticos no miden siempre todo el analito de interés presente en la muestra. Los analitos pueden estar presentes en una variedad de formas en la muestra y no todas del interés del analista. El método se puede diseñar así deliberadamente para determinar solamente una forma particular del analito. Sin embargo un fracaso en la determinación de todo el analito presente puede reflejar un problema inherente en el método. De cualquier manera, es necesario determinar la eficacia del método en la detección de todo el analito presente.

Porque generalmente no se sabe cuánto de un analito particular está presente en una porción de prueba le es difícil estar seguro que tan acertado es el método en extraerlo de la matriz. Una forma para determinar la eficacia de la extracción es leer porciones de muestra de prueba con el analito a varias concentraciones, después de extraer las porciones de muestra fortificadas y de medir la concentración del analito. El problema inherente con este analito introducido es que no será sostenido probablemente tan fuertemente como el que esté naturalmente presente en la matriz de la porción de prueba y así que la técnica dará una impresión poco realista de la alta eficacia de la extracción. Es sin embargo la manera más común de determinar eficacia de la recuperación, y se reconoce como manera aceptable de hacerlo. Sin embargo la desventaja de la técnica debe ser considerada. Alternativamente puede ser posible realizar estudios de la recuperación en los materiales de referencia, si los materiales convenientes están disponibles. Con tal que éstos hayan sido producidos por la caracterización de materiales naturales más bien que por la caracterización de los materiales sintéticos en los cuales el analito ha sido introducido, entonces el estudio de la recuperación debe representar exactamente la extracción de las porciones de prueba verdaderas. (EURACHEM, 1998).

El porcentaje de recuperación es el cociente entre la cantidad de analito medida y el contenido en la muestra. En el caso ideal, se obtiene un 100%. En mediciones experimentales puede perderse analito especialmente en el caso de tratamientos complejos de muestras con analito en cantidades de traza, dando lugar a porcentajes de recuperación menores (importante especialmente en el caso de procedimientos cromatográficos).

**Tabla 2.13.1** Determinación del Factor de Recuperación

<b>Análisis</b>	<p>La matriz de los blancos o muestras no fortificadas con el analito de interés dentro del rango de concentraciones</p> <p>Materiales de referencia certificados</p>
<b>Repeticiones</b>	6
<b>Cálculos a realizar</b>	<p>Determinación de la recuperación del analito a varias concentraciones.</p> $\% R = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} * 100 \quad \text{2.13.1}$ <p>Donde:</p> <p>% R : Es el porcentaje de recuperación.</p> <p>C<sub>1</sub> : Es la concentración determinada en la muestra fortificada.</p> <p>C<sub>2</sub> : Es la concentración determinada en la muestra no fortificada.</p> <p>C<sub>3</sub> : Es la concentración de la fortificación.</p> <p>Determine la recuperación del analito relativo al valor certificado</p>
<b>Comentarios</b>	<p>Las muestras fortificadas podrán ser comparadas con las mismas muestras no fortificadas para valorar la recuperación neta de la recuperación de la fortificación.</p> <p>La recuperación desde las muestras fortificadas o de la matriz del blanco usualmente serán mejores que en las muestras reales en la cual el analito esta mas cerca de sus delimitaciones.</p> <p>Dependiendo de cuanto pueda producir el MRC y sus características, podría ser posible obtener un valor &gt;100% de recuperación.</p>

Fuente: EURACHEM (1998)

Para calcular la recuperación se determina la función de recuperación. Para lo cual se agregan a la muestra antes del tratamiento cantidades sucesivas del analito y se determinan contra una calibración base. Las cantidades encontradas se grafican contra las agregadas.

En el caso ideal los valores caen en la bisectriz de la incertidumbre de los resultados. En este caso la recuperación es del 100% y es suficiente una calibración base. Si los valores se salen de este marco, debe hacerse una calibración a partir de matriz y analito en un disolvente para eliminar el efecto de la matriz.

Variando el tiempo de adición del analito (por ejemplo, antes y después de un paso de concentración) puede determinarse la recuperación para pasos aislados de un procedimiento.

En caso de que la matriz introduzca muchas variaciones debe utilizarse en lugar de una calibración con la matriz de la muestra el método del agregado patrón (o de las adiciones estándar), el cual consiste en agregar concentraciones sucesivas de analito a la muestra. Al graficar el aumento de la señal contra la cantidad adicionada se obtiene una función de calibración, a partir de la cual puede obtenerse la cantidad de analito presente en la muestra original.

Este método conduce a un aumento claro en la concentración del analito. Para mantener el error lo más pequeño posible, las cantidades añadidas deben ser tales que no sobrepasen el intervalo de trabajo. (OAA, 2003).

### **2.13.1 Blanco enriquecido**

Se utiliza una mezcla preparada en el laboratorio de todos los componentes de la matriz de la muestra sin el analito a determinar, luego el blanco se enriquece con estándar. Como criterios de aceptación pueden ser tomados los siguientes:

1. El porcentaje de recuperación esperado debe encontrarse entre el 98%-102%. Lo cual es equivalente a  $\pm 2\%$  de error relativo.
2. Al graficar la cantidad recuperada contra la cantidad adicionada, debe obtenerse un coeficiente de correlación de 1.00, una pendiente de 1.00 y el intercepto debe ser 0.00. Lo cual puede ser corroborado estadísticamente.
3. Cuando el análisis es a nivel de trazas, debe aceptarse lo descrito en la Tabla 2.13.2:

**Tabla 2.13.2** Criterios de aceptación a nivel de trazas

Traza (ppb ó ng/L)	Porcentaje de Recuperación
Sobre 100	80 - 100
Entre 1 y 100	70 - 110
Menos 1	60 - 120

Fuente: GVMA, s.f.

### 2.13.2 Muestra enriquecida

Cuando no es posible contar con un blanco, se determina por replicado el contenido promedio del analito en la muestra con el método a validar; una vez conocido el contenido promedio se procede a enriquecer las muestras con estándar. Para preparar las soluciones, en este caso se mantiene constante la cantidad de muestra tomada y se agregan cantidades variables del estándar.

En ambos casos se preparan soluciones de blanco o de muestras enriquecidas a tres niveles de concentración diferentes, valores sugeridos en la literatura son 80, 100 y 120 % de la concentración normal de trabajo del método. ICH (International Conference Harmonization), recomienda preparar muestras independientes por triplicado a cada nivel de concentración. En el caso en que se trabaje con muestra enriquecida, para llevar a cabo el cálculo del porcentaje de recuperación, se requiere contar con los datos de contenido del analito en la muestra antes de la adición del estándar.

Los criterios de aceptación son los siguientes:

1. Los porcentajes de recuperación obtenidos, deben encontrarse dentro del  $100\% \pm 4S$ , donde S es la mayor desviación estándar obtenida en la determinación de la precisión del método o del sistema.
2. Al graficar la respuesta del ensayo (cantidad total encontrada), contra la cantidad de analito adicionada, la pendiente debe ser mayor o igual a 0.95 y el intercepto debe ser igual a la concentración inicial.

# **3**

## **TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE**

### 3.1 TRAZABILIDAD

“Trazabilidad es la propiedad de los resultados de una medición o el valor de un patrón por medio del cual, la trazabilidad puede ser relacionada a referencias establecidas, usualmente a patrones nacionales o internacionales, a través de una cadena irrompible de comparaciones con incertidumbres expresadas”.

“De acuerdo a la VIM la trazabilidad se define como la propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que éste puede ser relacionado a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas”.

Es importante poder comparar los resultados de diferentes laboratorios, o del mismo laboratorio en diferentes momentos, con confianza. Esto es alcanzado al asegurar que todos los laboratorios están usando la misma escala de medición para los mismos “puntos de referencia”. En muchos casos, esto se logra al establecer una cadena de calibraciones impulsada por los patrones nacionales e internacionales principales, idealmente, por el Sistema Internacional (SI) de unidades de medición por su estabilidad a largo plazo. Un ejemplo familiar es el caso de las balanzas analíticas: cada balanza es calibrada usando masas de referencia las cuales son chequeadas a si misma con los patrones nacionales y así al Kilogramo de referencia principal. Esta cadena irrompible de comparaciones que nos lleva a un valor de referencia común conocido nos proporciona la trazabilidad a un punto de referencia común, asegurando que operadores diferentes están usando las mismas unidades de medición. En la medición de rutina, la estabilidad de las mediciones entre un laboratorio y otro es de mucha ayuda para establecer la trazabilidad para todas las mediciones intermedias pertinentes usadas para obtener o controlar el resultado de la medición.

La trazabilidad, esta íntimamente ligada a la incertidumbre. La trazabilidad proporciona los medios de colocar todas las mediciones relacionadas sobre una escala de medición consistente, mientras la incertidumbre caracteriza la “fuerza” de las uniones en la cadena y el acuerdo a convenir entre los laboratorios que hacen mediciones similares.

La incertidumbre de un resultado, el cual es fácil de trazar siguiendo una referencia particular, será la incertidumbre de acuerdo a esta referencia junto con la incertidumbre al hacer que la medición se relacione a esta referencia.

La trazabilidad del resultado del procedimiento analítico completo debería ser establecida por una combinación de los siguientes procedimientos:

1. Uso de patrones trazables para calibrar el equipo de medición;
2. Uso o comparación de los resultados a un método principal;
3. Uso de un MR de una sustancia pura;
4. Uso apropiado de un Material de Referencia Certificado (MRC) de la matriz apropiada;
5. Uso de un procedimiento fielmente definido y aceptado.

### **3.1.1 Calibración del equipo de medición**

En todos los casos, la calibración del equipo de medición usado debe ser trazable a patrones apropiados. La etapa de cuantificación del proceso analítico es algunas veces calibrada usando un material de referencia de una sustancia pura, cuyo valor es trazable al SI. Esta práctica provee la trazabilidad de los resultados al SI para esta parte del procedimiento. No obstante, es también necesario establecer la trazabilidad a los resultados de operaciones anteriores a la etapa de la cuantificación, como por ejemplo, extracción, y limpieza de muestra, usando procedimientos adicionales.

### **3.1.2 Mediciones Usando Métodos Principales**

“Un método principal de medición es un método que tiene las más altas cualidades metrológicas, cuya operación está completamente descrita y entendida en términos de unidades del SI y cuyos resultados son aceptados sin referencia a un patrón de la misma cantidad”.

El resultado de un método principal es normalmente trazable directamente al SI, y es la incertidumbre alcanzable más pequeña con respecto a esta referencia. Los métodos principales son normalmente implementados por los Institutos Nacionales de Medición y son raramente aplicados a la calibración o prueba de rutina. Donde sea aplicable, la trazabilidad a los resultados de un método principal es factible por comparación directa de los resultados de la medición: el método principal y la prueba o el método principal y el método de calibración.

### **3.1.3 Mediciones usando un Material de Referencia de una sustancia pura**

La trazabilidad puede ser demostrada con la medición de una muestra compuesta o de una muestra que contenga una cantidad conocida de una sustancia pura del RM. Esto puede ser alcanzado, por eliminación o por sumas de patrones. No obstante, siempre es necesario evaluar la diferencia en respuesta al sistema de medición del patrón utilizado y de la muestra a prueba. Desafortunadamente, para muchos análisis químicos y en el caso particular de eliminación o sumas de patrones, tanto la corrección por la diferencia en respuesta y su incertidumbre pueden ser grandes. Así, aunque la trazabilidad del resultado a las unidades del SI puede, en principio, ser establecida, en la práctica, en todos los casos más simples, la incertidumbre del resultado puede ser inaceptablemente grande o igualmente incuantificable. Si la incertidumbre es incuantificable entonces la trazabilidad no ha sido establecida.

### **3.1.4 Medición de un Material de Referencia Certificado (MRC)**

La trazabilidad puede ser demostrada a través de la comparación de los resultados de la medición de un MRC de la matriz certificada con los valores certificados. Este procedimiento puede reducir la incertidumbre comparada con el uso de una sustancia pura del MR donde hay un MRC disponible de la matriz apropiada. Si el valor del MRC es trazable al SI, entonces estas mediciones proporcionan trazabilidad a las unidades del SI. Sin embargo, igualmente en este caso, la incertidumbre en el resultado puede ser inaceptable o igualmente incuantificable, particularmente si no hay una buena combinación entre la composición de la muestra y el material de referencia.

### **3.1.5 Medición usando un procedimiento aceptado**

Una adecuada comparación puede, a menudo, solamente ser alcanzada a través de un procedimiento claramente definido y generalmente aceptado. Este procedimiento será normalmente definido en términos de parámetros de entrada; por ejemplo, una serie específica de tiempos de extracción, tamaños de las partículas, etc. Los resultados de aplicar tal procedimiento son considerados trazables cuando los valores de estos parámetros de entrada son trazables a las referencias expresadas de la manera usual. La incertidumbre en los resultados surge por las incertidumbres en los parámetros de entrada

especificados y por los efectos de una especificación incompleta y una variabilidad en la ejecución. Cuando los resultados de un método alternativo o procedimiento cuentan con ser comparados con los resultados de tal procedimiento aceptado, la trazabilidad de los valores aceptados es alcanzada al comparar los resultados obtenidos con los procedimientos alternos y aceptados. (EURACHEM/CITAC, 2000).

### **3.1.6 Materiales de referencia en la cadena de trazabilidad**

“Una cadena de trazabilidad es una cadena de valores enlazados por mediciones, la cual consiste de comparaciones de un valor con otro valor, terminando en la comparación con el valor de la unidad que se ha elegido para expresar el resultado de una medición”

La cadena de trazabilidad, se considera que esta constituida por valores correspondientes al contenido de cantidad de sustancia (CCS), enlazados por mediciones. Como ejemplo; la cadena valor-medición, la cual proporciona la cadena de trazabilidad del valor del resultado de una medición hacia un valor conocido, el cual corresponde al de la unidad que se eligió para expresar el resultado de la medición.

Generalmente se tiene el valor desconocido de una magnitud, el cual se conocerá comparándolo con otro valor conocido de la misma magnitud, es decir, se mide la relación (razón o cociente) de un valor desconocido a un valor conocido.

Esto traslada el problema de “establecer la trazabilidad de un valor” a “establecer la trazabilidad a otro valor conocido”, el cual a su vez se vuelve a comparar con otro valor conocido, y así sucesivamente. Este proceso es aceptable siempre y cuando termine en algún lugar. Este proceso termina cuando se llega al valor el cual se conoce porque se ha definido (y consecuentemente tiene una incertidumbre de cero). Este valor es el de la unidad en la cual se quiere expresar el resultado de la medición.

Los elementos clave de la cadena de trazabilidad son los valores y eslabones (o enlaces), estos valores son obtenidos como resultado de una medición.

Cada vez que se lleva a cabo una medición del contenido de cantidad de sustancia y se emplea un material de referencia, dos cadenas de trazabilidad están involucradas, una para el resultado de medición obtenido sobre la muestra desconocida y otra para el valor portado por el material de referencia, estos materiales de referencia deben ser por su naturaleza muy similares a la muestra.

### 3.1.6.1 *Estándar interno*

El analista busca un material de referencia (portando un valor), el cual puede adicionar a su muestra cuyo CCS se desconoce, con el fin de realizar una comparación (medición) del valor desconocido contra el valor portado por el material de referencia adicionado como "estándar interno". A este material de referencia se le puede llamar patrón de cantidad de sustancia debido a que tiene la función esencial de servir como comparación para determinar el valor del CCS en la cadena de trazabilidad.

El papel del productor de materiales de referencia, es reducir la carga de trabajo del analista, suministrando la cadena de trazabilidad del valor conocido del material de referencia, contra el cual el analista debe medir para determinar el valor desconocido de la muestra. Es decir, se libera al analista de establecer la cadena de trazabilidad por sí mismo.

El acceso a patrones de medición nacionales apropiados es más complicado en los países cuyas instituciones nacionales de metrología no poseen los patrones pertinentes ni las mejores capacidades de medición necesarias para apoyar las actividades de calibración y ensayo de todos los laboratorios acreditados.

### 3.1.6.2 *Factor de corrección en la cadena de trazabilidad para un MR*

El analista busca un MR que le permita establecer el valor del contenido de cantidad de sustancia en la muestra desconocida (contenida en una matriz específica), con la mayor exactitud y menor incertidumbre posible. Es decir, si la muestra antes de la medición se somete a procesos de separación como digestión y extracción, el analista tendrá la sospecha de que el valor del contenido de cantidad de sustancia en la muestra original pudiera sufrir algún cambio de una forma tal que la cadena de trazabilidad no sea confiable y se rompa. De manera que existe una duda, entre el valor que el analista calcula al final de la medición y el valor que realmente midió. Para este caso, se requiere un factor de "corrección"  $K(a, E, X)$ , según la ecuación siguiente:

$$b(a, E, X)_{muestra} = K(a, E, X) \cdot b(a, E, X)_{obs \cdot muestra} \quad 3.1.1$$

Para obtener un valor estimado de este factor de corrección, el analista emplea un material de referencia de matriz 'Z', similar pero no idéntico, al del material 'X', el cual debe medir. El analista realizará las mismas operaciones sobre una muestra del material de referencia de matriz 'Z', que en la muestra de matriz 'X'. Se conoce el valor del contenido de cantidad de sustancia  $b({}_a E, Z)_{MRC}$  proporcionado por el proveedor del material de referencia. El valor  $b({}_a E, Z)_{obs-MRC}$  lo determina el analista, por consiguiente, se puede calcular un valor del factor de corrección  $K({}_a E, Z)$  para las pérdidas durante las operaciones químicas como digestión y extracción.

Este proceso se puede describir de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$K({}_a E, Z) = \frac{b({}_a E, Z)_{MRC}}{b({}_a E, Z)_{MRC-obs}} \quad 3.1.2$$

El analista, ahora puede sustituir el factor de corrección desconocido  $K({}_a E, X)$  de la ecuación 3.1.1, por el factor de la ecuación 3.1.2. El analista únicamente sustituye  $K({}_a E, X)$  por  $K({}_a E, Z)$ . Sin embargo, la incertidumbre asociada a esta sustitución debe ser evaluada en virtud de que la matriz de ambas muestras es diferente y las mediciones se realizaron en condiciones no idénticas. En este caso la función del material de referencia no se ubica dentro de la cadena de trazabilidad, sino fuera de ésta, permitiendo al analista hacer un aseguramiento independiente de la magnitud del valor de corrección  $K$ , y dando la posibilidad de reducir la incertidumbre de medición, al emplear ésta. Sin embargo, el realizar o no la corrección es un asunto que se encuentra en debate debido a las implicaciones técnicas del resultado corregido de las mediciones. Por tal motivo, puede ser empleado de acuerdo a la experiencia y juicio del usuario, proporcionando un soporte o indicación de la magnitud de las pérdidas sufridas por la muestra. (CENAM, 2004).

### 3.1.7 Caracterización de la trazabilidad

El propósito de exigir la incertidumbre es asegurar que las mediciones sean representaciones adecuadas de la cantidad específica sujeta a medición, dentro de la incertidumbre de la medición. (ONA, 2004).

La trazabilidad se caracteriza por cinco elementos esenciales:

1. **Una cadena ininterrumpida de comparaciones:** La cadena debe de tener origen en patrones de medición nacionales o internacionales, que realicen las unidades del SI. Incertidumbre de la medición. La incertidumbre de la medición para cada eslabón en la cadena de trazabilidad debe ser calculado de acuerdo a métodos definidos y debe ser declarado en cada eslabón de la cadena, de tal forma que se pueda calcular la incertidumbre global para toda la cadena.
2. **Documentación:** Cada eslabón en la cadena debe ser ejecutado de acuerdo a procedimientos documentados y generalmente reconocidos y los resultados deben ser registrados, por ejemplo, en un informe de ensayo o certificado de calibración.
3. **Competencia:** Los laboratorios que ejecutan uno o más eslabones en la cadena deben proveer evidencia de su competencia técnica, por ejemplo, demostrando que están acreditados por un organismo de acreditación.
4. **Referencia a unidades del SI:** cuando sea posible, los patrones nacionales, internacionales o intrínsecos deben ser patrones primarios para la realización de las unidades del SI;
5. **Recalibraciones:** las calibraciones deben ser repetidas a intervalos apropiados, de tal forma que se preserve la trazabilidad del patrón. La amplitud de estos intervalos depende de un gran número de variables (por ejemplo: incertidumbre requerida, frecuencia de uso, forma de uso, estabilidad del equipo).
  - a. Todas las calibraciones en equipos de ensayo y medición, patrones de referencia y materiales de referencia sean llevadas a cabo por laboratorios de calibración acreditados (en algunos casos, un laboratorio de ensayo acreditado también puede ser capaz de satisfacer los requisitos de trazabilidad) o por un instituto nacional de metrología reconocido.
  - b. Estas calibraciones deben estar documentadas en un certificado de calibración o informe que contenga el logotipo del organismo de acreditación, o hacer referencia de otra manera a la condición de acreditado.
  - c. Todos los laboratorios deben definir su política para alcanzar la trazabilidad de las mediciones y, si se aplica, para alcanzar también la trazabilidad de materiales de referencia. La política debe estar de acuerdo con este documento.

### 3.2 DEFINICIÓN DE INCERTIDUMBRE

En concordancia con el Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología (VIM), la incertidumbre se define como el parámetro que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, con base en la información usada en determinadas pruebas de laboratorio.

Para esta definición se debe considerar que:

- La incertidumbre de una medida incluye componentes provenientes de efectos sistemáticos, tales como componentes asociadas a correcciones y a los valores asignados de patrones de medida, así como a la incertidumbre intrínseca. Algunas veces no se corrigen los efectos sistemáticos y en su lugar se tratan como componentes de la incertidumbre.
- El parámetro puede ser por ejemplo, una desviación estándar en cuyo caso se denomina incertidumbre estándar de medición (o un múltiplo de ella), o el semiancho de un intervalo a un nivel de confianza determinado.
- En general la incertidumbre de medida comprende muchos componentes. Algunos de éstos pueden ser evaluados por una evaluación tipo A de la incertidumbre de medida a partir de la distribución estadística de valores que provienen de series de mediciones y pueden caracterizarse por desviaciones estándar experimentales. Las otras componentes, que pueden ser evaluadas por evaluación tipo B de la incertidumbre de medida, pueden caracterizarse también por desviaciones estándar, evaluadas a partir de funciones de densidad de probabilidad con base en la experiencia o en otra información.

Incertidumbre es la duda que se tiene del resultado de una medición por los errores aleatorios de causas comunes presentes en el momento en que se lleva a cabo la medición más todos aquellos que se heredan por otras causas. Tales como los siguientes: trazabilidad de los materiales de referencia, errores instrumentales, correcciones, etc.

La incertidumbre de la medición no implica una duda acerca de la validación de una medición; por el contrario, el conocimiento de la incertidumbre implica confianza creciente en la validación del resultado de una medición.

Incertidumbre es la estimación que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se puede encontrar el valor verdadero de la magnitud medida.

La incertidumbre del resultado de una medición está formada por varios componentes. Algunos de los componentes pueden ser evaluados a partir de distribuciones estadísticas del resultado de series de mediciones y caracterizado por desviaciones normales experimentales. Otros componentes son evaluados asumiendo distribuciones de probabilidad basadas sobre la experiencia u otra información y caracterizados también como desviaciones normales. El resultado de una medición refleja el grado exacto de conocimiento del valor verdadero del mensurando.

El resultado de una medición, después de ser corregido por efectos sistemáticos conocidos, es considerado como un estimado del valor del mensurando ya que existe una incertidumbre por los errores aleatorios y los efectos de imperfecciones en las correcciones aplicadas. (FAO, 2006).

Todas las medidas experimentales vienen afectadas de cierta imprecisión inevitable, y uno de los objetivos del cálculo de incertidumbres consiste, precisamente, en acotar el valor de dichas imprecisiones: las incertidumbres experimentales.

Dado que el valor de las magnitudes físicas se obtiene experimentalmente como resultado de medidas, debe admitirse como un postulado físico el hecho de que resulta imposible llegar a conocer el valor exacto de una magnitud, ya que los procesos experimentales de comparación con el patrón correspondiente en las medidas directas vienen siempre afectados de imprecisiones inevitables.

La estimación de la incertidumbre que acompaña a una medida, o al resultado de un experimento, no siempre es sencilla. Ello es debido a que en el proceso de medida intervienen un gran número de factores externos que no podemos controlar, los cuales afectan de forma imprevisible al resultado de aquél.

Si las mediciones se hacen directamente, la incertidumbre dependerá, tanto de la sensibilidad del aparato utilizado, como de la habilidad y cuidado empleados por el experimentador. Pero si la magnitud a determinar proviene de otras magnitudes a través de una dependencia funcional, el problema de la precisión del resultado se complica y debe ser tratado mediante criterios estadísticos.

### 3.3 ERROR E INCERTIDUMBRE

#### 3.3.1 Errores sistemáticos y errores accidentales

Ningún experimento en el que se mide una cierta magnitud es absolutamente preciso, es decir, el resultado de la medida no coincide exactamente con el valor real de la magnitud. Si queremos utilizar el experimento para comprobar una teoría es necesario estimar la desviación del valor medido con respecto al valor real. La teoría de errores estudia cómo estimar esta desviación.

Los errores de medida pueden clasificarse en errores sistemáticos y errores accidentales. Los errores sistemáticos son aquellos que se producen, bien por un defecto de los aparatos de medida utilizados, bien por su empleo erróneo por el observador (incorrecta calibración, posición del cero, etc.). Estos errores pueden eliminarse modificando el instrumento de medida o el método de trabajo, según el caso. En lo que sigue, no nos ocuparemos de este tipo de errores que con frecuencia son difíciles de detectar.

Los errores accidentales son aquellos que se deben a causas imponderables y, por tanto, imposibles de controlar. Por ejemplo, pequeñas vibraciones producidas por algún agente externo al experimento, fluctuaciones de las variables termodinámicas de estado, o la imperfección del método aplicado. Estos errores pueden afectar, en cualquier sentido, al valor final de la medida. Para controlar el efecto pernicioso que introducen en la medida, debemos repetir la medida de la magnitud física en estudio y tomar como valor de ésta la media de los valores medidos. Este valor medio tenderá, estadísticamente, al valor de dicha magnitud.

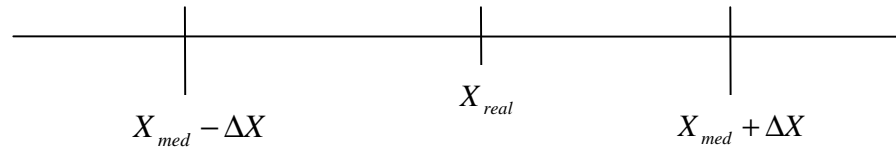
En un procedimiento experimental que nos proporciona el valor de una magnitud  $X$ , el resultado no coincide exactamente con el valor real de dicha magnitud. La diferencia entre el valor real y el valor medido se llama error de la medida:

$$\varepsilon = X_{med} - X_{real} \quad 3.3.1$$

El error es siempre desconocido, pero puede estimarse una cota superior para su valor absoluto. Esta cota se denomina incertidumbre de la medida y se denota por  $\Delta X$ . De la definición de error y de incertidumbre deducimos que el valor real de la medida se encuentra en el intervalo:

$$X_{real} \in [X_{med} - \Delta X, X_{med} + \Delta X] \quad 3.3.2$$

Gráficamente podemos representar esta situación de la siguiente forma:



**Figura 3.3.1** Representación del error

$X_{med}$  : Se encuentra en el punto medio del intervalo. Por ello, el resultado de una medida se escribe siempre en la forma:

$$X = X_{medida} \pm \Delta X \quad 3.3.3$$

A veces es útil comparar el error de una medida con el valor de la misma. Se define para ello el error relativo de una medida como el cociente:

$$\delta = \frac{\Delta X}{X_{med}} \quad 3.3.4$$

### 3.3.2 Incertidumbre absoluta e incertidumbre relativa

Como consecuencia de la imprecisión inevitable de la medida de una magnitud, resulta imposible conocer el verdadero valor de la misma. Así pues, el resultado de cualquier medida,  $x$ , no deberá ser nunca un simple valor, sino que éste irá acompañado de su correspondiente cota de incertidumbre, denominada sensibilidad o incertidumbre absoluta,  $s(x)$ .

Ahora bien, la incertidumbre absoluta no siempre es significativa. Una incertidumbre de 1 cm. en la medida del diámetro de un balón de fútbol es inadmisibles, mientras que la misma incertidumbre en la medida de un campo de fútbol carece de

importancia. Por ello, es preciso recurrir a la incertidumbre relativa que se define como el cociente entre la incertidumbre absoluta y el correspondiente valor de la magnitud:

$$\sigma_r(x) = \frac{\sigma(x)}{x} \quad 3.3.5$$

Es evidente que cuanto menor sea la incertidumbre relativa, más precisa habrá sido la medida realizada. Las incertidumbres relativas se suelen expresar en porcentaje, es decir, la relación anterior se utiliza en la práctica en la forma:

$$\sigma_r(x) = \frac{\sigma(x)}{x} * 100\% \quad 3.3.6$$

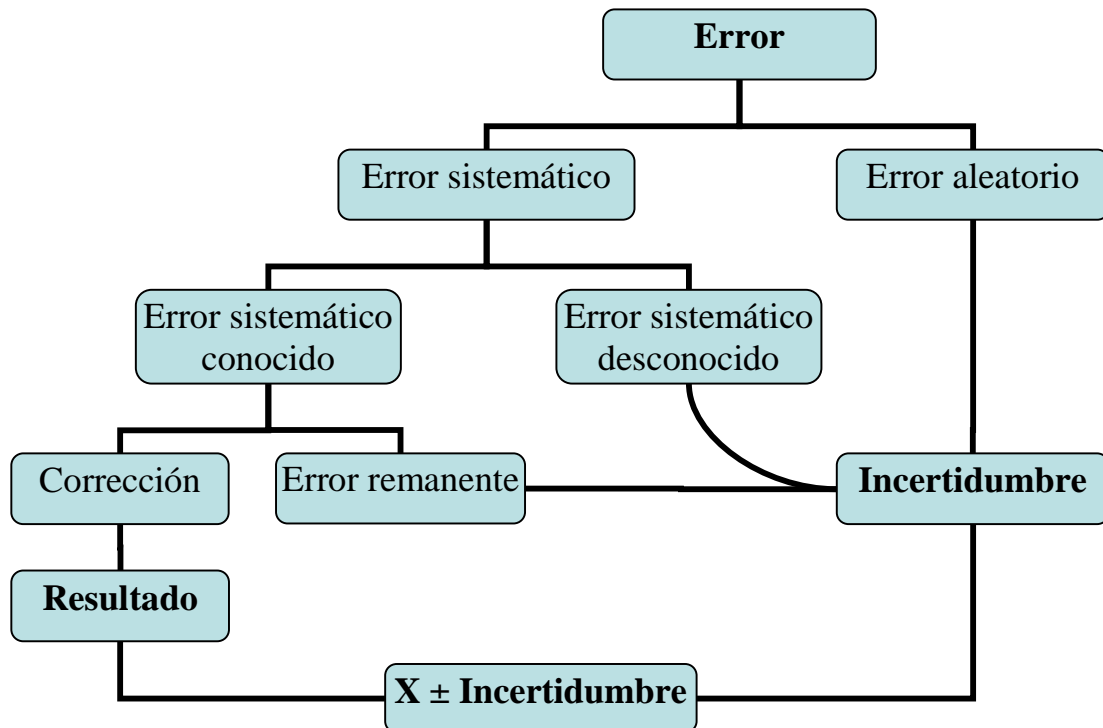
### 3.3.3 Diferencia entre error e incertidumbre

El error es definido como la diferencia entre un resultado individual y el valor verdadero de la medición. Como tal, el error es un valor único. En principio, el valor de un error conocido puede ser aplicado como una corrección para el resultado. El error es un concepto idealizado y los errores no pueden ser conocidos exactamente.

La incertidumbre, por otro lado, toma la forma de un rango y, si es estimada para un procedimiento analítico y un tipo de muestra definida puede aplicarse a todas las determinaciones así descritas. En general, el valor de la incertidumbre no puede ser usado para corregir un resultado de la medición.

Para ilustrar más la diferencia, el resultado de un análisis después de la corrección puede, por casualidad, estar muy cerca del valor del "mesurando", y por consiguiente tener un error insignificante. Sin embargo, la incertidumbre puede todavía ser muy grande, simplemente porque el analista está muy inseguro de qué tan cerca está el resultado del valor.

La incertidumbre del resultado de una medición nunca debería ser interpretada como la representación del error por si mismo, ni como la permanencia del error después de la corrección. (EURACHEM, 2000).



**Figura 3.3.2** Deducción de la incertidumbre de una medida

### 3.4 MODELOS FÍSICO Y MATEMÁTICO

Pretender estudiar el proceso de medición de manera exacta y completa está usualmente fuera de las actividades rutinarias del analista, más aún, es el propósito de la investigación científica, cuya solución pocas veces se vislumbra. Por lo tanto, es necesaria la simplificación del fenómeno o de la situación real conservando las características más relevantes para el propósito pretendido, mediante la construcción de un modelo para la medición.

Un modelo físico de la medición consiste en el conjunto de suposiciones sobre el propio mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición. Estas suposiciones usualmente incluyen:

- Relaciones fenomenológicas entre variables;
- Consideraciones sobre el fenómeno como conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial, simetrías;
- Consideraciones sobre propiedades de la sustancia como homogeneidad e isotropía.

Una medición física, por simple que sea, tiene asociado un modelo que sólo aproxima el proceso real.

El modelo físico se representa por un modelo descrito con lenguaje matemático. El modelo matemático supone aproximaciones originadas por la representación imperfecta o limitada de las relaciones entre las variables involucradas.

Considerando a la medición como un proceso, se identifican magnitudes de entrada denotadas por el conjunto  $\{X_i\}$ . Expresión en la cual el índice 'i' toma valores entre 1 y el número de magnitudes de entrada 'N'.

La relación entre las magnitudes de entrada y el mensurando Y como la magnitud de salida se representa como una función:

$$Y = f(\{X_i\}) = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad 3.4.1$$

Representada por una tabla de valores correspondientes, una gráfica o una ecuación. Por ejemplo, la viscosidad es proporcional al tiempo de flujo por un viscosímetro capilar como relación funcional, en contraste al desconocimiento de su relación funcional con la temperatura.

Aunque para el propósito de este trabajo se considerará Y como un escalar, puede aplicarse el mismo formalismo para elementos matemáticos más complejos como vectores o matrices.

Aquí se denota con ' $x_i$ ' al mejor estimado de las magnitudes de entrada ' $X_i$ '.

Los valores de las magnitudes de entrada pueden ser resultados de mediciones recientes realizadas por el usuario o tomados de fuentes como certificados, literatura, etc.

El mejor estimado y del valor del mensurando es el resultado de calcular el valor de la función ' $f$ ' evaluada en el mejor estimado de cada magnitud de entrada ' $x_i$ ',

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad 3.4.2$$

En algunas ocasiones se toma el mejor estimado de Y como el promedio de varios valores ' $y_i$ ' del mensurando obtenidos a partir de diversos conjuntos de valores  $\{X_{ij}\}$  de las magnitudes de entrada. (CENAM, 2004).

### 3.5 FUENTES DE LA INCERTIDUMBRE

Éstas provienen de los diversos factores involucrados en la medición, entre estos se mencionan:

1. Los resultados de la calibración del instrumento;
2. La incertidumbre del patrón o del material de referencia;
3. La repetibilidad de las lecturas;
4. La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos u otros elementos;
5. Características del propio instrumento, como resolución, histéresis, deriva, etc.;
6. Variaciones de las condiciones ambientales;
7. La definición del propio mensurando;
8. El modelo particular de la medición;
9. Variaciones en las magnitudes de influencia.

No es recomendable desechar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás y apoyada en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes que ignorar algunas entre las cuales pudiera descartarse alguna importante. No obstante, siempre estarán presentes efectos que la experiencia, conocimientos y actitud crítica del metrólogo permitirán calificar como irrelevantes después de las debidas consideraciones.

Por ejemplo, en la calibración de termómetros de mercurio en vidrio aparece una pequeña contribución de la temperatura ambiente, pero se considera despreciable aquella contribución debida a la radiación electromagnética en el ambiente. (CENAM, 2004).

Las fuentes de incertidumbre identificadas en la determinación de cualquier analito mediante cualquier método analítico pueden agruparse en cuatro componentes:

1. Incertidumbre debida a la precisión;
2. Incertidumbre debida a la verificación de la trazabilidad;
3. Incertidumbre debida a la heterogeneidad de la muestra; y
4. Incertidumbre debida a otros términos.

En la siguiente ecuación se muestran las componentes de incertidumbre con estrategia basada en utilizar información generada durante la verificación de la trazabilidad.

$$U = k * \sqrt{u_{\text{precisión}}^2 + u_{\text{trazabilidad}}^2 + u_{\text{heterogeneidad}}^2 + u_{\text{otros}}^2} \quad 3.5.1$$

Los dos primeros términos de la expresión se pueden obtener utilizando la información generada durante el proceso de verificación de la trazabilidad. La incertidumbre debida a la precisión corresponde a la variabilidad experimental del método analítico, y en ella se incluyen las fuentes de incertidumbre asociadas a todas las etapas del método analítico, pero consideradas de una forma global. En este caso en concreto se incluye la precisión de la balanza, las etapas de extracción, la recta de calibrado, la recuperación y la precisión del material volumétrico. El segundo término,  $u_{\text{trazabilidad}}^2$ , es considerado como la incertidumbre asociada a asegurar que el método proporciona resultados trazables. Para asegurar esto se debe analizar el CRM, con los consiguientes componentes de error asociados (incertidumbre del propio material y los mismos términos de incertidumbre asociados a la precisión del método,  $u_{\text{precisión}}^2$ ). El tercer término de la expresión considera la incertidumbre asociada a la heterogeneidad de las muestras. Esto es debido a que como el CRM es una muestra homogénea, la  $u_{\text{trazabilidad}}^2$  no tiene en cuenta las etapas de homogeneización que se tendrán que aplicar a las futuras muestras de rutina. Por último, el cuarto término, podría incorporar la incertidumbre asociada a la variabilidad de las matrices de las muestras de rutina. (Maroto, s.f.).

### 3.6 CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE

Según el método de evaluación utilizado para estimar su valor numérico, la incertidumbre estándar del resultado de una medición puede agruparse en una de las siguientes categorías:

1. Tipo A: la incertidumbre estándar se obtiene de una función de densidad de probabilidad derivada de una distribución de frecuencias observadas, lo que implica la elaboración estadística de series de mediciones.
2. Tipo B: la incertidumbre estándar se obtiene de una función de densidad de probabilidad asumida, basada en un grado de confianza de que el evento ocurrirá (frecuentemente llamado probabilidad subjetiva). La evaluación Tipo B de una componente de la incertidumbre generalmente se basa en un conjunto de información confiable.

Ambos tipos de clasificaciones de las componentes de la incertidumbre de la medición se basan:

- a. En distribuciones de probabilidades,
- b. En el uso de las varianzas y las desviaciones estándares para su cuantificación.

Estas categorías aplicadas a la evaluación de la incertidumbre de los componentes de la medición no sustituyen a los términos “aleatorio” y “sistemático”.

### 3.6.1 Evaluación tipo A

Una incertidumbre estándar de tipo A puede obtenerse por cualquier método estadístico que ofrezca un estimado válido de la dispersión de los datos.

#### 3.6.1.1 Primer caso

La magnitud de entrada ‘ $X$ ’ se estima a partir de ‘ $n$ ’ mediciones independientes ‘ $x_i$ ’, bajo condiciones de repetibilidad.

En la mayoría de las mediciones, el mejor estimado disponible de la esperanza ‘ $\mu_X$ ’ de una magnitud ‘ $X$ ’ que varía aleatoriamente en ‘ $n$ ’ observaciones independientes  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ), bajo condiciones de repetibilidad, es la media aritmética o promedio  $\bar{x}$ :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad 3.6.1$$

La varianza del promedio  $s^2(\bar{x})$  es un estimador insesgado de la varianza de la media de las muestras  $\sigma^2(\bar{X})$ , y se determina según la siguiente ecuación:

$$s^2(\bar{x}) = \frac{s^2(x)}{n} \quad 3.6.2$$

Donde:

$s^2(x)$ : Es la varianza experimental de las observaciones y se determina, según:

$$s^2(x) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 \quad 3.6.3$$

La desviación estándar del promedio es la raíz cuadrada positiva de la varianza del promedio, que se expresa como:

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad 3.6.4$$

La desviación estándar experimental del promedio  $s(\bar{x})$  es la estadística utilizada para la cuantificación de la incertidumbre estándar de la medición:

$$u(X) = s(\bar{x}) \quad 3.6.5$$

Donde:

$u(X)$ : es llamada incertidumbre estándar de tipo A.

En este simple caso, los grados de libertad ' $\nu$ ' de la variable aleatoria continua ' $X$ ', se determinan a partir de ' $n$ ' observaciones independientes, según:

$$\nu = n - 1 \quad 3.6.6$$

Los grados de libertad siempre deben estar disponibles cuando se documentan las evaluaciones de las componentes de incertidumbre de tipo A.

Si las variaciones aleatorias en las observaciones de una magnitud de entrada están correlacionadas, por ejemplo, con el tiempo, entonces el promedio y la desviación estándar experimental del promedio pueden ser estimadores inapropiados de los estadísticos deseados.

En estos casos, las observaciones no se distribuyen según la distribución normal y deben analizarse mediante métodos estadísticos especialmente diseñados para el tratamiento de series de mediciones correlacionadas que varían aleatoriamente.

### 3.6.1.2 Segundo caso: Evaluación de la incertidumbre de la medición mediante el análisis estadístico de los datos obtenidos de un diseño experimental

Este es el caso, más complejo que el primero, del llamado Análisis de Varianza (ANOVA), que si bien persigue otros objetivos también permite las evaluaciones Tipo A de las componentes de la incertidumbre mediante el diseño de secuencias anidadas de mediciones del mensurando variando los valores de las magnitudes de entrada de las que depende.

Existen diferentes modelos incluidos bajo el nombre general de ANOVA y son utilizados exitosamente en muchas situaciones de mediciones encontradas en la práctica, sin embargo, es poco probable lograr la variación de todas las magnitudes de entrada debido a las limitaciones en tiempo y recursos por lo que normalmente se evalúan solo algunas componentes de incertidumbre utilizando estos métodos.

### 3.6.1.3 Tercer caso: la incertidumbre estándar mancomunada o histórica

En el caso de mediciones que se realicen bajo control estadístico en el cual está determinada una desviación estándar del comportamiento de las mediciones mancomunadas o históricas ( $s_p$ ), como incertidumbre de la medición realizada podría utilizarse:

$$u(x) = \frac{s_p}{\sqrt{n}} \quad 3.6.7$$

Donde:

$n$ : es el número de réplicas de mediciones en el caso particular.

La incertidumbre estándar mancomunada tiene una especial importancia en los niveles más bajos de la cadena de calibración, donde los patrones de referencia constituyen prácticamente “valores verdaderos” al ser calibrados en Laboratorios Nacionales o Primarios, de manera que la incertidumbre del resultado de la calibración comprende una sola componente y es la incertidumbre estándar de tipo A calculada a partir de la desviación estándar mancomunada del procedimiento de medición  $s_p$ . (ECA, 2004).

### 3.6.2 Evaluación tipo B

La evaluación Tipo B de la incertidumbre típica es la evaluación de la incertidumbre asociada a un estimado  $x_i$  de una magnitud de entrada  $X_i$  por otros medios distintos al análisis estadístico de una serie de observaciones. La incertidumbre típica  $u(x_i)$  se evalúa aplicando un juicio científico basado en toda la información disponible sobre la posible variabilidad de  $X_i$ . Los valores que caigan dentro de esta categoría pueden derivarse de:

- Datos obtenidos de mediciones anteriores;
- Experiencia o conocimientos generales sobre el comportamiento y las propiedades de los materiales e instrumentos relevantes;
- Especificaciones de los fabricantes;
- Datos obtenidos de calibraciones y de otros certificados;
- Incertidumbres asignadas a los datos de referencia obtenidos de manuales.

El uso apropiado de la información disponible para una evaluación Tipo B de la incertidumbre típica de medición exige un juicio basado en la experiencia y en conocimientos generales. Es una destreza que puede adquirirse con la práctica. Una evaluación Tipo B de la incertidumbre típica que tenga una base sólida puede ser tan fiable como una evaluación Tipo A, especialmente cuando ésta se basa sólo en un número comparativamente pequeño de observaciones estadísticamente independientes. Deben distinguirse los siguientes casos:

1. Cuando sólo se conoce un valor único de la magnitud  $X_i$ , por ejemplo, el valor de una única medición, el valor resultante de una medición previa, un valor de referencia obtenido de la literatura o el valor de una corrección, este valor debe utilizarse como  $x_i$ . La incertidumbre típica  $u(x_i)$  asociada a  $x_i$  debe adoptarse siempre que se conozca. En caso contrario, debe calcularse a partir de datos inequívocos sobre la incertidumbre. Si no se dispone de este tipo de datos, la incertidumbre tendrá que estimarse sobre la base de la experiencia.
2. Cuando se pueda suponer una distribución de probabilidad para la magnitud  $X_i$ , ya sea basándose en la teoría o en la experiencia, la expectativa o valor esperado y la

raíz cuadrada de la varianza de su distribución deben tomarse como el estimado  $x_i$  y la incertidumbre típica asociada  $u(x_i)$ , respectivamente.

3. Si sólo pueden estimarse unos límites superior e inferior  $a_+$  y  $a_-$  para el valor de la magnitud  $X_i$  (por ejemplo, especificaciones del fabricante de un instrumento de medición, intervalo de temperaturas, error de redondeo o de truncamiento resultante de la reducción automatizada de los datos), puede suponerse una distribución de probabilidad con una densidad de probabilidad constante entre dichos límites (distribución de probabilidad rectangular) para la variabilidad de la magnitud de entrada  $X_i$ . Según el anterior caso (2), se obtiene de acuerdo a la sección 3.7.1.2:

La distribución rectangular es una descripción razonable en términos de probabilidad del conocimiento que se tenga sobre la magnitud de entrada  $X_i$  cuando no existe ninguna otra información más que sus límites de variabilidad. Pero si se sabe que los valores de la magnitud en cuestión próximos al centro del intervalo de variabilidad son más probables que los valores próximos a los extremos, un modelo más adecuado sería una distribución triangular o normal. Por otro lado, cuando los valores cercanos a los extremos son más probables que los valores cercanos al centro, es más apropiada una distribución con forma de U. (CEA, 1998).

### 3.6.3 Consideraciones en el cálculo de la incertidumbre

1. Como el tiempo y los recursos necesarios para la evaluación de la incertidumbre de la medición mediante métodos estadísticos son escasos en la práctica, la incertidumbre del resultado de la medición se evalúa generalmente mediante el desarrollo de un modelo matemático de la medición y la Ley de propagación de la incertidumbre.
2. El alcance de la modelación matemática de la medición lo definirá la exactitud requerida por la propia medición.
3. Como el modelo matemático de la medición puede estar incompleto, todas las magnitudes influyentes deben variarse tanto como la práctica lo permita, de manera que la evaluación de la incertidumbre esté basada en lo posible, en datos observados.
4. Siempre que sea posible, el uso de los modelos matemáticos empíricos de la medición deben basarse en:

- a. Datos obtenidos a largo plazo,
  - b. El uso de los patrones de comprobación y las Cartas de Control que indiquen si una medición está bajo control estadístico,
  - c. En experimentos bien diseñados.
5. La incertidumbre estándar asociada a una corrección se desprecia si su contribución a la incertidumbre del resultado de la medición es insignificante.
  6. Si el valor de la corrección es insignificante con respecto a la incertidumbre del resultado de la medición, también se desprecia.
  7. Los errores groseros en el registro o análisis de datos pueden introducir un error desconocido significativo en el resultado de una medición. Los errores grandes se pueden identificar generalmente durante la revisión de los datos, sin embargo, los pequeños pueden no ser detectados o confundirse con variaciones aleatorias. La medición de la incertidumbre no considera tales errores.

### **3.7 DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE**

#### **3.7.1 Incertidumbre estándar**

Con el fin de combinar contribuciones de la incertidumbre que tienen distribuciones diferentes, es necesario representar los valores de las incertidumbres originales como incertidumbres estándar. Para ello se determina la desviación estándar de la distribución asignada a cada fuente.

##### **3.7.1.1 *Distribución normal***

La desviación estándar experimental de la media calculada a partir de los resultados de una medición repetida según la ecuación 3.6.4, ya representa la incertidumbre estándar.

Cuando se dispone de valores de una incertidumbre expandida ' $U$ ' y la distribución del mensurando es o se supone normal, como los presentados por ejemplo en certificados de calibración, se divide ' $U$ ' entre el factor de cobertura ' $k$ ', obtenido ya sea

directamente o a partir de un nivel de confianza '  $p$  ' dado, para obtener la incertidumbre estándar:

$$u(x_i) = \frac{U}{k} \quad 3.7.1$$

### 3.7.1.2 Distribución rectangular

Si la magnitud de entrada ' $X_i$ ' tiene una distribución rectangular con el límite superior ' $a_+$ ' y el límite inferior ' $a_-$ ', el mejor estimado para el valor de ' $X_i$ ' está dado por:

$$x_i = \frac{a_+ + a_-}{2} \quad 3.7.2$$

Y la incertidumbre estándar se calcula por:

$$u(x_i) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}} \quad \text{Ó} \quad u(x_i) = \frac{a}{2\sqrt{3}} \quad 3.7.3$$

Donde  $\frac{a}{2}$  es el semiancho del intervalo  $a$  con:

$$a = a_+ - a_- \quad 3.7.4$$

Una aplicación típica es la resolución de un instrumento digital. También la incertidumbre relacionada con el número finito de cifras significativas de datos tomados de la literatura puede ser tratada con esta distribución (siempre y cuando no haya indicios que la incertidumbre en realidad es mayor que la incertidumbre relacionada con la última cifra significativa). Si se aplica a la resolución o a datos tomados de la literatura, ' $a$ ' corresponde al último dígito significativo o a la última cifra significativa respectivamente.

### 3.7.1.3 Distribución triangular

Como en una distribución rectangular, para una magnitud de entrada ' $X_i$ ' que tiene una distribución triangular con los límites ' $a_+$ ' y ' $a_-$ ', el mejor estimado para el valor de ' $X_i$ ' está dado por la ecuación 3.7.2.

La incertidumbre estándar se calcula en este caso por:

$$u(x_i) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{24}} \quad \text{ó} \quad u(x_i) = \frac{a}{2\sqrt{6}} \quad 3.7.5$$

Con  $a$  definido por la ecuación 3.7.4. (CENAM, 2004).

## 3.7.2 Incertidumbre estándar combinada

Hay muchos casos en donde las magnitudes de los componentes de la incertidumbre varían con el del analito. Por ejemplo, las incertidumbres en recuperación pueden ser más pequeñas para los niveles altos del material, o las señales espectroscópicas pueden variar al azar en una escala aproximadamente proporcional a la intensidad (coeficiente constante de variación). En tales casos, es importante tomar en cuenta los cambios en la incertidumbre estándar combinada con el nivel del análisis. Los planteamientos incluyen:

- Restricción del procedimiento especificado o del estimado de la incertidumbre a un rango más pequeño de concentraciones del analito.
- Entrega de un estimado de la incertidumbre en la forma de una desviación estándar relativa.
- Cálculo explícito de la dependencia y recálculo de la incertidumbre de un resultado en particular.

### 3.7.2.1 Combinación de incertidumbres cuando las variables son independientes

La relación general entre la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  de un valor ' $y$ ', y la incertidumbre de los parámetros independientes  $x_1, x_2 \dots x_n$ , sobre los que depende, es:

$$u_C^2(y(x_1, x_2 \dots x_n)) = \sum_{i=1}^n (c_i u(x_i))^2 \quad 3.7.6$$

$$u_C^2(y(x_1, x_2 \dots x_n)) = \sum_{i=1}^n u^2(y, x_i) \quad 3.7.7$$

Donde:

$y(x_1, x_2 \dots x_n)$ : Es una función de los parámetros  $x_1, x_2 \dots x_n$ .

$c_i$ : Es un coeficiente de sensibilidad evaluado como:

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \quad 3.7.8$$

$u(y, x_i)$ : Denota la incertidumbre de 'y' originada de la incertidumbre en  $x_i$ .

Cada contribución de la variable  $u(y, x_i)$  es justamente el cuadrado de la incertidumbre asociada y expresada como una desviación estándar multiplicada por el cuadrado del coeficiente de sensibilidad pertinente. Estos coeficientes de sensibilidad describen cómo el valor de 'y' varía con los cambios en los parámetros  $x_1, x_2 \dots x_n$ .

Los coeficientes de precisión pueden también ser evaluados directamente por un experimento; esto es particularmente valioso donde no existe una descripción matemática fidedigna de la relación. (EURACHEM/CITAC, 2000).

### 3.7.2.2 **Combinación de incertidumbres cuando las variables son dependientes**

Cuando las variables son dependientes, la relación es más compleja, y es expresada como:

$$u^2(y(x_{i,j} \dots)) = \sum_{i=1}^n (c_i u(x_i))^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_i c_j u(x_i, x_j) \quad 3.7.9$$

Donde:

$c_i, c_j$ : Son coeficientes de sensibilidad, descritos y evaluados en la sección 3.7.2.1.

$u(x_i, x_j)$ : Es la covarianza entre ' $x_i$ ' y ' $x_j$ ' y está relacionada con el coeficiente de correlación  $r_{ij}$ , y es evaluada como:

$$u(x_i, x_j) = u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r_{ij} \quad 3.7.10$$

Donde:  $-1 \leq r_{ij} \leq 1$

Estos procedimientos generales se aplican sea que las incertidumbres están relacionadas a parámetros aislados, a parámetros agrupados o al método como un todo. Sin embargo, cuando la contribución de una incertidumbre está asociada al procedimiento completo, es usualmente expresada como un efecto sobre el resultado final. En tales casos, o cuando la incertidumbre de un parámetro es expresada directamente en términos de su efecto sobre  $\frac{\partial y}{\partial x}$ , el coeficiente de sensibilidad es igual a 1.0.

Excepto para los casos anteriores, cuando el coeficiente de sensibilidad es igual a uno y para los casos especiales dados en el apartado 3.7.2.3, el procedimiento general, requiere que deba ser empleada la generación de la diferenciación parcial ó el equivalente numérico.

### 3.7.2.3 Reglas particulares para el cálculo de la incertidumbre

En algunos casos, las expresiones para la combinación de las incertidumbres se reducen a formas más simples. Dos reglas simples para la combinación de incertidumbres estándares son dadas a continuación.

#### 1. Regla 1

Para modelos involucrados solamente en una suma o diferencia de cantidades, la incertidumbre estándar combinada es dada por:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n u^2(x_i) \quad 3.7.11$$

## 2. Regla 2

Para modelos que involucren solamente un producto o cociente, la incertidumbre estándar combinada es dada por:

$$\left(\frac{u_c(y)}{y}\right)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2 \quad 3.7.12$$

Donde los cocientes  $\frac{u(x_i)}{x_i}$  son las incertidumbres en los parámetros, expresadas como desviaciones estándares relativas.

## 3. Caso combinado de Reglas 1 y 2

Para propósitos de componentes de incertidumbres combinadas, es más conveniente romper el modelo matemático original para expresiones, las cuales consisten solamente de operaciones cubiertas por una de las reglas anteriores. Por ejemplo, la expresión:

$$\frac{o+p}{q+r}$$

Debe estropearse a los dos elementos (o+p) y (q+r). La incertidumbre provisional para cada uno de estos, puede entonces ser calculada usando la regla 1; estas incertidumbres provisionales pueden ser combinadas usando la regla 2 para dar la incertidumbre estándar combinada.

### 3.7.3 Incertidumbre expandida

#### 3.7.3.1 Factor de cobertura y nivel de confianza

La incertidumbre estándar ' $u_c$ ' tiene un valor igual a la desviación estándar de la función de distribución del mensurando. El intervalo centrado en el mejor estimado del mensurando contiene el valor verdadero con una probabilidad ' $p$ ' de 68% aproximadamente, bajo la suposición de que los posibles valores del mensurando siguen una distribución normal.

Generalmente se desea una probabilidad mayor de 68%, lo que se obtiene expandiendo este intervalo por un factor ' $k$ ', llamado factor de cobertura. El resultado se llama incertidumbre expandida ' $U$ '.

$$U = k \cdot u_c$$

3.7.13

La incertidumbre expandida ' $U$ ' indica entonces un intervalo, llamado intervalo de confianza, que representa una fracción ' $p$ ' de los valores que puede probablemente tomar el mensurando. El valor de ' $p$ ' es llamado el nivel de confianza y puede ser elegido a conveniencia.

**Tabla 3.7.1** Factores de cobertura para diferentes niveles de confianza

Distribución Normal		Distribución Rectangular	
Factor de cobertura ( $k$ )	Nivel de confianza ( $p$ ) (%)	Factor de cobertura ( $k$ )	Nivel de confianza ( $p$ ) (%)
1	68.27	1	57.74
2	95.45	1.65	95.45
3	99.73		

Fuente: CENAM (2004)

En el medio industrial, a menudo se elige el nivel de confianza de manera tal que corresponda a un factor de cobertura como un número entero de desviaciones estándar en una distribución normal. La relación entre el factor de cobertura ' $k$ ' y el nivel de confianza ' $p$ ' depende de la distribución de probabilidad del mensurando (Tabla 3.7.1).

### 3.7.3.2 Distribución $t$ de Student

Frecuentemente, los valores del mensurando siguen una distribución normal. Sin embargo, el mejor estimado del mensurando, la media (obtenida por muestreos de ' $n$ ' mediciones repetidas) dividida entre su desviación estándar, sigue una distribución llamada ' $t$ ' de Student, la cual refleja las limitaciones de la información disponible debidas al número finito de mediciones. Esta distribución coincide con la distribución normal en el límite cuando ' $n$ ' tiende al infinito, pero difiere considerablemente de ella cuando ' $n$ ' es pequeño.

La distribución ' $t$ ' de Student, es caracterizada por un parámetro ' $\nu$ ' llamado número de grados de libertad.

Si la función de distribución de probabilidad del mensurando ' $y$ ' es normal, de manera rigurosa la incertidumbre expandida se calcula de acuerdo ha:

$$U = u_c \cdot t_p(\nu_{ef}) \quad 3.7.14$$

Donde  $t_p(\nu_{ef})$ : es un factor derivado de la distribución ' $t$ ' de Student a un nivel de confianza ' $p$ ', para ' $\nu_{ef}$ ' grados de libertad obtenidos de acuerdo a la sección 3.7.3.3, el cual está dado en la Tabla 3.7.2.

Frecuentemente, cuando ' $\nu_{ef}$ ' es suficientemente grande, no se encuentra diferencia significativa en los resultados numéricos obtenidos con la ecuación 3.7.11, donde se sustituye ' $k$ ' por  $t_p(\nu_{ef})$  para una distribución normal dado ' $p$ '.

Cuando se combinan las fuentes de incertidumbre con sus respectivas distribuciones para obtener la incertidumbre combinada ' $u_c$ ' del mensurando, el Teorema del Límite Central (TLC) permite aproximar la distribución resultante por una distribución normal. La aproximación será mejor mientras más grande sea el número de fuentes de

incertidumbre y sus contribuciones sean similares, independientemente de la forma particular de sus distribuciones.

**Tabla 3.7.2** Determinación de t de Student a partir de  $\nu$

$t_p(\nu_{ef})$	$\nu$	$t_p(\nu_{ef})$	$\nu$	$t_p(\nu_{ef})$	$\nu$
13.97	1	2.52	6	2.13	20
4.53	2	2.43	7	2.05	30
3.31	3	2.37	8	2.025	50
2.87	4	2.32	9	2.000	$\infty$
2.65	5	3.28	10		

Fuente: CENAM (2004)

Cuando sólo es relevante la contribución de una fuente cuya distribución no es normal, lo más conveniente es estimar la incertidumbre expandida directamente de los parámetros de la distribución.

### 3.7.3.3 Determinación del número efectivo de Grados de libertad ( $\nu_{ef}$ )

De cierta manera el número de grados de libertad ' $\nu$ ' asociado a una distribución de una magnitud X ó Y, puede considerarse una medida de la incertidumbre de esa magnitud. Entre mayor sea ' $\nu$ ', la estimación de la incertidumbre será más confiable.

El número efectivo de grados de libertad ' $\nu_{ef}$ ' del mensurando considera el número de grados de libertad ' $\nu_i$ ' de cada fuente de incertidumbre.

En la estimación de incertidumbres por el método tipo A, ' $\nu_i$ ' depende directamente del número de datos considerados y disminuye conforme el número de parámetros estimados a partir de los mismos datos. La repetibilidad de una medición, estimada por la desviación estándar experimental de ' $n$ ' lecturas tiene  $n-1$  grados de

libertad. Una regresión lineal de 'M' puntos mediante una ecuación de 'm' parámetros tiene  $M - m$  grados de libertad. (CENAM, 2004).

Si la incertidumbre se estima por un método tipo B, la determinación del número de grados de libertad implica el criterio del analista soportado por su experiencia, aun cuando sea subjetiva, para determinar la incertidumbre relativa de la propia incertidumbre, y calcular el número de grados de libertad para esa fuente específica, con la ecuación<sup>1</sup>:

$$v_i = \frac{1}{2} \left( \frac{u(x_i)}{\Delta u(x_i)} \right)^2 \quad 3.7.15$$

Donde:  $\Delta u(x_i)$  es una estimación hecha por el analista, de la incertidumbre  $u(x_i)$  para la fuente 'i'.

El número efectivo de grados de libertad se calcula según la ecuación de Welch-Satterthwaite, aún cuando existan observaciones sobre su validez merecedoras de atención. Esta ecuación puede escribirse en términos de la relación entre la contribución de la fuente 'i' y la incertidumbre combinada como<sup>1</sup>:

$$\frac{1}{v_{ef}} = \sum_{i=1}^n \frac{\left( \frac{u_i(y)}{u_c(y)} \right)^4}{v_i} \quad 3.7.16$$

---

<sup>1</sup> El valor de resultante, generalmente se aproxima al entero menor más próximo.

### 3.8 ETAPAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

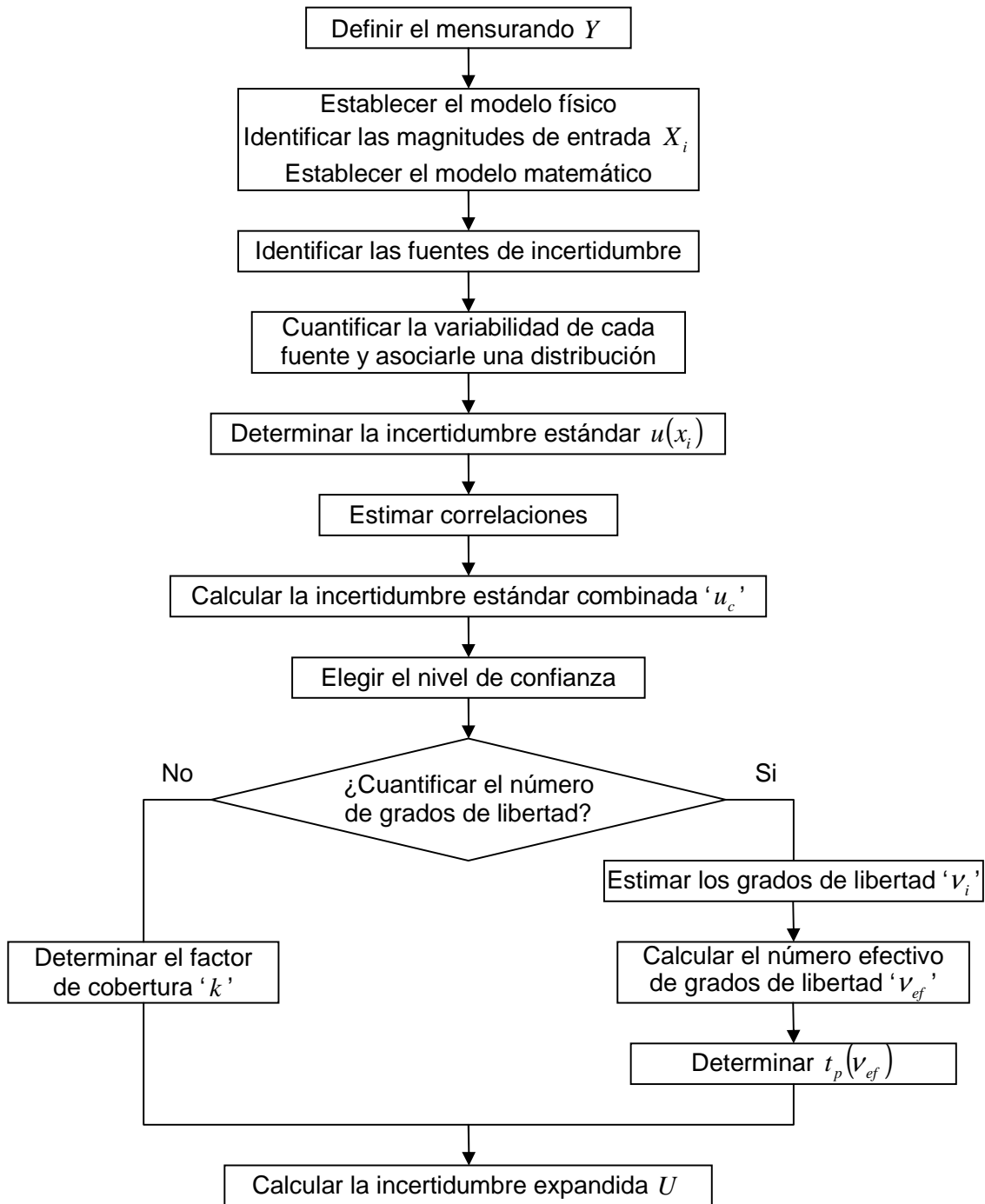


Figura 3.8.1 Evaluación de la incertidumbre

Fuente: CENAM, 2004

# 4

## TECNICAS Y METODOS PARA MUESTREO Y ANALISIS DE MUESTRAS

## 4.1 TECNICA PARA MUESTREO DE AGUA LLUVIA<sup>1</sup>

Para que un programa de muestreo tenga éxito se ha de recoger un volumen de agua representativo de la masa de agua que se quiere investigar, y posteriormente llevarlo a un laboratorio isotópico. La primera preocupación durante el proceso de muestreo, transporte y almacenamiento es evitar el fraccionamiento isotópico a través de la evaporación o de pérdidas difusivas del vapor de agua, y/o el intercambio isotópico con los alrededores y con el material del envase. Estos efectos se pueden minimizar siempre y cuando se utilicen métodos de recolección y envases apropiados. Una de las primeras etapas consiste en seleccionar y comprobar cuidadosamente los métodos y las botellas que se utilizarán. Sin embargo, el hidrólogo debería seguir las instrucciones específicas del laboratorio que realice el análisis de sus muestras.

En la evaporación del agua de mar gran parte del vapor marino se mueve hacia mayores latitudes y altitudes, donde se enfría, desciende y condensa, para posteriormente precipitar en los océanos. La otra parte del vapor se dirige a los continentes donde precipita formando diferentes formas de agua superficial y subterránea. Una "última" parte del vapor de origen marino precipita en forma de hielo en las regiones del Ártico y la Antártida.

En comparación con las aguas oceánicas, las aguas meteóricas (es decir, la humedad atmosférica, la precipitación y el agua subterránea y superficial que se derivan de ésta) resultan generalmente empobrecidas en especies isotópicas más pesadas:  $^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  y  $^2\text{H}$ . Ello es debido a que el fraccionamiento isotópico (cinético) durante la evaporación del agua marina es mayor que el fraccionamiento (de equilibrio), contrario durante el proceso de condensación para dar precipitación, que muestra el efecto Rayleigh de separación de lluvia que ocurre en un reservorio con un contenido de agua (vapor) limitado en contacto con la atmósfera. El estándar de estos isótopos es la composición media del océano.

A partir de los datos de la Red Global de los Isótopos de la Precipitación (Global Network of Isotopes in Precipitation, GNIP) que estableció el OIEA en cooperación con la OMM en 1961 se obtiene un esquema de la distribución global de isótopos en las aguas meteóricas. En este programa se recogen muestras de precipitación mensuales en todo el mundo y se analizan sus contenidos de  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$  y  $^3\text{H}$ . El grado de empobrecimiento se relaciona fenomenológicamente con los parámetros geográficos, tales como la latitud, la

---

<sup>1</sup> Fuente: IGME, 2002.

altitud y la distancia a la costa, y con la fracción que precipita a partir de un determinado contenido másico de vapor.

Mientras que los muestreos mensuales sirven para especificar las entradas del sistema hidrológico a gran escala, se necesitan realizar muestreos de carácter más local. Además, para entender el efecto de los cambios climáticos y los modelos de interacción superficie/atmósfera sobre la señal isotópica de estos datos globales mensuales se necesitan datos más detallados de la precipitación y del vapor atmosférico.

Los datos de la GNIP pertenecen a muestras de precipitación. El vapor atmosférico se encuentra siempre mucho más empobrecido en relación a las especies isotópicas más abundantes, cerca de una media del 10‰ en  $^{18}\delta$ . En las regiones continentales templadas y húmedas la humedad del aire y la precipitación se encuentran prácticamente en equilibrio isotópico. Esto no se cumple de forma exacta ni cerca de la fuente de vapor, es decir, en una zona marítima o costera ni bajo condiciones secas, en las que, las gotitas que se forman en la base de las nubes están sometidas al proceso de evaporación.

#### **4.1.1 Red Global de los Isótopos de la Precipitación, GNIP**

A principios de la década del 1960 el Organismo Internacional de Energía Atómica, OIEA (International Atomic Energy Agency, IAEA) de Viena y la Organización Meteorológica Mundial, OMM (World Meteorological Organisation, WMO) en Ginebra, establecieron una red de muestreo del agua lluvia con el objetivo de documentar los parámetros isotópicos,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  y  $^3\text{H}$ , junto con algunos de los parámetros meteorológicos que intervienen en los sistemas hidrológicos. La red consta de unos 100 puntos de muestreo en todo el mundo, incluyendo las estaciones localizadas en los mares, la costa y en el interior de los continentes. Todavía se recopilan y se analizan mensualmente muestras de agua de lluvia, aunque con el paso de los años la red se ha ido reduciendo y modificando. Durante periodos de tiempo cortos se fueron añadiendo redes y estaciones locales y regionales.

#### **4.1.2 Prácticas de campo generales**

Los apartados que se dan a continuación tienen por objetivo lograr unas buenas prácticas de campo, las cuales son aplicables a todo tipo de muestras de agua (precipitación, agua superficial, agua subterránea):

1. Utilizar siempre una libreta de campo para anotar las observaciones y escribir los datos numéricos de las muestras que se recogen en unas hojas de muestreo para proporcionárselas al laboratorio.
2. Determinar las coordenadas geográficas de los puntos de muestreo mediante GPS (Global Positioning Systems, sistema de posicionamiento global) ó mediante sistemas de coordenadas nacionales, mapas, fotografías aéreas, etc.
3. Medir la altitud, la profundidad del nivel freático (agua subterránea), la profundidad de muestreo (profundidad en el agua subterránea o en el agua superficial), el estado del pozo, las condiciones del pluviómetro, los caudales (ríos, pozos surgentes), el nivel del lago, las condiciones atmosféricas, etc.
4. Es muy importante registrar otros datos químicos y físicos que ayuden en la interpretación, tales como la temperatura del agua, el pH, la alcalinidad, la conductividad eléctrica, y otros constituyentes químicos posibles.
5. Llenar las botellas de muestreo completamente, siempre que el agua no tenga posibilidad de congelarse durante el transporte aéreo (en ese caso se llenaran las dos terceras partes de las botellas).
6. Marcar todas las botellas individualmente con lápices o marcadores indelebles (el código del proyecto, la localización, la fecha, el número de la muestra, el nombre del recolector, el tipo de análisis que se requiere); la información ha de tener una referencia común entre la libreta de campo y las hojas para la colección de muestras.

#### **4.1.3 Estrategia de muestreo de agua lluvia**

El objetivo científico del programa es el que define la estrategia de muestreo cuando llueve o nieva. Por ejemplo, el intervalo de muestreo podría ser de meses, semanas, días, o incluso cada hora. En cualquier caso se necesitará registrar la cantidad de precipitación para que posteriormente se pueda calcular los valores medios de las composiciones isotópicas ponderadas.

Obviamente, en las recogidas de precipitación a corto plazo (puntual) se obtiene la mayor información y el menor riesgo de evaporación. Las muestras se deben almacenar individualmente en botellas. Si sólo se requieren las composiciones mensuales medias, se pueden combinar muestras diarias en una botella más grande.

Cuando las muestras son recogidas semanal o mensualmente, la composición isotópica de la muestra puede verse modificada muy probablemente por evaporación.

Esto puede minimizarse mediante la construcción de un muestreador de lluvia especial, o introduciendo en la botella una pequeña cantidad de aceite mineral (mínimo 2 mm) que queda flotando sobre el agua.

Cuando la recogida se realiza en época de nieves se ha de tener un especial cuidado. Se debe de permitir que la nieve se derrita lentamente a temperatura ambiente, evitando la evaporación.

#### 4.1.4 Envases para el muestreo

La botella y el cierre (tapón) deben estar diseñados con un material adecuado de manera que evite cualquier pérdida por evaporación y difusión o el intercambio de agua con los alrededores. El efecto isotópico de la evaporación puede ser significativo: una pérdida del 10% de la muestra dará como resultado un enriquecimiento isotópico de un 10‰ en  $^2\text{H}$  y un 2‰ en  $^{18}\text{O}$ . Las conclusiones que se extraen de los análisis empíricos son:

1. Los envases más seguros para el almacenamiento son las botellas de cristal, las cuales permiten el almacenamiento durante al menos una década, siempre y cuando el cierre no se rompa.
2. Cuando los periodos de almacenamiento son del orden de meses, se pueden utilizar polietilenos de alta densidad (el agua y el dióxido de carbono se difunden fácilmente a través de plásticos de baja densidad).
3. Las botellas con cuellos estrechos son las más apropiadas.
4. Se requieren tapas con cierres positivos (arandelas de plástico, neopreno, etc.)
5. El volumen de las botellas para los análisis combinados del  $^2\text{H}$  y del  $^{18}\text{O}$  debería ser normalmente de 50 mL; para el caso del  $^{14}\text{C}$ , 50 mL para la datación estándar y 250 mL para la datación AMS; 500 mL para análisis de  $^3\text{H}$  cuando la concentración es baja. Si el almacenamiento ha de ser superior a un par de meses, entonces es preferible recoger un gran volumen y almacenar las muestras en botellas de cristal (de esta manera la relativa influencia de la evaporación será mínima). Generalmente, el contenido de carbono disuelto de muestras de  $^{14}\text{C}$  de gran volumen se tratan en el campo.

## 4.2 METODO PARA EL MUESTREO DE AGUA LLUVIA

### 4.2.1 Programa OIEA/OMM sobre la composición isotópica de la precipitación<sup>1</sup>

El Organismo Internacional de Energía Atómica, en cooperación con la Organización Meteorológica Mundial ha establecido desde hace muchos años una red mundial de estaciones para la colección de muestras mensuales de precipitación, con objeto de determinar la composición isotópica. Los isótopos, cuyas variaciones de contenido se determinan son los estables de oxígeno-18 y de hidrógeno-2 (Deuterio), así como el isótopo radiactivo de hidrógeno-3 (Tritio). Estos datos se utilizan como base para las investigaciones de hidrología isotópica y para estudios meteorológicos y climatológicos.

Para obtener datos isotópicos fiables es indispensable observar en detalle el procedimiento que se describe mas adelante. Ante todo se debe evitar la evaporación, porque el proceso de evaporación afecta notablemente la composición isotópica del agua de la muestra. Por consiguiente, es indispensable utilizar frascos herméticos para conservar, expedir y almacenar las muestras de precipitación recogidas para su análisis isotópico. Es aconsejable utilizar los frascos facilitados por el OIEA, cuyo hermetismo ha sido comprobado. Igualmente, durante la recolección, se debe retirar el agua del depósito colector de lluvia inmediatamente después de haberse producido la precipitación, o se debe proteger la muestra contra la evaporación con aceite de parafina medicinal.

Procedimiento técnico para el muestreo de precipitación para análisis isotópicos:

1. Cada muestra debe representar la precipitación integrada de un período de un mes, a partir del primer día del mes hasta el último del mismo.
2. Los frascos provistos por el OIEA tienen un volumen de medio litro (para análisis de Tritio) y de 50 mL (para el análisis de isótopos estables), cantidades de agua que se consideran el óptimo necesario para los análisis isotópicos. Se necesita un mínimo de 300 mL de agua para efectuar los análisis de Tritio, deuterio y oxígeno-18. Cuando solo se disponga de cantidades menores (por ejemplo, debido a que la precipitación haya sido escasa), se debe enviar de todos modos el agua recogida al laboratorio encargado de los análisis isotópicos, que en tal caso solo efectuará algunos de los mismos. Si el Tritio y los isótopos estables se analizan en diferentes laboratorios, se

---

<sup>1</sup> Fuente: OIEA/OMM, 1996.

llenará un frasco de 50 mL para el análisis de isótopos estables y con el resto del agua se llenará el frasco de medio litro (o parte del mismo, si la muestra es insuficiente) para el análisis del Tritio.

3. El agua de lluvia se recoge en un pluviómetro normal, haciéndose una lectura del volumen recogido y vaciándose el pluviómetro tan pronto como sea posible después de cada precipitación, de ser factible, o cada mañana. Después de la lectura del pluviómetro se debe verter la precipitación en un recipiente de plástico de 5 litros con un buen tapón para evitar la evaporación. Guárdese este recipiente en un lugar fresco y oscuro. Es muy importante que el tapón esté siempre bien cerrado: en efecto, la evaporación modifica la composición isotópica del agua, y por lo tanto se deben tomar todas las precauciones posibles para evitarla.
4. Es absolutamente indispensable transferir el agua después de cada precipitación, o cada día, y secar cada vez el colector del pluviómetro con un trapo limpio y seco antes de volver a instalarlo en la posición de recolección.
5. Si el agua de lluvia debe permanecer varios días en el colector del pluviómetro (que puede consistir sencillamente en una botella de plástico con un embudo) antes de transferirlo a un recipiente hermético, es necesario poner aceite de parafina medicinal, que se adquiere fácilmente en una farmacia, en el recipiente colector del pluviómetro, para impedir la evaporación. La película flotante de parafina sobre el agua debe tener un espesor de 0,5 cm aproximadamente. El agua de lluvia con el aceite de parafina se puede transferir periódicamente al recipiente hermético. Al cabo de un mes se puede separar el agua del aceite con un embudo separador o sencillamente retirando el aceite con un sifón.
6. Al cabo del mes, se debe agitar toda el agua contenida en el recipiente hermético antes de llenar los frascos que se han de enviar al laboratorio. Si el aceite de parafina medicinal se encuentra presente, no se debe agitar el recipiente, sino que se lo debe dejar en reposo durante una semana antes de llenar los frascos. Con esto se obtiene una mezcla conveniente y se evita que el aceite se emulsione con el agua, lo que haría más difícil la separación.
7. Si la cantidad de agua recogida en un mes cualquiera excediera de 5 litros, se puede utilizar una segunda botella de 5 litros para acumular el agua excedente. Al final del mes se debe mezclar toda el agua de los dos recipientes antes de llenar los frascos con las muestras. Las operaciones descritas en los párrafos 3 a 7 se deben efectuar lo

más rápidamente posible, a fin de reducir el tiempo durante el cual la muestra quede expuesta a la atmósfera y corra por lo tanto el riesgo de evaporación.

8. Si se utiliza el aceite de parafina medicinal y no se lo puede separar del agua en el lugar de la recogida esta separación se hará en el laboratorio encargado del análisis isotópico. En tal caso, se tratará de minimizar la cantidad de aceite presente en el frasco de medio litro que se expide al laboratorio, cerciorándose de que la cantidad de agua enviada excede en gran medida a la del aceite. Se debe recordar que se necesita por lo menos una cantidad de 300 mL de agua para el análisis del Tritio, del deuterio y del oxígeno-18.
9. Al cabo del mes, cuando se hayan llenado los frascos de muestras, se debe secar el recipiente de 5 litros antes de utilizarlo para acumular la precipitación del mes siguiente.
10. En ningún caso se llenará completamente un recipiente de plástico. Déjese siempre un pequeño espacio de aire (más o menos el 5% del volumen del frasco) para permitir la expansión del agua resultantes de posibles aumentos de temperatura, o de descensos por debajo del punto de congelación. Se deberá procurar utilizar en todos los casos los frascos facilitados por el OIEA, y se verificará que el tapón queda herméticamente cerrado.
11. Se marcará claramente en las etiquetas facilitadas por el OIEA la información relativa a la estación de observación, al mes y a la cantidad de la precipitación total. Los frascos se marcarán inmediatamente después de llenados.
12. Conviene cerciorarse de que no existan objetos agudos en la caja (por ejemplo, tornillos, clavos, astillas de madera) de expedición de los frascos. Dichos objetos pueden perforar las botellas de plástico.

### 4.3 TECNICAS PARA ANALISIS DE TRITIO EN MUESTRAS DE AGUA<sup>1</sup>

El objetivo de esta sección es proporcionar tanto al hidrólogo como al analista, algunas informaciones de los procedimientos que utilizan los laboratorios de isótopos para determinar las composiciones isotópicas de las muestras del agua que se envían o se llevan a los laboratorios. La intención es dar los pasos exactos que siguen los laboratorios para efectuar los análisis.

Casi ninguna de las técnicas de medición isotópica se puede aplicar directamente a partir del agua. Por este motivo, el principio que subyace en todos los métodos es que el agua o los constituyentes que se quieren analizar (tales como el ácido carbónico disuelto) se han de convertir en un compuesto químico que se pueda utilizar en el equipo de medición. El requisito que se ha de cumplir durante la transformación es evitar cambios en la composición isotópica, o en el caso de que ocurran que sean perfectamente cuantificables.

Existen una serie de instrumentos para medir la radioactividad, cada uno con sus ventajas y desventajas específicas. Los principales instrumentos que se discuten son el contador de gas y los espectrómetros de centelleo líquido. En ambas técnicas la muestra radioactiva se mide como si se tratase de una fuente interna, es decir, se mezcla con el medio contador o es una parte intrínseca del mismo, responsable del funcionamiento del instrumento. Esto tiene como ventaja que las partículas  $\beta$  de la desintegración radioactiva no necesitan penetrar la pared del aparato; esto sólo es relevante cuando se pretende detectar partículas  $\beta$  a partir de desintegración de  $^3\text{H}$  y  $^{14}\text{C}$ , ya que en ambos casos la energía de  $\beta$  es casi imperceptible.

Existen varias opciones para medir el contenido de tritio. La elección de un método u otro depende del contenido (esperado) de  $^3\text{H}$  en la muestra y la precisión que se requiera. Los diferentes procedimientos son:

1. Medir la actividad del  $^3\text{H}$  por medio del Contador Proporcional de Gas, CPG (Proportional Gas Counting, PGC).
2. Medir mediante Espectrometría de Masa la cantidad de  $^3\text{He}$  que se forma después de almacenar la muestra en el laboratorio durante un tiempo específico.
3. Medir la actividad del  $^3\text{H}$  por medio de Espectrometría de Centelleo Líquido, ECL (Liquid Scintillation Spectrometry, LSS).

---

<sup>1</sup> Fuente: IGME, 2002.

Además, existe la posibilidad de incrementar artificialmente en una cantidad prefijada el contenido original de  $^3\text{H}$  (es decir, concentrarlo), normalmente mediante enriquecimiento electrolítico, previo a la medición de  $^3\text{H}$ . Por tanto, las opciones adicionales son:

- a. Tratando la muestra tal y como se ha recogido.
- b. Tratando la muestra después del enriquecimiento artificial.

El rango de elecciones se amplía si se considera la combinación de los diferentes procedimientos (1, 2, ó 3) con las opciones adicionales con ('a' ó 'b').

La técnica LSS se aplica al agua. Se ha de mezclar la muestra con un líquido de centelleo adecuado. Con el PGC se necesita un gas adecuado, como en el caso de los análisis isotópicos estables.

### **4.3.1 Contadores de Gas**

A pesar de que el funcionamiento de los diferentes contadores de gas es distinto, la construcción básica es idéntica. Básicamente existen 3 tipos diferentes de contadores de gas, dependiendo de la magnitud de la diferencia de potencial aplicada entre el alambre y la pared del contador:

1. Cámara de Ionización.
2. Contador Proporcional de Gas (CPG ó PGC).
3. Contador Geiger-Müller (GM).

Los contadores se llenan con un gas especial necesario para tener características de ionización apropiadas.

#### **4.3.1.1 Cámara de ionización**

La radiación que entra es la energía que pierde una partícula, originada a partir de la reacción de desintegración dentro o fuera del tubo contador, cuando éste colisiona con las moléculas de gas del contador. Estos sucesos hacen que las moléculas se ionicen. Los iones positivos pesados, cuando pasan a través del campo eléctrico que se origina dentro del tubo, se desplazan lentamente hacia la pared y se neutralizan mediante la captación de electrones. Los pocos electrones primarios y negativos que se liberan

durante las colisiones son acelerados hacia el alambre central positivo. Estos electrones, una vez que llegan al alambre, provocan pequeñas corrientes eléctricas o pulsos eléctricos. Este pulso se registra en el circuito electrónico asociado al contador y se mide su tamaño. Este pulso representa el número de electrones primarios y, por tanto, la energía de la partícula inicial. De este modo se obtiene información acerca de la desintegración radioactiva.

#### **4.3.1.2 Contador proporcional**

Los electrones primarios se aceleran en el campo eléctrico que hay entre el alambre y la pared del contador. Si la diferencia de potencial del contador es suficientemente grande, los electrones primarios que experimentan una aceleración hacia el alambre obtienen velocidad y energía suficiente como para ionizar otras moléculas de gas y crear nuevos electrones libres. El proceso se repite con los nuevos electrones y así sucesivamente. De esta manera se genera una avalancha de electrones que se mueve hacia el alambre donde se registra. Este fenómeno recibe el nombre de multiplicación de gas. El pulso eléctrico resultante es proporcional a la multiplicación de gas (y de esta manera depende también de la diferencia de potencial) y también es proporcional al número de electrones primarios y por lo tanto, de la energía inicial de la partícula (Contador Proporcional de Gas, CPG ó Proportional Gas Counter, PGC).

#### **4.3.1.3 Contador de Geiger-Müller (GM)**

Mientras funciona como contador proporcional, las avalanchas de electrones secundarios se producen de forma muy local. Sin embargo, cuando la diferencia de potencial es grande, la segunda ionización ocupará la totalidad del contador. El tamaño del pulso será máximo y no dependerá de la energía de la partícula que entra ni del voltaje del alambre: la existencia de la partícula se registra en el contador GM, aunque, ésta no se puede identificar, como sucedía en el caso del contador proporcional. Esta consideración es esencial si se quiere distinguir la partícula (por ejemplo, una partícula  $\beta$  del  $^3\text{H}$  o del  $^{14}\text{C}$ ) de partículas extrañas.

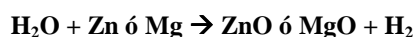
Por consiguiente, se deduce que el único contador apropiado para los objetivos que aquí se buscan es el que funciona como contador proporcional. Este instrumento fue el primero que se utilizó para medir las radioactividades del  $^3\text{H}$  y del  $^{14}\text{C}$ . Estos átomos tienen que ser aportados en forma gaseosa para que sean adecuados para el

funcionamiento del contador. Esta es una condición esencial, ya que la radiación  $\beta$  no puede penetrar en la pared del contador como consecuencia de su extremadamente baja energía. Posteriormente entró en vigor otra técnica, es decir, la espectrometría de centelleo líquido<sup>1</sup>.

#### 4.3.1.4 Preparación del gas para el PGC del $^3\text{H}$

En el caso del contador proporcional de gas, para el  $^3\text{H}$  existen varios gases adecuados:

1. Hidrógeno: preparado por medio de:



El gas hidrógeno preparado necesita mezclarse con un gas de recuento adecuado, como por ejemplo, el argón.

2. Etano o propano: para prepararlos se necesita añadir a un hidrocarburo no saturado el hidrógeno preparado, como en el caso 1, utilizando como catalizador Paladio (Pd):



Los cuales son ya buenos contadores gaseosos.

Las reacciones adicionales que se dan en el paso 2 se realizan a temperaturas elevadas, en presencia de un catalizador apropiado.

#### 4.3.1.5 Operación del contador

En ambos extremos del contador proporcional de gas se distorsiona la geometría y por lo tanto el campo eléctrico se ve afectado. Por consiguiente, la detección de las partículas que se generan en la desintegración radioactiva es menos eficiente. No se conoce con exactitud la eficiencia global del contador y en general las medidas absolutas no serán fiables. Para solucionar este problema se deben realizar medidas relativas: se

---

<sup>1</sup> El funcionamiento general de la espectrometría de Centelleo Líquido se explica en la sección 4.3.2.

mide la muestra bajo las mismas condiciones que las utilizadas con una muestra de referencia, o, también, en función de un estándar internacional. En caso contrario se ha de conocer la dependencia exacta de la radioactividad medida de una muestra con respecto de varios parámetros. A continuación se mencionan algunos detalles sobre los parámetros esenciales:

1. **Cantidad de gas en el contador:** como tanto la muestra como la referencia se miden en el mismo contador, el volumen del contador (V) no influye; basta medir la presión (p) y la temperatura (T): la cantidad de gas =  $V \cdot p / T$  con  $T = t + 273.15$  K.
2. **Pureza del gas contador:** si el gas contiene impurezas electronegativas, es decir, moléculas de gas que presentan una intensa atracción hacia los electrones, se perderá parte de los electrones primarios y secundarios, disminuyendo así el tamaño del pulso y la tasa de detección.
3. **Fondo del contador:** esto es, la tasa de detección (número de detecciones por segundo) del contador sin fuente radioactiva, en este caso el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{C}_2\text{H}_2$ , o el  $\text{H}_2$ , sin  $^{14}\text{C}$  o sin  $^3\text{H}$ , respectivamente. A la tasa global de detecciones se le debe restar el fondo (sin fuente radioactiva). Para minimizar el fondo (si no se hiciese se obtendría una tasa de detección en ordenes de magnitud mayor que la tasa real neta que se quiere medir), se construye el contador con materiales de baja actividad y se protege de la radiación del exterior.

Muchos de los contadores están hechos de cobre o cuarzo, con tamaños que van desde los 0.5 a unos pocos litros; aunque también existen mini-contadores.

En principio el manejo de los datos de un equipo radiométrico es sencillo. Después de un cierto tiempo  $t_m$  se detectan un número  $N_t$  de desintegraciones en el contador. La incertidumbre estadística o desviación estándar de este número es  $N_t^{1/2}$ . A esta tasa de detección en bruto  $N_t/t_m$  (detecciones por segundo) se le debe restar el fondo  $F$  (detecciones/s) para obtener la tasa neta  $A'$ :

$$A'(t) = \frac{N_t}{t_m} - F \quad 4.3.1$$

Se ha de estandarizar este resultado, es decir, se le ha de corregir respecto de una cantidad de muestra de gas estándar presente en el contador. Para ello se aplica

simplemente la ley de Gay-Lussac; en otras palabras, multiplicando por los cocientes de presión y de temperatura<sup>1</sup>:

$$A(t) = \frac{T}{T_o} \frac{p}{p_o} A'(t) = \frac{273.15}{t + 273.15} \frac{10^5}{p}$$
4.3.2

Ya se ha estandarizado la actividad absoluta: <sup>3</sup>A para el <sup>3</sup>H, <sup>14</sup>A para el <sup>14</sup>C.

Ahora se ha de medir el estándar internacional (ácido oxálico) bajo las mismas condiciones. El cociente de actividad se calcula como el cociente entre estas dos actividades. La desviación estándar de la actividad medida es (el estándar de F es despreciablemente pequeño):

$$\sigma_A \approx \sigma_N = \frac{1}{t_m} \sqrt{N} = \sqrt{\frac{A + F}{t_m}}$$
4.3.3

## 4.3.2 Espectrometría de Centelleo Líquido<sup>2</sup>

### 4.3.2.1 Principio físico

Este método se basa en el principio por el que ciertos materiales emiten luz después de que sus moléculas queden excitadas como consecuencia de colisiones con partículas de alta energía.

Aquí el agua (con <sup>3</sup>H) se puede mezclar con un líquido centellante, que es una mezcla comercial con varios constituyentes. Los requisitos que deben de cumplir esta mezcla es que se combine perfectamente con el agua, que transforme las energías de los electrones primarios en energía fluorescente y, finalmente, que se transforme en radiación visible de baja energía dentro del rango de emisión secundaria del fotelectrodo del fotomultiplicador.

En este sentido también se puede decir que se está tratando con fuentes radioactivas internas, como pasaba con los contadores de gas. Cuando se trata con

<sup>1</sup> La presión debe trabajarse en Pascales (Pa).

<sup>2</sup> Para más detalles revisar sección 5.1.

partículas  $\beta$  y  $\gamma$  de elevada energía se utiliza cristales sólidos formados por compuestos orgánicos (antraceno) o inorgánicos (yoduro de sodio).

El resultado es un fotón de luz por cada partícula que entra en el centelleador, el cual se puede "ver" mediante un detector fotosensible, el fotocátodo. Esto es posible gracias a que ciertos materiales emiten electrones cuando sobre ellos incide un fotón: es el conocido efecto fotoeléctrico. El número de electrones primarios es muy bajo. Por este motivo se necesita un proceso que multiplique los centelleos, al igual que en el caso del contador proporcional. Esto lo hace el denominado tubo fotomultiplicador. Cada electrón primario se acelera y provoca la emisión adicional de electrones secundarios en el electrodo secundario o dínodo, que se encuentra a un voltaje mayor. Este proceso se repite hasta que finalmente llega al último dínodo un pulso eléctrico que se puede medir. El pulso final todavía sigue siendo proporcional al factor multiplicador, que es función directa del voltaje, y a la energía de la partícula que entra. Esto permite el registro selectivo de sólo aquellas partículas que se originan a partir de las desintegraciones radioactivas de interés (como el  $^{14}\text{C}$  ó el  $^3\text{H}$ ).

#### **4.3.2.2 Operación de detección**

En los espectrómetros de centelleo líquido o en los contadores (LSS), normalmente se juntan un gran número de muestras, en los que a su vez las muestras se sitúan en el fotomultiplicador de forma automática. También se llevan a cabo arreglos para reducir al máximo la medida del fondo, principalmente utilizando un dispositivo en antecoincidencia de otros centelleadores (en lugar de usar contadores GM con PGC).

La ventaja del LSS es que la adquisición de datos está automatizada y es comercial, mientras que el montaje de un contador de gas lo hace el propio laboratorio. Por otro lado, el funcionamiento de un PGC es más "transparente", desde el punto de vista físico.

#### **4.3.3 Espectrometría de masa del $^3\text{H}$ mediante $^3\text{He}$**

Se ha demostrado que la aplicación del  $^3\text{H}$  para obtener los tiempos de residencia ("edades") del agua subterránea depende del conocimiento de la cantidad de  $^3\text{H}$  de la precipitación que entra. El estudio de la relación entre el  $^3\text{H}$  y el  $^3\text{He}$  proporciona la posibilidad de determinar las edades sin necesidad de conocer la función de entrada del

tritio. Si el contenido original de  $^3\text{H}$  de la precipitación infiltrada es  $^3\text{H}_0$ , el contenido después de un tiempo de residencia  $t$ ,  $^3\text{H}_t$ , sería:

$$^3\text{H}_t = ^3\text{H}_0 e^{-\lambda t} \quad 4.3.4$$

La cantidad de  $^3\text{He}$  formado durante este periodo es igual a la cantidad de  $^3\text{H}$  que se pierde por desintegración:

$$^3\text{He}_t = ^3\text{H}_0 - ^3\text{H}_t = ^3\text{H}_0 (e^{\lambda t} - 1) \quad 4.3.5$$

Entonces la edad del  $^3\text{H}/^3\text{He}$  es:

$$t = \frac{12.43}{\ln 2} \ln \left( \frac{^3\text{He}}{^3\text{H}} + 1 \right) \quad 4.3.6$$

La mayoría de las aplicaciones se relacionan con aguas subterráneas superficiales y jóvenes a través del pico de  $^3\text{H}$  que aparece en la precipitación debido a los ensayos nucleares a comienzos de la década de 1960. La presencia de  $^3\text{H}$  y  $^3\text{He}$  a grandes profundidades puede ser debida a fracturas, grietas o pozos con fugas, o que existe una producción in situ.

Para poder medir abundancias bajas de  $^3\text{H}$  (teóricamente inferiores a 0.0005 UT) se debe realizar una delicada degasificación y almacenamiento de 50 a 100 mL de agua durante al menos medio año en un recipiente perfectamente sellado, y posteriormente recoger el producto de desintegración del tritio,  $^3\text{He}$ . Esta cantidad de gas inerte se puede medir cuantitativamente mediante espectrometría de masas. El  $^3\text{He}$  que se produce durante este periodo de almacenamiento ( $t$ ) es:

$$^3\text{He}_t = ^3\text{H}_0 - ^3\text{H}_t = ^3\text{H}_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad 4.3.7$$

Así que el contenido original de  $^3\text{H}$  de la muestra era:

$${}^3H_0 = \frac{{}^3He}{1 - e^{-\lambda t}}$$

4.3.8

Para tener un valor de referencia: la cantidad de  ${}^3He$  que se forma después almacenar 100 mL de agua con una concentración de  ${}^3H$  de 0.5 UT durante medio año es:

$${}^3He_t = 0.5 * 10^{-18} \cdot 2 \left( \frac{100}{18} \right) \left( 1 - e^{-\frac{\ln 2}{12.43} \cdot 0.5} \right) \cdot 22.41 * 10^3 = 3.4 * 10^{-15} \text{ mL}$$

#### 4.3.4 Purificación del agua

A menudo el agua recogida contiene demasiados contaminantes para permitir la medida directa con LSS y el enriquecimiento electrolítico. Especialmente los contaminantes con color impiden realizar un adecuado centelleo líquido. La purificación del agua se lleva a cabo por medio de destilación. De hecho, muchos laboratorios rutinariamente someten las muestras a destilación. La condición es que no se produzca ningún cambio isotópico durante el tratamiento. Por este motivo, el procedimiento de destilación ha de ser tan cuantitativo como sea posible, es decir, con un rendimiento cercano al 90%. Además, se ha de evitar el contacto de la muestra con el aire, ya que el contenido de vapor podría afectar el contenido de  ${}^3H$  de la muestra a través de un intercambio, el cual es un proceso extremadamente rápido.

#### 4.3.5 Enriquecimiento de ${}^3H$

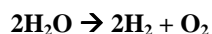
Existen dos métodos para enriquecer artificialmente el agua con  ${}^3H$ :

1. La electrólisis de la muestra de agua.
2. La difusión térmica del  $H_2$ , que se produce en la reducción del agua mediante, por ejemplo, zinc o magnesio. Con este método se pueden obtener factores de enriquecimiento muy elevados, pero el equipo y el tratamiento de las muestra es complicado. No se acostumbra a utilizar en los laboratorios. El principio de la difusión térmica consiste en que cuando una mezcla de gases se pone en contacto con una pared fría o caliente, el componente con mayor masa (isotópicamente más pesado) tiende a concentrarse en la zona fría, mientras que el componente con menor masa (isotópicamente más ligero) se concentra en la región caliente. Si se aplica este

principio a una estructura en cilíndrica vertical con doble pared en la que el tubo interno está caliente y el externo está frío, el componente más pesado se concentra en la pared fría y, como tiene una densidad mayor (a bajas temperaturas) se desplaza hacia abajo concentrándose en el fondo del tubo. El componente caliente y ligero se concentra en la parte superior. Por consiguiente, se produce una separación de las moléculas (isotópicamente) pesadas y ligeras. En este caso, se obtienen, respectivamente, el  $^3\text{H}^1\text{H}$  (TH) y el  $^1\text{H}_2$ .

El primer método es relativamente simple, requiere escasa manipulación y supervisión de la muestra durante el enriquecimiento, y se puede aplicar simultáneamente a una serie de muestras y materiales de referencia.

Para la electrólisis a la muestra purificada se le añade  $\text{Na}_2\text{O}$  ó  $\text{NaOH}$  sin tritio, para incrementar la conductividad eléctrica y posteriormente poderse descomponer por medio de una corriente eléctrica:



El fraccionamiento isotópico del hidrógeno es remarcadamente grande (al contrario que el fraccionamiento isotópico del oxígeno): alrededor del 90% del contenido de  $^3\text{H}$  de la muestra de agua original permanece en el agua (el gas  $\text{H}_2$  que se libera se empobrece mucho más en  $^3\text{H}$ ). Esto significa que, si una cantidad de agua se reduce en un factor de 10, el enriquecimiento es 9.

Después de la electrólisis y antes de la medida de la actividad, la muestra enriquecida se ha de destilar de nuevo, que ahora contiene una importante concentración de  $\text{NaOH}$ , para eliminar la alta concentración de electrolito.

En función de la técnica de medida que se pretenda aplicar, se necesitará una cantidad de agua de 5 a 20 mL. Si lo que se quiere es enriquecer la muestra, la cantidad deseable será 250 mL.

## 4.4 METODO PARA LA PURIFICACIÓN DE AGUA

### 4.4.1 Equipos<sup>1</sup>

- Regulador con reóstato variable y agitador magnético.
- Balanza semianalítica.
- Bomba para recircular refrigerante.
- Cronómetro o reloj.

### 4.4.2 Reactivos<sup>2</sup>

- Permanganato de potasio R.A.
- Hidróxido de sodio R.A.
- Agua destilada.

### 4.4.3 Materiales

- 2 Matraz bola de 250 mL de fondo plano con entrada 24/40.
- 1 Refrigerante Liebig con entrada 24/40.
- 1 Conector con entrada 24/40.
- 1 Colector con entrada 24/40.
- 2 Manguera de hule látex.
- 3 Soportes metálicos.
- 3 Pinzas de 3 dedos con nuez.
- 1 Barra de agitación magnética.
- 1 Balón volumétrico de 100 mL.
- 2 Vidrios de reloj pequeños.
- 2 Espátulas.
- 1 Piseta.
- 1 Probeta de 100 mL.
- Frascos color ámbar de 100 mL.
- 1 Cubeta de 5 galones que contendrá el agua refrigerante.

---

<sup>1</sup> Para especificaciones ver secciones 5.2, 5.3 y 5.4, respectivamente, en orden correspondiente al equipo.

<sup>2</sup> Para especificaciones ver secciones 6.2, 6.3, respectivamente, en orden correspondiente al reactivo.

#### 4.4.4 Desarrollo del método

1. Asegurarse de contar con los reactivos, materiales y equipos descritos en las secciones 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3, respectivamente.
2. En la balanza semianalítica<sup>1</sup>, pesar los siguientes reactivos:
  - 0.5 g de hidróxido de sodio.
  - 0.1 g de permanganato de potasio.
3. Enjuagar con una parte del agua que se va a purificar:
  - La bureta y el frasco ámbar.
  - Los matraces bola, tanto el de entrada como el de salida del equipo.
  - El equipo de destilación.
4. En el matraz que se colocará a la entrada del equipo, agregar:
  - El hidróxido de sodio y el permanganato de potasio.
  - 100 mL del agua que se requiere purificar, medidos en un balón de 100 mL.
  - Agitador magnético.
5. Colocar el matraz bola en el regulador con reóstato variable<sup>2</sup> y agitar por 1 minuto ó hasta alcanzar disolución total.
6. Retirar el agitador magnético del matraz bola.
7. Montar el equipo de destilación<sup>3</sup> como se presenta en la Figura C.4.
8. Hacer recircular el agua refrigerante con la bomba<sup>4</sup>.
9. Incrementar la temperatura del reóstato gradualmente, hasta alcanzar la temperatura máxima permitida por el regulador (llevar al nivel 10).
10. Mantener el equipo de destilación abierto por 9 minutos, ó hasta alcanzar el punto de ebullición<sup>5</sup>. Con esto se logra la expulsión de una buena cantidad del aire interno del equipo<sup>6</sup>. Luego, cerrar totalmente el equipo.
11. Recolectar el agua destilada por 8 minutos, que es el tiempo necesario para obtener 10 mL. Enjuagar totalmente el balón recolector, la probeta y el frasco ámbar con esta misma agua, luego descartarla.

---

1 De esta balanza se dan especificaciones en la sección 5.3.

2 Para especificaciones del regulador, verificar sección 5.2.

3 Asegurarse que la boquilla de salida del agua refrigerante del destilador esté en forma vertical y con dirección hacia arriba para evitar la acumulación de aire dentro del refrigerante e incrementar la eficiencia.

4 De esta bomba se dan especificaciones en la sección 5.4.

5 Si se pudiera reducir la presión con un generador de vacío, este paso no sería necesario.

6 Lo ideal sería iniciar el proceso de destilación con la mínima cantidad de aire posible, dentro del refrigerante; logrando con esto evitar la contaminación de la muestra; además de disminuir la presión interna del mismo, lo que conlleva al incremento de la eficiencia, tanto de la rapidez de destilación del método como de la concentración de Tritio en el destilado.

12. Recolectar el agua destilada por los siguientes 35 minutos, que es el tiempo necesario para obtener 50 mL de la misma. Medirla en la probeta, depositarla en el frasco ámbar y taparla herméticamente.
13. Etiquetar el frasco con código, tipo de agua, fecha de purificación, volumen de agua, tipo de análisis, nombre del analista y colocarla en un lugar oscuro.
14. Esperar 15 minutos ó que la temperatura del agua no destilada logre una tendencia al equilibrio con la temperatura ambiente.
15. Desechar el agua no destilada, al desagüe. Derramar agua suficiente, hasta que el agua desecheda, se haya diluido totalmente en el drenaje.
16. Desmontar el equipo de destilación y enjuagarlo completamente con agua destilada.

## 4.5 METODO PARA LA MEDICIÓN DE TRITIO EN MUESTRAS DE AGUA<sup>1</sup>

### 4.5.1 Requisitos previos

1. Asegurar la disponibilidad de este procedimiento, del cuaderno de análisis de <sup>3</sup>H en agua y de los reactivos, materiales y equipo.
2. Preparar la solución de centelleo siguiente: disolver 0.73 g de PPO y 0.16 g de bis MSB, en 53 mL de Xileno. Agregar 38.5 mL de detergente Tritón N 101 o surfacpol N 909. Guardar la solución en una botella color ámbar. En caso de que no se disponga de estos reactivos, se puede emplear una solución de centelleo líquido comercial, con características adecuadas para formar una emulsión con el agua obtenida de la destilación<sup>2</sup>.
3. Verificar que el contador de centelleo líquido funcione correctamente.
4. Actualizar la carta de control de fondo del contador de centelleo líquido, siguiendo las indicaciones de la sección de control de calidad, utilizando los datos de conteo obtenidos de una muestra blanco de reactivos.
5. Determinar el factor de recuperación.

---

1 Fuente: OIEA, 2005.

2 Esta solución ha sido sustituida por una solución comercial llamada Ultima Gold LLT, de la cual se dan las especificaciones en la sección 6.1.

#### 4.5.2 Reactivos<sup>1</sup>

- PPO (2,5 difeniloxazol) grado centelleo líquido.
- Bis MSB (p-bis (o-metil estiril) benceno) grado centelleo líquido.
- Xileno R.A.
- Detergente Tritón N 101 o surfacpol N 909.
- Grasa de silicona.
- Permanganato de potasio R.A.
- Hidróxido de sodio R.A.
- Solución patrón de agua tritiada (T) de actividad conocida.
- Agua destilada.

#### 4.5.3 Materiales

- Equipo de destilación.
- Matraz bola de 250 mL de fondo plano con entrada 24/40.
- Refrigerante Liebig con entrada 24/40.
- Conector con entrada 24/40.
- Colector con entrada 24/40.
- Manguera de hule látex.
- Soporte metálico.
- Pinzas de 3 dedos con nuez.
- Vasos de precipitados de 50 mL.
- Barras de agitación magnética.
- Pipetas volumétricas de 10 mL.
- Espátulas y pisetas.
- Varillas de vidrio.
- Desecador.
- Portamuestras para conteo por centelleo líquido de capacidad 22 mL.
- Frascos y botellas color ámbar.

---

<sup>1</sup> Los primeros 4 reactivos han sido sustituido por una solución de centelleo comercial (Ultima Gold LLT).

#### 4.5.4 Equipos

- Regulador con reóstato variable.
- Parrilla de calentamiento con agitador magnético.
- Campana de extracción de humos.
- Balanza analítica.
- Contador de centelleo líquido.

#### 4.5.5 Descripción de actividades

##### 4.5.5.1 Preparación de la muestra<sup>1 2</sup>

1. En un matraz bola de 250 mL poner 100 mL de la muestra de agua. Disolver aproximadamente 0.5 g de hidróxido de sodio y 0.1 de permanganato de potasio.
2. Colocar el matraz en el regulador con reóstato variable y montar el equipo de destilación mostrado en la Figura C.4.
3. Hacer circular agua por el refrigerante. Ajustar el voltaje adecuado en el regulador y verificar que se inicia la destilación.
4. Desechar los primeros 10 mL del destilado, recolectar los siguientes 50 mL y desechar el agua que no destiló.
5. Vaciar el destilado a un frasco color ámbar y taparlo herméticamente para evitar la contaminación ambiental de la muestra.
6. En un portamuestras, mezclar 12 mL de la solución de centelleo con 10 mL del destilado de la muestra.

##### 4.5.5.2 Preparación de una muestra blanco<sup>1</sup>

En un portamuestras, mezclar 12 mL de solución de centelleo con 10 mL de agua con bajo contenido de Tritio.

---

1 Dejar estabilizar la mezcla preparada mediante este procedimiento durante 8 horas en un lugar oscuro. Lo más recomendable es en el interior del contador de centelleo líquido.

2 Para efectuar una buena purificación de agua verificar método desarrollado en sección 4.4.

#### 4.5.5.3 Preparación del estándar<sup>1</sup>

En un portamuestras, poner 12 mL de solución de centello. Agregar 9 mL de agua con bajo contenido de Tritio y 1 mL de agua tritiada con actividad conocida.

#### 4.5.6 conteo de Tritio por Centelleo Líquido

1. Colocar los portamuestras en el transportador del contador de centelleo líquido mostrado en la Figura C.6, en el siguiente orden: Estándar, blanco, muestra. Contar cada muestra durante el tiempo necesario para lograr el valor requerido de concentración mínima detectable (CMD).
2. Anotar las cpm que se obtienen para cada una de las muestras, en el registro destinado para tal fin.
3. Verificar que el conteo del blanco de reactivos esté dentro de 2 desviaciones estándar (y anotar las cpm en la carta de control de fondo). En caso contrario, tomar las medidas correctivas necesarias.

#### 4.5.7 Cálculos

Calcular la eficiencia de conteo, la concentración de actividad de Tritio en la muestra, la incertidumbre y la concentración mínima detectable.

##### 4.5.7.1 Eficiencia de conteo (E)

$$E = \frac{cpm_e - cpm_f}{A_e} \quad 4.5.1$$

cpm<sub>e</sub>: Cuentas por minuto del estándar.

cpm<sub>f</sub>: Cuentas por minuto del fondo.

A<sub>e</sub> Actividad del estándar.

**4.5.7.2 Factor de recuperación (Fr)**

$$Fr = \frac{cpm_t - cpm_f}{E * A_t} \quad 4.5.2$$

Cpm<sub>t</sub>: Cuentas por minuto del estándar.

A<sub>t</sub>: Actividad del estándar de agua tritiada (dpm).

**4.5.7.3 Concentración de actividad de Tritio (A<sub>m</sub>)<sup>1</sup>**

$$A_m = \frac{(cpm_m - cpm_f) * 1000}{60 * E * V * Fr} \quad 4.5.3$$

cpm<sub>m</sub>: Cuentas por minuto de la muestra.

V: Volumen de la muestra en mL.

**4.5.7.4 Incertidumbre de la concentración de actividad**

$$I_A = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{cpm} / t_c}{cpm}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Ef}}{Ef}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Fr}}{Fr}\right)^2} \quad 4.5.4$$

**4.5.7.5 Concentración Mínima Detectable (CMD)<sup>1</sup>**

$$CMD = \frac{4.66s_f * 1000}{60 * E * V * Fr} \quad 4.5.5$$

$$I_{CMD} = CMD * \sqrt{\left(\frac{s_f}{cpm_f}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Ef}}{Ef}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Fr}}{Fr}\right)^2} \quad 4.5.6$$

---

<sup>1</sup> La respuesta será obtenida en Bq\*L<sup>-1</sup>.

$$s_F = \sqrt{\frac{cpm_F}{t_c}}$$

4.5.7

$S_F$ : Es la desviación obtenida de una sola medición, para un tiempo de conteo dado, debido a que, el conteo de datos siempre se asume que tiene la distribución de Poisson. Para más detalles revisar sección 5.1.8.

#### 4.5.8 Determinación del factor de recuperación<sup>1</sup>

1. En una matraz bola de 500 mL, poner 99 mL de agua y 1 mL de agua tritiada con actividad conocida (aproximadamente  $3 \cdot 10^3$  dpm). Disolver aproximadamente 0.5 g de hidróxido de sodio y 0.1 g de permanganato de potasio. Agregar piedras de ebullición.
2. Colocar el matraz bola en una manta de calentamiento y montar el equipo de destilación.
3. Hacer circular agua por el refrigerante. Ajustar el voltaje de salida del regulador con reóstato variable al valor de 68 volts y verificar que se inicia la destilación.
4. Desechar los primeros 10 mL del destilado, recolectar los siguientes 50 mL y desechar el agua que no destiló.
5. Vaciar el destilado a un frasco color ámbar y taparlo.
6. En un portamuestras, mezclar 12 mL de la solución de centelleo líquido con 10 mL del destilado.
7. Dejar estabilizar la mezcla durante 8 horas en un lugar oscuro.
8. Colocar el portamuestras en el transportador del contador de centelleo líquido. Contar durante el tiempo requerido.
9. Calcular el factor de recuperación usando las fórmulas. Anotar el resultado en el registro destinado por cada laboratorio para tal fin.
10. Verificar el factor de recuperación cada vez que se ajusten las condiciones del contador de centelleo líquido.

---

<sup>1</sup> Para efectuar una buena purificación de agua verificar método desarrollado en sección 4.4.

# **5**

## **IDENTIFICACION Y CALIFICACION DE EQUIPOS**

## 5.1 CONTADOR DE CENTELLEO LÍQUIDO<sup>1</sup>

### 5.1.1 ¿Qué es el contador de Centelleo Líquido?

El proceso de centelleo Líquido es básicamente la conversión de la energía de un evento de decaimiento radiactivo en fotones de luz. Los tubos foto-multiplicadores (PMT) que son parte del Contador de Centelleo Líquido son los que transforman los destellos de luz (fotones) en pulsos eléctricos, los cuales son procesados por un sistema multicanal. En este proceso la muestra que es analizada se disuelve en una sustancia química que contiene un material centellador capaz de interactuar con las partículas energéticas emitidas por la muestra, este proceso permite transformar esta interacción en destellos de luz. (Packard, 1994).

El contador de centelleo líquido medioambiental (LSC) mide radionucleidos en el ambiente natural donde las concentraciones del radionucleido son bajas y la contribución de fondo del instrumento a la precisión de la medida es a menudo importante. Durante la última década, se introdujo una nueva generación de espectrómetros de centelleo líquidos fabricados comercialmente. Estos Instrumentos han sido clasificados como "nivel bajo", porque sus rasgos de reducción de fondo han habilitado la cuantificación de muchas actividades más bajas para un rango de radionucleidos, el factor  $E^2/B$  se aumenta (donde E es la eficacia y B es el fondo) o el MDA (Actividad Mínima Perceptible) se disminuye. Por ejemplo, los aumentos contando sensibilidad han extendido el límite de edad eficaz del radiocarbono que fecha de 50,000 años a aproximadamente 60,000 años. Además, niveles de menos de  $1 \text{ Bq L}^{-1}$  de agua puede descubrirse para  $^3\text{H}$  medioambiental. Además, la incorporación de Analizadores de Multicanal (MCA) y la tecnología del microordenador han proporcionado los espectros y los datos sofisticados que manejan capacidades que han hecho una herramienta analítica mucho más atractiva al LSC para los análisis medioambientales. Debido a estos adelantos, el LSC de bajo nivel se usa ahora normalmente para los análisis siguientes:

1. Medida de radionucleidos de la serie natural. Muchos se miden ahora rutinariamente a los niveles medioambientales naturales en un rango de matrices de la muestra medioambiental. Éstos incluyen isótopos de radio (Ra), uranio (U),  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ , y  $^{234}\text{Th}$ .

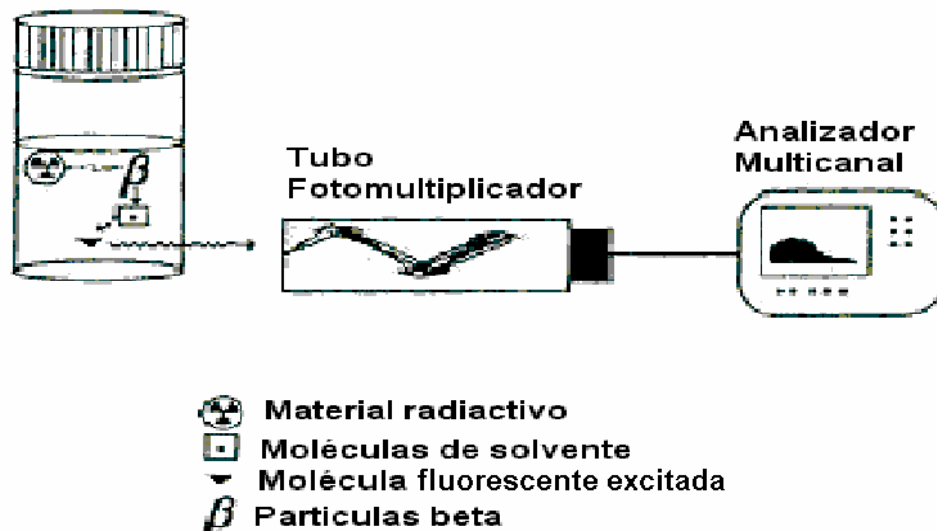
---

<sup>1</sup> La imagen del Contador se presenta en la Figura C.6.

2. Supervisando el ambiente alrededor de establecimientos asociados con la industria del poder nuclear para radionucleidos antropogénicos, principalmente los emisores beta sin emisiones gamma significantes como  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{89,90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Te}$ , y  $^{241}\text{Pu}$ .
3. Desechos de armas nucleares; medida de actividades alfa total en partículas aéreas y superficies limpias.
4. Fechado por Radiocarbono.
5.  $^3\text{H}$  ambiental en agua.

### 5.1.2 Principio de funcionamiento

En el contador de centelleo líquido, la radiación emitida por la sustancia radiactiva interactúa con la sustancia química del centellador (cóctel de centelleo) del cual ella forma parte, la intensidad luminosa que se desprende como producto de la interacción de la radiación con el líquido centellador es capturada por los PMT que componen el detector, estos amplifican la señal la cual se mide en un analizador multicanal, con fines de análisis espectroscópico y poder determinar la sustancia emisora de radiación. En la técnica el pulso de salida es proporcional al pulso de entrada. Esto, se muestra en la Figura 5.1.1.



**Figura 5.1.1** Esquema del montaje del detector de centelleo líquido.

De acuerdo a lo anterior, los pasos que se siguen durante el proceso de centelleo líquido son los que se dan a continuación:

1. Las partículas Beta son producto del decaimiento radiactivo. Para asegurar el traslado eficaz de la energía entre la partícula beta y la solución, ésta debe ser un solvente para la muestra que contiene el radionucleido.
2. En el líquido relativamente denso, la partícula beta viaja distancias cortas antes de disipar toda su energía cinética. Típicamente una partícula beta tomará sólo unos nanosegundos para disipar toda su energía cinética; su energía es absorbida por el líquido centellador en tres termas: calor, ionización y excitación. Parte de la energía de las partículas beta es absorbida por las moléculas del solvente (centellador), excitándolas.
3. El solvente emite energía de excitación como luz ultravioleta (UV) y las moléculas del solvente regresan a un estado no excitado. Las moléculas del solvente excitadas pueden transferir energía a otras moléculas y al soluto (Figura 5.1.2). El soluto es un material fluorescente. Una molécula del solvente excitado que cede su energía a una molécula del soluto perturba la nube de electrones de los orbitales del soluto llevándolo a un estado de excitación; así los electrones orbitales excitados de la molécula del soluto regresan a su estado fundamental, una radiación resulta de este proceso, en este caso un fotón de luz UV. La luz UV es absorbida, por moléculas del material fluorescente las cuales emiten destellos de luz en el retorno al estado no excitado. Los eventos de decaimiento nucleares producen aproximadamente 10 fotones por 1 keV de energía. La energía es disipada en un periodo de tiempo en el orden de 5 nanosegundos. El número total de fotones de las moléculas del material fluorescente excitadas que constituye el centellador. La intensidad de luz es proporcional a la energía inicial de las partículas beta que interactúan.

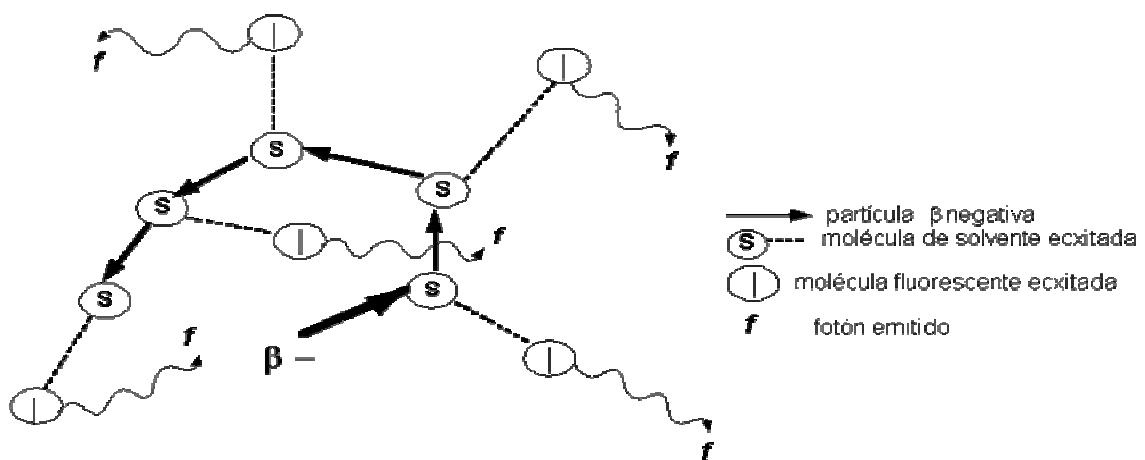


Figura 5.1.2 Ilustración del Proceso de la Colisión.

4. Los destellos de luz colisionan en el cátodo del Tubo Foto Multiplicador (PMT). Los electrones (proporcional al número de pulsos ligeros) se arrojan produciendo un pulso eléctrico que es proporcional al número de fotones (destello de luz). Un Contador de Centelleo Líquido (LSC) normalmente tiene dos PMT. La amplitud del pulso de PMT depende de la localización del evento dentro del contenedor. Un evento que produce 100 fotones será representado por un pulso más grande si el evento está más cerca al PMT que si el evento es más remoto. La señal de cada PMT se registra en un circuito que sólo produce una salida si dos señales ocurren juntas, eso es dentro del tiempo de resolución del circuito, aproximadamente 20 nanosegundos (coincidencia en el circuito). Por la suma, la amplitud de los pulsos de cada PMT es aumentada y se tiene un rendimiento que es proporcional a la intensidad total producida en el centellador (pulso analógico).
5. La amplitud del pulso eléctrico se convierte en un valor digital (0 ó 1) que representa la energía de la partícula beta. En el analizador multicanal estos valores digitales producidos por el LSC son comparados de acuerdo a su intensidad. Ya que cada canal cuenta con una hendidura de memoria de almacenamiento, teniendo la capacidad para registrar un rango de energía de 0-2000 keV.
6. El número de pulsos en cada canal es impreso o desplegado en una pantalla (CRT). De esta manera, la muestra se analiza y el espectro puede trazarse para proporcionar información sobre la energía de la radiación o la cantidad de material radiactivo disuelto en el cóctel.

### 5.1.3 Interferente ó Quench

En ésta técnica de centelleo líquido existen factores que modifican o interfieren en los resultados de conteo de radiación, a éste factor se le llama interferente (Quench).

El interferente es un factor que reduce la eficiencia de la transferencia de energía a los fototubos o causa la absorción de los fotones en la muestra. Hay dos tipos principales de Interferentes: el Interferente químico y el Interferente de color.

El Interferente químico causa una dispersión de la energía radiactiva antes de convertirse en fotones. Este efecto ocurre durante el traslado de energía del solvente al líquido centellador.

El Interferente de color es la atenuación de los fotones producidos por la interacción de la partícula radiactiva con el material fluorescente, los cuales son

absorbidos o dispersados por el color en la solución, esto produce una reducción del rendimiento en los fototubos impidiendo que los pulsos energéticos sean analizados en el multicanal.

Los valores de índices espectrales de una muestra (SIS) en un espectro indican la disminución o aumento del Interferente en el análisis de una muestra radiactiva; siendo esta relación, tal que, a medida que aumenta el valor del Interferente, el parámetro SIS disminuye. Esto se refleja en un espectro como un desplazamiento a valores de baja energía.

Con lo anteriormente descrito se puede decir que, si el fenómeno quench afecta el conteo de radiación captada por el equipo de centelleo; esto significa que en presencia de un alto interferente, el sistema de medición disminuye su eficiencia en el análisis de una muestra.

#### 5.1.4 Eficiencia del sistema de medición

Se conoce como eficiencia, al porcentaje de radiación emitida que está siendo registrado, dependiendo éste de la energía de la partícula de la naturaleza de la misma. Entre mayor sea la energía de la partícula emitida, mayor es la probabilidad que el equipo tiene para detectarla; pero si la energía de la partícula emitida es menor, también la probabilidad para detectarla será menor. Lo que indica que para detectar una curva energética de un radionuclido de baja energía será necesario escoger una buena técnica y adecuada para su detección.

La eficiencia de un sistema de detección radiactiva viene definida por:

$$Eficiencia = \left( \frac{CPM}{DPM} \right) * 100 \quad 5.1.1$$

CPM: es el numero de cuentas por minuto registradas por el equipo de centelleo

DPM: es el número de desintegraciones por minuto emitido por la fuente radiactiva.

Teniendo un estándar de referencia del radionucleido a analizar, se puede determinar la eficiencia del equipo y por ende poder calcular el número de desintegraciones radiactivas presentes en la muestra que se analiza. (Flores, 2004).

### 5.1.5 Nivel de confianza y radiación de fondo

La Radioemisión es muy aleatoria en la naturaleza y además es imposible predecir cuando, un nucleido cualquiera decaerá. Para considerar esto, es necesario:

Medir un número grande de desintegraciones, cuyo valor medio lo determina el equipo por la ecuación 5.1.2.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad 5.1.2$$

Y aplicar las leyes de la probabilidad. Esto no es práctico si la vida media del nucleido es corta ó si el tiempo de conteo es demasiado largo (actividad baja).

Los errores estadísticos pueden considerarse asumiendo distribución de poisson<sup>1</sup>, que para una medida:

$$\sigma_A = \sqrt{A} \quad 5.1.3$$

A: es la Actividad ó el número de desintegraciones detectadas por el equipo.

$\sigma_A$ : Desviación estándar de A.

Así para un nivel de confianza del 95.45%, el factor de cobertura es 2, por tanto:

$$valor = A \pm 2\sqrt{A} \quad 5.1.4$$

Para un valor de A incrementándose, el valor relativo de  $\pm 2A^{1/2}$  disminuirá, así para una actividad determinada, podemos ver su error y su nivel de confianza en la Tabla 5.1.1

Si usted quiere un error relativo menor al 2% con una sola lectura, debe obtener un número mayor a 10,000 cuentas. Usted puede aumentar el tiempo de conteo si la vida media lo permite y si el fondo es relativamente constante.

Cada sistema de detección contará varios pulsos incluso cuando ninguna muestra esté presente, debido a la presencia de:

- Radiación de fondo.
- Emisión Espontánea del detector.

---

<sup>1</sup> Para más detalles de la distribución, verificar en sección 5.1.8.

- PM corriente oscura.
- Ruido Electrónico.

**Tabla 5.1.1** Actividad requerida para un nivel de confianza y un error relativo dados.

ACTIVIDAD	$2A^{1/2}$	Error (%)
10	6.3	63
100	20	20
1000	63	6.3
10000	200	2
100000	632	0.63
1000000	2000	0.2

La radiación de fondo es típicamente la fuente de mayor ruido. Cada tipo de detector tiene su propio nivel de fondo, como se muestra en la Tabla 5.1.2. (CRI, s.f.).

**Tabla 5.1.2** Nivel de fondo permitido

Promedio	Fondo total (cpm)
GM	10 - 12
Nal(Tl)	100 - 600
Centelleo líquido	10 - 30
Ge(Li)	10 - 100

### 5.1.6 Factores que afectan la sensibilidad del equipo

Existen dos aspectos en el diseño de estos sistemas de detección los cuales afectan la sensibilidad en la detección de los eventos radioactivos:

1. El requerimiento de coincidencia para cada PMT produce un juego de respuestas en un límite de detección. La partícula beta debe tener suficiente energía para producir al

menos dos fotones y cada uno debe interactuar con cada PMT. Inevitablemente, ya que los fotones son irradiados en todas las direcciones, algunos se perderán a pesar del reflector. Así, la probabilidad de que un fotón entre en cada PMT disminuye cuando disminuye la energía de la partícula beta. Con unos cuantos keV de energía la producción de energía, bajo condiciones ideales, es de 7 a 8 fotones por keV.

2. El fotocátodo de un PMT no es 100% eficiente. La eficiencia de conversión de un fotón a un fotoelectrón (la eficiencia del cuanto) es alrededor del 30%. Por lo tanto, cuando trabajamos con  $^3\text{H}$ , donde la energía beta promedio es menor de 6 keV, este radionúclido no puede ser detectado con una eficiencia del 100% en muchos eventos que no producen el suficiente número de fotones.

El efecto neto de estos dos factores da lugar a un umbral de detección, bajo el cual un evento que ocurra fuera de los límites de dicho umbral difícilmente pueda ser reconocido. A este nivel se le conoce como umbral de coincidencia y en términos de energía ocurre en valores abajo de 1 keV.

Otro fenómeno el cual influye en todo conteo es el fondo, inevitablemente producido por la radiación presente en el ambiente. Diferentes fuentes de radiación pueden afectar la sensibilidad de la solución de centelleo y el proceso de detección:

1. Radiación cósmica la cual es variable e influenciada por la actividad de las manchas solares y la presión barométrica.
2. Los desprendimientos de las pruebas nucleares los cuales pueden estar contenidos en el aire.
3. Los materiales con los que está construido el laboratorio los cuales pueden tener alguna actividad.
4. La actividad natural en el frasco de vidrio que contiene la muestra y las paredes de los tubos fotomultiplicadores.
5. La radiación directa proveniente de las fuentes de actividad guardadas en el laboratorio, o de aparatos que producen radiación tales como equipos de rayos X y aceleradores lineales.

La muestra en la cámara de conteo y los PMT están rodeados de plomo, con un grosor típico de alrededor de 2 pulgadas (5 cm.) en todas las direcciones. Esto disminuye el fondo a proporciones razonables para todas las mediciones que involucran una actividad baja. El conteo de fondo existe en todas las mediciones que se efectúen y cubre todos los rangos de energía asociados en la detección de los radionúclidos que se estudian en aplicaciones en las ciencias naturales. (CIAN, 1996).

### 5.1.7 Calibración del contador

Antes de realizar cualquier conteo, el contador primero deberá ser calibrado o normalizado. Este procedimiento es requerido para ajustar cada uno de los tubos fotomultiplicadores para el respectivo balance de una muestra y la calibración del espectralaizer, el cual contiene a bordo 4000 canales para análisis multicanal. El procedimiento de calibración ha sido automatizado y es activado usando el protocolo marcado por SNC, el cual posiciona al equipo en autonormalización y calibración, con un estándar de  $^{14}\text{C}$ , libre de interferentes, proporcionado con el contador. Cuando el sistema está dentro de las especificaciones, el estándar  $^{14}\text{C}$  libre de interferentes, dará un valor de tSIE (transformed index of the external Standard) de 1000 +/- 50 unidades. Si el valor de tSIE está por debajo de 950 o por arriba de 1050, el contador está fuera de especificaciones y debe ser calibrado. (Packard, 1995). Además debe verificarse que el equipo cumpla con el valor deseado de Chi-Cuadrado descrito en la sección 5.1.8 numeral 4, y con la eficiencia descrita en la Tabla 5.1.9.

Es recomendado que la autonormalización y calibración sea realizada una vez al día, mientras esté en uso el equipo.

A continuación se dan los pasos para efectuar un procedimiento adecuado a la calibración, de acuerdo a los requerimientos del equipo<sup>1</sup>:

1. Inserte el protocolo etiquetado con SNC en un casete portamuestras.
2. Coloque el estándar  $^{14}\text{C}$  libre de interferentes, proporcionado con el contador, en la primera posición del protamuestras. Cargue el casete portamuestras en el contador.
3. Inicie el procedimiento de normalización. El casete portamuestras será movido a la posición, la muestra se cargará y la calibración iniciará automáticamente.
4. Cuando el procedimiento de calibración es completado, la muestra se podrá descargar y un mensaje, SYSTEM NORMALIZED, será enviado al impresor.

### 5.1.8 Verificación del comportamiento estadístico del contador

Siempre que un nuevo contador se instale, que el contador sufra reparaciones fuertes o después de que el contador se ha calibrado, como fue descrito en la sección 5.1.5, debe comprobarse la estabilidad del contador. Un resultado positivo establecerá la

---

<sup>1</sup> Para realizar una mejor autonormalización es recomendado realizarla con los tres estándares libres de interferentes más conocidos, los cuales son: Carbono 14 ( $^{14}\text{C}$ ), Tritio ( $^3\text{H}$ ) y fondo, colocándolos en el casete portamuestras del contador en este mismo orden y siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 5.1.7; además es de considerar que cada uno de estos, esté dentro de las mismas especificaciones.

fiabilidad de los datos generados. Aunque hay muchas maneras estadísticas de lograr esta tarea, un método conveniente es la prueba del Chi-cuadrado de Pearson.

El conteo de datos siempre se asume que tiene la distribución de Poisson. El propósito de la prueba del Chi-cuadrado de Pearson es establecer la probabilidad, P, de repetidas cuentas en una muestra dada dentro de los límites establecidos de variabilidad. Cuando el valor P está dentro de estos límites, el rendimiento del contador es aceptado como normal. El Chi-cuadrado se define como sigue:

$$X^2 = \frac{\sum_{i=1}^n ((valor\ observado)_i - (valor\ promedio))^2}{valor\ promedio} \quad 5.1.5$$

Donde: n = el número de observaciones, i = valores observados que constituyen n, y el valor promedio es el valor principal de todas las observaciones. (Se asume que el valor promedio es el valor esperado).

Para una distribución de Poisson, el grado de libertad, F, se define como:

$$F = n - 1 \quad 5.1.6$$

El valor más deseable de P es 0.5. En conteos estadísticos, Jarrett ha establecido los límites aceptables de P para quedar entre 0.1 y 0.9. Los valores bajos de P indican variabilidad alta y hacen pensar en inestabilidad del equipo. Los valores altos de P indican la carencia de variabilidad o una conducta no aleatoria del contador que puede ser debido a la generación de una constante, alto nivel de espurio electrónico "ruido" que aparece como cuenta. Esta prueba debe ser hecha usando el estándar de tritio sellado, libre de interferentes. El estándar debe ser contado por 1 minuto, 20 veces, puede ser usado otro período de tiempo, dependiendo, de si el período de tiempo del instrumento es evaluado por su estabilidad. El procedimiento a seguir para la Ejecución de la prueba Chi-Cuadrado es dado a continuación:

1. Inserte el protocolo N° 2 en el casete portamuestras.
2. Coloque el estándar  $^3\text{H}$  libre de interferentes, proporcionado con el contador, en la primera posición del casete portamuestras. Cargue el casete en el contador, en el sitio de la mano derecha del compartimiento de muestras. Remueva todos los demás casetes del compartimiento de muestras.

3. Inicialice el conteo de la muestra. Mueva el casete de muestras a la posición, cargue la muestra e inicialice el conteo. Después de predefinido el tiempo de conteo, los datos de conteo serán impresos, retire la muestra del casete, y el casete será transportado hasta que se retorne a la posición de conteo. En este punto, el experimento es terminado removiendo el casete del contador.
4. Calcule el valor de chi-cuadrado para los 20 conteos. El valor de chi-cuadrado es basado en el total de conteos. El valor deseado está entre 11.65 y 27.2. Si el valor cae por debajo de 11.65 no es alarmante. Esto indica que el contador es muy estable y el bajo valor de chi-cuadrado puede ser atribuido a los tiempos muy cortos bajo los cuales fue ejecutada la prueba. Sin embargo, un valor arriba de 27.2 es preocupante. En este caso, la prueba debe ser repetida y si el contador falla de nuevo, el contador debe ser revisado antes de usos posteriores.

Además de la prueba Chi-cuadrado, para verificar que el contador funciona correctamente al inicio, después de la realización de cambios fuertes efectuado al equipo, es necesario corroborar que, durante el tiempo en el cual se está usando, funcione de igual forma, para esto, es necesario efectuar pruebas de control de calidad, las cuales deben efectuarse continuamente de acuerdo a la Tabla 5.1.3.

#### **5.1.8.1 Verificación de la eficiencia en la medición de Tritio**

1. Inicie la conversación del editor de protocolo presionando la tecla de función F1. Una vez presionada la tecla de función, el sistema pide el número de protocolo.
2. Seleccione un número de protocolo que no esté siendo utilizado e introduzca el número por medio del teclado. Presione la tecla <Intro> y una serie de preguntas del protocolo se presentarán en pantalla.
3. Use valores asignados del sistema, con la excepción siguiente: CUENTAS/VIAL = 3.
4. Presione la tecla F1 dos veces para salir del editor.
5. Configure el transportador de la muestra como sigue:
  - a. Seleccione e inserte de manera correcta el protocolo etiquetado en un casete.
  - b. Cargue un estándar de  $^3\text{H}$  libre de interferentes.
  - c. Inicie el conteo.
6. Calcule la eficiencia de acuerdo a la sección 5.1.4. (Use la función de DECAIMIENTO del instrumento para determinar los valores de DPM de  $^3\text{H}$  corregidos.). La eficiencia mínima aceptable para  $^3\text{H}$  en su ambiente debe ser la descrita en la Tabla 5.1.9.

7. Si la eficiencia de  $^3\text{H}$  está por debajo del mínimo, realice una auto-normalización y Calibración del sistema y repite la prueba. Si los resultados todavía no están dentro de los límites definidos, llame a su representante de servicio técnico local.

**Tabla 5.1.3** Control de calidad rutinario del contador de Centelleo

Parámetro	Procedimiento	Frecuencia	Aceptación
Eficiencia del sistema de acuerdo a sección 5.1.8.1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Usar una fuente sellada sin extinción y de actividad conocida. Se registra la tasa de conteo.</li> <li>• Después de un mes se estima la desviación típica estadística de la distribución (s).</li> <li>• Establecer cartas de control.</li> </ul>	Diaria mientras esté en uso el equipo.	Los valores medidos estarán dentro del intervalo de 2s, considerando el decaimiento de la fuente de referencia.
Fondo del sistema de acuerdo a sección 5.1.8.2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se mide un fondo sellado sin extinción.</li> <li>• Se registra la tasa de conteo.</li> <li>• Después de un mes se estima la desviación típica estadística de la distribución (s).</li> <li>• Establecer cartas de control.</li> </ul>	2 veces al día mientras esté en uso el equipo.	Los valores medidos estarán dentro del intervalo de 2s.

Fuente: OIEA, 2005

### 5.1.8.2 Verificación de los niveles de radiación de fondo

1. Inicie la conversación del editor de protocolo presionando la tecla de función F1. Una vez presionada, el sistema pide el número de protocolo a ser revisado.
2. seleccione un número de protocolo que no esté siendo utilizado e introduzca el número por medio del teclado. Presione la tecla <Intro> y una serie de preguntas del protocolo se presentarán en pantalla.
3. Use valores asignados del sistema, con las excepciones siguientes:
  - a. CUENTAS/VIAL = 10

- b. RADIONUCLIDO: Región A: LL = O, UL = 18.6; Región B: LL = O, UL = 156; Región C: LL = O, UL = 2000
4. Presione la tecla F1 dos veces para salir del editor.
  5. Configure el transportador de la muestra como sigue:
    - a. Seleccione e inserte de manera correcta el protocolo etiquetado en un casete.
    - b. Cargue un estándar de fondo libre de interferentes.
    - c. Inicie el conteo.
  6. El fondo del instrumento puede variar debido a las condiciones medioambientales. Por ejemplo, la altitud y radiación del fondo causarán elevados niveles de fondo. Si el fondo excede tres veces su nivel del fondo normal, avise a su representante local de servicio técnico.

### **5.1.9 Precauciones operacionales y Limitaciones**

1. Use sólo viales de muestras que reúnan las especificaciones recomendadas.
2. Este instrumento debe ser instalado, modificado y reparado, sólo por personal autorizado; cualquier esfuerzo por instalar, modificar o reparar el equipo por personal no autorizado puede causar mayores daños.
3. Se recomienda que la alimentación de energía al instrumento se mantenga en todo momento. La alimentación sólo debe quitarse cuando es necesario. Esto mejorará la estabilidad global del sistema.
4. La temperatura ambiente debe mantenerse dentro de un rango de 15° a 35°C.
5. La humedad ambiental no debe exceder el 85%.
6. El instrumento debe guardarse limpio y libre de todo el material extraño.
7. Evite preparar muestras alrededor del instrumento.
8. Siga toda la rutina de comprobación de rendimiento y los procedimientos de mantenimiento preventivos.
9. Al medir muestras, la tapa debe cerrarse para impedir que material extraño entre en el transportador de la muestra y que el ingreso de luz ultravioleta afecte la muestra.
10. Se recomienda que la unidad no sea posicionada permitiendo luz del sol directa o desprotegido de luz fluorescente que entre en el transportador de la muestra. Esto puede afectar los sensores ópticos dentro del transportador de la muestra y causar el funcionamiento erróneo del transportador de la muestra. También, la luz directa de este tipo puede excitar las muestras y causar resultados erróneos de conteo.

11. Se recomienda que la alimentación eléctrica sea proporcionada por una línea separada que tenga su propio interruptor de aislamiento y fusible o circuito de corte. Si se anticipan perturbaciones excesivas al voltaje de la línea, un transformador de aislamiento o un suministro de poder ininterrumpido pueden ser necesarios.

## **5.1.10 Riesgos del equipo**

### **5.1.10.1 Riesgos eléctricos y mecánicos**

Los funcionamientos normales del sistema no proponen riesgo eléctrico ni mecánico al usuario.

La eliminación de cualquier panel sólo debe ser realizado por personal calificado. Asegure que el receptáculo de corriente directa (A.C.) al que el instrumento se conecta tiene polo a tierra. El instrumento se ha probado para asegurar que, cuando se conecte apropiadamente a un buen receptáculo de A.C., la caída a tierra sea menor a 500  $\mu$ A. 10 amperios de protección son requeridos en líneas de A.C. a la que el instrumento será conectado para 234V de funcionamiento y una protección de 20 amperio para 117V de funcionamiento.

### **5.1.10.2 Riesgos de Radioactividad**

Las cantidades pequeñas de radioactividad normalmente usadas en conteo por centelleo líquido no son riesgosas para el usuario. Si embargo los usuarios deben conservar todas las precauciones de seguridad normales al manejar material radiactivo. Cuando sea posible, recipientes abiertos de material radiactivo, deben mantenerse lejos del transportador de la muestra para evitar derramamientos y por consecuencia, en tiempo fuera de servicio del sistema para evitar contaminación. Si un derramamiento radiactivo ocurre dentro del instrumento, o si una muestra cae dentro del transportador, limpie con materiales radiactivos de limpieza de acuerdo a la sección 5.1.11.1.

Si la unidad está provista con una fuente normal externa, por ninguna razón, intente desmantelar cualquier parte del sistema normal externo o quitar la fuente. También se prohíbe, el abandono o la disposición de la fuente externa por el usuario y sólo serán realizadas por los representantes de servicio técnicos autorizados.

## **5.1.11 Mantenimiento del equipo**

### **5.1.11.1 Limpieza del equipo**

El transportador de la muestra del sistema debe ser limpiado ocasionalmente usando una tela suave humedecida con solución de jabón apacible. Si el sistema tiene la opción de transportador de la muestra refrigerada instalada, verificar mensualmente que el filtro está libre del polvo y suciedad. Limpie el filtro como es requerido.

### **5.1.11.2 Mantenimiento preventivo**

Con la excepción de la inspección y la limpieza, no hay procedimiento de mantenimiento preventivo que pueda ser realizado por el usuario. En el sistema normal el mantenimiento preventivo puede realizarse en una base prescrita bajo un acuerdo de mantenimiento con su proveedor.

El sistema Tri-Carb debe inspeccionarse siempre que un mal funcionamiento del sistema ocurra o por lo menos una vez por semana, para lo siguiente:

1. Chequear que los casetes y superficies del transportador de la muestra estén libres de suciedad u otra materia. El movimiento del casete debe ser liso sin vibración excesiva.
2. Verificar para los conectores eléctricos o mecánicos sueltos (no realice ningún desmontaje.)
3. Garantizar que todas las copias impresas y presentadas sean adecuadas.
4. Asegurar que todos los controles e indicadores están trabajando.

### **5.1.11.3 Mantenimiento correctivo**

Actualmente no hay procedimiento de mantenimiento correctivo que puede ser realizado por el usuario; sin embargo, la Tabla 5.1.4 proporciona una lista de posibles problemas operacionales que pueden ser encontrados por el usuario durante el funcionamiento del sistema normal y sus acciones correctivas asociadas.

**Tabla 5.1.4** Procedimientos de Mantenimiento Correctivo

<b>Problema</b>	<b>Síntoma /Acción</b>
No visualiza	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La característica de protector de pantalla ha borrado la pantalla. Presione la tecla &lt;Alt&gt; para restaurar.</li> <li>• Verifique que el interruptor de poder del equipo y del monitor CRT, están en la posición de encendido.</li> <li>• Presione las teclas &lt;Ctrl&gt;&lt;Alt&gt;&lt;Del&gt; simultáneamente para realizar un diagnóstico de prueba.</li> </ul>
No imprime	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verifique que el interruptor de poder del impresor está en la posición de encendido.</li> <li>• Insuficiente papel. Cargue papel.</li> <li>• Restaure el impresor interrumpiéndolo con el botón de encendido/apagado (ON/OFF), poniéndolo primero en la posición de apagado, y luego recolocándolo en la posición de encendido nuevamente.</li> <li>• Verifique que el impresor está en línea.</li> </ul>
El Transportador de la muestra no responde a órdenes.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verifique que el interruptor de poder del equipo está en la posición de encendido.</li> <li>• Verifique que el número de casetes en la plataforma del transportador de la muestra sea el más apropiado.</li> <li>• Chequee si el mensaje de error se despliega en video por diagnóstico de mal funcionamiento.</li> <li>• Estado de recuperación en marcha.</li> <li>• Imprima una gráfica de la curva de correlación de la eficiencia de DPM.</li> <li>• Cambie el Interruptor de poder de apagado a encendido.</li> </ul>
Movimiento erróneo del transportador de la muestra.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Si los sensores ópticos del transportador de la muestra son afectados por luz brillante, cierre la tapa.</li> <li>• Obstrucción en el transportador de la muestra.</li> <li>• El casete portamuestra no está etiquetado apropiadamente (número de identificación).</li> </ul>

Problema	Síntoma /Acción
Cambiador de muestra inactivo.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verifique que el interruptor del equipo está en la posición de encendido.</li> <li>• Si el ciclo de conteo de todas las muestras ha sido completado, restablezca el ciclo de control e inicialice el conteo.</li> <li>• Conversación en modo ACTIVO, finalice la conversación.</li> <li>• En conversación con un programa con el mismo número como lote de muestra que tiene avanzada la estación de conteo, finalice la conversación.</li> <li>• Verifique el mensaje del error en video y/o impresora para el diagnóstico de mal funcionamiento.</li> <li>• Muestra en posición de conteo, presentación en tiempo cambiante.</li> </ul>
Las muestras no cargan.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Protocolo no definido, defina protocolo. Ciclos completados, restablezca mando del ciclo.</li> <li>• Muestra trasportada fuera de tiempo, ciclos completados en todos los protocolos.</li> <li>• Dimensiones del vial incorrectas.</li> </ul>
Indicador de protocolo desviado.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Protocolo no definido, defina protocolo.</li> <li>• Ciclo completado, restablezca mando del ciclo.</li> <li>• Dañado o etiquetas desconocidas.</li> </ul>
Impresión errónea.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anchura de Papel incorrecta</li> <li>• Papel colocado en el impresor incorrectamente.</li> <li>• Algo obstruye la entrada del papel en el impresor.</li> </ul>
Presentación anormal	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Programa de diagnóstico activado, Presione F1 para volver a la Página de Estado.</li> </ul>
Sistema Bloqueado.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El sistema no reacciona a cualquiera función de entrada. Presione simultáneamente las teclas &lt;Ctrl&gt;&lt;Alt&gt;&lt;Del&gt;.</li> <li>• Apague el equipo y espere de 10 a 15 segundos; luego enciéndalo.</li> <li>• Si estos procedimientos o corrigen el problema, llame a su representante de servicio técnico.</li> </ul>

### 5.1.12 Especificaciones del tipo de viales para el análisis

Varios tipos de viales son usados con este sistema Tri-Carb. De la Tabla 5.1.5 a la Tabla 5.1.7 se especifican las dimensiones aceptables del para su uso con el sistema.

La capacidad máxima de muestra para viales grandes es de 22 mL y para viales pequeños es de 10 mL. Además de estos dos, existe un tercero, un tanto más pequeño (para análisis donde no se requiera demasiada cantidad de muestra), cuya capacidad es de 4 mL.

**Tabla 5.1.5** Dimensiones requeridas para definir el tamaño de viales grandes

Item	Mínimo (mm)	Máximo (mm)
Diámetro de la tapa	22.0	Menor al diámetro del vial
Diámetro del vial	26.0	28.1
Altura del vial	58.4	63.0
Grosor de la base	0.5	2.8
Grosor de la tapa	0.5	3.2

**Tabla 5.1.6** Dimensiones requeridas para definir el tamaño de viales pequeños

Item	Mínimo (mm)	Máximo (mm)
Diámetro de la tapa	13.0	Menor al diámetro del vial
Diámetro del vial	14.5	17.8
Altura del vial	53.0	58.0

**Tabla 5.1.7** Dimensiones requeridas para definir el tamaño de viales de 4 mL

Item	Mínimo (mm)	Máximo (mm)
Diámetro de la tapa	12.0	Menor al diámetro del vial
Diámetro del vial	12.7	14.5
Altura del vial	53.0	58.0

## 5.1.13 Datos Generales y Requerimientos

### 5.1.13.1 Datos Generales

Fabricante: Canberra-Packard Instrument

Modelo: Tri-Carb 2100TR

Serie: A210001

Procedencia: Viena, Austria

Ingreso al CIAN: Marzo/1996<sup>1</sup>

Rango de energía: (0-2000) keV

Fuente normal externa: <sup>133</sup>Ba, 18,8  $\mu$ Ci  $\pm$  17%

### 5.1.13.2 Requerimientos eléctricos

117 Vac + 10%, 50/60 Hz, 20 amperios de protección

220 Vac + 10%, 50/60 Hz, 10 amperios de protección

Impulso de consumo < 900 VA; 1150 VA con opción de control de temperatura

### 5.1.13.3 Requerimientos Medioambientales

Temperatura de operación: (15-35) °C

Humedad relativa: (30-85) %

## 5.1.14 Datos típicos de rendimiento<sup>2 3</sup>

**Tabla 5.1.8** Fondo observado en modo de conteo normal (NCM)

Isótopo	Energía (keV)	Promedio (CPM) <sup>4</sup>
<sup>3</sup> H	0 -18.6	17.3
<sup>14</sup> C	0 -156	24.3

1 La orden de recibo es presentada en el anexo E, en el cual se especifican los accesorios del Contador.

2 Los valores para la eficiencia, el fondo y la E<sup>2</sup>/B, por el NCM fueron determinados usando un juego de estándares sellados de viales grandes de vidrio con P.N. 6008400 y 6008500; trazados de NIST a PerkinElmer. En modo de conteo de alta sensibilidad los valores fueron determinados usando un juego de estándares sellados de viales grandes de vidrio, con P.N. 6018914; trazados de NIST a PerkinElmer.

3 Todos estos valores fueron recolectados por PerkinElmer.

4 Comparar con valores de fondo dados para centelleo líquido de Tabla 5.1.2.

**Tabla 5.1.9** Eficiencia mínima aceptable en NCM<sup>1</sup>

Isótopo	Energía (keV)	Eficiencia (%)	
		Vial grande	Vial pequeño
<sup>3</sup> H	0-18.6	60	58
<sup>14</sup> C	0-156	95	94

**Tabla 5.1.10** Figura de mérito ( $E^2/B$ ) en NCM

Isótopo	Energía (keV)	( $E^2/B$ )
<sup>3</sup> H	1-18.6	180
<sup>14</sup> C	4-156	380

**Tabla 5.1.11**  $E^2/B$ , Modo de conteo de alta sensibilidad

Isótopo	Energía (keV)	( $E^2/B$ )
<sup>3</sup> H	1-12.5	300
<sup>14</sup> C	14.5-97.5	950

**Tabla 5.1.12**  $E^2/B$ , Modo de conteo en niveles muy bajos

Isótopo	Energía (keV)	( $E^2/B$ )
<sup>3</sup> H	1-12.5	500
<sup>14</sup> C	14.5-97.5	1400

---

<sup>1</sup> Para especificaciones del tipo de vial consultar sección 5.1.12.

## 5.2 REGULADOR CON REÓSTATO VARIABLE Y AGITADOR MAGNÉTICO<sup>1 2</sup>

### 5.2.1 Datos Generales

Fabricante: IKA WORKS, Inc.

Modelo: RH Basic.

Serie: 03.110111.

Año de fabricación: 1998.

Fabricado bajo norma: ISO 9001.

### 5.2.2 Medidas de seguridad

Cuando se usan equipos eléctricos precauciones básicas se deben tomar para reducir el riesgo de incendio, choque eléctrico y lesión personal, incluyendo las siguientes:

1. Lea todas las instrucciones antes de usar.
2. Remueva el cable de conexión de la unidad o de la pared para desconectar cuando se vaya a hacer servicio, limpieza, o para cualquier otra razón.
3. Para reducir el riesgo de choque eléctrico, no sumerja el equipo en agua o líquidos.
4. Refiérase a las instrucciones para limpieza.
5. Asegúrese que el cable de conexión eléctrica que viene con su equipo cumple con sus requisitos AC (Corriente alterna).
6. Use solamente cable de conexión eléctrica de tres puntas (conexión a tierra) con esta unidad.
7. No trate de operar esta unidad si encuentra algún defecto o daño. Por favor devuelva la unidad al centro de servicio para ser examinada, reparada, o hacerle los ajustes eléctricos o mecánicos necesarios.
8. Use este equipo solamente para el propósito que fue diseñado.
9. Para evitar choque eléctrico, no abra esta unidad. Recurrir a personal calificado solamente.
10. Cuando se esté trabajando sin el termómetro de contrato, el conector gris debe estar conectado. De lo contrario, el calentador no trabajará.

---

<sup>1</sup> Fuente: Works, s.f.

<sup>2</sup> El regulador se presenta en la Figura C.3

11. Si el control principal de calentamiento no funciona adecuadamente, la temperatura interna puede sobrepasar la permitida. Antes de que el potenciómetro se destruya, la unidad se apaga. Si esto ocurre, apague y permita un tiempo para que la unidad se enfríe, y después encienda el interruptor de calentamiento.
12. Si los líquidos con los que está trabajando caen sobre el equipo, limpie inmediatamente.

### 5.2.3 Precauciones

1. Cuando se manejen productos químicos peligrosos, use protección adecuada para sus manos y ojos.
2. El peso de los objetos en la placa no debe sobrepasar las 33 libras (15 Kg.).
3. No use recipientes que sean más grandes que el diámetro de la superficie de calentamiento (5.5" ó 140 mm.).
4. Recuerde usar precaución cuando esté calentando o agitando recipientes de diámetro pequeño porque se pueden voltear fácilmente.
5. No lo use cerca de productos químicos inflamables.
6. Para calentar líquidos inflamables, un controlador externo de temperatura se requiere y debe ser instalado. El controlador apaga el agitador magnético antes de que el medio alcance el punto de encendido.
7. El RH basic no debe ser usado en cuartos con materiales explosivos.
8. El instrumento debe ser colocado sobre una superficie a prueba de incendios o que no sea inflamable.
9. Evite contacto con la placa calefactora, puede estar caliente (temp. máxima 450°C).
10. También se debe tener cuidado cuando se usa este equipo cerca de equipos donde se guarden datos, ya que puede resultar en pérdida de estos.
11. Antes de encender el instrumento, por favor asegúrese que su voltaje es el correcto con el indicado en la placa. Si el voltaje no es el mismo, no lo encienda.
12. Para líquidos por encima de 500 mPas, el acoplamiento entre el magneto no es suficientemente fuerte para hacer que la barra magnética se mueva. No se recomienda el uso del RH basic para este propósito.
13. Los vasos o embudos deben ser a prueba de campos magnéticos (vidrio, acero inoxidable, o aluminio).
14. No use barras magnéticas de más de 60 mm. de largo.

### 5.2.4 Agitación

1. La función de agitación se comienza, controla y para con el botón derecho.
2. Coloque una barra magnética dentro del vaso y colóquelo en la mitad de la placa.
3. Cuando gire el control en sentido de las manecillas del reloj, la luz del indicador de agitación se enciende.
4. La velocidad se puede ajustar desde 150 hasta 1200 revoluciones por minuto (rpm). El motor gira en sentido contrario a las manecillas del reloj.
5. Para detener la agitación, gire el control en sentido contrario a las manecillas del reloj.

### 5.2.5 Calentamiento

1. El calentamiento se inicia, controla y para con el botón izquierdo.
2. Para iniciar el calentamiento, gire el control en sentido de las manecillas del reloj, la luz del indicador de temperatura se enciende.
3. La temperatura de la placa puede ser ajustada desde 50 hasta 450 °C.
4. Para disminuir la temperatura gire el control en sentido inverso a las manecillas del reloj.

### 5.2.6 Limpieza

1. Desconecte la unidad.
2. Limpie cuidadosamente con un trapo humedecido en agua tibia.
3. No lo limpie con acetona o líquidos orgánicos, excepto alcohol.
4. En casos extremos, utilice alcohol de un grado medio.
5. Secarlo completamente.
6. Para evitar choques eléctricos, no abra la unidad. Esto debe ser realizado por personal calificado. Nunca sumerja el equipo en agua u otros líquidos.
7. Si algún líquido inflamable o tóxico se derrama por encima o cerca de la unidad, por favor referir a su unidad de materiales peligrosos para limpiar o descontaminar, o contactar al fabricante.

## 5.2.7 Normas y regulaciones

**Tabla 5.2.1** Datos técnicos

EMV-regulación	89/336/EWG
Internacional	IEC 1010
Voltaje	115 V (AC) $\pm$ 10%, 60 Hz.
	230 V (AC) $\pm$ 10%, 50/60 Hz.
Protección contra choque eléctrico	I (Conexión a tierra)
Cable	2 + Conexión a tierra (fase simple)
Consumo de energía	515 VA
Fusible a 115V	2x5 Amp (T)
Fusible a 230V	2x2.5 Amp (T)

**Tabla 5.2.2** Condiciones ambientales de operación

Temperatura	(5-40)°C ó (41-104)°F
Humedad Relativa	Máximo de 85% para temperaturas de hasta 31°C, disminuyendo a un nivel de 50% a 40°C.
Altitud máxima	2000 m.
Duración de operación	100%
Clase de protección	IP 21 (DIN 40050)
Radio protegido	Conforme a VDE 0871
Grado de polución	2
Categoría de voltaje excesivo	II

## 5.3 BALANZA ANALÍTICA<sup>1 2</sup>

### 5.3.1 Datos Generales

Fabricante: Mettler Toledo.

Modelo: AG245.

Serie: 1118130041.

Fabricada bajo normas certificadas: ISO 9001 e ISO 14001.

Fecha de ingreso al CIAN: Mayo/1999.

Precisión: 41g/0.01mg, 210g/0.1mg.

Auto-calibración con una sola pesa.

### 5.3.2 Elementos de indicación, mando y conexión de la balanza

#### *Parte Anterior*

1. Indicador.
2. Elemento de acoplamiento izquierdo para ventanillas de corta aires.
3. Mango de ventanilla izquierdo.
4. Placa de la cámara de pesada.
5. Corta-aires anular.
6. Platillo.
7. Ventanilla de corta-aires izquierda.
8. Ventanilla de corta-aires con mango deslizador.
9. Corredera para instrucciones de manejo resumidas.
10. Ventanilla de corta-aires derecha.
11. Mango de ventanilla derecha.
12. Elemento de acoplamiento derecho para ventanillas de corta-aires.
13. Teclas de mando.

#### *Parte Posterior*

14. Pata roscada.

---

1 Fuente: Mettler, 1998.

2 La imagen de la balanza se presenta en la Figura C.1

- 15. Montura para seguro antirrobo.
- 16. Toma de conexión para alimentador.
- 17. Conexión de interfase LocalCAN.
- 18. Control de nivelación.

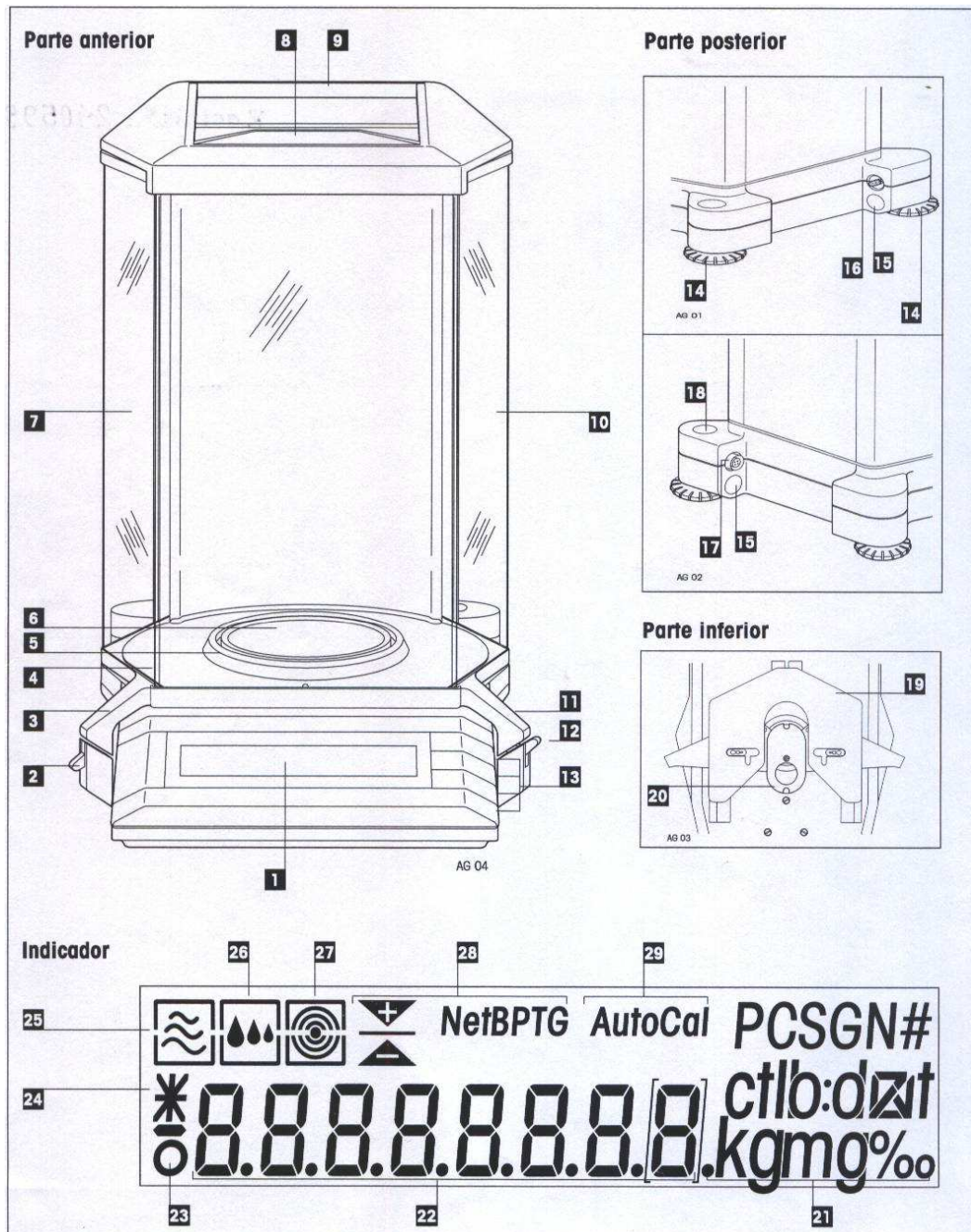


Figura 5.3.1 Partes de la balanza

**Parte Inferior**

19. Mecanismo para accionamiento del corta aires.
20. Tapa de abertura para pesadas debajo de la balanza.

**Indicador**

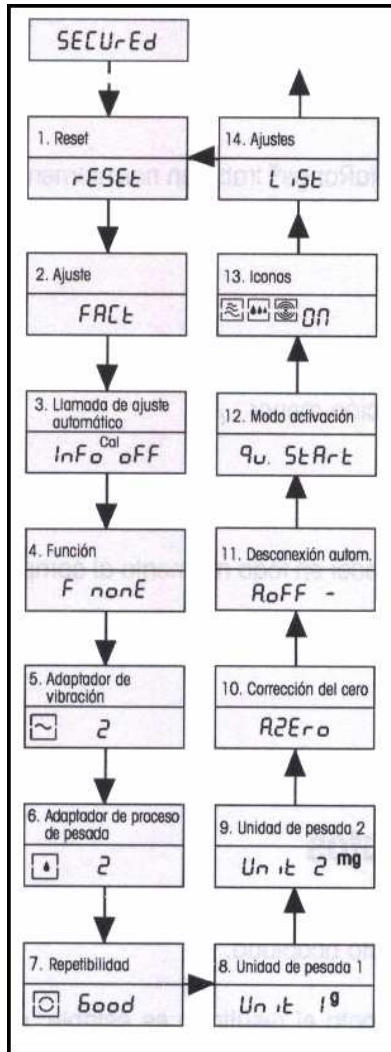
21. Unidades de pesada.
22. Indicador alfanumérico (resultado, menú, etc.).
23. Símbolo del detector de estabilidad.
24. Símbolo para resultado calculado.
25. Indicador de estado del adaptador de vibración.
26. Indicador de estado del adaptador de proceso de pesada.
27. Indicador de estado de la repetibilidad.
28. Indicadores de función para aplicaciones especiales.
29. Indicador de modo de calibración.

**5.3.3 Medidas de Seguridad**

1. Utilice la balanza exclusivamente en interiores cerrados.
2. No debe operar con ellas en ambiente expuesto a explosiones y sólo debe utilizar enchufes con toma de tierra.
3. Utilice únicamente el alimentador suministrado con la balanza y asegúrese de que el valor de tensión grabado coincide con la tensión de red local.
4. Utilice con la balanza sólo accesorios y aparatos periféricos correspondientes que están adaptados de forma óptima a su balanza.
5. La balanza es de fabricación robusta, pero es un instrumento de precisión. Trátelo por tanto con cuidado y se lo agradecerá con un servicio de muchos años sin problemas.
6. No manipule el teclado de la balanza con objetos puntiagudos.
7. No abra la balanza, pues no contiene piezas que el usuario pueda mantener, reparar o sustituir.

### 5.3.4 Uso del Menú

El menú le permite adaptar la balanza a sus necesidades de pesada específicas. En él puede modificar los ajustes de su balanza y activar funciones.



El menú contiene 14 opciones diferentes, cada una de ellas con varias posibilidades de elección:

1. Reset: Llamada del ajuste de fábrica.
2. Calibración: Preajustes para el modo y la comprobación de la calibración.
3. Llamada de ajuste automático<sup>1</sup> <sup>2</sup>: Activación o desactivación de llamada de ajuste en el indicador.
4. Función<sup>3</sup>: Preselección de la función que debe estar disponible por pulsación en la operación de pesada.
5. Adaptador de vibración: Adaptación de la balanza a las condiciones ambientales.
6. Adaptador de proceso de pesada: Adaptación de la balanza a distintos modos de pesada.
7. Repetibilidad: Elección de la repetibilidad del resultado.
8. Unidad de pesada 1<sup>1</sup>: Especificación de la 1a unidad de pesada con que la balanza debe mostrar los resultados.
9. Unidad de pesada 2<sup>3</sup>: Especificación de la 2a unidad de pesada con que la balanza debe mostrar los resultados.
10. Corrección del cero: Activación o desactivación de la corrección automática del cero (cero automático).

11. Desconexión automática: Preselección del tiempo al cabo del cual la balanza debe desconectarse automáticamente.

12. Modo activación<sup>1</sup>: Comienzo sin o con test de indicador.

13. Iconos: Activación o desactivación de los iconos.

14. Ajustes: Salvaguardia o impresión de todos los ajustes de menú.

<sup>1</sup> La balanza en versión verificada tiene ajustada la unidad de pesada de forma fija, tal que no puede cambiarse.

<sup>2</sup> Esta opción sólo aparece cuando en la opción 3 no se ha seleccionado "FACT" ó "CAL oFF".

<sup>3</sup> En las balanzas en versión verificada sólo son seleccionables las unidades de pesada estipuladas por la ley de verificación específica del país.

### **5.3.5 Nivelación de la balanza**

A fin de garantizar en todo momento resultados repetibles, la balanza ha de estar en posición exactamente horizontal. Para compensar pequeñas desigualdades de la superficie de apoyo la balanza se puede nivelar girando las dos patas roscadas de atrás hasta que la burbuja de aire se situé en el centro del control de nivelación.

### **5.3.6 Ajustes de la balanza**

#### **5.3.6.1 Ajuste (calibración) con pesa interna**

De acuerdo con el ajuste elegido en el menú, el ajuste puede ser totalmente automático con la pesa interna incorporada (FACT) o semiautomático.

#### **5.3.6.2 Ajuste (calibración) interno totalmente automático FACT**

Su balanza sale de fábrica preparada para el ajuste totalmente automático con la pesa interna de ajuste.

#### **5.3.6.3 Ajuste (calibración) interno semiautomático**

Si la balanza se encuentra fuera de la tolerancia de ajuste, y dependiendo de si se ha ajustado en el menú la llamada de ajuste automático, la balanza le pide, mediante «Cal» parpadeante en la pantalla, que ajuste (calibre) por pulsación con la pesa interna. En las balanzas en versión verificada, el ajuste (calibración) se realiza automáticamente con la pesa interna, de acuerdo con la ley de verificación específica del país.

Si quiere calibrar su balanza con la pesa interna, proceda de la forma siguiente;

1. Asegúrese de que en el menú está seleccionado "FACT" o el ajuste con pesas internas (Cal int)".
2. Asegúrese también de que el platillo está descargado y cierre las ventanillas del corta-aíres (si existe). No hace falta tarar antes del ajuste.
3. Inicie el proceso de ajuste por pulsación larga de la tecla «Cal». La balanza indica brevemente que se ajusta con la pesa interna.

Durante el ajuste se siguen los pasos siguientes:

1. Se carga la pesa de ajuste interna.
2. Se retira la pesa de ajuste interna.
3. La balanza procesa los resultados del ajuste.
4. La balanza comunica la terminación con éxito del ajuste.
5. La balanza vuelve automáticamente al modo pesada.
6. En cualquier momento se puede interrumpir un ajuste (calibración) en marcha por pulsación corta de la tecla «C».
7. Si no es posible un ajuste como es debido (p. ej. a causa de vibraciones), la balanza cancela el proceso de ajuste y el indicador señala "Abort". Pulse la tecla «C» para borrar este mensaje y empiece otra vez el proceso.
8. Si la balanza tiene conectada una impresora, el ajuste (calibración) se imprime automáticamente de acuerdo con GLP.

#### **5.3.6.4 Calibración con pesas externas (VariCal)**

De acuerdo con el ajuste elegido en el menú, la calibración se puede hacer con la pesa incorporada o con una pesa externa. La balanza sale de fábrica ajustado a la calibración con pesa interna. Si quiere calibrar su balanza con una pesa externa<sup>1 2</sup>, proceda de la forma siguiente:

1. Asegúrese de que en el menú está seleccionada la "Calibración con pesas externas (VariCal)"
2. Asegúrese de que el platillo está descargado y cierre las ventanillas del corta-aíres. No hace falta tarar antes de la calibración.
3. Comience el proceso de calibración por pulsación larga de la tecla «Cal». La balanza indica brevemente que se calibra con una pesa externa
4. La balanza le pide ahora que elija el peso deseado
5. Si no desea calibrar con el peso propuesto, puede elegir otro peso<sup>3</sup> por pulsación corta de la tecla «↶». Las pesas disponibles dependen del modelo.
6. Confirme el peso elegido con la tecla menú « [→] ». Con ello se activa el proceso de calibración, La balanza determina el cero.

---

1 Si no es posible una calibración correcta (p. ej. a causa de vibraciones), la balanza cancela el proceso de calibración y el indicador señala "Abort". Pulse la tecla «C» para borrar este mensaje y empiece otra vez el proceso de calibración. Puede cancelar en cualquier momento la calibración en marcha por pulsación corta de la tecla «C».

2 En cualquier momento puede cancelar la calibración en marcha por pulsación corta de la tecla «C».

3 Esta posibilidad no existe en las balanzas en versión verificada.

7. A continuación se le pide que cargue el peso.
8. Ponga el peso pedido en el centro del platillo.
9. Durante la calibración aparecen los segmentos horizontales.
10. Una vez concluido el proceso de calibración se le pide que quite el peso.
11. Una vez descargada la balanza indica el fin del proceso de calibración y regresa al modo pesada.
12. Si la balanza tiene conectada una impresora, el ajuste se imprime automáticamente de acuerdo con GLP.

### **5.3.7 Prueba de la balanza con pesa interna o externa**

En cualquier momento usted puede comprobar la exactitud de su balanza. Esta comprobación se realiza con la pesa incorporada o bien con pesas externas, dependiendo de su ajuste en el menú.

#### **5.3.7.1 Prueba de la balanza con la pesa interna<sup>1 2</sup>**

1. Asegúrese de que se ha seleccionado el "Test de la balanza con la pesa interna (test int)" en el menú.
2. Asegúrese de que el platillo está descargado y cierre las ventanillas del corta-aires. No hace falta tarar antes del test.
3. Active el proceso por pulsación larga de la tecla «Cal». La balanza confirma brevemente que la comprobación se realiza con la pesa interna.

Durante la comprobación aparecen las indicaciones siguientes:

1. Se carga la pesa interna.
2. La balanza determina el cero.
3. La balanza confirma que la prueba está hecha.
4. La balanza muestra ahora durante 10 segundos la diferencia (desviación) entre la calibración y la pesada de comprobación actual.
5. Una vez concluida la prueba, la balanza vuelve automáticamente al modo pesada.

---

1 Si no es posible una calibración correcta (p. ej. a causa de vibraciones), la balanza cancela el proceso de la prueba y el indicador señala "Abort". Pulse la tecla «C» para borrar este mensaje y empiece otra vez el proceso de comprobación.

2 En cualquier momento puede cancelar una prueba en marcha por pulsación corta de la tecla «C».

6. Si su balanza tiene acoplada una impresora, se imprime automáticamente la desviación calculada.

#### **5.3.7.2 Prueba de la balanza con pesas externas<sup>1 2</sup>**

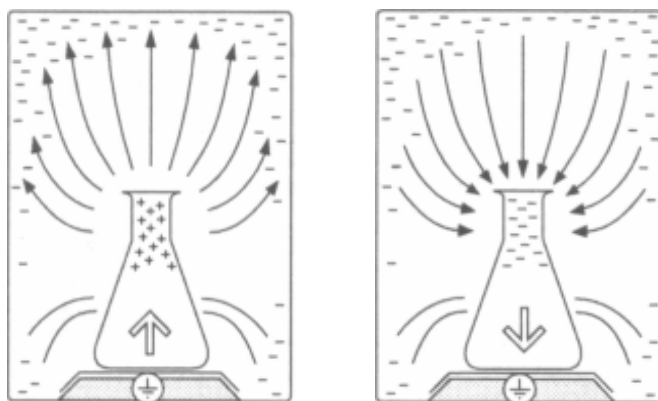
1. Asegúrese de que se ha seleccionado el "Test de la balanza con pesas externas (test E)" en el menú.
2. Asegúrese de que el platillo está descargado y cierre todas las ventanillas del cortavientos. No hace falta tarar antes del test.
3. Comience el proceso de comprobación por pulsación larga de la tecla «Cal». La balanza confirma brevemente que la comprobación se realiza con una pesa externa.
4. La balanza le pide ahora que cargue la pesa externa.
5. Durante la comprobación aparecen los segmentos horizontales.
6. La balanza le pide ahora que retire su peso.
7. Una vez retirado el peso, la balanza procesa los resultados de la comprobación.
8. La balanza confirma que el test está hecho y acto seguido vuelve automáticamente al modo pesada.
9. Si su balanza está conectada a una impresora, se imprime automáticamente el peso calculado de la pesa de control externa, Ahora puede anotar a mano en el informe el peso teórico "Target" y la desviación "Diff".

#### **5.3.8 Acondicionamiento apropiado de la balanza**

Las balanzas analíticas modernas, como las balanzas AG, trabajan hoy con tanta perfección que es posible prescindir de salas especiales y mesas de piedra para pesar. La electrónica más reciente acorta los tiempos de pesada y permite la adaptación a las más variadas condiciones ambientales, con lo que las balanzas se pueden integrar directamente en procesos de producción. Ciertamente es que ni siquiera hoy deben despreciarse las influencias ambientales. Generalmente se trata de efectos físicos que ocasionan variaciones de peso medibles para las balanzas analíticas (p. ej. por evaporación lenta, absorción de humedad, etc.), o de fuerzas actuantes sobre la carga (magnetismo, electrostática, etc.), que la balanza interpreta como cambios de peso. En este capítulo encontrará información de ayuda para identificar tales influencias y eliminar o reducir sus efectos.

### 5.3.9 Precauciones para un funcionamiento apropiado

#### 5.3.9.1 *La electricidad estática de cargas y recipientes*



**Figura 5.3.2** Cargas electrostáticas.

Esta electricidad estática aparece con frecuencia en locales con calefacción por aire seco (menos de un 40 % de humedad relativa) y en materiales de vidrio o de plástico, produciendo fuerzas que pueden afectar a la pesada. Ello se traduce en resultados continuamente cambiantes e inestables del indicador.

En algunos casos basta con poner la carga en un recipiente metálico.

Utilice siempre el menor recipiente de pesada posible, ya que el error tiende a aumentar con el tamaño del recipiente.

Eleve la humedad del aire con un humidificador de aire.

Utilice una pistola antiestática comercial o un spray antiestático, sí bien esto no da buen resultado con todos los materiales, en muchos casos funciona.

#### 5.3.9.2 *Cargas o recipientes magnéticos*

El magnetismo de una carga puede hacer que el resultado dependa de la posición de la carga en el platillo y que el resultado se reproduzca mal. Las fuerzas magnéticas son interpretadas erróneamente por la balanza como carga adicional.

En algunos casos sencillos basta con aumentar la distancia entre la carga y el platillo. Ponga para ello la carga sobre un recipiente metálico no magnético (p. ej. aluminio) o de vidrio. Como alternativa puede utilizar la abertura de suspensión de su balanza y pesar por debajo.

Cuando sea posible debe intentar desmagnetizar la carga o el recipiente.

Ponga la carga en un recipiente magnéticamente blando para apantallar las fuerzas magnéticas.

### **5.3.10 Mantenimiento y Limpieza**

#### **5.3.10.1 La limpieza simple**

Separe el platillo y luego la placa de la cámara de pesada. Limpie ésta con un pincel apropiado

#### **5.3.10.2 La limpieza general**

1. Quite la balanza de la alimentación eléctrica.
2. Retire el platillo.
3. Retire la placa de la cámara de pesada.
4. Cierre ambas ventanillas de la cámara.
5. Retire la corredera con las instrucciones de manejo resumidas.
6. Seguidamente retire de la balanza los cristales de la ventanilla superior de la cámara, con cuidado hacia atrás. Sostenga el cristal inferior para que no caiga al suelo.
7. Suelte el bloqueo de la tapa de la cámara.
8. Saque con cuidado hacia arriba la tapa de la cámara.
9. Retire el cristal delantero y saque de su guía las dos ventanillas laterales de la cámara hacia arriba. Estas dos ventanillas solo se pueden retirar si está adelante del todo (“cerradas”).
10. Limpie todas las piezas sueltas desmontadas y la propia balanza<sup>1</sup>.
11. Vuelva a ensamblar la balanza en orden inverso. Al colocar las ventanillas laterales de la cámara de pesada, haga que descansen correctamente en su ranura guía<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> No utilice nunca agentes de limpieza por frotado o disolventes fuertes.

<sup>2</sup> No olvide enclavar la tapa de la cámara de pesada.

### 5.3.11 Características técnicas y accesorios

**Tabla 5.3.1** Alimentación eléctrica

AC/AC alimentador	115 V, -20%+15%, 50/60 Hz, 195mA,	Sek: 12V, 50/60HZ, 1,25A
Cable de red	230 V, -20%+15%, 50/60 Hz, 90mA,	Sek: 12V, 50/60HZ, 1,25A
Protección	Disyuntor de protección térmica	
balanza	9.5-17.5 V, 50/60 Hz, 7 $\mu$ A	9-20 V = 0.7 W

**Tabla 5.3.2** Condiciones ambientales para la balanza<sup>1</sup>

Altura sobre nivel medio del mar	hasta 4000 m
Temperatura	5-40°C
Humedad atmosférica	80% RH @ + 30°C
Categoría de sobrevoltaje	II
Grado de ensuciamiento	2

#### Equipo estándar

Balanza completa con abertura para pesar por debajo, dispositivo para seguro antirrobo e instrucciones de manejo resumidas integradas, funda protectora para teclado e indicador, pincel de limpieza, alimentador, soporte para alimentador, cable de red, instrucciones de manejo, corta-aíres anular.

<sup>1</sup> Utilice la balanza exclusivamente en interiores cerrados.

**Tabla 5.3.3** Características técnicas<sup>1</sup>

Precisión de indicación	0.1 mg/0.01 mg
Capacidad máxima	210g/41g
Zona de tarado	0...210g/0... 41g
Repetibilidad (s)	0.1mg/0.02mg
Linealidad <sup>2</sup>	±0.2mg/±0.03mg
Tiempo de estabilización (típico)	5 s

**Tabla 5.3.4** Ajuste<sup>3</sup>

Con pesa interna	200 g
Con pesas externas	40/100/200 g

**Tabla 5.3.5** Sensibilidad

Deriva de temperatura <sup>2</sup>	±1.5 ppm/°C
Deriva a largo plazo <sup>4</sup>	±0.003%
Interfase	Interfase universal LocalCAN.
Platillo	85 mm. Acero inoxidable.
Altura útil sobre el platillo	240 mm.

---

1 Valores en el campo fino.

2 En el intervalo de temperatura de (10-30)°C.

3 Interno, totalmente automático (FACT) activado a motor. Posibilidad de prueba para el control de la sensibilidad.

4 Desviación de sensibilidad/año a partir de la prima puesta en funcionamiento con autocalibración FACT activada.

## 5.4 BOMBA PARA RECIRCULACIÓN DE REFRIGERANTE<sup>1 2</sup>

### 5.4.1 Generalidades y especificaciones

Fabricante: Little Giant  
 Modelo: NK-2  
 N° de serie: 527003  
 Fabrica en: Oklahoma

**Tabla 5.4.1** Especificaciones de la bomba

	Potencia (HP)	1/40
	Voltaje (V)	115
	Descarga (Plg)	1/4
Consumo	Corriente (Amp)	1.7
	Potencia (W)	100
Galones por hora a la altura de	1'	325
	3'	300
	5'	270
	10'	130
	Altura máxima (pie)	12.3
	Presión (PSI)	5.3
	Longitud de cable	6'
	Dimensiones (Plg)	4.7 x 5.0 x 4.6

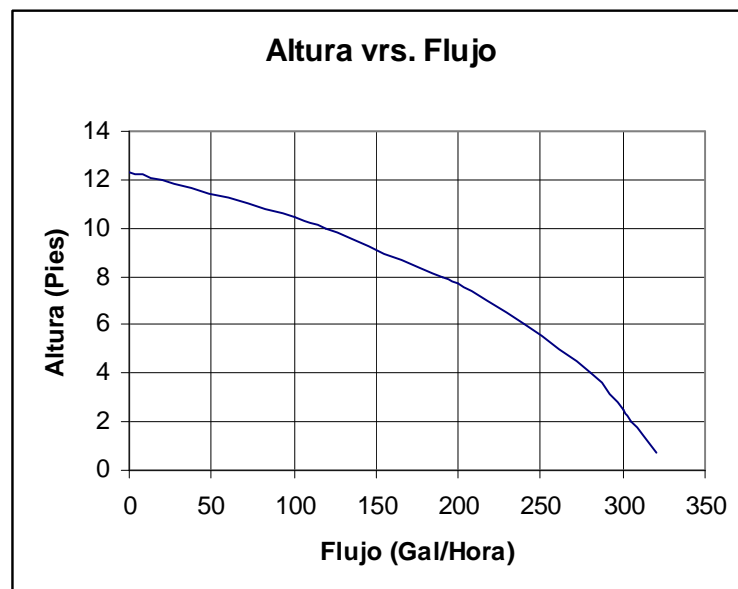
1 Fuente: Little, 2002.

2 La bomba se presenta en la Figura C.2

### 5.4.2 Rendimiento de la bomba

**Tabla 5.4.2** Rendimiento

Flujo (Gal/Hora)	Altura (Pies)
0	12.3
20	12.0
100	10.5
120	10.0
190	8.0
200	7.7
240	6.0
280	4.0
300	2.5
305	2.0
320	0.8



**Figura 5.4.1** Rendimiento de la Bomba con respecto a la altura

### 5.4.3 Identificación de la bomba

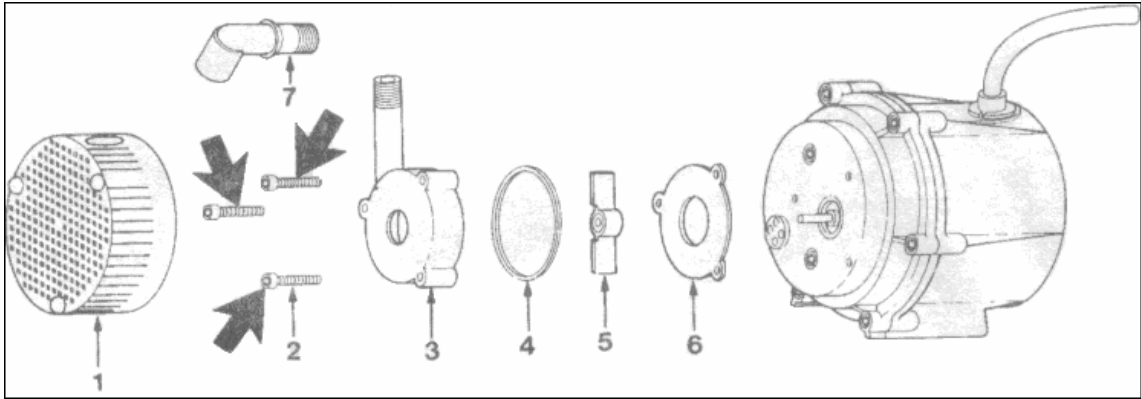


Figura 5.4.2 Bomba NK-2

Tabla 5.4.3 Partes de la Bomba

Nº	Función	Descripción
1	Filtro	polietileno
2	Tornillos	# 8 – 18 * 1", SS
3	Salida	Nailon
4	Empaque	Nitrilo
5	Embolo	Nailon
6	Plato	Nailon
7	Codo	Nailon

### 5.4.4 Características de la bomba

1. Completamente sumergible.
2. Servicio de trabajo continuo.
3. Resistente a la corrosión y al óxido debido a un recubrimiento de nailon.
4. Contiene alto contenido de aceite para la extensión de su vida útil y la rápida disipación del calor. La succión protegida disminuye la aspiración de basura.
5. Protección de carga térmica excesiva.

### 5.4.5 Normas de seguridad

1. Cerciórese de que la unidad se encuentra desconectada de la fuente de electricidad, antes de tratar de reparar o quitar cualquier pieza.
2. No utilice la bomba para bombear líquidos combustibles o explosivos, tales como gasolina, petróleo combustible, kerosene, etc. No la utilice en ambientes explosivos. La bomba solamente debe utilizarse en líquidos compatibles con los materiales de sus elementos integrantes.
3. No manipule la bomba con las manos mojadas, ni mientras se encuentre en una superficie mojada o húmeda o entre el agua.
4. Esta bomba está dotada de un cable de puesta a tierra, un enchufe tomacorriente de puesta a tierra o ambas cosas. Para reducir el riesgo de choque eléctrico, cerciórese de que se encuentre conectada a un receptáculo de puesta a tierra, debidamente puesto a tierra.
5. En cualquier instalación en la cual puedan producirse daños materiales/o lesiones personales causados por bombas que no funcionan o tienen escapes, debido a interrupciones del servicio eléctrico, a obstrucciones de la tubería de descarga o a cualquier otra razón debe utilizarse un sistema de seguridad, una alarma o ambos.
6. Sostenga la bomba y la tubería durante el ensamblaje y la instalación. La falta de soporte puede ocasionar roturas de la tubería, caídas de la bomba, fallas de los cojinetes del motor, etc.
7. Si la bomba es una bomba llena de aceite, la caja del motor viene de fábrica llena de un lubricante dieléctrico, para proporcionar una termotransferencia óptima del motor y una lubricación permanente de los cojinetes. El uso de cualquier otro lubricante podría causar averías. Este lubricante no es tóxico; no obstante, si escapa de la caja del motor, puede quitarse rápidamente de la superficie del agua, colocando sobre ella toallas de papel u otro material absorbente para embeberlo, con el fin de no perturbar la vida acuática.

### 5.4.6 Conexiones eléctricas<sup>1</sup>

1. No la conecte a un voltaje distinto del indicado.
2. Si la bomba está dotada de un enchufe eléctrico de tres dientes, el tercer diente es para ponerla a tierra, con el fin de prevenir el peligro de posibles choques eléctricos. No quite el tercer diente del enchufe. Se recomienda un circuito de ramal independiente. No utilice cables de extensión. No corte el enchufe del cable.
3. Si el cable viene dotado de hilos conductores forrados, cerciórese de que los hilos conductores se encuentren conectados correctamente a una fuente de electricidad. El hilo verde o amarillo, es el de puesta a tierra; el hilo azul o blanco y el marrón o negro, son hilos con corriente.

### 5.4.7 Funcionamiento

Las bombas de la serie NK están destinadas a usos que requieren la sumersión. La bomba debe colocarse con la rejilla como base, o sobre las dos palcas de soporte que se encuentran al otro lado de la entrada de la cuerda. Si la superficie es de arena o lodo, es necesario proveer una superficie lisa para la bomba, cuando se la coloque con la toma hacia abajo.

Las bombas No-Korode (NK) están diseñadas para su utilización en medios ácidos suaves, alcalinos y aguas duras. Antes de utilizar la bomba en cualquiera de estos medios, verifique la compatibilidad de los líquidos que entren en contacto con las piezas de la bomba. Los materiales de la bomba consisten en: una caja de nailon llena de fibra de vidrio; un difusor, una placa, una rueda móvil y un codo de nailon; un eje motor y sujetadores de acero inoxidable; un obturador rectangular de nitrilo (entre el difusor y la placa); un obturador del eje de "Viton" y una rejilla de polietileno. El forro de la cuerda es de material de cloruro polivinílico. Las demás piezas plásticas son de nailon.

No intente restringir el lado de la toma de la bomba; la restricción de la toma puede estropear el obturador del eje. Si se requiere un caudal menor, restrínjase el lado de la descarga de la bomba. Por ejemplo, si se utiliza tubería plástica, colóquese una abrazadera en la tubería, para restringir el caudal por medio de la compresión de los tubos.

---

<sup>1</sup> Consulte las ilustraciones de su hoja de instrucciones, para montar y desmontar correctamente su bomba Little Giant.

No permita que la unidad funcione en seco. Está diseñada para que la enfríen los líquidos bombeados, Si se permite que la bomba funcione en seco, puede estropearse el obturador y el motor puede caerse. Si la unidad va a estar sin uso durante cierto tiempo, siga las instrucciones de limpieza de la sección siguiente, antes de guardarla. No permita que la unidad se congele durante el invierno. La congelación puede causar grietas o deformaciones de las piezas plásticas, que puedan destruir la bomba.

#### **5.4.8 Instrucciones de servicio<sup>1</sup>**

1. Esta unidad se encuentra lubricada permanentemente. No se requiere lubricación. En ningún caso abra la parte sellada de la unidad, ni quite los tornillos de la caja.
2. La limpieza periódica de la bomba prolongará su vida útil y eficiencia. Remítase a la Figura 5.4.2, para montar y desmontar la cabeza de bombeo.
3. En primer lugar, quite la rejilla de la bomba. Luego, quite los 3 tornillos, como lo indican las flechas<sup>2</sup> de la figura mencionada en la figura anterior.
4. Limpie ligeramente cualquier corrosión o residuo que pueda ocluir la rueda móvil. Utilice un cepillo y aceite penetrante, y raspe ligeramente para quitar el material incrustado.
5. Dé vuelta manualmente a la rueda móvil para verificar que gire libremente. Coloque la bomba de manera que usted no la toque y que la rueda móvil no esté tocando nada. Enchufe la unidad en un circuito GFCI durante 10 segundos, para ver si la rueda móvil gira: a) si gira y el GFCI no se desconecta, desenchufe la unidad e instale las piezas en un orden inverso a aquél en el cual se quitaron, b) Si no rota, si la bomba desconecta los automáticos o no funciona debidamente después de la limpieza, devuélvala a Little Giant o a su centro de reparación autorizado. No intente hacer usted mismo las reparaciones.
6. Cerciórese de que el cable eléctrico se encuentre en buen estado y no tenga muescas ni cortes.

---

<sup>1</sup> Cerciórese de que la unidad se encuentre desconectada de la fuente de electricidad, antes de intentar reparar o quitar cualquier pieza.

<sup>2</sup> No quite los demás tornillos que puedan encontrarse a la vista.

# **6**

## **IDENTIFICACION DE MATERIALES Y REACTIVOS**

## 6.1 ULTIMA GOLD LLT (COCTEL DE CENTELLEO LÍQUIDO)<sup>1</sup>

El cóctel de centelleo líquido con alto punto de ebullición es lo más nuevo de Packard, es biodegradable y permite determinar bajos niveles de tritio en un rango amplio de muestras de agua sin requerimiento de destilación.

Ultima Gold LLT acepta hasta un 54% de agua de grifo, agua de río, agua lluvia e incluso agua de mar, con eficiencia de conteo de tritio de aproximadamente 30% y con bajos niveles de fondo. Cuando sea usado con analizadores de centelleo líquido como Packard Tri-Carb, los fondos son reducidos a niveles muy bajos, resultando en un mínimo detectable de actividades por debajo de 1.1 Bq/L (para 500 minutos de conteo).

### 6.1.1 Características de funcionamiento

7. Alta capacidad de agua (hasta un 54%).
8. Alta eficiencia de conteo.
9. Acepta diferentes tipos de agua.
10. Muy bajos niveles de fondo.
11. Para bioensayos de orina, una capacidad arriba del 40%, permitiendo bajos niveles de detección menores a 10 Bq/L (para 500 minutos de conteo).
12. Capacidad en muestras de Radionuclidos de metales pesados, arriba de 18% de 2M HNO<sub>3</sub>, 2M HCl Y 2M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para conteos de alfa, beta y alfa/beta.
13. No difunde a través de viales de polietileno.
14. Biodegradable.
15. Alto punto de ebullición de aproximadamente 140 °C.
16. Características de seguridad deseables.

### 6.1.2 Capacidad de carga de agua

La detección y cuantificación de bajos niveles de tritio hace necesario particularmente una alta capacidad de carga para asegurar un alto grado de exactitud en el análisis (ver Figura 6.1.1).

La mezcla cóctel agua debe ser estable con respecto al tiempo y la temperatura para bajos niveles de conteo, con tiempos de conteo que pueden ser superiores a 500 minutos y con temperaturas de conteo que pueden ser inferiores a 14°C.

---

<sup>1</sup> Fuente: PerkinElmer, 2008.

### 6.1.3 Tipos de agua y orina

Las especies radioactivas de interés pueden ser en agua de una variedad de orígenes y por consiguiente el cóctel debe ser capaz de acomodarse a esta diversidad de muestras.

Algunos investigadores destilan agua o simplemente la colectan y luego agregan ácido para estabilizarla. La adición incluso de pequeñas cantidades de ácido puede ocasionar serios efectos en la capacidad de la muestra.

Para esto es recomendado que el cóctel sea reevaluado con este tipo de muestras modificadas para asegurar que la mezcla es todavía homogénea. Esto es especialmente importante si están usándose viales de plástico, cuando ellos no son transparentes.

Adicionalmente lleve a cabo la evaluación con viales de vidrio a la temperatura de conteo para asegurarse de la estabilidad en los períodos de conteo.

La alta aceptación de muestras es deseable para departamentos físicos de salud que regularmente monitorean muestras de orina como parte de sus programas de salud ocupacionales.

### 6.1.4 Figura de mérito

En LSC la razón señal/fondo es expresada como el cuadrado de la eficiencia de detección dividida por el fondo ( $E^2/B$ ) y es usualmente nombrada como figura de mérito.

Fundamentalmente la más alta eficiencia con los más bajos fondos producen la más alta sensibilidad (ver Tabla 6.1.2).

### 6.1.5 Propiedades de seguridad para la muestra y el usuario

Experiencias previas con DIN (Di-IsopropilNaftaleno) basadas en cócteles, indican que no habrá ninguna infiltración a través de viales de plástico. Esto permite mayor flexibilidad durante la preparación de la muestra y el rendimiento incrementado durante periodos normalmente largos de conteo. Los más bajos fondos son obtenidos con viales de polietileno que no son contaminados con  $^{40}\text{K}$  como en viales de vidrio.

Las inherentes características de DIN aliadas con propiedades conocidas de surfactantes, asegura que el cóctel tenga alto punto de ebullición, sea biodegradable y seguro para su uso.

### 6.1.6 Preparación del cóctel

El blanco fue definido en diferentes tipos de aguas que deben ser aceptadas para altos volúmenes (arriba de 12 mL en 10 mL de cóctel para todas las temperaturas entre 12°C y 20°C), ver Figura 6.1.1.

Ultima Gold AB fue usada para puntos de inicio; al igual que éste cóctel, puede contener 10 mL de agua a 20°C pero no a menores temperaturas. Una serie de cambios significativos fueron hechos para la formulación y el rendimiento en base a criterios reunidos que todavía son útiles.

Unas formulaciones fueron evaluadas en un LSC de bajo nivel antes de elegir un cóctel final. El cóctel final fue llamado Ultima Gold LLT.

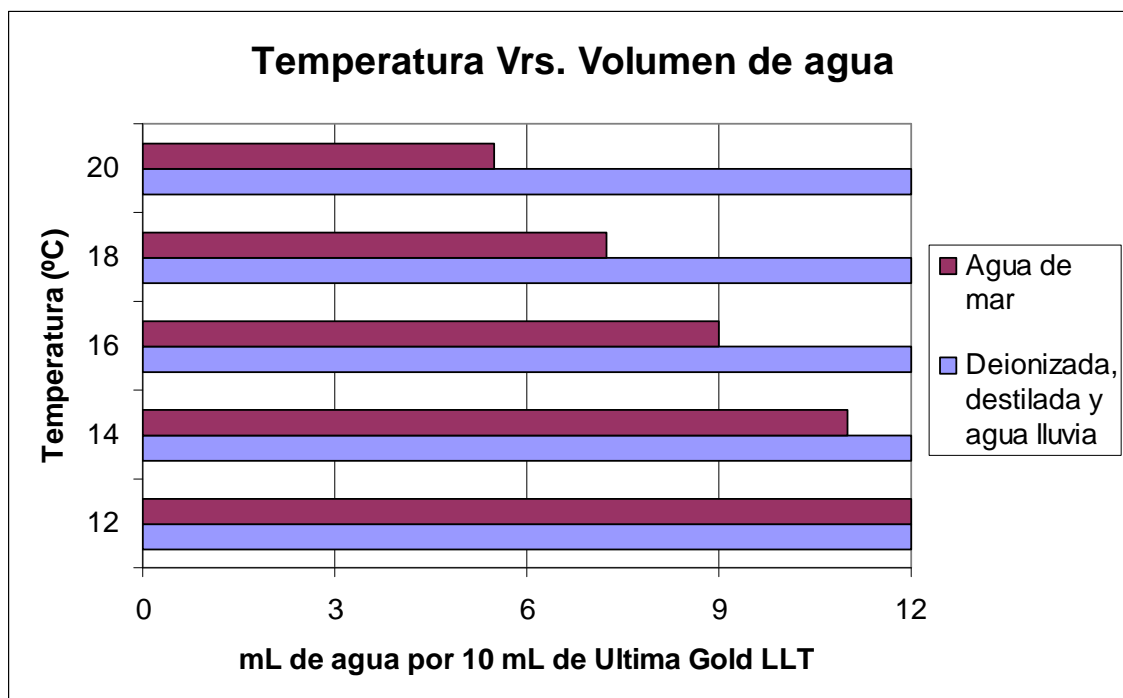
Durante esta evaluación los factores surgidos fueron:

1. Con DIN basado en cócteles de bajos fondos, puede ser obtenido cuando el conteo es a bajas temperaturas. Esto es más probable debido a un incremento en la viscosidad.
2. Pueden obtenerse fondos más bajos a costos de reducción de la eficiencia usando rangos de configuraciones optimizadas (ver Tabla 6.1.2).
3. El cóctel fue encontrado para ser muy apropiado en el uso con muestras de orina.
4. Puesto que el cóctel se desarrolló de Ultima Gold AB, fue encontrado para ser igualmente conveniente en trabajos de alfa/beta.

### 6.1.7 Rendimiento de Ultima Gold LLT

**Tabla 6.1.1** Agua requerida para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Agua tomada por 10 mL de Ultima Gold LLT (mL)	
	Deionizada, destilada y Agua lluvia	Agua de mar
12	12	12
14	12	11
16	12	9
18	12	7.3
20	12	5.5



**Figura 6.1.1** Relación Temperatura Vrs. Volumen de agua para Ultima Gold LLT.

#### 6.1.7.1 Rendimiento para bajos niveles de tritio

**Tabla 6.1.2** Rendimiento de Ultima Gold LLT para bajos niveles de Tritio<sup>1</sup>

Agua : Cóctel	Eficiencia (%)	Fondo (CPM)	$E^2/B$	$E^2V^2/B$	MDA ( $Bq/L^{-1}$ )
8 mL : 12 mL	24.6	1.15	526	33680	1.22
10 mL : 10 mL	21.2	1.05	405	40490	1.11
11 mL : 9 mL	18.1	0.95	345	41730	1.06

<sup>1</sup> Medidas hechas en un rango optimizado de energía de (0.4 – 4.5) KeV, con equipo de Centelleo modelo Tri-Carb 2770TR/SL (operado a 15°C) en modo de bajo nivel de conteo, todas las muestras en duplicado, 500 minutos de conteo.

6.1.7.2 Rendimiento con respecto al tiempo de conteo

Tabla 6.1.3 Rendimiento de Ultima Gold LLT con respecto al tiempo de conteo

Fondo (CPM)	MDA (pCi/L)					MDA (Bq/L)				
	1000 min	500 min	250 min	100 min	60 min	1000 min	500 min	250 min	100 min	60 min
1	27	37	53	82	107	1.00	1.37	1.96	3.03	3.96
2	37	53	73	120	153	1.37	1.96	2.70	4.44	5.66
3	47	63	90	143	187	1.74	2.33	3.33	5.29	6.92
5	60	87	117	187	240	2.22	3.22	4.33	6.92	8.88
15	103	143	203	327	420	3.81	5.29	7.51	12.10	15.54
20	117	167	237	377	483	4.33	6.18	8.77	13.95	17.87

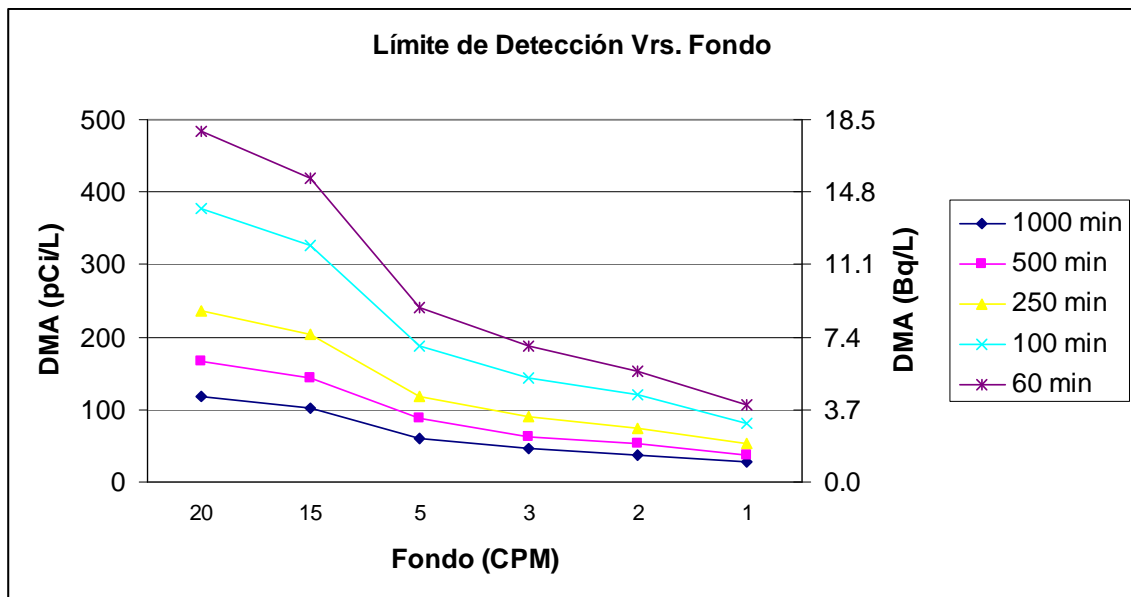


Figura 6.1.2 Rendimiento de Ultima Gold LLT con respecto al tiempo de conteo

## 6.2 PERMANGANATO DE POTASIO

Formula:	$\text{KMnO}_4$
Peso molecular:	158.03 g/mol
Composición:	K: 24.74%; Mn: 34.76% y O: 40.50%.

### 6.2.1 Generalidades

El permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) es un compuesto químico formado por iones potasio ( $\text{K}^+$ ) y permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ). Es un fuerte agente oxidante. Tanto en sólido como en solución acuosa presenta un color violeta intenso.

El permanganato de potasio es un sólido cristalino púrpura, soluble en agua y se obtiene por oxidación electrolítica del mineral de manganeso. Es no inflamable, sin embargo acelera la combustión de materiales inflamables y si este material se encuentra dividido finamente, puede producirse una explosión.

Es utilizado como reactivo en química orgánica, inorgánica y analítica; como blanqueador de resinas, ceras, grasas, aceites, algodón y seda; en teñido de lana y telas impresas; en el lavado de dióxido de carbono utilizado en fotografía y en purificación de agua.

### 6.2.2 Propiedades químicas

Reacciona de manera explosiva con muchas sustancias como: ácido y anhídrido acético sin control de la temperatura; polvo de aluminio; nitrato de amonio; nitrato de glicerol y nitrocelulosa; dimetilformamida; formaldehido; ácido clorhídrico; arsénico (polvo fino); fósforo (polvo fino); azúcares reductores; cloruro de potasio y ácido sulfúrico; residuos de lana y en caliente con polvo de titanio o azufre.

El permanganato de potasio sólido se prende en presencia de los siguientes compuestos: dimetilsulfóxido, glicerol, compuestos nitro, aldehidos en general, acetilacetona, ácido láctico, trietanolamina, manitol, eritrol, etilenglicol, ésteres de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 3-cloropropano-1,2-diol, hidroxilamina, ácido oxálico en polvo, polipropileno y diclorosilano. Lo mismo ocurre con alcoholes (metanol, etanol, isopropanol, pentanol o isopentanol) en presencia de ácido nítrico y disolución al 20 % de permanganato de potasio.

Por otro lado, se ha informado de reacciones exotérmicas violentas de este compuesto con ácido fluorhídrico y con peróxido de hidrógeno.

Con mezclas etanol y ácido sulfúrico y durante la oxidación de ter-alquilaminas en acetona y agua, las reacciones son violentas.

Con carburo de aluminio y con carbón se presenta incandescencia.

Trazas de este producto en nitrato de amonio, perclorato de amonio o diclorosilano, aumentan la sensibilidad de estos productos al calor y la fricción.

Puede descomponerse violentamente en presencia de álcalis o ácidos concentrados liberándose oxígeno.

En general, es incompatible con agentes reductores fuertes (sales de hierro (II) y mercurio (I), hipofosfitos, arsénicos), metales finamente divididos, peróxidos, aluminio, plomo, cobre y aleaciones de este último.

### 6.2.3 Propiedades físicas y Termoquímicas

**Tabla 6.2.1** Propiedades físicas y termodinámicas del  $\text{KMnO}_4$

Propiedad	Valor correspondiente a la propiedad <sup>1</sup>
Punto de fusión	Se descompone a 240 °C con evolución de oxígeno.
Densidad (a 25 °C)	2.703 g/mL.
Solubilidad	Soluble en 14.2 partes de agua fría y 3.5 de agua hirviendo. También es soluble en ácido acético, ácido trifloro acético, anhídrido acético, acetona, piridina, benzonitrilo y sulfolano.
$\Delta_f H^0_{\text{sólido}}$	-813,4 kJ/mol
$S^0_{\text{sólido}}$	171.7 J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

<sup>1</sup> Todos los valores están dados en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.

## 6.2.4 Niveles de toxicidad

**Tabla 6.2.2** Niveles de toxicidad del Permanganato de Potasio

Generales	Polvo total	Polvo respirable
Oral en humanos: 143 mg/kg	Límite: 2.5 mg/m <sup>3</sup>	Límite: 1 mg/m <sup>3</sup>
Oral en ratas: 1090 mg/kg	Máximo: 5 mg/m <sup>3</sup>	Periodos cortos: 2.5 mg/m <sup>3</sup>

## 6.2.5 Manejo y equipo de protección personal

Para manejar este compuesto deben utilizarse bata, lentes de seguridad y guantes, en un área bien ventilada. Para cantidades grandes, debe usarse, además, equipo de respiración autónoma.

No deben usarse lentes de contacto al manejar este producto. Al trasvasar disoluciones de este producto, usar propipeta, *nunca aspirar con la boca*.

## 6.2.6 Riesgos

### 6.2.6.1 Riesgos de fuego y explosión

Es un compuesto no inflamable. Sin embargo los recipientes que lo contienen pueden explotar al calentarse y genera fuego y explosión al entrar en contacto con materiales combustibles.

### 6.2.6.2 Riesgos a la salud

1. **Inhalación:** Causa irritación de nariz y tracto respiratorio superior, tos, laringitis, dolor de cabeza, náusea y vómito. La muerte puede presentarse por inflamación, edema o espasmo de la laringe y bronquios, edema pulmonar o neumonitis química.
2. **Contacto con ojos:** Tanto en formas de cristales como en disolución, este compuesto es muy corrosivo.
3. **Contacto con la piel:** La irrita y en casos severos causa quemaduras químicas.

4. **Ingestión:** Se ha observado en humanos que en dosis bajas o moderadas genera quemaduras en tráquea y efectos gastrointestinales como náusea, vómito, ulceración, diarrea o constipación y pérdida de conciencia. Con dosis mayores se ha presentado anemia, dificultad para tragar, hablar y salivar, En casos severos se han presentado, además de los anteriores, taquicardia, hipertermia (aumento de la temperatura corporal), cansancio, daños a riñones y la muerte debida a complicaciones pulmonares o fallas circulatorias.
5. **Mutagenicidad:** Se ha informado de un pequeño incremento de aberración cromosomal en cultivos de células de mamíferos.
6. **Peligros reproductivos:** Se ha informado de disturbios ginecológicos en trabajadoras expuestas a este compuesto, especialmente en mujeres jóvenes. Su uso como abortivo local causa daños severos en la vagina y hemorragias.

## 6.2.7 Acciones de emergencia

### 6.2.7.1 Primeros auxilios<sup>1</sup>

1. **Inhalación:** Transportar a la víctima a una zona bien ventilada. Si se encuentra inconciente, proporcionar respiración artificial. Si se encuentra conciente, sentarlo lentamente y proporcionar oxígeno.
2. **Ojos:** Lavarlos con agua corriente asegurándose de abrir bien los párpados, por lo menos durante 15 minutos.
3. **Piel:** Eliminar la ropa contaminada, si es necesario, y lavar la zona afectada con agua corriente.
4. **Ingestión:** No induzca el vómito. Si la víctima se encuentra consciente dar agua a beber inmediatamente.

### 6.2.7.2 Control de fuego, fugas o derrames y desechos

Utilizar equipo de respiración autónoma en incendios donde se involucre a este compuesto. Utilizar agua para enfriar los contenedores involucrados y también para extinguir el incendio.

---

<sup>1</sup> En todos los casos de exposición, el paciente debe ser transportado al hospital tan pronto como sea posible.

Utilizar el equipo de seguridad mínimo como bata, lentes de seguridad y guantes y, dependiendo de la magnitud del derrame, será necesario la evacuación del área y la utilización de equipo de respiración autónoma.

Alejar del derrame cualquier fuente de ignición y mantenerlo alejado de drenajes y fuentes de agua.

Construir un dique para contener el material líquido y absorberlo con arena. Si el material derramado es sólido, cubrirlo para evitar que se moje.

Almacenar la arena contaminada o el sólido derramado en áreas seguras para su posterior tratamiento.

Agregar disoluciones diluidas de bisulfito de sodio, tiosulfato de sodio, sales ferrosas o mezclas sulfitosales ferrosas y ácido sulfúrico 2M para acelerar la reducción (no usar carbón o azufre). Transferir la mezcla a un contenedor y neutralizar con carbonato de sodio, el sólido resultante ( $MnO_2$ ), debe filtrarse y confinarse adecuadamente.

### **6.2.8 Almacenamiento**

Debe almacenarse en recipientes bien tapados alejados de ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, combustibles, compuestos orgánicos en general, materiales oxidables y protegidos de daños físicos, en lugares frescos y bien ventilados.

### **6.2.9 Usos y utilidades**

Es utilizado como agente oxidante en muchas reacciones químicas en el laboratorio y la industria. También se utiliza como desinfectante y en desodorizantes. Se utiliza para tratar algunas enfermedades parasitarias de los peces, así como en el tratamiento del agua potable, y como antídoto en los casos de envenenamiento por fósforo. En África, mucha gente lo usa para remojar vegetales con el fin de neutralizar cualquier bacteria que esté presente. Puede ser usado como reactivo en la síntesis de muchos compuestos químicos. Por ejemplo, una solución diluida de permanganato puede convertir un compuesto orgánico con un doble enlace de carbono en un diol. Soluciones más fuertes pueden oxidar un grupo metilo en un anillo aromático en un grupo carboxilo. En química analítica, una solución acuosa estandarizada se utiliza con frecuencia como titulante oxidante en titulaciones redox debido a su intenso color violeta.

El permanganato violeta se reduce al catión  $Mn^{+2}$ , incoloro, en soluciones ácidas. En soluciones neutras, el permanganato sólo se reduce a  $MnO_2$ , un precipitado marrón en el cual el manganeso tiene su estado de oxidación +4. En soluciones alcalinas, se reduce a su estado +6, dando  $K_2MnO_4$ .

Soluciones diluidas se utilizan como enjuague bucal (0,25 %), desinfectante para las manos (alrededor del 1%).

Se utiliza como reactivo para determinar el número Kappa de la pulpa de madera.

El permanganato potásico se utiliza en algunas ocasiones para realizar lavados gástricos en ciertas intoxicaciones.

### 6.2.10 Precauciones

El  $KMnO_4$  sólido es un oxidante muy fuerte, que mezclado con glicerina pura provocará una reacción fuertemente exotérmica. Reacciones de este tipo ocurren al



mezclar  $KMnO_4$  sólido con muchos materiales orgánicos. Sus soluciones acuosas son bastante menos peligrosas, especialmente al estar diluidas. Mezclando  $KMnO_4$  sólido con ácido sulfúrico concentrado forma  $Mn_2O_7$  que provoca una explosión. La mezcla del permanganato sólido con ácido clorhídrico concentrado genera el peligroso gas cloro.

El permanganato mancha la piel y la ropa (al reducirse a  $MnO_2$ ) y debería por lo tanto manejarse con cuidado. Las manchas en la ropa se pueden lavar con ácido acético. Las manchas en la piel desaparecen dentro de las primeras 48 horas.

### 6.3 HIDROXIDO DE SODIO

Formula:	NaOH.
Peso molecular:	40.01 g/mol.
Composición:	Na: 57.48%; H: 2.52% y O: 40.00%.

#### 6.3.1 Generalidades

El hidróxido de sodio es un sólido blanco e industrialmente se utiliza como disolución al 50% por su facilidad de manejo. Es soluble en agua, desprendiéndose calor. Absorbe humedad y dióxido de carbono del aire y es corrosivo de metales y tejidos.

Es usado en síntesis, en el tratamiento de celulosa para hacer rayón y celofán, en la elaboración de plásticos, jabones y otros productos de limpieza, entre otros usos.

Se obtiene, principalmente por electrólisis de cloruro de sodio, por reacción de hidróxido de calcio y carbonato de sodio y al tratar sodio metálico con vapor de agua a bajas temperaturas.

#### 6.3.2 Propiedades físicas y termodinámicas

**Tabla 6.3.1** Propiedades de disoluciones acuosas del NaOH

Concentración (%p/p)	$d_4^{15}$	Punto de congelación (°C)	Punto de Ebullición (°C)
5	1.056	-4	102
10	1.111	-10	105
20	1.222	-26	110
30	1.333	1	115
40	1.434	15	125
50	1.530	12	140

**Tabla 6.3.2** Propiedades físicas y termodinámicas

Propiedad	Valor correspondiente a la propiedad <sup>1</sup>
Punto de ebullición	1388°C
Punto de fusión	318.4 °C
Índice de refracción a 589.4 nm	1.433 (a 320°C) y 1.421 (a 420 °C)
Presión de vapor	1 mm Hg (739 °C)
Densidad	2.13 g/ml
Solubilidad	Soluble en agua, alcoholes y glicerol, insoluble en acetona (aunque reacciona con ella) y éter.  1g de NaOH se disuelve en 0.9 ml de agua, 0.3 ml de agua hirviendo, 7.2 ml de alcohol etílico y 4.2 ml de metanol.
pH de disoluciones acuosas (% p/p)	0.05 %: 12; 0.5%: 13; 5%: 14
Disoluciones acuosas	En la Tabla 6.3.1, se presentan algunas propiedades de disoluciones acuosas del NaOH.
Calor específico	0.35 cal/g°C (a 20°C)
Calor latente de fusión	40 cal/g
Calor de formación	100.97 Kcal/mol (forma alfa) y 101.95 Kcal/mol (forma beta)
Calor de transición de la forma alfa a la beta	24.69 cal/g
Temperatura de transición	299.6 °C
Energía libre de formación	90.7 Kcal/ mol

<sup>1</sup> Todos los valores están dados en condiciones normales (25°C y 1 atm ó 760 mm Hg), salvo que se indique lo contrario.

### 6.3.3 Propiedades químicas

El NaOH reacciona con metales como Al, Zn y Sn, generando aniones como  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{ZnO}_2^-$  y  $\text{SnO}_3^{2-}$  e hidrógeno. Con los óxidos de estos metales, forma esos mismos aniones y agua. Con zinc metálico, además, hay ignición.

Se ha informado de reacciones explosivas entre el hidróxido de sodio y nitrato de plata amoniacal caliente, 4-cloro-2-metil-fenol, 2-nitro anisol, cinc metálico, N,N,-bis(trinitro-etil)-urea, azida de cianógeno, 3-metil-2-penten-4-in-1-ol, nitrobenzeno, tetrahidrobórato de sodio, 1,1,1-tricloroetanol, 1,2,4,5-tetraclorobenceno y circonio metálico.

Con bromo, cloroformo y triclorometano las reacciones son vigorosas o violentas.

La reacción con sosa y tricloroetileno es peligrosa, ya que este último se descompone y genera dicloroacetileno, el cual es inflamable.

### 6.3.4 Niveles de toxicidad

LD<sub>50</sub> (en conejos): 500 mL/Kg de una disolución al 10%.

Irritación a piel de conejos: 500 mg/ 24h, severa.

Irritación a ojos de conejos: 4 mg, leve; 1% ó 50 µg/24h, severo.

IDLH: 250 mg/m<sup>3</sup>.

Periodos largos: 2 mg/m<sup>3</sup>.

Periodos cortos: 2 mg/m<sup>3</sup>.

Límite máximo: 2 mg/m<sup>3</sup>.

### 6.3.5 Manejo y equipo de protección personal

Para el manejo del NaOH es necesario el uso de lentes de seguridad, bata y guantes de neopreno, nitrilo o vinilo. Siempre debe manejarse en una campana y no deben utilizarse lentes de contacto al trabajar con este compuesto.

En el caso de trasvasar pequeñas cantidades de disoluciones de sosa con pipeta, utilizar una propipeta, *nunca aspirar con la boca*.

## 6.3.6 Riesgos

### 6.3.6.1 *Riesgos de fuego o explosión*

Este compuesto no es inflamable sin embargo, puede provocar fuego si se encuentra en contacto con materiales combustibles. Por otra parte, se generan gases inflamables al ponerse en contacto con algunos metales. Es soluble en agua generando calor.

### 6.3.6.2 *Riesgos a la salud*

El hidróxido de sodio es irritante y corrosivo de los tejidos. Los casos más comunes de accidente son por contacto con la piel y ojos, así como inhalación de neblinas o polvo.

1. **Inhalación:** La inhalación de polvo o neblina causa irritación y daño del tracto respiratorio. En caso de exposición a concentraciones altas, se presenta ulceración nasal. A una concentración de 0.005-0.7 mg/m<sup>3</sup>, se ha informado de quemaduras en la nariz y tracto. En estudios con animales, se han reportado daños graves en el tracto respiratorio, después de una exposición crónica.
2. **Contacto con ojos:** El NaOH es extremadamente corrosivo a los ojos por lo que las salpicaduras son muy peligrosas, pueden provocar desde una gran irritación en la córnea, ulceración, nubosidades y, finalmente, su desintegración. En casos más severos puede haber ceguera permanente, por lo que los primeros auxilios inmediatos son vitales.
3. **Contacto con la piel:** Tanto el NaOH sólido, como en disoluciones concentradas es altamente corrosivo a la piel. Se han hecho biopsias de piel en voluntarios a los cuales se ha aplicado una disolución de NaOH 1N en los brazos de 15 a 180 minutos, observándose cambios progresivos, empezando con disolución de células en las partes callosas, pasando por edema y llegar hasta una destrucción total de la epidermis en 60 minutos. Las disoluciones de concentración menor del 0.12% dañan la piel en aproximadamente 1 hora.

Se han reportado casos de disolución total de cabello, calvicie reversible y quemaduras del cuero cabelludo en trabajadores expuestos a disoluciones concentradas de sosa por varias horas. Por otro lado, una disolución acuosa al 5% genera necrosis cuando se aplica en la piel de conejos por 4 horas.

4. **Ingestión:** Causa quemaduras severas en la boca, si se traga el daño es, además, en el esófago produciendo vómito y colapso.
5. **Carcinogenicidad:** Este producto está considerado como posible causante de cáncer de esófago, aún después de 12 a 42 años de su ingestión.  
La carcinogénesis puede deberse a la destrucción del tejido y formación de costras, mas que por el producto mismo.
6. **Mutagenicidad:** Se ha encontrado que este compuesto es no mutagénico.

### 6.3.7 Acciones de emergencia

#### 6.3.7.1 Primeros Auxilios<sup>1</sup>

1. **Inhalación:** Retirar del área de exposición hacia una bien ventilada. Si el accidentado se encuentra inconciente, no dar a beber nada, dar respiración artificial y rehabilitación cardiopulmonar. Si se encuentra conciente, levantarlo o sentarlo lentamente, suministrar oxígeno, si es necesario.
2. **Ojos:** Lavar con abundante agua corriente, asegurándose de levantar los párpados, hasta eliminación total del producto.
3. **Piel:** Quitar la ropa contaminada inmediatamente. Lavar el área afectada con abundante agua corriente.
4. **Ingestión:** No provocar vómito. Si el accidentado se encuentra inconciente, tratar como en el caso de inhalación. Si está conciente, dar a beber una cucharada de agua inmediatamente y después, cada 10 minutos.

#### 6.3.7.2 Control de fuego, fugas o derrames y desechos

Pueden usarse extinguidores de agua en las áreas donde haya fuego y se almacene NaOH, evitando que haya contacto directo con el compuesto.

En caso de derrame, ventilar el área y colocarse la ropa de protección necesaria como lentes de seguridad, guantes, overoles químicamente resistentes, botas de seguridad. Mezclar el sólido derramado con arena seca, neutralizar con HCl diluido, diluir con agua, decantar y tirar al drenaje. La arena puede desecharse como basura doméstica.

---

<sup>1</sup> En todos los casos de exposición, el paciente debe ser transportado al hospital tan pronto como sea posible.

Si el derrame es de una disolución, hacer un dique y neutralizar con HCl diluido, agregar gran cantidad de agua y tirar al drenaje.

Para pequeñas cantidades, agregar lentamente y con agitación, agua y hielo. Ajustar el pH a neutro con HCl diluido. La disolución acuosa resultante, puede tirarse al drenaje diluyéndola con agua. Durante la neutralización se desprende calor y vapores, por lo que debe hacerse lentamente y en un lugar ventilado adecuadamente.

### **6.3.8 Almacenamiento**

El hidróxido de sodio debe ser almacenado en un lugar seco, protegido de la humedad, agua, daño físico y alejado de ácidos, metales, disolventes clorados, explosivos, peróxidos orgánicos y materiales que puedan arder fácilmente.

# **7**

## **NORMAS DE TRABAJO Y RADIOPROTECCION**

## 7.1 RADIOPROTECCIÓN

La protección radiológica es una disciplina científico-técnica que tiene como finalidad la protección de las personas y del medio ambiente frente a los riesgos derivados de la utilización de fuentes radiactivas, tanto naturales como artificiales, en actividades médicas, industriales, de investigación o agrícolas. El uso de las radiaciones ionizantes reporta importantes beneficios a la Humanidad, pero también comporta ciertos riesgos, que comenzaron a ponerse de manifiesto pocos años después del descubrimiento de los rayos X, a finales del siglo XIX. Es necesario primero establecer unas normas de trabajo que garanticen que no se producen daños inmediatos, daños de tipo determinista, manteniendo las dosis por debajo del umbral y en segundo lugar aplicar todas las medidas razonables para reducir al máximo la incidencia de los efectos biológicos estocásticos o probabilísticos.

Las primeras normativas sobre protección radiológica datan de 1928 y fueron elaboradas por un organismo internacional independiente ya sea de autoridad nacional o supranacional, denominado entonces "Comisión Internacional de Protección contra los Rayos X y el Radio", fundado en base a una decisión adoptada en el segundo Congreso Internacional de Radiología. En el año 1950 se reestructuró esta Comisión y pasó a denominarse "Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP)", nombre con el que se la conoce en la actualidad. Hoy en día está generalizada la existencia de normas de protección radiológica basándose en las recomendaciones dictadas por la ICRP. Ello permite un elevado nivel de homogeneidad en los criterios de protección radiológica reflejados en la legislación de la mayoría de países. (UMA, 2005).

### 7.1.1 Tipos de fuentes radiactivas

#### 7.1.1.1 *Fuente encapsulada*

Es todo material radiactivo herméticamente cerrado y sellado dentro de un contenedor no radiactivo. Ejemplo es la fuente que está dentro del contador de centelleo.

#### 7.1.1.2 *Fuente no encapsulada*

Es la que contiene sustancias radiactivas que pueden ser extraídas. Total o parcialmente y manipuladas fuera de sus contenedores.

### **7.1.2 Tipos de riesgos**

La dosis de radiación recibida por un individuo al permanecer en las proximidades de un emisor o generador de radiaciones ionizantes, depende de tres factores: el tiempo de exposición, la distancia a la fuente y el blindaje (sección 7.1.4).

En los laboratorios en los que se trabaja con fuentes no encapsuladas, es decir sustancias radiactivas en recipientes abiertos, el individuo puede ser dañado por irradiación y por contaminación mediante la absorción, ingestión o inhalación del material radiactivo. Se previene el riesgo de contaminación radiactiva mediante el confinamiento y manipulación de las fuentes no encapsuladas en lugares adecuados (cámaras de guantes, cámaras con sistemas de extracción de aire, etc.), así como con el uso del vestuario adecuado. Las precauciones generales a tener en cuenta para reducir la contaminación son:

- Emplear la mínima cantidad posible de radionucleido necesaria para el resultado que se quiera conseguir.
- Utilizar sistemas de confinamiento y retención: bandejas o similares.
- Utilizar siempre que sea necesario el detector.
- Emplear sistemas de descontaminación.
- Cumplir las normas de trabajo.

#### **7.1.2.1 Riesgos de irradiación**

Siempre que una persona u objeto esta próxima a una fuente, existe riesgo de irradiación. Son producidos tanto por fuentes encapsuladas como por las no encapsuladas.

#### **7.1.2.2 Riesgos de contaminación**

Siempre que sustancias radiactivas están presentes en un medio o superficie en los que son indeseables hay contaminación radiactiva.

La contaminación radiactiva se debe fundamentalmente a fuentes no encapsuladas, y en algunos casos a fuentes encapsuladas que han perdido su hermeticidad. (CSIC, 2004).

### **7.1.3 Bases de protección**

El sistema de protección radiológica, recomendado por la ICRP, está basado en tres principios fundamentales.

#### **7.1.3.1 *Justificación***

Los diferentes tipos de actividades que implican exposición a las radiaciones deben estar justificados por las ventajas que proporcionen. Las ventajas tienen que superar los efectos perjudiciales potenciales.

#### **7.1.3.2 *Optimización***

Se sigue el criterio ALARA (As Low As Reasonably Achievable), según el cual todas las exposiciones a las radiaciones ionizantes deben ser mantenidas tan bajas como sea razonablemente posible, teniendo en cuenta los citados factores económicos y sociales. Las dosis individuales, el número de personas expuestas y la probabilidad de que se produzcan exposiciones potenciales, deben mantenerse en el valor más bajo que sea razonablemente posible.

#### **7.1.3.3 *Limitación de dosis***

En todo caso, la dosis de radiación que puede recibir cualquier individuo no debe superar unos valores establecidos como límites legales, lo que garantiza la protección del público en general y del personal profesionalmente expuesto.

La limitación de los efectos derivados de las radiaciones ionizantes se consigue evitando las exposiciones no justificadas y manteniendo tan bajas como sea posible las justificadas.

### **7.1.4 Protección frente a radiaciones**

La protección frente a las radiaciones requiere en primer lugar entender bien la naturaleza del problema para tomar las precauciones adecuadas. La protección frente a la contaminación pasa por trabajar con la máxima pulcritud en un ambiente limpio y hay tres formas fundamentales de protección frente a la irradiación.

**7.1.4.1 Tiempo**

Debe ser el menor posible. La dosis acumulada  $D$  por una persona en un área donde la tasa de dosis es  $D^*$  durante un tiempo  $t$  es:

$$D = D^* \cdot t \quad 7.1.1$$

Así, cuanto menor sea el tiempo invertido en realizar una determinada operación, menor será la dosis recibida. La dosis es directamente proporcional al tiempo de exposición.

Como ejemplo: una persona que trabaja en un campo de 4 mSv/hora, nivel similar al que producen 50 mCi de  $^{32}\text{P}$  a 10-15 cm, recibe en 1 hora 4 mSv pero en un periodo de 5 segundos recibe menos de 0.006 mSv.

**7.1.4.2 Distancia**

Debe ser la máxima posible de la fuente. Conviene tener en cuenta que la dosis recibida a una distancia " $d$ " de la fuente es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia. Esta es la ley de la inversa del cuadrado.

$$D = \frac{1}{d^2} \quad 7.1.2$$

Como ejemplo: 1 MBq (27 mCi) de  $^{32}\text{P}$  en 1 mL produce una tasa de dosis de 210 mSv/hora en la superficie y menos de 0.021 mSv/hora (21  $\mu\text{Sv/hora}$ ) a un metro de distancia.

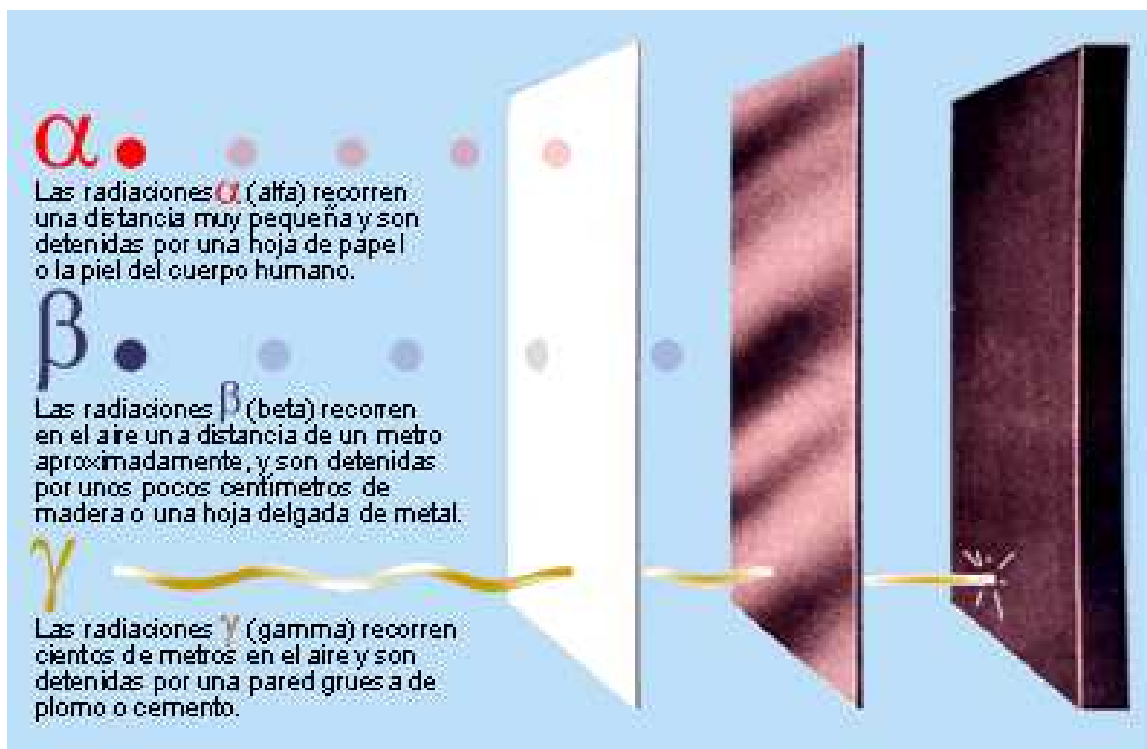
**7.1.4.3 Blindajes o Pantallas**

Cuando la combinación de tiempo y distancia, no reduce la dosis a niveles permisibles, hay que interponer una barrera de material absorbente entre la fuente y el usuario para atenuar la radiación. Para emisores beta energéticos, como es el caso del  $^{32}\text{P}$ , se utilizan materiales plásticos, formados por elementos de bajo número atómico (metacrilato con 1 cm de espesor). Para el resto de los emisores beta usados en la instalación no es necesario, para el  $^3\text{H}$  en ningún caso; para el  $^{35}\text{S}$  y el  $^{14}\text{C}$  el

apantallamiento es necesario cuando se manipulan actividades elevadas. Para emisores gamma de materiales compuestos por elementos de alto número atómico, generalmente plomo o vidrio plomado.

Los blindajes son barreras situadas entre el producto radiactivo y los usuarios que eliminan o atenúan la radiación. La elección de la pantalla adecuada depende del tipo de emisión. Existen dos tipos de pantallas o blindajes, las denominadas barreras primarias (atenúan la radiación del haz primario) y las barreras secundarias (evitan la radiación difusa). (UMA, 2005).

Como ejemplo: la radiación  $\beta$  emitida por el  $^{32}\text{P}$  se detiene con un centímetro de metacrilato, que absorbe eficazmente las partículas  $\beta$  y reduce la energía de la radiación gamma de frenado o "bremsstrahlung"<sup>1</sup>. Para los emisores  $\gamma$ , como el  $^{125}\text{I}$ , se necesitan materiales pesados como el plomo para atenuar las radiaciones gamma o rayos X ya que la radiación electromagnética se atenúa y no se detiene al chocar con la materia.



**Figura 7.1.1** Penetración de los diferentes tipos de radiación.

<sup>1</sup> Radiación electromagnética (rayos x) producida cuando partículas cargadas interactúan con la materia. En la práctica se asocia con partículas Beta interactuando con materiales de alto peso molecular, así como  $^{32}\text{P}$  interactuando con plomo.

### 7.1.5 Dosimetría

Los laboratorios de radioisótopos deben contar con dosímetros de área que permitan controlar la dosis recibida por los usuarios en general y dosímetros personales de solapa. Estos, son dosímetros de termoluminiscencia que se controlan mensualmente en un centro autorizado. Las dosis leídas se exponen en el laboratorio durante un mes y se archivan.

Todos los usuarios de los que se haya estimado la dosis mediante dosímetros personales o rotativos tienen un historial dosimétrico del que pueden pedir certificación. Por otra parte es obligatorio comunicar, al darse de alta como usuario de material radiactivo, las dosis recibidas previamente o si se trabaja en otra instalación radiactiva.

Debe poseer dosímetro toda persona que trabaje con material radiactivo de los siguientes radioisótopos:  $^{32}\text{P}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  y  $^{137}\text{Cs}$ . Los dosímetros son personales e intransferibles. No se pueden dejar a otra persona.

El dosímetro personal se coloca en la zona del tronco más expuesta, generalmente en el bolsillo superior, sobre la gabacha. Es importante que siempre se mantenga frontal, la posición no es indiferente y, detrás de los sistemas de protección empleados, tales como las pantallas de metacrilato.

Los dosímetros, cuando no se usan, se deben guardar en un lugar cerrado, protegidos de la luz y el calor y donde solo exista radiactividad de fondo. Cada persona es responsable del buen uso de su dosímetro.

Si se pierde un dosímetro o se contamina accidentalmente se debe comunicar al supervisor de la instalación. El cambio de dosímetros se realiza mensualmente, en los primeros 3 días de cada mes.

#### 7.1.5.1 Control dosimétrico del ambiente

Mientras se trabaja con material radiactivo, es muy importante comprobar frecuentemente que el área de trabajo y el medio ambiente no están contaminados. Los emisores  $\beta$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{35}\text{S}$  y  $^{32}\text{P}$ , se miden con monitores tipo Geiger y los monitores de cristal de centelleo son preferibles para medir la contaminación de emisores  $\gamma$ . También se realizan "frotis" en los que se extrae la contaminación y se mide por centelleo líquido. La tasa de dosis se debe medir en el ambiente, bien con monitores o mediante dosímetros fijos, para conseguir que sea tan baja como sea razonablemente posible.

### **7.1.5.2 Dosimetría personal**

Las técnicas usadas para medir contaminación en el medio ambiente y áreas de trabajo son válidas para controlar la posible contaminación personal en ropas y piel.

Cuando se trabaja con emisores  $\beta$  de alta energía y emisores  $\gamma$  es necesario usar dosímetros personales, basados en películas fotográficas o en cristales termoluminiscentes (TLD).

### **7.1.5.3 Límites de dosis**

El sistema de protección radiológica establecido en la actualidad en España, fundamentalmente se encuentra recogido en el Real Decreto 783/2001 por el que se aprueba el Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes. Este Reglamento recoge los límites de dosis tanto para personal profesionalmente expuesto como para personal en formación y estudiantes así como para público en general. Para trabajadores profesionalmente expuestos, resulta un límite de dosis efectiva de 100 mSv durante todo periodo de cinco años oficiales (de enero a diciembre), sujeto además a una dosis efectiva máxima de 50 mSv en cualquier año oficial. Además, también se imponen limitaciones específicas a tres órganos o zonas del cuerpo:

- El cristalino: límite de dosis equivalente de 150 mSv por año oficial.
- La piel: límite de dosis equivalente de 500 mSv por año oficial. Dicho límite se aplicará a la dosis promediada sobre cualquier superficie de 1 cm<sup>2</sup>, con independencia de la zona expuesta.
- Las manos, antebrazos, pies y tobillos: 500 mSv por año oficial.

Los límites de dosis para las personas en formación y estudiantes mayores de 18 años que durante sus estudios tengan que utilizar fuentes, el límite de dosis será el mismo que el de los trabajadores expuestos.

**Tabla 7.1.1** Límites máximos de dosis para el personal profesionalmente expuesto

<b>Tipos de dosis</b>	<b>Límite de dosis (mSv)<sup>1</sup></b>
Dosis efectiva	50 mSv en un año oficial y 100 mSv en 5 años oficiales.
Dosis equivalente al cristalino	150
Dosis equivalente a la piel	500
Dosis en extremidades	500

Fuente: UMA (2005)

**Tabla 7.1.2** Límites de dosis para usuarios de zonas vigiladas

<b>Tipos de dosis</b>	<b>Límite de dosis (mSv)<sup>1</sup></b>
Dosis efectiva	15 mSv en un año oficial y 30 mSv en 5 años oficiales.
Dosis equivalente al cristalino	45
Dosis equivalente a la piel	150
Dosis en extremidades	150

Fuente: UMA (2005)

**Tabla 7.1.3** Límites de dosis para los miembros del público

<b>Tipos de dosis</b>	<b>Límite de dosis (mSv)<sup>1</sup></b>
Dosis efectiva	1
Dosis equivalente al cristalino	15
Dosis equivalente a la piel	50 <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Estas medidas son dadas para un año oficial, excepto en casos en que se indique lo contrario.

#### **7.1.5.4 Protección especial durante el embarazo y la lactancia**

Las usuarias de radiactividad están obligadas a informar al supervisor de la instalación si están embarazadas o son gestantes ya que la protección del feto y del lactante es similar a la de los miembros del público. Las condiciones de trabajo deben asegurar que la dosis al feto desde la notificación del embarazo al final de la gestación no exceda de 1 mSv. Este límite de dosis se aplica exclusivamente al feto y no es directamente comparable con la dosis registrada en el dosímetro personal de la trabajadora embarazada. Por ello, a efectos prácticos, y para exposición a radiación externa, se puede considerar que 1 mSv al feto es comparable a una dosis de 2 mSv en la superficie del abdomen.

La declaración de embarazo no implica que las mujeres gestantes o en período de lactancia tengan que evitar el trabajo en presencia de radiaciones, pero es necesario evaluar cuidadosamente el trabajo y las condiciones en que se realiza para que se asegure el cumplimiento del citado límite. Como recomendación se procurará evitar que la mujer gestante o en período de lactancia trabaje con material radiactivo.

#### **7.1.5.5 Recomendaciones para el uso del dosímetro**

- Cuando se realiza un cambio de gabacha, no olvidar el dosímetro de la gabacha utilizada y colocarlo en la nueva.
- Cuando finalice su trabajo, deje el dosímetro en un lugar cerrado, protegido del calor y la luz, donde solo exista el fondo natural de radiación.
- Si se pierde el dosímetro, comuníquelo inmediatamente al Supervisor.
- Si se sospecha una sobreexposición, notifíquelo al Supervisor.
- Si un dosímetro resulta contaminado, se quitara inmediatamente del lugar donde estaba colocado, guardándolo en un contenedor y comunicándolo al supervisor.

#### **7.1.5.6 Cuando se debe utilizar el dosímetro**

Siempre que se manipulen isótopos y actividades que sean detectadas por el dosímetro. En la Tabla 7.1.4 aparecen reflejados diferentes isótopos, indicando los casos en los que se estima necesario, conveniente y no necesario el uso del dosímetro. Cuando

---

1 Valor promediado sobre cualquier superficie cutánea de 1 cm<sup>2</sup>, con independencia de la superficie expuesta.

se indica que no es necesario, no es porque los isótopos o actividades utilizadas sean inocuas, sino porque el dosímetro no lo detecta. (CSIC, 2004).

**Tabla 7.1.4** Uso de dosímetros

Es necesario	Es conveniente	No es necesario
$^{32}\text{P}$	$^{51}\text{Cr}$	$^3\text{H}$
$^{125}\text{I}$	$^{14}\text{C}$ Ac > 5mCi	
	$^{35}\text{S}$ Ac > 5mCi	

Fuente: CSIC (2004)

### 7.1.6 Clasificación y delimitación de zonas

El titular de la actividad debe clasificar los lugares de trabajo, considerando el riesgo de exposición y la probabilidad y magnitud de las exposiciones potenciales.

#### 7.1.6.1 Zona controlada

Zona en la que existe la posibilidad de recibir dosis efectivas superiores a 6 mSv/año oficial o una dosis equivalente superior a 3/10 de los límites de dosis equivalentes para cristalino, piel y extremidades. También tienen esta consideración las zonas en las que sea necesario seguir procedimientos de trabajo, ya sea para restringir la exposición, evitar la dispersión de contaminación radiactiva o prevenir, o limitar la probabilidad y magnitud de accidentes radiológicos o sus consecuencias. Se señala con un trébol verde sobre fondo blanco.

Las zonas controladas se pueden subdividir en:

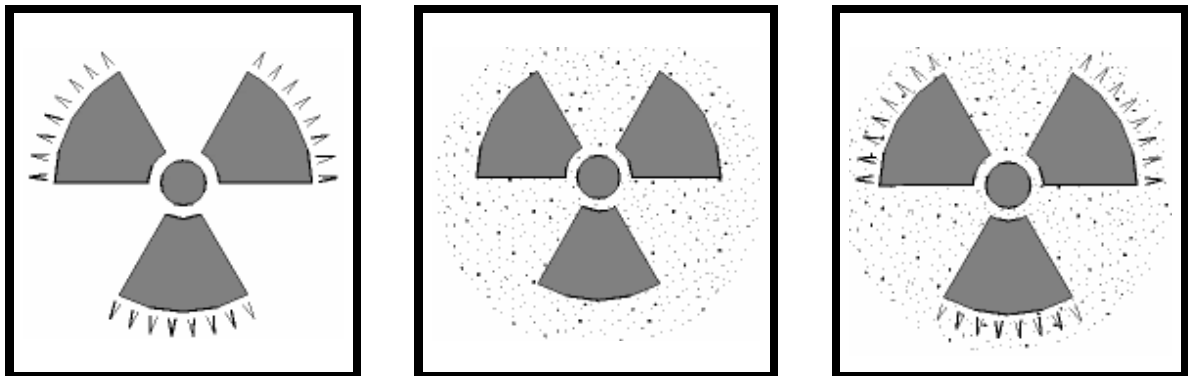
- **Zona de permanencia limitada.** Zona en la que existe el riesgo de recibir una dosis superior a los límites anuales de dosis. Se señala con un trébol amarillo sobre fondo blanco.
- **Zona de permanencia reglamentada.** Zona en la que existe el riesgo de recibir en cortos periodos de tiempo una dosis superior a los límites de dosis. Se señala con un trébol naranja sobre fondo blanco.

- **Zona de acceso prohibido.** Zona en la que hay riesgo de recibir, en una exposición única, dosis superiores a los límites anuales de dosis. Se señala con un trébol rojo sobre fondo blanco.

### 7.1.6.2 Zona vigilada

Zona en la que, no siendo zona controlada, exista la posibilidad de recibir dosis efectivas superiores a 1 mSv/año oficial o una dosis equivalente superior a 1/10 de los límites de dosis equivalente para cristalino, piel y extremidades. Se señala con un trébol gris/azulado sobre fondo blanco.

En caso de que el riesgo fuera solamente de irradiación externa, el trébol va bordeado de puntas radiales y si fuera de contaminación radiactiva el trébol está bordeado por un campo punteado. Sí se presentan los dos riesgos conjuntamente el trébol está bordeado con puntas radiales sobre campo punteado. (UMA, 2005).



**Figura 7.1.2** Señalización de zonas radiactivas.

## 7.2 NORMAS DE TRABAJO EN LABORATORIOS RADIOISÓTOPICOS

### 7.2.1 Normas generales de trabajo

Las siguientes normas son de obligado cumplimiento a la hora de trabajar en instalaciones radiactivas:

- Anotar, antes de iniciar el trabajo, los datos requeridos en el Diario de Usuarios. Esto permitirá al supervisor llevar el diario de operaciones obligatorio.
- Es necesario seguir las normas generales de seguridad del laboratorio, especialmente las que se indican a continuación:
  1. Esta prohibido comer, beber, fumar o la aplicación de cosméticos en los laboratorios donde se manipule radiactividad.
  2. No introducir objetos personales en el área donde se manipulan productos radiactivos.
  3. Usar ropa de laboratorio y guantes de látex o PET cuando se trabaje con productos radiactivos.
  4. Lavarse las manos cuidadosamente después de trabajar con productos radiactivos, aunque no se detecte contaminación.
  5. Las personas con heridas abiertas no pueden manipular productos radiactivos.
  6. Trabajar con el material radiactivo en una zona exclusiva, sobre papel absorbente y bandejas.
  7. Trabajar en campana de gases cuando se use un radionucleido volátil (por ejemplo, yodo) o se caliente una solución radiactiva.
  8. Usar las pantallas protectoras de radiación cuando sea necesario. Usar gafas protectoras o bien trabajar protegidos por una pantalla de metacrilato, aunque la radiación no lo requiera, como protección contra las proyecciones.
  9. Usar los dosímetros personales o rotativos cuando lo requiere el trabajo.
  10. Mantener en todo momento una limpieza escrupulosa en el área de trabajo. Las contaminaciones y manchas pequeñas se deben limpiar de inmediato.
  11. Comprobar la ausencia de contaminación en la zona de trabajo, aparatos, guantes, etc.; al iniciar el trabajo, frecuentemente durante el trabajo y al finalizar.
  12. Mantener los residuos radiactivos en contenedores cerrados. Evitar la acumulación de material radiactivo en los laboratorios. Almacenar todo el que no este en uso en las áreas designadas.

13. Identificar, excepto los que se sean de uso inmediato, todos los contenedores con material radiactivo. Indicar isótopo, cantidad y fecha.
14. Transportar el material radiactivo de forma que se impidan derrames.
15. No mezclar residuos sólidos y líquidos.
16. No dejar objetos cortantes o punzantes en las bolsas de residuos.

El uso de gabachas de laboratorio y guantes ayuda a proteger a los usuarios de material radiactivo contra exposiciones accidentales de la piel, la descontaminación de ésta es incómoda y difícil. Los guantes contaminados son una fuente de contaminación tanto personal como de zonas y equipos, por eso es importante dejar todos los objetos personales fuera del laboratorio. Es necesario chequear frecuentemente los guantes para comprobar que están limpios y si los guantes están contaminados existe una gran probabilidad de dispersar la contaminación. La norma es eliminar los guantes contaminados, como residuo sólido, antes de cualquier otra operación. Al usar doble guante se previene la contaminación de las manos al quitarse los guantes. Una de las etapas de mayor exposición ocurre cuando se transfiere una alícuota de la solución madre al tubo de trabajo, desde el momento de abrir el contenedor las manos quedan expuestas a una alta radiación y en el momento de sacar la alícuota, uno mira para verificar lo que esta sacando. Es aconsejable, para minimizar el impacto de la radiación sobre las manos y los ojos, el uso de micropipetas y gafas protectoras o cuando sea necesario trabajar con pantallas de metacrilato junto a precisión y rapidez en esta operación.

## **7.2.2 Normas generales de manipulación**

### **7.2.2.1 A nivel personal**

1. Usar siempre gabacha y guantes.
2. No pipetear con la boca. Usar pipetas automáticas.
3. No fumar, ni ingerir alimentos durante el tiempo de uso del isótopo.
4. Usar vitrinas en caso de utilización de productos volátiles o que se puedan generar durante el experimento.
5. Utilizar el blindaje adecuado, siempre que sea necesario.
6. Llevar puesto dosímetro cuando sea necesario.
7. Tener a mano un detector.

8. Tener a disposición los contenedores de residuos radiactivos necesarios.
9. Es aconsejable utilizar tubos de tapón de rosca para manipular muestras marcadas.

#### **7.2.2.2 A nivel de sitio de trabajo**

1. Restringir el trabajo con radiactividad a una zona determinada del laboratorio.
2. Usar siempre doble contenedor, es decir trabajar en una bandeja contenida dentro de otra mayor.
3. Cubrir el área de trabajo con papel plastificado.
4. Comprobar que al terminar el experimento, la superficie de trabajo, así como los diferentes aparatos utilizados, no han sido contaminados.
5. No permitir en el entorno de trabajo, visitas ni reuniones.
6. Se tendrá especial cuidado en no contaminar objetos de uso compartido como teléfono, interruptores de luz, grifos, tiradores de puertas, etc.

#### **7.2.2.3 A nivel del entorno**

1. Comprobar que no se ha dejado contaminación en ningún lugar.
2. Eliminar los residuos radiactivos de forma adecuada, según las normas específicas para cada isótopo. en ningún caso se pueden depositar objetos como agujas de jeringuillas, pipetas Pasteur, etc., en bolsas de plástico, debido al peligro de que estas se rasguen.
3. No se recogerán los residuos radiactivos que no se adapten a las normas establecidas.
4. Es aconsejable el uso de líquido de centelleo biodegradable.

#### **7.2.2.4 Utilización de isótopos**

En los laboratorios ordinarios solo podrán utilizarse las cantidades de los diferentes radioisótopos indicadas en la Tabla 7.2.1. En este caso cada laboratorio dispondrá de una zona exclusiva para el uso de radioisótopos. Las manipulaciones con actividades superiores deben hacerse en el Laboratorio de radiactividad.

Estas actividades son globales, es decir entre alícuota de producto, actividad incorporada en muestra y residuo radiactivo.

**Tabla 7.2.1** Radiactividad máxima permisible  
en laboratorio ordinarios

<b>Radioisótopo</b>	<b>Actividad (<math>\mu\text{Ci}</math>)</b>
$^{32}\text{P}$	20
$^{35}\text{S}$	100
$^3\text{H}$	250
$^{14}\text{C}$	250
$^{125}\text{I}$	20
$^{51}\text{Cr}$	20

Fuente: CSIC (2004)

### 7.2.3 Vigilancia y control de la radiación

Se realizan medidas de radiación con el fin de comprobar que las dosis y niveles de riesgo existente están dentro de los límites correspondientes a la instalación radiactiva.

Estas medidas se realizan en todos los lugares situados en las proximidades de las fuentes de radiación y en zonas de trabajo.

Se realizan de forma rutinaria, para determinar los niveles de radiación en el puesto de trabajo y de forma periódica, para comprobar la idoneidad de algún procedimiento concreto o algún blindaje.

A nivel personal tiene como finalidad conocer las dosis recibidas por los trabajadores expuestos durante el desarrollo de su trabajo.

Cuando las medidas de radiación y contaminación superen los límites de registro establecidos serán anotados en el Diario de Operación y se procederá a descontaminar.

## 7.2.4 Vigilancia y control de la contaminación

### 7.2.4.1 *Medidas generales*

Trabajar siempre sobre hojas de material absorbente (papel con la parte inferior plastificada) o sobre bandejas para acotar el riesgo de contaminación. Preparar todo el material necesario para el proceso antes de iniciar el trabajo y usar doble guante desechable.

Comprobar con los minimonitores la contaminación personal, de la zona y del equipo; antes, durante y al finalizar el trabajo.

Chequear la contaminación de zonas y equipos antes de iniciar el trabajo. La última persona que ha trabajado en un lugar o con un equipo en el que se detecte contaminación es responsable de la descontaminación. Al terminar el trabajo chequear cuidadosamente y descontaminar si es necesario.

### 7.2.4.2 *Medidas de contaminación en zonas de trabajo*

Las medidas a los niveles de contaminación superficial los cuales son fijos o desprendibles, se realizan en:

- Superficies: paredes, suelos, poyatas, etc.
- Aparatos: centrífuga, nevera, baños, etc.
- Material diverso: pantallas, contenedores de residuos radiactivos, etc.

De igual forma las medidas a niveles de contaminación ambiental son:

- Medidas de contaminación ambiental en los lugares donde se están realizando las manipulaciones y en zonas colindantes.
- Medida del nivel de radiación de los diferentes contenedores y lugares donde se guardan productos radiactivos y residuos radiactivos.

Existen dos formas de realizar estas medidas, las cuales son:

- Directas: Utilizando un monitor de contaminación de superficies: monitor para emisores beta y gamma.
- Indirectas: realizando frotis. Utilizar papel de filtro, frotando la superficie a medir. Contar el papel en el contador de Centelleo líquido (para emisores beta).

### **7.2.4.3 Medidas de contaminación personal**

Tiene como finalidad reducir la dosis equivalente que puede recibir el organismo, bien de forma directa por irradiación, o por incorporación de radioisótopos.

Existen dos tipos de medidas, los cuales son:

- Externa o cutánea: piel, ropa y calzado.
- Interna: se sospecha de la posible incorporación de radioisótopos contaminantes.

Estas medidas pueden ser realizadas de dos formas, las cuales son:

- Nivel de contaminación externa: monitores de contaminación portátiles.
- Nivel de contaminación interna: De forma indirecta realizando bioensayos de muestras biológicas.

Las medidas de contaminación interna sólo se realizan cuando los valores obtenidos en la vigilancia de las zonas de trabajo indican posibilidad de producirse incorporaciones significativas de radioisótopos o cuando se produzca un accidente radiológico que dé lugar a una contaminación interna.

Cualquier indicio de posible contaminación interna será notificado, de inmediato al Supervisor de la Instalación Radiactiva, anotándose en el Diario de Operación.

### **7.2.5 Niveles de registro**

Se establecen niveles de referencia, siguiendo recomendaciones internacionales.

#### **7.2.5.1 Niveles de registro en el Diario de Operación**

Son niveles de referencia, cuya superación implica el registro de las medidas realizadas en el Diario de Operación.

Niveles de registro de contaminación superficial

Laboratorios con zonas autorizadas: 3.7 Bq/cm<sup>2</sup>.

Laboratorio de radioisótopos: 37 Bq/cm<sup>2</sup>.

## Niveles de registro de contaminación personal

Externa (Piel): 0.37 Bq/cm<sup>2</sup>.

## Nivel de registro para tasa de dosis

Laboratorios con zonas autorizadas: 1 µSv/h.

Laboratorio radioisótopos: 2.5 µSv/h.

**7.2.5.2 Niveles de comunicación al Consejo de Seguridad Nuclear**

Establecidos como niveles de referencia, cuya superación implica la comunicación al Consejo de Seguridad Nuclear.

## Niveles de Comunicación de contaminación Superficial

Laboratorios con Zonas Autorizadas: 370 Bq/cm<sup>2</sup>.

Laboratorios de radioisótopos: 3.7 KBq/cm<sup>2</sup>.

## Niveles de Comunicación de la contaminación personal

Externa (piel): 3.7 Bq/cm<sup>2</sup>.

Interna: 1/100 LIA<sup>1</sup>.

**7.2.6 Monitores de contaminación y radiación**

El laboratorio de Radioisótopos debe tener al menos, los siguientes monitores portátiles para detección de radiación y contaminación:

- Monitores portátiles modelo EP15, tipo Geiger, preparados para medir contaminación superficial con emisores beta. Mide, tanto, emisores de alta energía (<sup>32</sup>P, <sup>90</sup>Sr) como emisores de energía media (<sup>14</sup>C, <sup>35</sup>S, <sup>45</sup>Ca), en cuentas por segundo (cps).
- Monitor portátil modelo 900D, tipo Geiger Muller, preparado para medir radiación como tasa de dosis en µSv/h. Este monitor mide tanto radiación gamma como beta superior a 150 keV. Cuando mide beta y gamma juntos puede sobreestimar la dosis.
- Monitor portátil de centelleo con cristal sólido, modelo 44A, adaptado para medir la contaminación con emisores de radiación gamma y rayos X. (<sup>137</sup>Cs, <sup>125</sup>I). Este monitor no es adecuado para medir emisores beta. Mide en cps.

---

<sup>1</sup> Limite de Incorporación Anual.

### 7.2.6.1 Manejo de los minimonitores

Antes de usar los minimonitores comprobar el estado de las pilas.

Los monitores son equipos frágiles y delicados por lo que se deben usar cuidadosamente. No se puede tocar la ventana del detector que es muy frágil y es necesario evitar que se contaminen. Es usual colocar una protección de plástico, para evitar contaminaciones, en los monitores que se usan para detectar  $^{32}\text{P}$ . Estas barreras pueden afectar la medida de los isótopos beta de menor energía como el  $^{14}\text{C}$  ó  $^{35}\text{S}$  y para detectarlos hay que eliminar las barreras que puedan interferir.



**Figura 7.2.1** Minimonitores para detección de radiactividad.

No es posible medir la contaminación con Tritio mediante monitores portátiles ya que la radiación emitida no tiene suficiente energía para atravesar la ventana del detector. Cuando se use el monitor para control de la dosis recibida por un usuario, el monitor debe situarse en una posición equivalente, detrás de las pantallas y orientado hacia la fuente.

### 7.2.6.2 Ensayo de frotis para detectar tritio y carbono ( $^{14}\text{C}$ )

Consiste en frotar una parte<sup>1</sup> de la superficie con un papel humedecido con un disolvente que sea adecuado para el isótopo que se quiere detectar. La actividad extraída, que suele ser del 20 al 30% del total, se mide en el contador de centelleo. Este ensayo detecta toda la radiactividad presente.

<sup>1</sup> Aproximadamente 900 cm<sup>2</sup>.

## **7.2.7 Vigilancia y control de material radiactivo**

### **7.2.7.1 Normas para la adquisición de material radiactivo**

- La adquisición de material radiactivo es autorizada por supervisor de la instalación radiactiva.
- Está totalmente prohibido introducir productos radiactivos en centro si no se dispone de autorización previa del supervisor.
- El solicitante tiene que cumplimentar un impreso de pedido en el que se refleje los datos siguiente: actividad, nombre del producto radiactivo, radioisótopo, referencia en el catalogo, casa comercial y fecha de pedido.

### **7.2.7.2 Recepción de material radiactivo**

- La llegada de los pedidos de productos radiactivos deben ser comunicada al supervisor.
- Antes de la apertura del paquete se comprobara la ausencia de radiación y el nivel de contaminación.
- Se señalizará y registrará indicando: fecha, radioisótopos, actividad, compuesto radiactivo y nombre del laboratorio.
- El supervisor comunicara la llegada a cada usuario.

### **7.2.7.3 Almacenamiento y transporte de material radiactivo**

- Las fuentes y material marcado deben estar identificados con: nombre del compuesto, radionucleido, laboratorio y fecha.
- Los productos radiactivos, serán almacenados de acuerdo con el tipo de emisión en gammateca, congeladores o neveras.
- Se dispondrá de un inventario actualizado de todos los productos radiactivos almacenados.
- El material radiactivo se guarda, mientras no este en uso, en recipientes blindados y cerrados, que no permiten la irradiación ni contaminación de personas u objetos por encima de los limites establecidos.

- En la actualidad cada laboratorio tiene asignado un contenedor de metacrilato, en el cual se almacenan emisores beta, ubicados en el congelador del Laboratorio de Radiactividad.
- Los emisores gamma, se guardaran en neveras a 4° o en congeladores a -20 °C, dependiendo del tipo de compuesto. Estos se mantendrán siempre en su recipiente de origen plomado, para atenuar la radiación. Cuando el compuesto radiactivo emisor gamma tenga que almacenarse a temperatura ambiente, la instalación dispone de una gammateca.
- El transporte de material radiactivo dentro del laboratorio, se realizara en contenedores de doble contención, blindados en caso necesario, y cerrados para evitar la dispersión del material radiactivo.

Cuando se transporta material radiactivo, siempre bajo el control del supervisor, entre edificios o laboratorios hay que asegurar que no se pueden producir accidentes que expongan al público a radiación. Lo más recomendado es llevar el material radiactivo en los mismos viales en los que se recibe el material radiactivo, que ya tienen el blindaje adecuado. Estos viales se deben transportar dentro de un contenedor con papel absorbente y siguiendo los pasos anteriormente mencionados en esta misma sección.

### **7.2.8 Incidentes con material radiactivo**

Los incidentes mas posibles que se pueden producir son:

- Derrames de viales, de recipientes de residuos radiactivos o similares. El riesgo de estos incidentes es de contaminación de:
  - a. Superficie de trabajo y pavimentos.
  - b. Material de laboratorio.
  - c. Ropa de trabajo.
  - d. Equipos de detección.
  - e. Aparatos distintos.
- Incendio con riesgo de contaminación ambiental.
- Robo de material radiactivo.

Los siguientes incidentes serán comunicados inmediatamente al supervisor, o en su lugar al responsable del trabajo:

- Inhalación o ingestión de productos radiactivos, con riesgo de contaminación interna.
- Contaminación de la piel o interna de personas.
- Pérdida de material radiactivo.
- Derrames de material radiactivo superiores a 50  $\mu\text{Ci}$  de cualquier isótopo.
- Derrames de cantidades superiores a 10  $\mu\text{Ci}$  de  $^{32}\text{P}$  o 1  $\mu\text{Ci}$  de  $^{90}\text{Sr}$  ó  $^{137}\text{Cs}$ .
- Accidentes (fuego y otros) que puedan suponer descontrol de material radiactivo y pérdida de seguridad.

#### **7.2.8.1 Incidentes graves**

Los incidentes graves son aquellos que implican contaminación de personas o aquellos casos en cuales ocurren derrames de material radiactivo superiores a 50  $\mu\text{Ci}$  de cualquier isótopo, para estos casos se deben actuar de la siguiente manera:

- Conservar la serenidad.
- Evitar que se extienda más, para ello utilizar material absorbente.
- Aislar el área contaminada, señalizarla y restringir el acceso.
- Notificarlo inmediatamente al supervisor.
- Lavar con agua y detergentes o disolventes adecuados el área contaminada.
- Comprobar que después de la limpieza no queda radiactividad en el área.
- Todo material utilizado en la descontaminación será recogido como residuo radiactivo.

#### **7.2.8.2 Incidentes menores**

Son los incidentes que no implican contaminación de personas y en general menos de 50  $\mu\text{Ci}$  de material radiactivo derramado (menos de 10  $\mu\text{Ci}$  de  $^{32}\text{P}$  ó menos de 1  $\mu\text{Ci}$  de  $^{90}\text{Sr}$  ó  $^{137}\text{Cs}$ ). Se tomarán las siguientes medidas:

- Avisar a los restantes usuarios del peligro para que permanezcan fuera del área contaminada.
- Colocar papel absorbente sobre el líquido derramado.
- Apantallar para reducir la radiación si el radioligando lo requiere.
- Ser cuidadoso para no dispersar la contaminación por las restantes zonas.
- Usar dobles guantes para prevenir la contaminación de las manos.
- Chequear la zona y equipo antes de descontaminar.
- Avisar al supervisor si necesita ayuda y comunicar el incidente.

## 7.2.9 Métodos para la descontaminación

Como norma básica, se debe mantener el ambiente de trabajo y equipo tan limpio como sea posible para conseguir que las dosis recibidas sean mínimas.

La última persona que ha trabajado en un lugar o con un equipo en el que se detecte contaminación es responsable de la descontaminación.

Al trabajar sobre hojas de papel plastificado se reduce la zona afectada por la contaminación. El papel contaminado se elimina como residuo radiactivo sólido. Es conveniente recortar la zona de papel contaminada para reducir la cantidad de residuos radiactivos. Limpiar inmediatamente el material contaminado con detergente especial, De con 90, o similar, diluido al 2-3%. Si se deja secar el material contaminado puede ser imposible descontaminarlo. Apantallar el material contaminado si la radiación es apreciable. Todos los métodos para eliminar la contaminación externa van encaminados a evitar la entrada del radionucleido en el interior del organismo.

### 7.2.9.1 Método general de descontaminación

- Localizar y señalizar la zona contaminada.
- Utilizar agentes descontaminantes frotando solo la zona contaminada, tratando de evitar la dispersión del contaminante.
- Monitorizar. Si persiste la contaminación, continuar limpiando.
- Si la contaminación todavía persiste, dejar señalizada utilizando las etiquetas adecuadas, indicando fecha, radioisótopo y actividad.
- Evacuar todo material utilizado en este proceso como residuo radiactivo.
- Reflejar el suceso, indicando fecha, medidas iniciales y finales de contaminación, radioisótopo y procedimiento seguido para descontaminar, en el Registro de material radiactivo correspondiente.
- Comunicarlo al Servicio de Radiactividad.

### 7.2.9.2 Método de descontaminación de superficies<sup>1</sup>

- En caso de derrame utilizar inmediatamente material absorbente.
- Acotar y señalizar la zona, restringiendo en caso necesario el acceso de personal.
- Trasladar los equipos no contaminados fuera de la zona afectada.

---

<sup>1</sup> La Descontaminación se hará siempre por vía húmeda.

- Seguir las pautas indicadas en los métodos generales de Descontaminación.
- Si la contaminación persiste, la zona contaminada se dejara cubierta y señalizada.

### **7.2.9.3 Método de descontaminación de equipos**

- Desconectar el equipo de la red.
- Se realizará una monitorización exhaustiva para localizar los puntos contaminados e identificar el radioisótopo contaminante.
- Posteriormente se procederá a su descontaminación siguiendo las pautas anteriormente indicadas.
- Si la contaminación es persistente o afecta a partes internas del equipo, será conveniente que la descontaminación la lleve a cabo una empresa especializada.
- Si la contaminación ha sido producida por radioisótopos de período de semidesintegración corto, el equipo se podría mantener almacenado, debidamente blindado, hasta que decaiga la actividad radiactiva.

### **7.2.9.4 Métodos de descontaminación personal**

Cuando la contaminación es externa:

- Quitar la ropa y elementos tales como anillos, reloj, etc.
- Controlar el material retirado con el detector adecuado.
- Lavar las zonas contaminadas sucesivas veces y monitorizar.
- No utilizar descontaminantes abrasivos, agua caliente ni disolventes orgánicos.
- En caso de contaminación generalizada:
  - Informar al servicio de radiactividad.
  - Descontaminar las distintas partes del cuerpo.

Cuando la contaminación es interna y por absorción<sup>1</sup>:

- Someter la herida a un chorro de agua a presión hasta que sangre.
- Monitorizar.
- Lavar la herida con agua oxigenada, o suero fisiológico.
- Aplicar antiséptico (mercurio-cromo) y pomada antibactericida.
- Cubrirla, para evitar la infección y la posible dispersión de restos de contaminación.

---

<sup>1</sup> Heridas abiertas.

Cuando la contaminación es interna y por ingestión o inhalación:

- Favorecer su eliminación provocando vomito o expectoración.
- Facilitar la ingesta de líquido, para facilitar la eliminación.
- Se recomienda acudir al servicio médico, previa comunicación al servicio de radiactividad.

#### 7.2.9.5 *Descontaminación de las distintas parte del cuerpo*

- **Piel:** Utilizar agua tibia, jabón y cepillo blando.
- **Pelo y cuero cabelludo:** Ocluir lo orificios nasales y oídos, y realizar tres lavados con jabón neutro por un tiempo de 3 a 5 minutos.
- **Ojos:** Lavar con agua tibia o suero salino utilizando frascos lavaojos, durante un tiempo aproximado de 15 minutos.
- **Mucosas y fosas nasales:** Enjuagar con agua salina.
- **Boca:** Enjuagar con agua salina, evitando la ingestión durante el proceso. Si la contaminación persiste utilizar jabón neutro muy diluido.
- **Oídos:** Lavar con abundante agua, utilizando una jeringa.

#### 7.2.10 **Gestión de los residuos radiactivos**

Se considera residuo radiactivo todo material u objeto que emite radiaciones ionizantes por estar contaminado con isótopos radiactivos y para el que no hay previsto ningún uso.

La gestión de residuos radiactivos es el conjunto de actividades técnicas y administrativas que tienen por objeto acondicionar y controlar los residuos de forma que no causen daño ni a la salud ni a los bienes de las personas. Para realizar una buena gestión conviene tener en cuenta las siguientes precauciones generales:

- Clasificación de los residuos radiactivos.
- Caracterización.
- Segregación.
- Transporte interno.
- Almacenamiento.
- Evacuación.

El primer paso en la gestión de los residuos que se producen en una instalación radiactiva es la segregación de los mismos. En el trabajo de laboratorio se determina en cada método la gestión previa de los residuos generados para facilitar su segregación y evitar que los residuos radiactivos existentes en el laboratorio supongan riesgos radiológicos inaceptables para los trabajadores, para el público ni para el medio ambiente. En general en el laboratorio se deben seguir las siguientes normas:

- Si el nivel de actividad del material residual es muy bajo ó indetectable, el residuo se eliminará como los residuos o basuras de laboratorio.
- En cada método se determina que tipo de residuos son radiactivos pero a vía de ejemplo: No es residuo radiactivo un papel contaminado con 10 cpm o menos y se puede eliminar en la cubeta blanca.
- Todos los materiales o productos de desecho, para los que no se ha previsto ningún uso, que contienen o están contaminados con material radiactivo se consideran residuos radiactivos que se gestionan de acuerdo a sus características.
- Es muy importante tener en cuenta que no es posible asumir riesgos biológicos con los residuos que entren o se generen en la instalación radiactiva.

#### **7.2.10.1 Caracterización de los residuos radiactivos**

Para caracterizar los residuos radiactivos hay que tener en cuenta, los aspectos:

- Radioisótopo contaminante.
- Estado físico del residuo.
- Actividad radiactiva.
- Si el residuo posee otro tipo de riesgos.

#### **7.2.10.2 Segregación de los residuos radiactivos**

La segregación de los residuos radiactivos se realiza de forma diferente según la gestión final de los mismos. Siempre se debe de tender a minimizar la producción de residuos y a no mezclar, residuos:

- Radiactivos con no radiactivos.
- De diferentes isótopos.
- Líquidos y sólidos.
- De alta actividad con residuos de baja actividad.

- Orgánicos con acuosos.
- Radiactivos con riesgo biológico con residuos que no tengan dicho riesgo.

Atendiendo al tipo de riesgo que poseen los residuos, estos pueden ser clasificados, indicando como se realiza la segregación de los mismos:

- **Residuos Radiactivos con productos tóxicos.** La segregación de estos residuos se realiza siguiendo los mismos criterios que si tuviesen solo riesgo radiactivo pero de forma separada en contenedores dispuestos para residuos con ambos riesgos. En este caso, no podrán desecharse viales con liquido cerrados herméticamente. Estos viales deberán desecharse vacíos y abiertos.
- **Residuos Radiactivos con Riesgo Biológico.** La segregación de estos residuos se realiza siguiendo los mismos criterios que si tuviesen solo riesgo radiactivo pero de forma separada en contenedores dispuestos para residuos con ambos riesgos. A estos contenedores se puede añadir productos específicos desinfectantes o inactivadores del material biológico.
- **Residuos Radiactivos con Productos Tóxicos y Riesgo Biológico.** La segregación de estos residuos se realiza siguiendo los mismos criterios que si tuviesen solo riesgo radiactivo pero de forma separada en contenedores dispuestos para residuos que posean los tres tipos de riesgo. A estos contenedores se pueden añadir productos específicos desinfectantes o inactivadores del material biológico, siempre y cuando no reaccionen violentamente con los productos tóxicos y peligrosos.

### 7.2.10.3 Residuos radiactivos de Gestión Interna

Son los residuos provenientes de la manipulación de radioisótopos con periodo de semidesintegración menor a 100 días. Estos se almacenan en la propia instalación radiactiva hasta su decaimiento o desclasificación y, posteriormente se eliminan como residuos convencionales.

Para la recolección de residuos sólidos deben utilizarse:

- Botellas de plástico de boca ancha, con capacidad para 2 litros, para residuos cortantes, punzantes, puntas de pipeta, pipetas Pasteur, vidrios, etc.
- Bolsas de plástico de Galga 200 ó de policarbonato transparente, con capacidad para 25 litros, para papeles, guantes, viales con liquido, cerrados herméticamente o residuos sólidos de baja actividad.

- Contenedores específicos para agujas hipodérmicas.
- Bolsas de plástico con cierre hermético para cadáveres de animales o residuos putrescibles<sup>1</sup>.

Para recolección de residuos líquidos deben utilizarse:

- Botellas de plástico con capacidad para 5 litros.
- Tubos de plástico con una capacidad máxima de 50 mL, para pequeños volúmenes de alta actividad.

Para recolección de residuos mixtos deben utilizarse:

- Bolsas de plástico para viales con líquido de centelleo.

#### **7.2.10.4 Señalización de los residuos radiactivos**

Todos los residuos deben almacenarse señalizados con etiquetas adhesivas específicas, en las que se indiquen:

- Radioisótopo contaminante.
- Tipo de residuo.
- Actividad.
- En el caso de residuos sólidos se especificará la actividad medida o estimada.
- En caso de residuos líquidos se contará una alícuota en un contador de centelleo líquido para determinar la actividad.
- Si posee algún otro tipo de riesgo.
- Fecha de entrada en el almacén.
- Numero de contenedor.
- Fecha de almacenamiento/descalcificación del residuo.

#### **7.2.10.5 Residuos con isótopos de vida corta (<sup>32</sup>P) y media corta**

Los residuos líquidos con <sup>32</sup>P se recogen en botes de plástico de 2 litros que se mantienen apantallados en cajas de metacrilato. Los residuos sólidos se recogen en bolsas dentro de cajas similares de metacrilato. Estos residuos se conservan en el almacén de residuos hasta que decaen.

---

<sup>1</sup> Para estos, se añade un absorbente tipo vermiculita.

Los restantes residuos de vida media menor de 2 meses se tratan de forma similar a los residuos de  $^{32}\text{P}$ . Dado que se producen cantidades pequeñas en cada caso se determinará la forma concreta de gestión.

#### **7.2.10.6 Residuos con isótopos de vida media o larga ( $^3\text{H}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{35}\text{S}$ )**

Las normas que se indican son generales para todos los residuos que se evacuan:

- Los sólidos compactables sin objetos punzantes se acumulan en bolsas que se solicitan, normalmente hay en uso, en el departamento de radiactividad. Las bolsas se etiquetan e identifican indicando el isótopo que contienen, la actividad estimada, la fecha de cierre y el departamento de origen.
- Los objetos punzantes, agujas de inyectables y objetos cortantes tienen que ir en los contenedores especiales, en cajas o en botes de plástico.
- Separar los líquidos acuosos y los líquidos orgánicos que se almacenan en contenedores apropiados. Estos contenedores no resisten el pH ácido por lo que es necesario que los líquidos acuosos estén próximos al pH neutro.
- Los viales llenos con el líquido de centelleo se acumulan en bolsas dobles. Las bolsas se etiquetan e identifican indicando el isótopo que contienen, la actividad estimada, la fecha de cierre y el departamento de origen. Es aconsejable colocar papel de filtro u otro absorbente en el fondo de la bolsa para evitar que se acumule líquido. Las bolsas deben ser inspeccionadas antes de su evacuación y si son rechazadas se devolverán a su origen. Es importante cerrar bien los viales de centelleo y no usar rotuladores gruesos ni de colores en los viales. Normalmente hay bolsas o unidades de contención preparadas en el laboratorio de radioisótopos. En caso de necesitar nuevos se solicitan al responsable del laboratorio.

#### **7.2.10.7 Residuos de $^{137}\text{Cs}$ ó similares<sup>1</sup>**

Este isótopo requiere un blindaje especial, pero en las concentraciones en las que se trabaja habitualmente, menos de 20 Bq/ml, el blindaje no es necesario. Es importante no acumular residuos de estos isótopos en el laboratorio y es preferible mantenerlos en el almacén de residuos. No evacuar, al menos en el procedimiento normal, los residuos de  $^{137}\text{Cs}$  si la radiación en superficie supera de 3 a 5 mSv/h.

---

<sup>1</sup> Emisores gamma.

# 8

## **EVALUACIÓN DE RENDIMIENTO Y ANALISIS DE RESULTADOS**

## 8.1 CONDICIONES AMBIENTALES DE OPERACIÓN

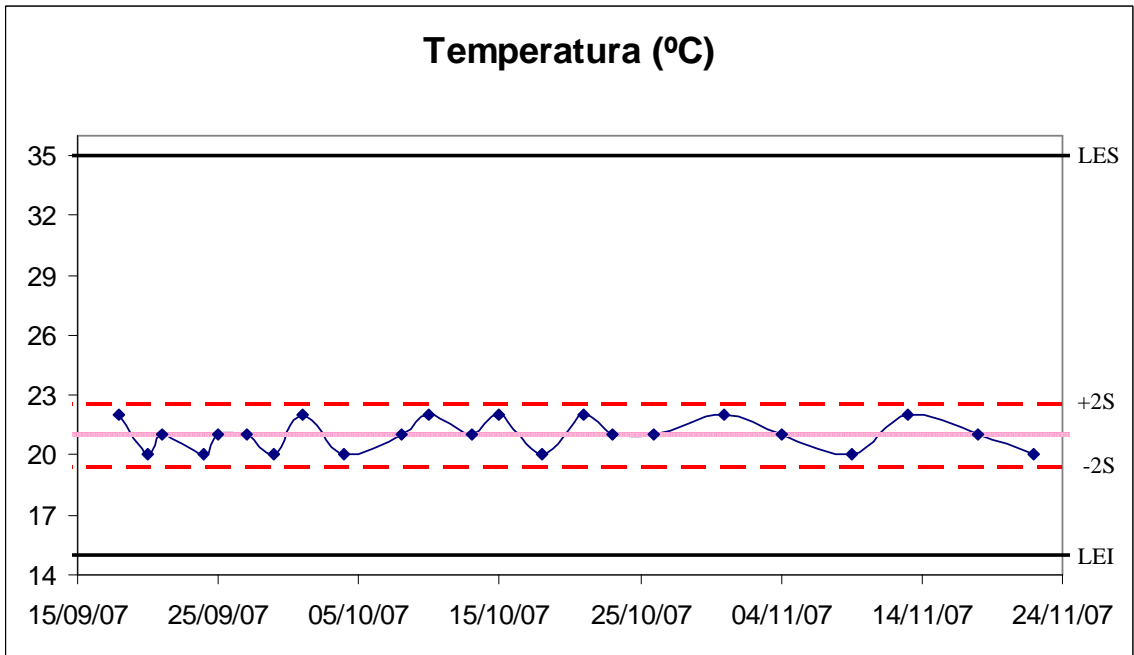
La Tabla 8.1.1, presenta los datos obtenidos de Temperatura y Humedad, bajo los cuales opera el Contador de Centelleo Líquido, los cuales fueron obtenidos con el medidor de temperatura y humedad presentado en la Figura C.5.

**Tabla 8.1.1** Temperatura y humedad ambiental

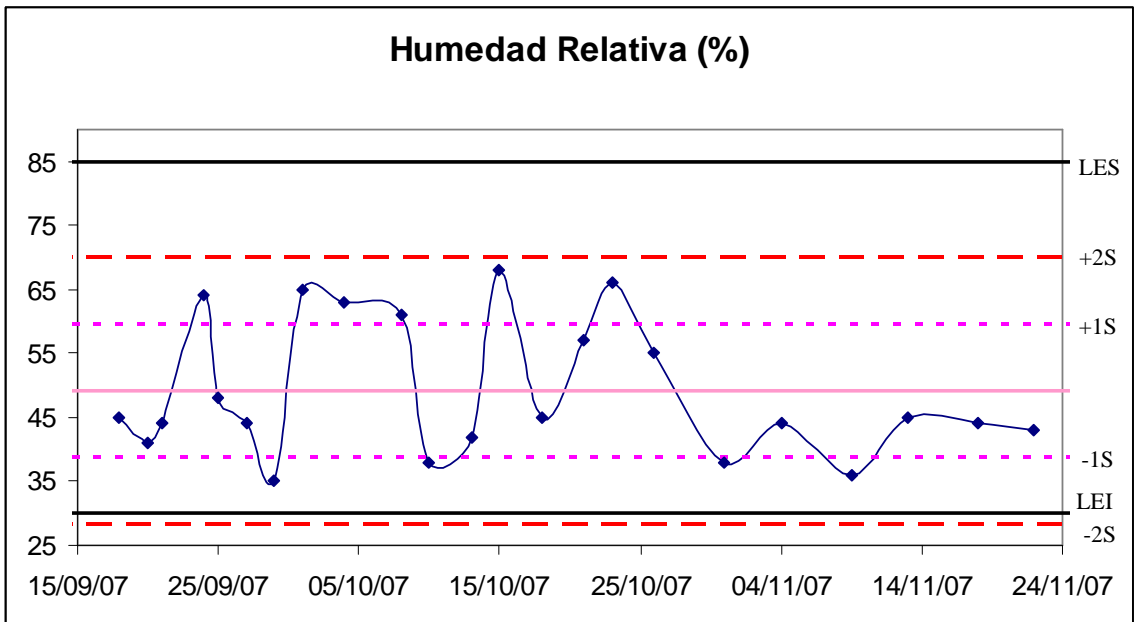
Hora	Fecha	T (°C)	HR (%)	Hora	Fecha	T (°C)	HR (%)
09:15	18/09/2007	22	45	15:15	15/10/2007	22	68
17:15	20/09/2007	19	41	10:00	18/10/2007	20	45
14:30	21/09/2007	21	44	12:00	21/10/2007	22	57
15:00	24/09/2007	20	64	12:15	23/10/2007	21	49
09:00	25/09/2007	21	48	14:45	26/10/2007	21	55
09:15	27/09/2007	21	44	13:00	31/10/2007	22	38
15:30	29/09/2007	19	47	11:00	04/11/2007	21	44
10:15	01/10/2007	22	48	13:00	09/11/2007	20	36
11:30	04/10/2007	20	63	14:00	13/11/2007	22	45
10:30	08/10/2007	21	61	11:00	18/11/2007	21	44
09:30	10/10/2007	22	38	13:30	22/11/2007	20	43
10:00	13/10/2007	21	42				

De acuerdo a los requerimientos ambientales indicados para el buen funcionamiento del Contador de Centelleo Líquido en la sección 5.1.13.3, el rango de temperatura de operación debe ser de (15-35)°C y el rango de Humedad Relativa de (30-85)%. Con la ayuda de estos límites, se generan las cartas de control presentadas en la Figura 8.1.1 y la Figura 8.1.2; para la Temperatura y la Humedad Relativa, respectivamente.

Para el buen funcionamiento del Cóctel de Centelleo; éste, fue probado en el rango de temperaturas de (12-20)°C; obteniendo, el mismo rendimiento para todas, tal como se presenta en la Tabla 6.1.1 y en la Figura 6.1.1, debido a que la muestra fue destilada.



**Figura 8.1.1** Carta de Control de Temperatura



**Figura 8.1.2** Carta de Control de Humedad Relativa

## 8.2 RENDIMIENTO DEL CONTADOR

La Tabla 8.2.1 presenta los datos de rendimiento del Contador de Centelleo, los cuales fueron obtenidos a partir del procedimiento establecido en la Tabla 5.1.3, con los estándares sellados cuyo certificado es presentado en el anexo E.3.

**Tabla 8.2.1** Datos de Rendimiento del Contador

Fecha	Fondo (cpm)	Eficiencia (%)	Figura de Merito	Chi Cuadrado
27/11/2007	15.10	64.39	273.75	21.39
27/11/2007	15.73	64.39	262.46	24.52
27/11/2007	15.78	64.32	260.23	14.96
20/11/2007	16.55	64.76	252.08	22.23
20/11/2007	14.83	64.65	276.46	20.26
22/10/2007	15.53	64.98	270.75	21.13
18/10/2007	15.78	64.47	264.49	18.63
12/10/2007	15.25	64.61	270.77	24.24
11/09/2007	15.68	64.60	264.29	11.09
30/08/2007	15.73	64.82	267.62	30.59
05/07/2007	15.27	64.62	274.79	9.30
16/05/2007	15.57	64.65	264.51	14.05
11/05/2007	15.88	64.97	266.72	20.25
04/05/2007	15.02	64.62	279.32	7.67
23/02/2007	15.77	64.73	266.93	13.41
06/02/2007	15.65	64.96	269.52	15.05
30/01/2007	15.53	64.66	268.85	19.64
22/01/2007	16.57	64.55	251.58	10.36

## EVALUACIÓN DE RENDIMIENTO Y ANALISIS DE RESULTADOS

<b>Fecha</b>	<b>Fondo (cpm)</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Figura de Merito</b>	<b>Chi Cuadrado</b>
30/11/2006	14.63	64.67	284.41	18.30
10/11/2006	15.37	64.96	271.48	33.41
31/10/2006	16.13	64.68	260.47	26.35
31/08/2006	15.35	64.99	272.71	14.37
08/08/2006	16.38	64.78	253.40	31.27
20/06/2006	16.12	64.95	262.07	10.77
05/05/2006	15.23	64.71	273.79	19.79
17/01/2006	15.60	64.97	270.24	16.46
22/11/2005	15.45	65.16	279.37	14.09
04/11/2005	15.82	64.99	264.59	21.01
26/10/2005	14.97	65.31	287.94	14.47
21/10/2005	14.85	65.03	282.32	17.26
17/10/2005	15.08	65.42	284.40	12.40
10/10/2005	15.78	65.26	271.06	16.71
26/09/2005	14.70	64.92	286.01	19.91
06/09/2005	15.70	65.18	271.74	8.03
01/09/2005	15.45	64.87	272.18	10.95
31/08/2005	16.22	64.66	258.31	21.29
19/08/2005	15.97	65.24	265.89	23.48
11/08/2005	15.62	65.22	270.92	12.07
20/07/2005	15.12	65.16	282.82	16.26
12/07/2005	14.67	65.26	292.13	30.28
27/06/2005	16.15	65.23	265.58	22.98

<b>Fecha</b>	<b>Fondo (cpm)</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Figura de Merito<sup>1</sup></b>	<b>Chi Cuadrado</b>
20/06/2005	15.83	64.70	263.11	16.60
23/05/2005	16.33	65.33	259.12	27.70
16/05/2005	15.22	65.04	276.41	21.28
02/05/2005	15.98	64.97	263.72	18.07
26/04/2005	14.82	65.01	282.43	20.55
19/04/2005	15.77	64.99	264.52	28.20
13/04/2005	15.53	64.83	269.63	16.08
08/04/2005	15.20	65.19	281.72	15.23
09/03/2005	15.73	64.97	266.93	35.13
28/02/2005	15.50	64.85	272.16	21.70
16/02/2005	14.53	65.26	292.43	12.25
10/02/2005	16.17	65.17	260.90	13.03
20/01/2005	15.27	65.51	278.00	31.52

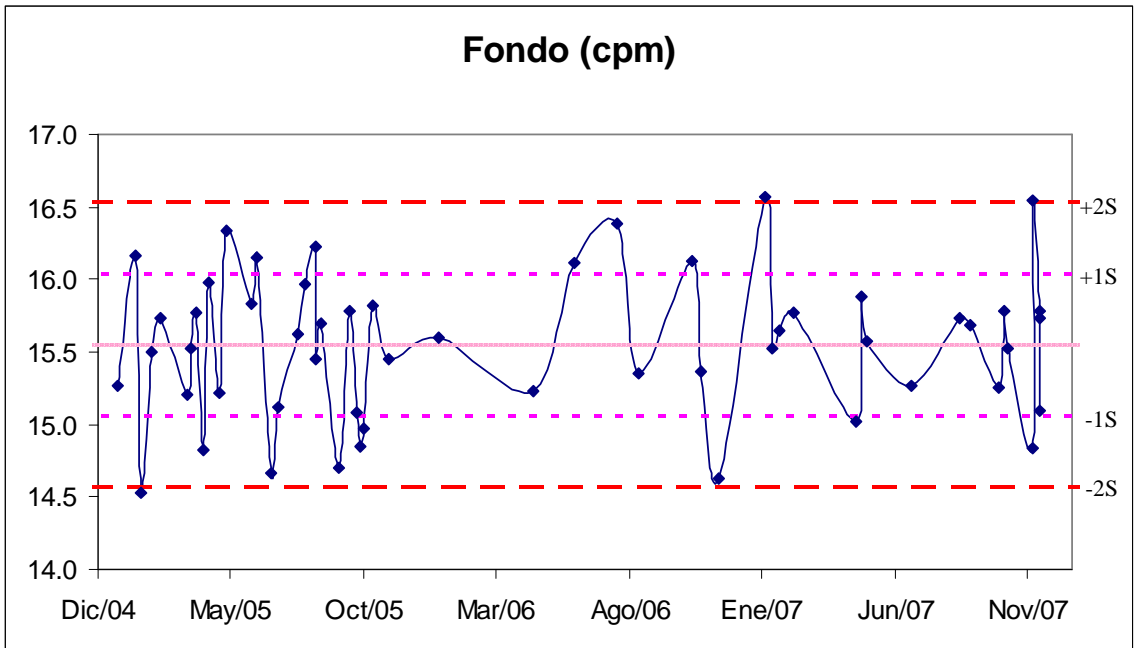
Estos valores son presentados en las cartas de control presentadas de la Figura 8.2.1 a la Figura 8.2.7.

En las Figura 8.2.1, Figura 8.2.3, Figura 8.2.5; se especifican límites de control a una desviación estándar y a dos desviaciones estándares; para el fondo, la eficiencia y la figura de mérito, respectivamente.

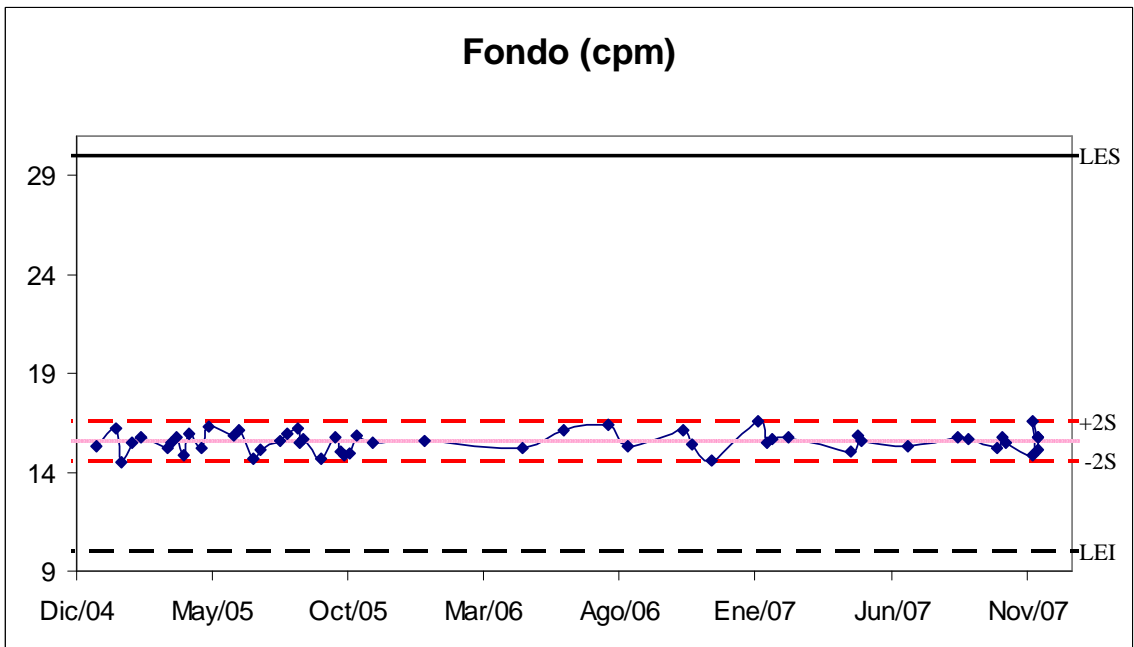
En las Figura 8.2.2, Figura 8.2.4, Figura 8.2.6 y Figura 8.2.7; se dan los límites a dos desviaciones estándares y los límites establecidos, en la Tabla 5.1.2 para los niveles de radiación de fondo, en la Tabla 5.1.9 para la eficiencia, en la Tabla 5.1.10 para la figura de mérito y en el numeral 4 de la sección 5.1.8 para la prueba Chi-Cuadrado, respectivamente.

---

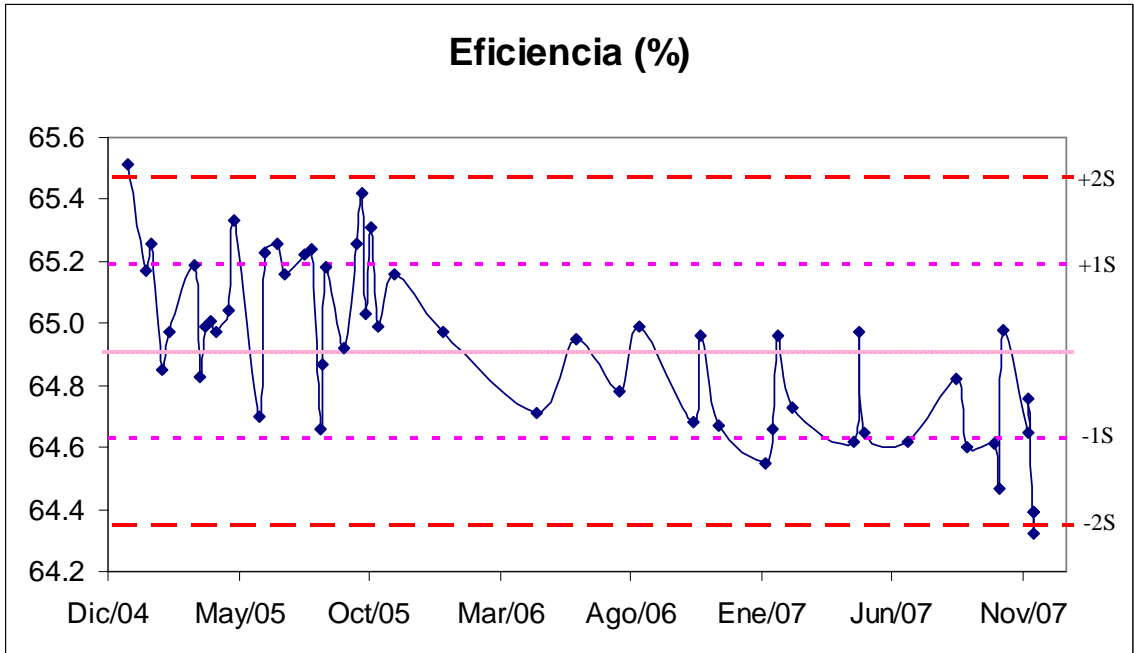
<sup>1</sup> La figura de mérito es la razón señal/ruido. Para más detalles revisar sección 6.1.4.



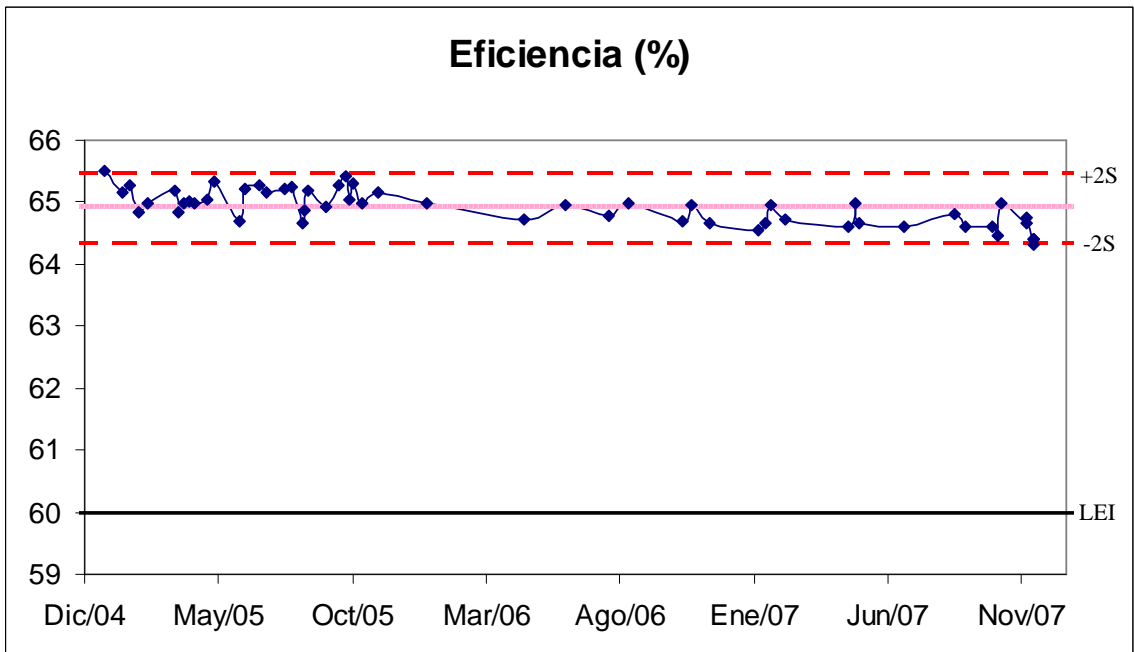
**Figura 8.2.1** Carta de Control de Fondos a 2S



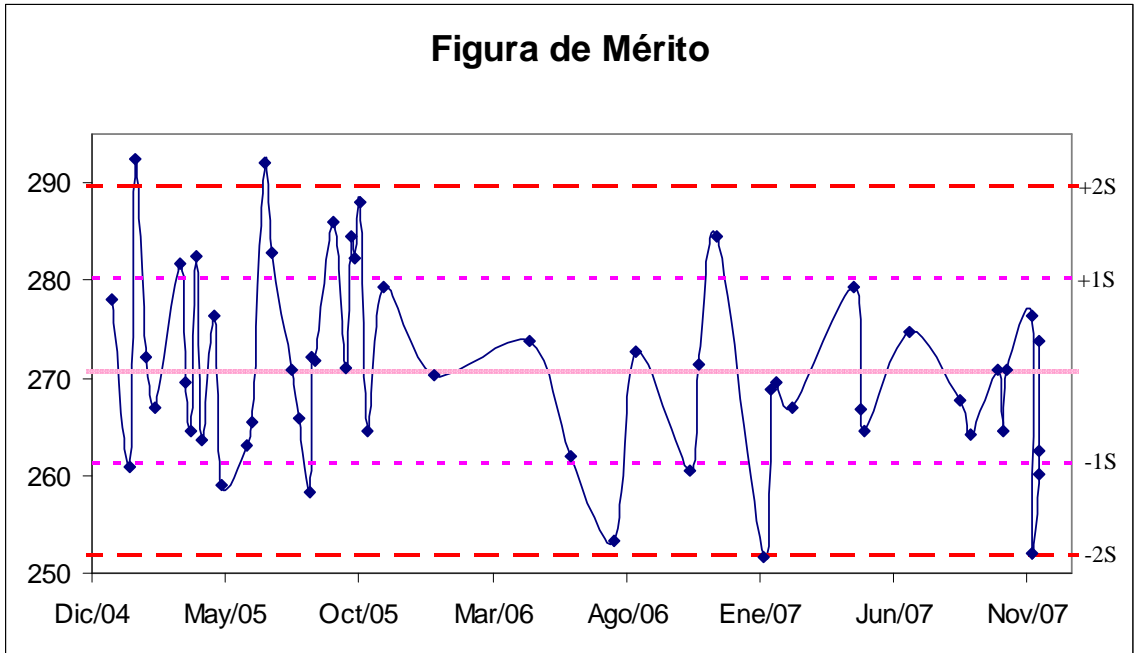
**Figura 8.2.2** Carta de Control de Fondos



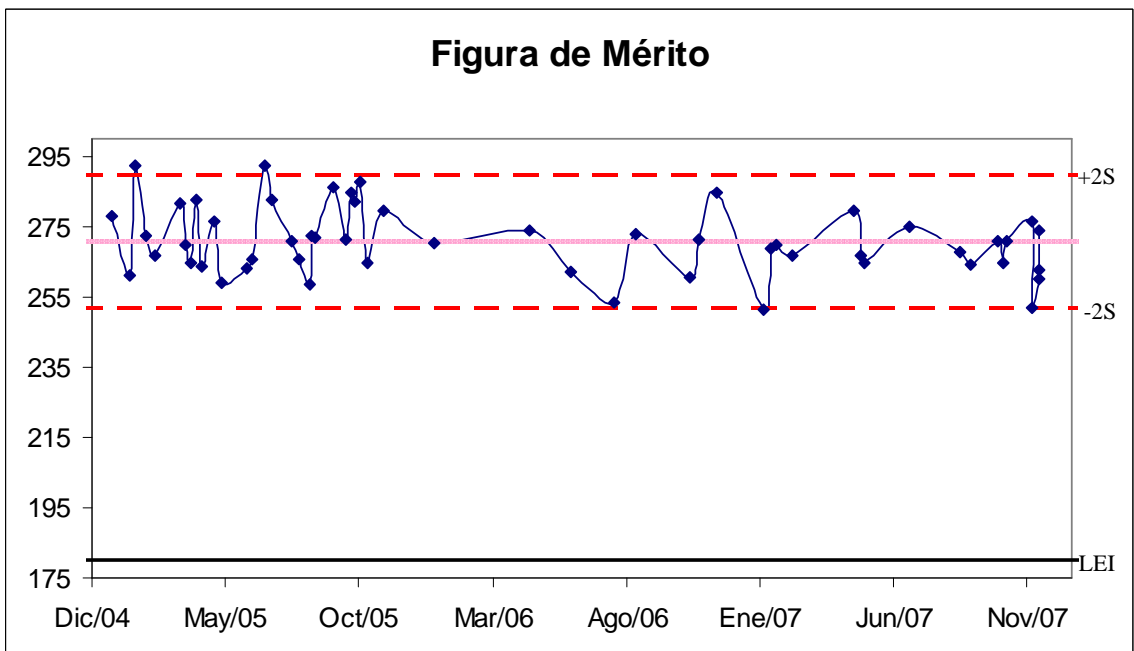
**Figura 8.2.3** Carta de Control de Eficiencias a 2S



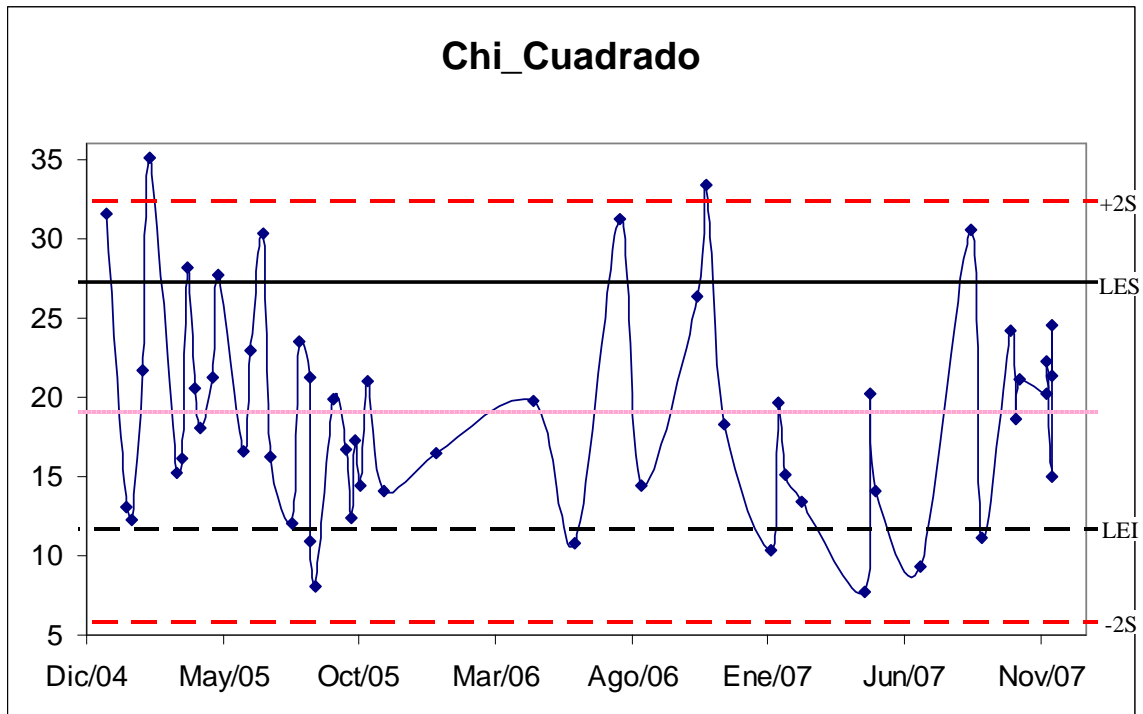
**Figura 8.2.4** Carta de Control de Eficiencias



**Figura 8.2.5** Carta de Control de Figuras de Mérito a 2S



**Figura 8.2.6** Carta de Control de Figuras de Mérito



**Figura 8.2.7** Carta de Control de Chi-Cuadrado

Debido a que el chi-cuadrado, sobrepasa los límites tanto superior como inferior en las últimas dos mediciones observadas antes de octubre de 2007, que es el mes en que se iniciaron las pruebas de evaluación del método, fue necesario hacer la prueba manualmente el día 12 de octubre, obteniendo como resultados la Tabla 8.2.2. Con estos datos y con la ayuda de la siguiente ecuación, se obtiene el valor de Chi\_Cuadrado.

$$X^2 = \frac{\sum_{i=1}^n ((\text{valor observado})_i - (\text{valor promedio}))^2}{\text{valor promedio}} \quad 5.1.5$$

Sustituyendo en esta ecuación se obtiene el siguiente resultado.

$$X^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{\bar{C}} = \frac{1542772.52}{89200.8} = 17.3$$

Con este valor se puede concluir que el Contador funciona correctamente y que los errores son debidos a los tiempos cortos de conteo.

**Tabla 8.2.2** Datos para la prueba de Chi\_Cuadrado.

Prueba	CPM (C)	SIS	tSIE	$(C - \bar{C})^2$
1	89838.1	19.449	996	406183.16
2	89286.4	19.414	991	7331.64
3	89242.4	19.406	989	1732.64
4	88843.7	19.480	993	127502.56
5	88967.2	19.488	990	54557.28
6	89473.2	19.515	990	74215.38
7	89411.4	19.502	993	44362.89
8	89168.9	19.560	1000	1016.02
9	88737.0	19.587	999	215087.25
10	89165.7	19.486	993	1230.26
11	89460.2	19.490	994	67301.33
12	89100.7	19.491	997	10015.01
13	89481.5	19.565	1001	78806.53
14	89168.2	19.579	999	1061.13
15	88782.2	19.496	990	175205.03
16	88975.9	19.471	994	50568.77
17	89263.4	19.538	997	3921.89
18	89553.4	19.537	996	124344.39
19	88887.3	19.520	994	98266.58
20	89208.7	19.531	993	62.81
Media	89200.8	19.505	994	77138.63

### 8.3 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE CONTEO

Para determinar el tiempo de conteo, antes es necesario establecer el nivel de confianza con el cual se trabajará. Para tomar un factor de cobertura con un valor entero, se trabajará con un nivel de confianza del 95.45%, Para todos los análisis; lo cual de acuerdo a la Tabla 3.7.1, el valor de cobertura es de 2.

Ahora bien, como todos los conteos internos hechos por el contador de Centelleo se ajustan de acuerdo a la distribución de Poisson, la desviación estándar de los datos para estas mediciones, está definida de acuerdo a la ecuación.

$$\sigma_A = \sqrt{A} \quad 5.1.3$$

Por lo tanto para un nivel de confianza de 95%, la incertidumbre se calcula como.

$$U = 2\sqrt{A} \quad 8.3.1$$

Y el Error Relativo se define por la ecuación.

$$E_r = \frac{2\sqrt{A}}{A} = \frac{2}{\sqrt{A}} \quad 8.3.2$$

Donde A es la actividad total medida por el contador, y se define como.

$$A = t_c * A_m \quad 8.3.3$$

$t_c$ : Es el tiempo de conteo establecido para una medición.

$A_m$ : Es la actividad de la muestra.

Ahora, sustituyendo la ecuación 8.3.3 en la 8.3.2 y despejando  $t_c$ , nos queda.

$$t_c = \frac{4}{E_r^2 * A_m} \quad 8.3.4$$

Que es como se define el tiempo de conteo para una medición, establecidos el nivel de confianza y el Error Relativo.

Ahora, para un Error Relativo de 3.5%, para la determinación de la Radiación de Fondo, que por estimación se establece que es de 7.0 cpm, el tiempo de conteo necesario se calcula como sigue.

$$t_c = \frac{4}{E_r^2 * A_m} = \frac{4}{0.035^2 * 7.0cpm} = 466mpc \approx 500mpc$$

cpm: son cuentas por minuto

mpc: son minutos por cuenta o por medición.

El cálculo anterior establece que el tiempo de conteo por medición será de 500 minutos para un error relativo del 3.5%.

## 8.4 ESTABLECIENDO CONCENTRACIÓN DE BLANCO

La concentración de  $^3\text{H}$  en la precipitación bajo condiciones de equilibrio es probablemente de unas 5 UT, que es equivalente a una actividad específica de unos 0,6 Bq/L (Roether, 1967). Begemann (1959) estimó que el contenido natural de  $^3\text{H}$  del agua lluvia antes de los ensayos nucleares que empezaron a principios de la década de 1950 era de 5 UT en Europa central. (IGME, 2002).

Una gran parte del  $^3\text{H}$  (al igual que lo que pasa con el  $^{14}\text{C}$ ) que se produce en las explosiones nucleares se inyecta a la estratosfera. Este vuelve a la troposfera cada año durante la primavera y principios de verano. Esto es lo que provoca las variaciones estacionales del  $^3\text{H}$  y del  $^{14}\text{C}$ , las cuales son más pronunciadas en el primer caso, ya que el tiempo de residencia en la atmósfera del  $\text{H}_2\text{O}$  al que se asocia el  $^3\text{H}$ , es muy pequeño (del orden de semanas). (IGME, 2002).

De acuerdo a lo anteriormente descrito, se puede estimar que el agua subterránea existente en El Salvador contiene una concentración aproximada de Tritio de unas (4+/-1) UT, con lo cual se estima que el agua blanco que se utilizará para la realización de este proyecto tiene alrededor de (4+/-1) UT.

## 8.5 NIVELES DE RADIACIÓN DE FONDO

Para determinar los niveles de fondo es necesario tener bien definida la actividad de tritio presente en el agua blanco considerando que esta debe ser lo más baja posible. Por esta razón se trató de definir un blanco de los diferentes tipos de aguas profundas más comunes que se pueden encontrar en el país, las cuales son:

- Agua purificada de Industrias Alpina.
- Agua purificada de Industrias Cristal.
- Agua potable distribuida por ANDA.

Al efectuar los análisis de cada matriz de agua con el método presentado en la sección 4.5, se obtuvieron los datos presentados de la Tabla 8.5.1 a la Tabla 8.5.3; que representan los niveles de fondo más la actividad de tritio en las mismas, y los valores presentados en cada columna se especifican a continuación:

- CPMA: Cuentas por minuto en la región de energía de (0.0 a 18.6) keV.
- CPMB: Cuentas por minuto en la región de energía de (2.0 a 18.6) keV.
- SIS: Representa los valores de índices espectrales de una muestra<sup>1</sup>.
- tSIE: Representa el índice transformado por un estándar externo<sup>1</sup>.

**Tabla 8.5.1** Niveles de radiación de fondo con agua cristal como blanco

Muestra	CPMA	CPMB	SIS	tSIE
1	7.59	7.45	13.062	311
2	7.20	7.06	12.999	312
3	7.22	7.08	13.233	315
4	6.59	6.47	13.056	293
5	6.71	6.58	13.251	302
6	7.06	6.94	13.015	305
7	7.31	7.19	13.103	313
8	6.95	6.82	13.070	305

<sup>1</sup> Representan niveles de interferencia. Para más detalle verificar secciones 5.1.3 y 5.1.7, respectivamente.

**Tabla 8.5.2** Niveles de radiación de fondo con agua alpina como blanco

<b>Muestra</b>	<b>CPMA</b>	<b>CPMB</b>	<b>SIS</b>	<b>tSIE</b>
1	7.05	6.88	12.916	308
2	7.35	7.23	13.080	312
3	7.11	6.98	12.942	311
4	6.81	6.68	13.193	306
5	7.25	7.12	13.138	305
6	7.45	7.30	13.779	317
7	7.21	7.06	12.945	305
8	7.48	7.34	13.024	310
9	7.23	7.09	13.074	313
10	6.99	6.87	13.262	307
11	7.42	7.30	13.253	310
12	7.09	6.94	13.259	312
13	6.99	6.94	13.011	305

**Tabla 8.5.3** Niveles de radiación de fondo con Agua Potable como blanco

<b>Muestra</b>	<b>CPMA</b>	<b>CPMB</b>	<b>SIS</b>	<b>tSIE</b>
1	7.11	6.98	13.129	316
2	6.95	6.84	13.228	312
3	7.41	7.25	13.742	318

En estas tablas se puede verificar que los datos obtenidos para cada matriz, son muy semejantes y no se puede observar una diferencia representativa entre los mismos. Esto se confirma en a través de un análisis estadístico, el cual es presentado a continuación.

## 8.5.1 Análisis estadístico

### 8.5.1.1 Media Aritmética

La media aritmética representa una estimación del valor absoluto de la cantidad medida y es definida como la suma de todas las mediciones divididas por el número total de ellas, lo que se representa por la ecuación.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

3.6.1

La que nos ayuda a determinar la media aritmética de las mediciones de fondo efectuadas con las diferentes matrices de aguas. Estos valores son presentados en la Tabla 8.5.4.

**Tabla 8.5.4** Valores promedio para niveles de fondo con diferentes matrices

Matriz	Muestras	CPMA	CPMB	SIS	tSIE
Agua Cristal	8	7.08	6.95	13.099	307
Agua Alpina	13	7.19	7.06	13.144	309
Agua Potable	3	7.16	7.02	13.366	315

### 8.5.1.2 *Dispersión*

La dispersión (A) de datos es definida como el cociente de la diferencia entre el valor más alto y el valor más bajo dividida por el valor absoluto de la estimación de una cantidad medida (media aritmética) de los valores obtenidos en las mediciones. La cual se expresa en la siguiente ecuación.

$$D = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\bar{x}} * 100 \quad 8.5.1$$

Por tanto de la Tabla 8.5.1 a la Tabla 8.5.4 se toman los valores límites y los promedios para encontrar los intervalos y la dispersión para cada tipo de matriz, los cuales son presentados en la Tabla 8.5.5.

**Tabla 8.5.5** Dispersión para niveles de fondo con diferentes Matrices

Matriz	Num. de Muestras	Media (cpm)	Mínimo (cpm)	Máximo (cpm)	Intervalo (cpm)	Dispersión (%)
Agua Cristal	8	7.08	6.59	7.59	1.00	14.12
Agua Alpina	13	7.19	6.81	7.48	0.67	9.32
Agua Potable	3	7.16	6.95	7.41	0.46	6.42

### 8.5.1.3 *Desviación estándar, Varianza y Coeficiente de Variación*

La desviación estándar es la variabilidad de datos definida por la expresión:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad 8.5.2$$

La varianza es definida como el cuadrado de la desviación estándar.

$$\text{Varianza} = s^2 \quad 8.5.3$$

El Coeficiente de Variación (CV) es también conocido como Desviación Estándar Relativa (DER) y se define como el cociente de una estimación del error (s) dividida por una estimación del valor absoluto de una cantidad medida. Tal como se expresa en la ecuación siguiente.

$$CV = \frac{s}{x} * 100 \quad 8.5.4$$

De la Tabla 8.5.1 a la Tabla 8.5.4 se toman los datos para evaluarlos con las ecuaciones 8.1.3 a la 8.1.5, generando la Tabla 8.5.6, que presenta los resultados para cada una de las matrices de agua.

**Tabla 8.5.6** Datos estadísticos para niveles de fondo con diferentes Matrices

Matriz	Num. de Muestras	Media (CPM)	Desviación Estándar	Varianza	Coefficiente de variación (%)
Agua Cristal	8	7.08	0.3254201	0.1058982	4.60
Agua Alpina	13	7.19	0.2033218	0.0413397	2.83
Agua Potable	3	7.16	0.2335237	0.0545333	3.26

Debido a que el coeficiente de variación y la dispersión de datos obtenidos para el agua alpina son los más pequeños con respecto al número de datos, en comparación con las otras dos matrices, se tomará ésta como agua blanco.

## 8.5.2 Incertidumbre de la radiación de fondo

### 8.5.2.1 Incertidumbre estándar de una simple medición

Esta incertidumbre es igual a la desviación estándar de las mediciones la cual se define como el cociente de las cuentas por minuto, dividido por el tiempo de conteo para la medición; debido a que, para los conteos internos de datos, siempre se asume que cumplen la distribución de Poisson, y esto se expresa en la siguiente ecuación.

De aquí que, para las concentraciones de niveles de fondo, los factores que definen la ecuación, son los que se expresan a continuación.

$$s_F = \sqrt{\frac{cpm_F}{t_c}} \quad 4.5.7$$

$cpm_F$ : Es la media de los niveles de radiación de fondo.

$t_c$ : Tiempo de conteo para cada medición (500 min.).

Con la cual, calculamos la incertidumbre, considerando la media aritmética de las mediciones de agua alpina como una sola medición de radiación de fondo, quedándonos con un valor de:

$$u_{F1} = s_F = \sqrt{\frac{cpm_F}{t_c}} = \sqrt{\frac{7.19}{500}} = 0.1198910 \text{ cpm}$$

### 8.5.2.2 Incertidumbre estándar del conjunto de mediciones

Para el cálculo de esta incertidumbre, se asume que los datos se distribuyen, de acuerdo a la distribución Gaussiana ó normal (esto se demuestra en la Figura 8.5.4); de aquí que, la incertidumbre para un conjunto de mediciones, se define como el cociente de la desviación estándar de las mediciones, dividida por la raíz cuadrada del total de las mediciones, lo que se expresa en la siguiente ecuación.

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad 3.6.4$$

Que evaluándola, para los datos obtenidos de la radiación de fondo, el valor que se calcula, es el siguiente.

$$u_{F2} = s(\bar{x}) = \frac{s_F}{\sqrt{n}} = \frac{0.2033218}{\sqrt{13}} = 0.0563913 \text{ cpm}$$

### 8.5.2.3 Incertidumbre estándar combinada

El cálculo de la incertidumbre combinada, se hace de acuerdo a la sección 3.7.2.3, utilizando la ecuación.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n u^2(x_i) \quad 3.7.11$$

Evaluando esta ecuación para las incertidumbres estándares calculadas anteriormente, obtenemos como incertidumbre combinada, calculada para los niveles de radiación de fondo, un valor de.

$$u_F = \sqrt{u_{F1}^2 + u_{F2}^2} = \sqrt{0.0563913^2 + 0.1198910^2} = 0.1324909 \text{ cpm}$$

### 8.5.2.4 Incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida se calcula a partir de la ecuación.

$$U = k \cdot u_c \quad 3.7.13$$

Para un nivel de confianza del 95.45%, de la Tabla 3.7.1, el factor de cobertura (k) toma un valor de 2. Por tanto.

$$U_F = k * u_F = 2 * 0.1324909 \approx 0.2649817 \text{ cpm}$$

De los cálculos anteriores, se toma que el valor de la radiación de fondo, queda expresada como:

$$(F + U_F) = (7.19 \pm 0.26) \text{ cpm}$$

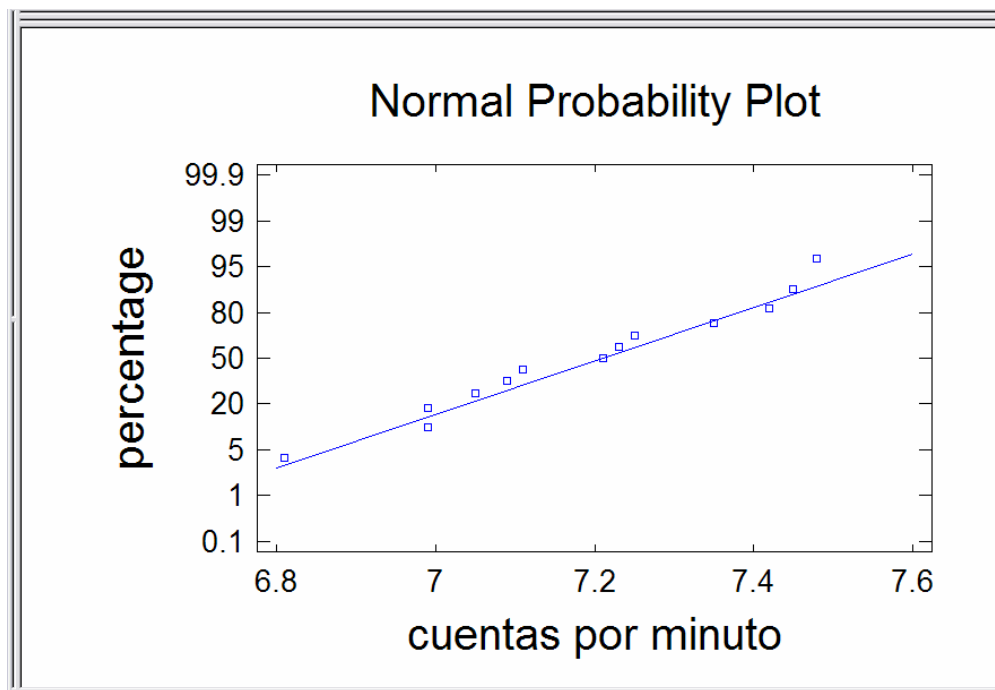
### 8.5.3 Distribución de la radiación de fondo

Aunque la desviación estándar proporciona una medida de la dispersión de un conjunto de resultados alrededor del valor medio, no indica la forma de la distribución. Para establecer la distribución de una medida se necesita un buen número de datos obtenidos a partir de mediciones. Para este caso particular se harán dos gráficos para representar la distribución:

1. Con los datos obtenidos únicamente a partir del agua alpina, que es, la que para estas pruebas, se tomará como el agua blanco de referencia. Aquí se toman los datos de la columna 2 de la Tabla 8.5.2, que son los que se observan en la Tabla 8.5.7.

**Tabla 8.5.7** Niveles de Radiación de Fondo en CPM con agua alpina como blanco

7.05	7.35	7.11	6.81	7.25	7.45	7.21	7.48	7.23	6.99	7.42	7.09	6.99
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

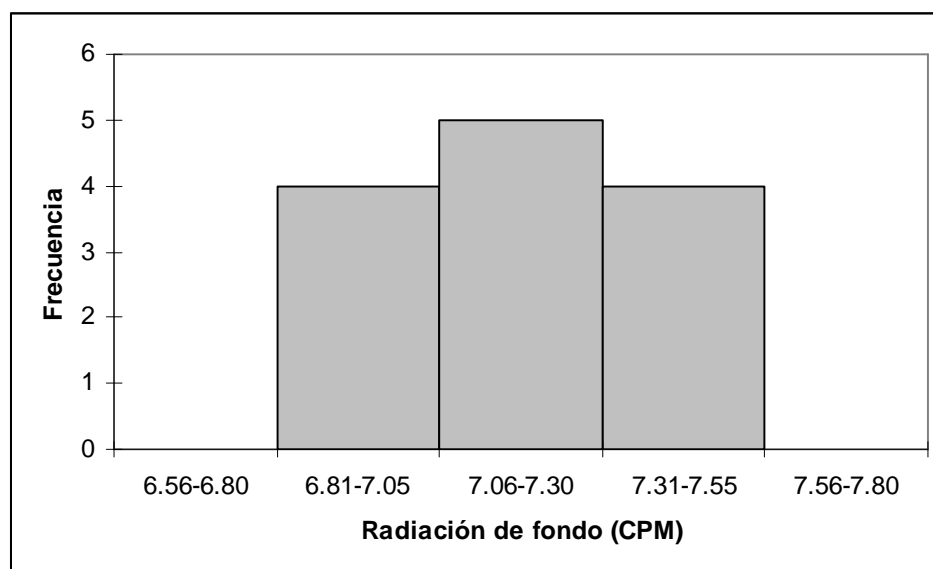


**Figura 8.5.1** Curva de Probabilidad Normal

Con la Tabla 8.5.7, podemos generar la Tabla 8.5.8, que presenta las frecuencias para graficar el histograma presentado en la Figura 8.5.2, que represente la distribución de los datos de radiación de fondo con agua alpina como blanco.

**Tabla 8.5.8** Frecuencias de radiación de fondo con agua alpina como blanco

<b>Frecuencia</b>	0	4	5	4	0
<b>Radiación de fondo (CPM)</b>	6.56-6.80	6.81-7.05	7.06-7.30	7.31-7.55	7.56-7.80



**Figura 8.5.2** Histograma de radiación de fondo con agua alpina como blanco

2. Agrupando los datos de radiación de fondo, del agua alpina, el agua cristal y el agua potable, ya que estos valores son muy semejante y por tanto, confundibles entre si. Para esto tomaremos los datos de la columna 2 de la Tabla 8.5.1 a la Tabla 8.5.3, que son los que se presentan en la Tabla 8.5.9.

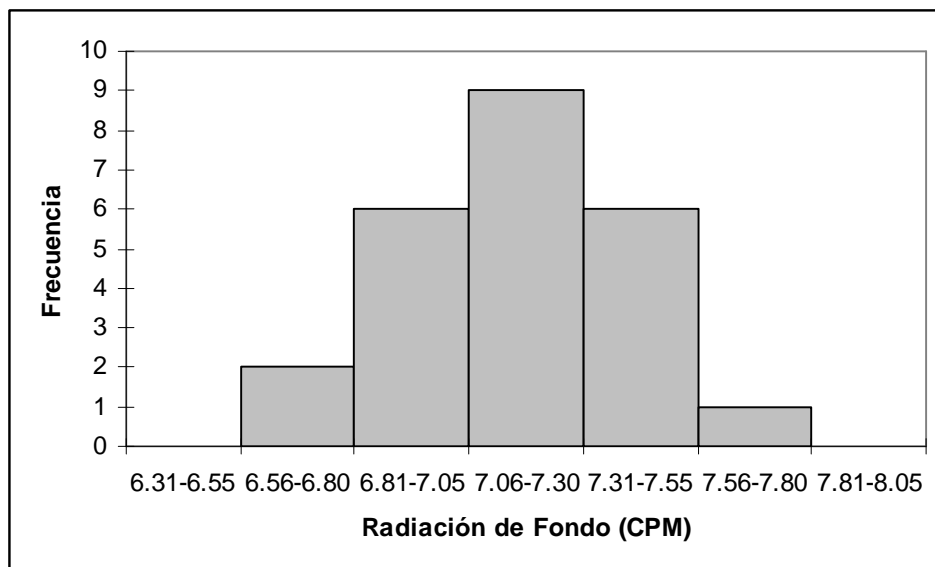
**Tabla 8.5.9** Niveles de radiación de fondo (cpm)

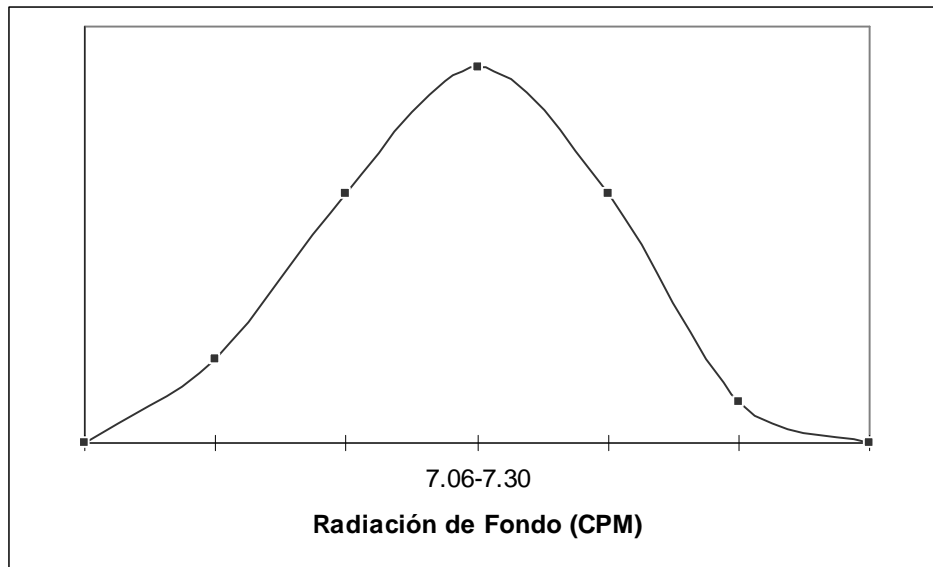
7.59	7.20	7.22	6.59	6.71	7.06	7.31	6.95	7.05	7.36	7.11	6.81
7.25	7.45	7.21	7.48	7.23	6.99	7.42	7.09	6.99	7.11	6.95	7.41

Con la Tabla 8.5.9 se puede generar la Tabla 8.5.10 que presenta las frecuencias para graficar el histograma presentado en la Figura 8.5.3, para representar la distribución de los datos de radiación de fondo, tal como se puede observar en la Figura 8.5.4.

**Tabla 8.5.10** Frecuencias de medidas de radiación de fondo

<b>Frecuencia</b>	2	6	9	6	1
<b>Radiación de Fondo (CPM)</b>	6.56-6.80	6.81-7.05	7.06-7.30	7.31-7.55	7.56-7.80

**Figura 8.5.3** Histograma de radiación de fondo



**Figura 8.5.4** Distribución de datos para radiación de fondo

## 8.6 EFICIENCIA DEL MÉTODO DE MEDICIÓN

Para evaluar la eficiencia del método de medición, se tomarán los datos presentados en la Tabla 8.6.1, recolectados a partir de los análisis, para los cuales se prepararon las muestras para su medición en el equipo, como lo indica la sección 4.5.5.3, que da la guía para preparar el estándar para efectuar las mediciones.

Cabe recalcar que, para estas mediciones se tomó como agua blanco el agua alpina, considerando que la cantidad de tritio presente en la misma, está por debajo de las 5 UT, y que para este análisis se puede considerar despreciable, en comparación con la actividad de tritio presente en el estándar.

Para efectuar los cálculos en la evaluación de la eficiencia nos auxiliamos de la ecuación siguiente. Que fue definida en la sección 4.5.7.1

$$E = \frac{cpm_e - cpm_f}{A_e}$$

4.5.1

**Tabla 8.6.1** Actividad de Tritio en 1 mL de MR

Muestra	CPMA	CPMB	SIS	tSIE
1	50.30	48.44	9.810	311
2	49.44	47.65	9.871	308
3	49.31	47.40	9.779	305
4	49.89	48.08	9.831	309
5	49.58	47.64	9.825	309
6	50.04	48.30	9.848	309
7	50.20	48.36	9.792	308
8	48.71	16.89	9.811	306
9	48.06	46.27	9.788	305
10	49.53	47.66	9.792	308
Media	49.51	44.67	9.815	308

Ahora bien, para evaluar la ecuación, es necesario conocer los tres factores que se presentan en la misma:

- $cpm_e$ : Es la actividad de Tritio en el estándar<sup>1</sup>, encontrada por el equipo; cuyo valor corresponde a la media aritmética de los datos presentados en la Tabla 8.6.1;

$$cpm_e = 49.51 \text{ cpm}$$

- $cpm_F$ : Es la actividad de fondo encontrada por el equipo; cuyo valor corresponde a la media aritmética dada en la Tabla 8.5.4, de los datos obtenidos de las mediciones de radiación de fondo.

$$cpm_F = 7.19 \text{ cpm}$$

---

<sup>1</sup> Para estas pruebas se utilizó un Material de Referencia en lugar de un Estándar, ya que no pudo obtenerse.

- $A_e$ : Es la actividad real del estándar de Tritio. Cuyo valor se calcula con la ayuda de la ecuación siguiente.

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{t}{T}\right) \cdot \ln 2}$$

8.6.1

- A: Es la actividad, en desintegraciones por unidad de tiempo.
- $A_0$ : Es la actividad inicial ó la actividad a tiempo cero (0).
- t / T: Es el número de períodos transcurridos en la desintegración parcial del radionúclido.
- t: Tiempo transcurrido a partir del tiempo de referencia, denominado "Tiempo Cero".
- T: Período de semidesintegración ó período radioactivo, que es el tiempo que debe transcurrir para que la actividad radioactiva de un radionúclido determinado quede reducida a la mitad de su valor inicial.

Para efectuar el cálculo se toman los siguientes valores:

- $A_0$ : Actividad del estándar de tritio especificada en el anexo E.2, cuyo valor es de 22,500 UT, medida en Octubre de 2005, por el INGEIS, Buenos Aires, Argentina.
- t: Tiempo transcurrido desde Octubre de 2005 hasta Octubre de 2007 (fecha en que se mide el estándar con el equipo de Centelleo del CIAN-FIA-UES). El tiempo transcurrido es de 2 años.
- T: El valor conocido más recientemente para el período radioactivo del Tritio es de 12.32 años. (Lucas y Unterweger, 2000; según IGME, 2002).
- t / T: Con el tiempo transcurrido y el período radioactivo, se puede calcular el número de períodos.

$$\frac{t}{T} = \frac{2 \text{ años}}{12.32 \text{ años}} = \frac{25}{154} = 0.162337662$$

Ahora, podemos calcular la actividad del Material de Referencia del Tritio.

$$A_{MR} = A_0 e^{-\left(\frac{t}{T}\right) \cdot \ln 2} = 22,500 \text{ UT} * e^{-0.162334 \cdot \ln 2} = 20,105 \text{ UT}$$

Con la ayuda del factor de conversión de UT a Bq/L de la Tabla A.2, nos queda.

$$A_{MR} = 20,105 \text{ UT} * \frac{0.118 \text{ Bq/L}}{\text{UT}} = 2372.39 \text{ Bq/L} = 2372.39 \frac{\text{dps}}{\text{L}} * \frac{60 \text{ dpm}}{1 \text{ dps}} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}$$

$$A_{MR} = 142.34 \frac{\text{dpm}}{\text{mL}}$$

Luego, para 1 mL de MR de tritio medido, La actividad nos da una valor de.

$$A_{MR} = 142.34 \frac{\text{dpm}}{\text{mL}} * 1 \text{ mL} = 142.34 \text{ dpm}$$

Por último, encontramos la eficiencia del método de medición, quedándonos así<sup>1</sup>.

$$E = \frac{\text{cpm}_{MR} - \text{cpm}_F}{A_{MR}} = \frac{49.51 \text{ cpm} - 7.19 \text{ cpm}}{142.34 \text{ dpm}} = 0.2973 * 100\%$$

$$E = 29.73\%$$

Haciendo los mismos cálculos para cada una de las mediciones, se obtiene la Tabla 8.6.3, con la cual se generan los datos estadísticos, presentados en la Tabla 8.6.2.

**Tabla 8.6.2** Datos estadísticos de la eficiencia del método de medición

muestras	Promedio	Máximo	Mínimo	Intervalo
10	0.2973	0.3029	0.2871	0.0157
Dispersión (%)	Desviación estándar	Varianza	Coeficiente de Variación (%)	
5.293	4.86626E-3	2.36805E-5	1.637	

<sup>1</sup> Este valor es muy semejante al dado por el fabricante del cóctel de Centelleo, que tiene un valor del 30% y que se presenta en la sección 6.1, lo que indica que el método cumple con la eficiencia especificada.

**Tabla 8.6.3** Eficiencias del método de medición

Muestra	CPMA	Eficiencia
1	50.30	0.3029
2	49.44	0.2968
3	49.31	0.2959
4	49.89	0.3000
5	49.58	0.2978
6	50.04	0.3010
7	50.20	0.3022
8	48.71	0.2917
9	48.06	0.2871
10	49.53	0.2975
Media	49.51	0.2973

### 8.6.1 Incertidumbre de la eficiencia del método de medición

Calculando la incertidumbre estándar para la media aritmética, considerándola como una sola medición hecha por el equipo.

$$u_{dE1} = s_E = \sqrt{\frac{cpm_E}{t_c}} = \sqrt{\frac{49.51}{500}} = 0.3146617 \text{ cpm}$$

Ahora procedemos a calcular la incertidumbre estándar de los datos obtenidos para calcular la Eficiencia del método de medición, para el conjunto de mediciones, para lo cual necesitamos la desviación estándar, por lo que generamos la siguiente tabla de datos estadísticos.

**Tabla 8.6.4** Estadísticos de mediciones para la eficiencia del método

muestras	Promedio (cpm)	Máximo (cpm)	Mínimo (cpm)	Intervalo (cpm)
10	49.51	50.30	48.06	2.24
Dispersión (%)	Desviación estándar	Varianza	Coeficiente de Variación (%)	
4.525	0.6926631	0.4797822	1.399	

Ahora utilizando la desviación estándar de ésta tabla calculamos la incertidumbre estándar del conjunto de mediciones.

$$u_{dE2} = \frac{s_E}{\sqrt{n}} = \frac{0.6926631}{\sqrt{10}} = 0.2190393 \text{ cpm}$$

Ya con esto podemos calcular la incertidumbre estándar combinada para la eficiencia, que corresponde a los datos obtenidos en las mediciones.

$$u_{dE} = \sqrt{u_{E1}^2 + u_{E2}^2} = \sqrt{0.3833930^2 + 0.2191393^2} = 0.4056403 \text{ cpm}$$

Ahora calculamos la incertidumbre de la suma de la incertidumbre estándar combinada de los datos obtenidos para la eficiencia más los datos obtenidos para la radiación de fondo.

$$u_{FdE} = \sqrt{u_{dE}^2 + u_F^2} = \sqrt{0.4056403^2 + 0.1324909^2} = 0.424403 \text{ cpm}$$

Para el cálculo de la incertidumbre de la eficiencia del método, es necesario considerar también la incertidumbre del material de referencia (MR) que se utiliza para comparar las mediciones hechas con las muestras en el equipo. De aquí que, es

necesario calcular la aportación de esta incertidumbre hacia a la incertidumbre de la eficiencia del método, por lo cual, se necesita de hacer los siguientes cálculos.

Como la incertidumbre del MR que se obtuvo, viene dada con un nivel de confianza del 95.45%, de la Tabla 3.7.1, se toma el factor de cobertura (k) como un valor de 2, con el cual, se calcula la incertidumbre combinada para el MR.

$$u_{MR} = \frac{U_{MR}}{k} = \frac{800 \text{ UT}}{2} = 400 \text{ UT}$$

Luego, la incertidumbre estándar combinada, la calculamos a partir de la ecuación.

$$\left( \frac{u_c(y)}{y} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2 \quad 3.7.12$$

Que fue definida en la sección 3.7.2.3, con la que calculamos la incertidumbre estándar combinada de la Eficiencia del método de medición.

$$u_E = E * \sqrt{\left( \frac{u_{FdE}}{cmp_e - cpm_f} \right)^2 + \left( \frac{u_{MR}}{A_{MR}} \right)^2}$$

$$u_E = 0.2973 * \sqrt{\left( \frac{0.4056403}{49.51 - 7.19} \right)^2 + \left( \frac{400}{22500} \right)^2}$$

$$u_E = 6.00483E - 3 * 100\% = 0.600483\%$$

Con lo cual la incertidumbre expandida, para una nivel de confianza del 95.45% nos da un valor de.

$$U_E = 2 * u_E = 2 * 0.600483\% \approx 1.20097\%$$

Por lo que, la eficiencia nos queda expresada como sigue.

$$(E \pm U_E) = (29.7 \pm 1.2) \%$$

## 8.7 EFICIENCIA DEL MÉTODO DE DESTILACIÓN<sup>1</sup>

En el método descrito en la sección 4.5, se le conoce como Factor de recuperación (Fr) y para evaluarlo se siguieron los pasos descritos en el apartado 4.5.8, con los cuales se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 8.7.1.

**Tabla 8.7.1** Actividad de Tritio en 0.1 mL de MR

Muestra	CPMA	CPMB	SIS	tSIE
1	11.33	10.99	11.603	313
2	10.66	10.35	11.643	308
3	10.99	10.72	11.685	307
4	11.45	11.13	11.548	312
5	10.91	10.61	11.529	309
6	11.14	10.82	11.670	308
7	11.28	10.98	11.716	309
8	10.95	10.66	11.604	308
9	10.73	10.46	11.609	306
Media	11.05	10.75	11.623	309

Ahora con la ayuda de la ecuación.

$$Fr = \frac{cpm_i - cpm_f}{E * A_i}$$

4.5.2

Calculamos el Factor de recuperación, quedándonos como sigue.

$$Fr = \frac{11.05cpm - 7.19cpm}{0.2973 * 14.234dpm} = 0.9126 * 100\% = 91.26\%$$

<sup>1</sup> Para verificar el buen funcionamiento del método, previamente se hicieron pruebas de control de la rapidez de destilación, las cuales son presentadas en el anexo B.

Haciendo estos mismos cálculos para cada uno de los datos obtenidos de las mediciones, los cuales son presentados en la columna 2 de la Tabla 8.7.1, se obtienen las eficiencias presentadas en la Tabla 8.7.2, las cuales ayudan en la obtención de los datos estadísticos presentados en la Tabla 8.7.3.

**Tabla 8.7.2** Eficiencias del Método de Destilación

Muestra	CPMA	Factor de Recuperación
1	11.33	0.9790
2	10.66	0.8207
3	10.99	0.8987
4	11.45	1.0074
5	10.91	0.8798
6	11.14	0.9341
7	11.28	0.9672
8	10.95	0.8892
9	10.73	0.8372
Media	11.05	0.9126

**Tabla 8.7.3** Datos estadísticos de la eficiencia del método de destilación

Muestras	Promedio	Máximo	Mínimo	Intervalo
9	0.9126	1.0074	0.8207	0.1867
Dispersión (%)	Desviación estándar	Varianza	Coeficiente de Variación (%)	
20.4559	6.40134-2	4.09771E-5	7.015	

### 8.7.1 Incertidumbre de la eficiencia del método de destilación

Calculando la incertidumbre del agua tritiada, considerando la media como una sola medición.

$$u_{t1} = \sqrt{\frac{cpm_t}{t_c}} = \sqrt{\frac{11.05}{500}} = 0.1486532 \text{ cpm}$$

Ahora procedemos a calcular la incertidumbre estándar de los datos obtenidos para calcular el Factor de Recuperación o la eficiencia del método de destilación, para el conjunto de mediciones, para lo cual necesitamos la desviación estándar, por lo que generamos la siguiente tabla de datos estadísticos.

**Tabla 8.7.4** Estadísticos de mediciones para la eficiencia del método de destilación

Muestras	Promedio (cpm)	Máximo (cpm)	Mínimo (cpm)	Intervalo (cpm)
9	11.05	11.45	10.66	0.79
Dispersión (%)	Desviación estándar	Varianza	Coeficiente de Variación (%)	
7.150	0.2708987	0.0733861	2.451	

Cálculo de la incertidumbre para el conjunto de mediciones de agua tritiada.

$$u_{t2} = \frac{s_t}{\sqrt{n}} = \frac{0.2708987}{\sqrt{9}} = 9.02996E-2 \text{ cpm}$$

Ahora la incertidumbre estándar del agua tritiada se calcula como sigue.

$$u_t = \sqrt{u_{t1}^2 + u_{t2}^2} = \sqrt{0.1486532^2 + (9.02996E-2)^2} = 0.1739304 \text{ cpm}$$

Luego la incertidumbre estándar de la diferencia de los datos obtenidos para el agua tritiada menos la los datos de la radiación de fondo, se calcula como sigue.

$$u_{iF} = \sqrt{u_t^2 + u_F^2} = \sqrt{0.1739304^2 + 0.1324909^2} = 0.2186450 \text{ cpm}$$

Cálculo de la incertidumbre combinada del Factor de Recuperación.

$$u_{Fr} = Fr * \sqrt{\left(\frac{u_{iF}}{cpm_t - cpm_F}\right)^2 + \left(\frac{u_E}{E}\right)^2 + \left(\frac{0.1 * u_{MR}}{A_{MR}}\right)^2}$$

$$u_{Fr} = 0.9126 * \sqrt{\left(\frac{0.2186450}{11.05 - 7.19}\right)^2 + \left(\frac{0.60048}{29.73}\right)^2 + \left(\frac{0.1 * 400}{22500}\right)^2}$$

$$u_{Fr} = 5.48791E - 2 * 100\% = 5.48791\%$$

Con lo cual la incertidumbre expandida, para un nivel de confianza del 95.45%, nos da el siguiente valor.

$$U_{Fr} = 2 * u_{Fr} = 2 * 5.48791\% \approx 10.9758\% = 11.0\%$$

Con lo cual, el Factor de Recuperación nos queda expresado como.

$$(Fr \pm U_{Fr}) = (91.3 \pm 11.0) \%$$

## 8.8 LIMITE DE DETECCIÓN DEL METODO DE MEDICIÓN

También conocido como Concentración Mínima Detectable (CMD), que es la cantidad mínima del analito en la muestra, que puede ser distinguible de cero de manera confiable (para más detalles revisar sección 2.4).

Este valor se calcula a partir de las ecuaciones siguientes, y con la ayuda del factor de conversión de Bq/L a UT.

$$CMD = \frac{4.66s_f * 1000}{60 * E * V * Fr} \quad 4.5.5$$

$$s_f = \sqrt{\frac{cpm_F}{t_c}} \quad 4.5.7$$

Que fueron definidas en el apartado 4.5.7.5. Y evaluándolas obtenemos la concentración mínima detectable<sup>1</sup>.

$$S_b = \sqrt{\frac{7.19}{500}} = 0.1199166$$

$$CMD = \frac{4.66 * 0.1199166 * 1000}{60 * 0.297 * 10 * 0.912} = 3.43194 \frac{Bq}{L} * \frac{1 UT}{0.118 \frac{Bq}{L}}$$

$$CMD = 29.1 UT$$

Comparando éste valor con la Tabla 6.1.3 y la Figura 6.1.2, se puede observar que el valor encontrado está por debajo del valor dado por el fabricante del coctel de Centelleo, ya que el valor dado por éste, es de 3.7 Bq/L, contra el valor encontrado que es de 3.4 Bq/L. Con lo cual, se concluye que el método funciona correctamente.

<sup>1</sup> Aquí se debió considerar la concentración de Tritio presente en el agua tomada como blanco, que de acuerdo a la sección 8.4, se estima que es de 4 UT. Pero debido a que el valor es relativamente bajo el resultado no variará significativamente al valor ya establecido. De igual forma debió haberse considerado para los cálculos de la radiación de fondo la eficiencia del método y el factor de recuperación, pero no se consideró por la misma razón.

### 8.8.1 Incertidumbre del Límite de Detección

Aquí se debe considerar la incertidumbre de la estimación de la concentración de Tritio en el agua considerada como blanco, que de acuerdo a la sección 8.4, es de 1 UT. Considerando un nivel de confianza del 95%, el factor de cobertura (k) es de 2, por tanto.

$$u_B = \frac{U_B}{k} = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ UT}$$

Calculando la incertidumbre estándar combinada para el Límite de Detección.

$$u_{CMD1} = CMD * \sqrt{\left(\frac{u_f}{F}\right)^2 + \left(\frac{u_{Fr}}{Fr}\right)^2 + \left(\frac{u_E}{E}\right)^2}$$

$$u_{CMD1} = 29.1 \text{ UT} * \sqrt{\left(\frac{0.1324909}{7.19}\right)^2 + \left(\frac{4.35}{91.3}\right)^2 + \left(\frac{0.600483}{29.73}\right)^2}$$

$$u_{CMD1} = 1.5992 \text{ UT}$$

$$u_{CMD} = \sqrt{u_{CMD1}^2 + u_B^2} = \sqrt{1.5992^2 + 0.5^2} = 1.6755 \text{ UT}$$

Para un nivel de confianza del 95.45%, con un factor de cobertura de 2, obtenemos la incertidumbre para la Concentración Mínima Detectable.

$$U_{CMD} = 2 * u_{CMD} = 2 * 1.676 \approx 3.351 \text{ UT}$$

Por lo cual, la Concentración Mínima Detectable nos queda expresada como.

$$(CMD \pm U_{CMD}) = (29.1 \pm 3.4) \text{ UT}$$

## 8.9 ACTIVIDAD DE TRITIO EN AGUA LLUVIA

**Tabla 8.9.1** Análisis de Tritio en Agua Lluvia

<b>Muestra</b>	<b>CPMA</b>	<b>CPMB</b>	<b>SIS</b>	<b>tSIE</b>
1	6.88	6.77	13.213	296
2	7.07	6.96	13.331	298
3	6.92	6.79	13.074	304
4	7.37	7.26	13.244	304
5	7.04	6.91	13.032	301
6	6.91	6.79	13.215	301
7	7.09	6.94	13.130	305
8	6.91	6.76	12.925	305
9	7.08	6.93	13.062	304
10	7.08	6.92	12.837	305
11	7.03	6.90	13.106	302
12	6.86	6.69	12.770	298
13	6.94	6.82	13.072	302
14	7.10	6.97	13.181	302
15	7.24	7.12	13.115	303
Media	7.03	6.90	13.087	302

En la concentración de tritio en agua lluvia; para el muestreo se siguió la metodología indicada en la sección 4.2 y para el análisis la indicada en la sección 4.5. Con las cuales se obtuvieron los resultados de la Tabla 8.9.1, que como se puede observar son valores muy semejantes a los obtenidos en la determinación de los niveles de fondo; por lo cual, la concentración de tritio en agua lluvia no puede ser determinada

de manera directa, por el método utilizado en estas mediciones y es necesario aplicar enriquecimiento de Tritio, el cual se explica en la sección 4.3.5. En esta sección se dan a conocer dos métodos que son el enriquecimiento electrolítico y el enriquecimiento por difusión térmica del H<sub>2</sub>; de los cuales, este último es menos utilizado debido a que el equipo y el tratamiento de la muestra es complicado.

Los datos recolectados para este análisis son presentados en la Tabla 8.9.1.

Evaluando estos valores con la ecuación.

$$A_m = \frac{(cpm_m - cpm_f) * 1000}{60 * E * V * Fr} \quad 4.5.3$$

Obtenemos el siguiente resultado.

$$A_{m1} = \frac{(7.03 - 7.19) * 1000}{60 * 0.297 * 10 * 0.913} = -0.9834 \text{ Bq/L} * \frac{1 \text{ UT}}{0.118 \text{ Bq/L}} = -8.3 \text{ UT}$$

A este valor, hay que sumarle el contenido de tritio del agua blanco, que de acuerdo a la sección 8.4, es de 4 UT.

$$A_m = -8.3 + 4 = -4.3 \text{ UT}$$

Con estos cálculos se confirma lo dicho en el primer párrafo de esta sección, ya que la concentración de tritio encontrada está por debajo del Límite de Detección, y más aún, como se puede observar, el valor encontrado es negativo, lo cual es imposible para ser un valor real; y esto puede ser debido al leve incremento en los interferentes presentes en el agua lluvia, comparados con los del agua blanco, esto se observa comparando el valor de tSIE de la Tabla 8.5.2 con la Tabla 8.9.1, entre otras razones.

## 8.10 RESUMEN DE RESULTADOS

**Tabla 8.10.1** Condiciones de ambientales de operación

<b>Característica Evaluada</b>	<b>Valor encontrado en las instalaciones</b>	<b>Limites aceptables</b>
Temperatura (°C)	19-22	15-35
Humedad Relativa (%)	35-68	30-85

**Tabla 8.10.2** Rendimiento del Contador

<b>Característica Evaluada</b>	<b>Valor encontrado en las instalaciones</b>	<b>Limites aceptables</b>
Fondo (cpm)	14.5-16.6	10-30
Eficiencia (%)	64.3-65.5	60
Figura de Mérito	252-292	180
Tiempo de conteo	500 min (Error Relativo de 3.5%)	

**Tabla 8.10.3** Características de desempeño del método

<b>Característica Evaluada</b>	<b>Valor encontrado en las instalaciones</b>
Radiación de Fondo (cpm)	7.19 +/- 0.26
Eficiencia (%)	29.7 +/- 1.2
Factor de Recuperación (%)	91.3 +/- 11.0
Concentración Mínima Detectable (UT)	29.1 +/- 3.4

## CONCLUSIONES

- La radiación natural y artificial, pueden actuar sobre nuestro organismo desde fuera o internamente, este último caso ocurre cuando se incorporan elementos radiactivos por la respiración o cuando se ingieren alimentos o bebidas contaminadas. La radiación artificial surge como producto del incremento constante y continuo de las aplicaciones nucleares, contribuyendo a incrementar las fuentes de radiación ionizante, aumentando con ello el riesgo de sobrepasar los límites de las tasas de dosis radiológica, establecidas y aceptadas internacionalmente para la población, por la liberación de radionúclidos al ambiente, lo cual contamina tierra, agua (H<sub>2</sub>O) y aire. De acuerdo a esto, el método es aplicable para el monitoreo ambiental en el cumplimiento de las normas internacionales, donde la concentración límite de Tritio en aguas bebibles establecida por la EPA (Agencia de Protección Ambiental), es de 740 Bq/L, que comparándola con la CMD encontrada para el método (3.43 Bq/L), existe una diferencia bien marcada; por lo cual, el método evaluado puede aplicarse de manera confiable, en un plan de monitoreo continuo de las aguas ambientales.
- Para un tiempo de conteo de 500 minutos en el análisis de muestras de agua, con el contador de Centelleo Líquido modelo Tri-Carb 2100TR, utilizando de manera directa el método desarrollado por el OIEA, no es posible determinar la concentración de tritio presente en muestras de aguas ambientales salvadoreñas; debido a que los niveles de tritio presentes en estas, están por debajo de la concentración mínima detectable, especificada para el método, en las instalaciones de los laboratorios del CIAN, cuyo valor es de 29.1 UT, por lo cual, al efectuar las mediciones, estas son confundibles con la radiación de fondo detectada por el contador, que es de 7.19 cpm.
- El tiempo de conteo necesario para efectuar la medición de una muestra en el Contador de Centelleo Líquido se relaciona de manera inversa al error relativo requerido en la medición y a la actividad presente en la muestra que se requiere analizar. Esto quiere decir que entre más altos sean, la actividad presente en la muestra, y el error relativo requerido para el análisis, menor será el tiempo necesario para efectuar la medición de Tritio en la misma.

## RECOMENDACIONES

- Debido a la falta de disponibilidad de Materiales de Referencia de Tritio Certificados en el país y en la región Centroamericana, fue necesario investigar en algunos países de la región latinoamericana, como Argentina, Brasil y Cuba; la posibilidad de poder obtenerlos, por medio del CIAN, a través de diferentes Organismos Internacionales de apoyo como lo son el Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), Buenos Aires, Argentina; el Instituto de Radioprotección y Dosimetría (IRD), Río de Janeiro, Brasil; Centro de Protección e Higiene de las Radiaciones (CPHR), La Habana, Cuba; de los cuales no fue posible obtenerlos, recibiendo únicamente Materiales de Referencia por medio de los primeros dos Organismos. De igual forma se intentó la posibilidad de caracterizar agua blanco, para lo cual se enviaron muestras a los organismos IRD y CPHR, de los cuales no se obtuvo respuesta. Es por esto, que el presente proyecto tiene por nombre, "Evaluación de metodología para medición de Tritio en agua" y se recomienda seguir investigando para obtener el Agua blanco bien caracterizada y Certificada y el Material de Referencia Certificado, para poder completar la validación del método.
- Como agua blanco es recomendable utilizar aguas profundas y viejas, de ser posible con una edad no menor a 50 años, debido a que la edad media del Tritio es de 12.32 años, los que indica que para una edad de 50 años la concentración de Tritio se habría reducido en no menos de 4 vidas medias, identificando así que para el caso de una agua profunda, estimando que inicialmente tenga una concentración de 4 UT, está, en 50 años se habría reducido a 0.24 UT.
- Para el cálculo de la incertidumbre, se recomienda que ninguna de las fuentes de incertidumbre sea desechada por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás y apoyada en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes que ignorar algunas entre las cuales pudiera descartarse alguna importante. No obstante, siempre estarán presentes efectos que la experiencia, conocimientos y actitud crítica del analista permitirán calificar como irrelevantes después de las debidas consideraciones.

- Para determinar concentraciones de tritio en muestras de agua con niveles relativamente bajos, comparados con el límite de detección especificado en las instalaciones del CIAN, para el contador modelo Tri-Carb 2100TR; las mediciones pueden hacerse, en contadores con modelos más recientes (como por ejemplo el Tri-Carb 2770TR), que cuentan con la capacidad de análisis para niveles bajos de conteo; con los cuales, se pueden obtener niveles de radiación de fondo muy cercanos a 1 cpm, con los que, es posible disminuir la concentración mínima detectable hasta 1 Bq/L, que es equivalente a 8.5 UT, esto, siempre para un tiempo de conteo de 500 minutos. Pero debido a lo costosos que son estos contadores y, si la precisión requerida para la medición no es tan exigente, es más recomendable aplicar previamente a la muestra, un método de enriquecimiento.
- Cuando los niveles de tritio, están por debajo de la concentración mínima detectable, es recomendable aplicar enriquecimiento, ya sea por electrolisis o por difusión térmica del H<sub>2</sub>. Donde la electrolisis es relativamente simple, requiere escasa manipulación y supervisión de la muestra durante el enriquecimiento, y se puede aplicar simultáneamente a una serie de muestras y materiales de referencia. Caso contrario a la difusión térmica que se produce en la reducción del agua mediante, zinc o magnesio. Con este método se pueden obtener factores de enriquecimiento muy elevados, pero el equipo y el tratamiento de las muestra son complicados.
- El laboratorio que va a modificar un método normalizado debe revalidarlo para demostrar que las especificaciones del método original no se ven afectadas por la modificación introducida. El nivel de revalidación requerido aumenta conforme la magnitud de los cambios realizados. Se consideran cambios menores, por ejemplo, la modificación del tamaño de la muestra y sustitución de reactivos. Se considera cambio mayor, por ejemplo, el cambio de procedimiento o equipo y cambios en el alcance (aplicación a matrices que no se especifican). Para demostrar que una versión modificada de un método cumple las mismas especificaciones que el método original, se deben realizar comparaciones utilizando réplicas. El diseño experimental y el análisis de los resultados deben ser estadísticamente válidos. El laboratorio usuario de un método normalizado modificado debe verificarlo contra sus especificaciones originales, o de revalidación, y así demostrar que domina el ensayo y lo utiliza correctamente.

- Antes de realizar cualquier conteo, el contador primero debe ser calibrado o normalizado. Este procedimiento es requerido para ajustar cada uno de los tubos fotomultiplicadores para el respectivo balance de una muestra y la calibración del espectralaizer y debe realizarse con estándares sellados. Debe verificarse además que el equipo cumpla con el valor deseado de Chi-Cuadrado. Es recomendado que la autonormalización y calibración sea realizada una vez al día, mientras esté en uso el equipo.
- Siempre que el contador sufra reparaciones fuertes o después de que el contador se ha calibrado, debe comprobarse su la estabilidad. Un resultado positivo establecerá la fiabilidad de los datos generados. Aunque hay muchas maneras estadísticas de lograr esta tarea, el método conveniente es la prueba del Chi-cuadrado de Pearson. Además de la prueba Chi-cuadrado, para verificar que el contador funciona correctamente al inicio, después de la realización de cambios fuertes efectuado al equipo, es necesario corroborar que, durante el tiempo en el cual se está usando, funcione de igual forma, para esto, es necesario efectuar pruebas de control de calidad, las cuales deben efectuarse continuamente.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. CEA. 1998. Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones. (Código: CEA-ENAC-LC).
2. CENAM (Centro Nacional de Metrología, Mx). 2002. Trazabilidad en las mediciones Químicas. D.F., México. (Código: CNM-MRD-PT-033).
3. CENAM. 2004. Guía para estimar la incertidumbre de la medición. Eds. Schmid, WA. y Lazos, RJ. D.F., Mexico.
4. CENAM. 2006. Vocabulario Internacional de términos fundamentales y generales de Metrología (VIM). 3ª Ed. Esp. D.F., México.
5. CIAN (Centro de Investigación y Aplicaciones Nucleares), OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica). 1996. Curso Nacional sobre Centelleo Líquido. San Salvador, El Salvador.
6. CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, SV). 1999. Requisitos generales para la competencia de laboratorios de prueba y calibración. San Salvador, El Salvador. Adopción de la Norma ISO/IEC 17025:1999.
7. CONACYT. 2003. Validación de Métodos Analíticos en la Industria Farmacéutica (Seminario – Taller). Facs. JC Valle Valdez; JD Ramírez Martínez. San Salvador, SV. Dirigido a Equipo de Auditores de CONACYT para la norma ISO/IEC 17025.
8. CRI (Curso de radioquímica por Internet) “Errors and their correction”. <http://ull.chemistry.edu/radiabnakyucak/introduction>.
9. CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas). 2004. Manual de Radioprotección. España.
10. ECA. 2004. Guía para el cálculo de la incertidumbre. (Código: ECA-MC-P20-G01).
11. EURACHEM (Analytical Chemistry in Europe). 1998. The fitness for purpose of analytical methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.

12. EURACHEM/CITAC. 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eds. S L R Ellison (LGC, UK), M Rosslein (EMPA, Switzerland), A. Williams (UK). 2ª Ed.
13. FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, IT). 2005. Aseguramiento de calidad y validación de metodología para análisis químicos. Bogotá, Colombia. (Proyecto: CTP/RLA/3013 (A)).
14. FAO. 2006. Taller subregional sobre metodología de muestreo analítico, principios de metrología científica y cálculos de incertidumbre. Quito, Ecuador. (Proyecto: TCP/RLA/3013 (A)).
15. Flores Vanegas, WA; Reyes Lúe, AM. 2004. Medición de 99TC en aguas residuales (algas y langostas), aplicando la técnica de Centelleo Líquido. Tesis Lic. en Física. San Salvador, El Salvador. UES (Universidad de El Salvador).
16. GVMA (Guía de validación de métodos analíticos). <http://www.ministeriodesalud.go.cr/protocolos/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>
17. IGME (Instituto Geológico y Minero de España). 2002. Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico: Principios y aplicaciones. Ed. WG Mook. Trad. E Custodio y Cols. Madrid. España. (Serie: Guías y Manuales N° 1).
18. Little Giant Pump Co. 2002. Guía de usuario. Form 993962 – 10/2002. Oklahoma.
19. Maroto, Alicia y cols. Cálculo de incertidumbre en medidas químicas: Análisis cromatográfico. Universitat Rovira y Virgili. Imperial Tàrraco, 1 43005. Tarragona. España.
20. Mettler Toledo. 1998. Instrucciones de manejo de balanzas AG. Laboratory & Weighing Technologies. Switzerland.
21. OAA (Organismo Argentino de Acreditación). 2003. Guía para la validación de métodos de ensayo. Código: DC-LE-05.
22. OGA (Oficina Guatemalteca de Acreditación). 2005. Política de Selección y Validación de Métodos de Ensayo. Guatemala.
23. OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica). 2005. Manual de procedimientos: Determinación de tritio en agua. Pag 112-119. (Código: PR/ARCAL LXXIX/07).

24. OIEA/OMM (Organismo Internacional de Energía Atómica, Viena / Organización Meteorológica Mundial, Ginebra). 1996. Programa sobre la composición isotópica de la precipitación: Global Network of isotopes in precipitation (GNIP). Viena.
25. OIV (Organización Internacional de la Viña y el Vino). 2005. Recomendaciones armonizadas para la validación de métodos de análisis en un solo laboratorio (Informe Técnico). Ed. Castellucci F. Budapest, Hungría.
26. ONA (Oficina Nacional de Acreditación). 2004. Política de trazabilidad e incertidumbre. (Código: DOC-ONA-001-05).
27. Packard Instrument Co. 1995. Operation Manual: Liquid Scintillation Analyzers Models Tricarb 2100TR/2300TR. USA. (Manual Recorder No. 7001334. Publication N° 169-4140).
28. Packard. 1994. Handbook of environmental liquid scintillation spectrometry. A compilation of theory and methods. Comps. CJ Passo Jr; GT Cook Ph.D. Meriden, CT U.S.A.
29. Packard. Kobayashi, Y, Ph.D. 1988. Laboratory manual for liquid scintillation counting. Ed. M Kessler, Ph.D. USA. Publicación No. 169-4019.
30. PerkinElmer. 2008. Ultima Gold LLt. <http://las.perkinelmer.com/Catalog/ProductInfoPage.htm?ProductID=6013371>
31. Rovira i Virgílí, Universitat. La validación de métodos analíticos. FX Rius y cols. España. <http://www.química.urv.es/quimio>.
32. Skoog, DA; Leary, JJ. 1999. Análisis instrumental. Trad. CA Blasco y cols. 4ª ed. DF, México. McGraw-Hill.
33. UMA (Universidad de Málaga). 2005. Manual de Radioprotección. Eds. JA Mira, SC Hidalgo. Servicios de Investigación de Radioisótopos. España.
34. Willard, HH y cols. 1994. Métodos instrumentales de análisis. Ed. Nicolás GP. DF, México. Iberoamérica.
35. Works KA. Manual de operación: IKA RH Basic. Ray Watkins, QC-Manager. USA. (W Buchmann, Ltg Tech, Documentation).

## **ANEXOS**

## A. UNIDADES DE RADIOACTIVIDAD

La conferencia general en pesos y medidas actuando con la recomendación de la Comisión Internacional en Relación de Unidades y Medidas (CIRU) ha adoptado un nombre de unidad especial para el SI en relación con radioactividad, que es el Becquerelio (Bq) y que se define como desintegraciones por segundo (dps).

Además de la unidad de medida de Radioactividad también encontramos la unidad de Radioactividad Específica que para el SI se define como Becquerelio por Litro (Bq/L).

También podemos encontrar otras unidades de medida de la radioactividad específica como las Unidades de Tritio (UT) que se define como el equivalente a la concentración de Tritio en Protio:

$$\frac{{}^3\text{H}}{{}^1\text{H}} = 10^{-18}$$

**Tabla A.1** Prefijos para el SI de unidades

Valor	Nombre	Símbolo	Valor	Nombre	Símbolo
$10^{-3}$	mili	m	$10^3$	kilo	k
$10^{-6}$	micro	$\mu$	$10^6$	mega	M
$10^{-9}$	nano	n	$10^9$	giga	G
$10^{-12}$	pico	p	$10^{12}$	tera	T
$10^{-15}$	femto	f	$10^{15}$	peta	P
$10^{-18}$	atto	a	$10^{18}$	exa	E

**Tabla A.2** Relaciones entre el SI de unidades y otras unidades

Cantidad Física	Unidad del SI	Otras unidades	Relaciones
Actividad	Becquerelio (Bq)	Curie (Ci)	1 Bq = 2.70 pCi
	1 Bq = 1 dps		1 Ci = 37 GBq
		dpm	1 dps = 60 dpm
Actividad Específica	Bequerel por Litro (Bq/L)	UT	1 UT = 0.118 Bq/L
Dosis absorbida	Gray (Gy)	rad	1 Gy = 100 rad
	1 Gy = 1 J/kg		1 rad = 10 mGy
Dosis equivalente	Sievert (Sv)	rem	1 Sv = 100 rem
	1 Sv = 1 J/kg		1 rem = 10 mSv
Exposición	C/kg	Roentgen (R)	1 C/Kg = 3876 R
			1 R = 258 mC/kg

## B. RAPIDEZ DE DESTILACIÓN

En la eficiencia de la destilación intervienen muchos factores, pero los más importantes son la presión y la temperatura a la cual se da la misma en el interior del destilador, ya que estos son los causantes del incremento o disminución de la rapidez a la cual ocurre, que para el caso de la evaluación de actividades de tritio, influye mucho debido a la diferencia de puntos de ebullición del agua normal con el agua radiactiva o tritiada. De acuerdo a esto, entre más rápida sea la destilación, más alta será la eficiencia del método, es decir que, la rapidez de destilación es directamente proporcional a la eficiencia del mismo método.

Por esta razón fue necesario evaluar la rapidez a la cual se destila con el equipo y con el método dado en la sección 4.4, recolectando los datos:

**Tabla B.1** Volumen (mL) destilado para un tiempo de 35 minutos

48	49	48	49	49	47	50	47	50
48	50	49	50	48	49	48	49	

**Tabla B.2** Volumen (mL) destilado para un tiempo de 45 minutos

64	63	63	62	65	62	63	61	62
63	64	65	63	62	63	64	63	

Evaluando la media aritmética para cada tiempo de destilación, se genera la Tabla B.3.

**Tabla B.3** Media aritmética de Volúmenes de destilado para cada tiempo.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Media (mL)</b>
35	48.7
45	63.1

Con los valores de la media aritmética, la rapidez de destilación para cada tiempo es presentada en la Tabla B.4.

**Tabla B.4** Rapidez de destilación para cada tiempo

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Rapidez (mL/min)</b>
35	1.39
45	1.40

Estas rapidezces de destilación son aceptables, solo si se cumplen todos los pasos y se conserva la misma cristalería y el equipo dados en el método.

## C. EQUIPOS DE LABORATORIO



**Figura C.1** Balanza Analítica



**Figura C.2** Bomba para recirculación de Refrigerante



**Figura C.3** Regulador con reóstato variable y agitador magnético



**Figura C.4** Equipo de Destilación



**Figura C.5** Medidor de Temperatura y Humedad



**Figura C.6** Contador de Centelleo Líquido

## D. ESPECTROS DE MEDICIONES

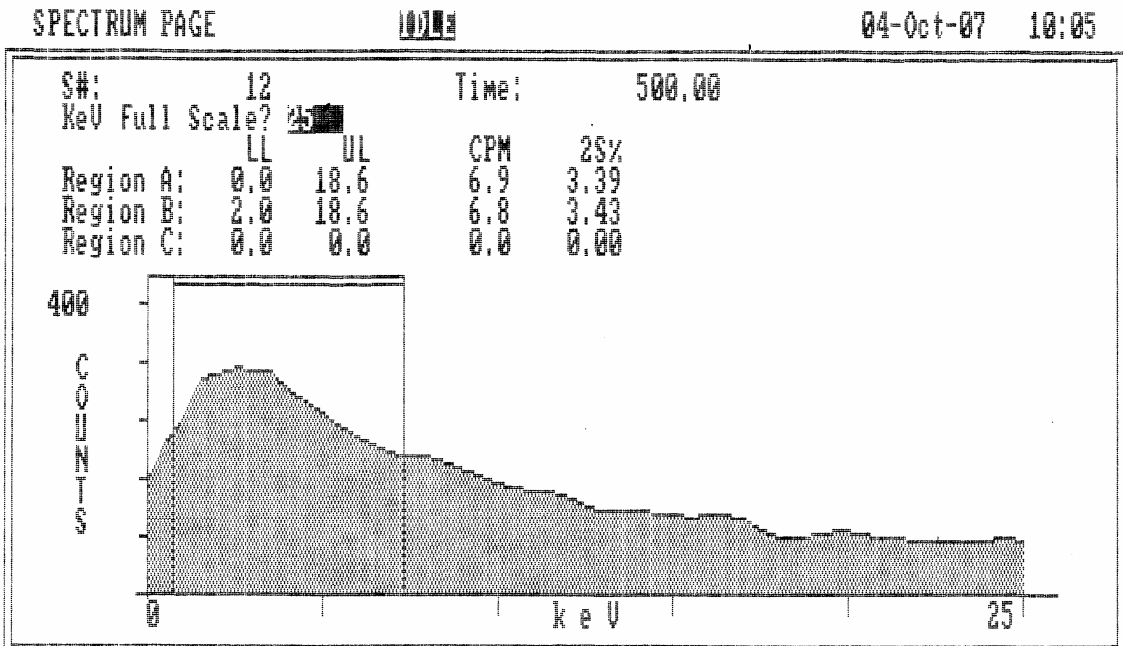


Figura D.1 Espectro de medición de niveles de fondo

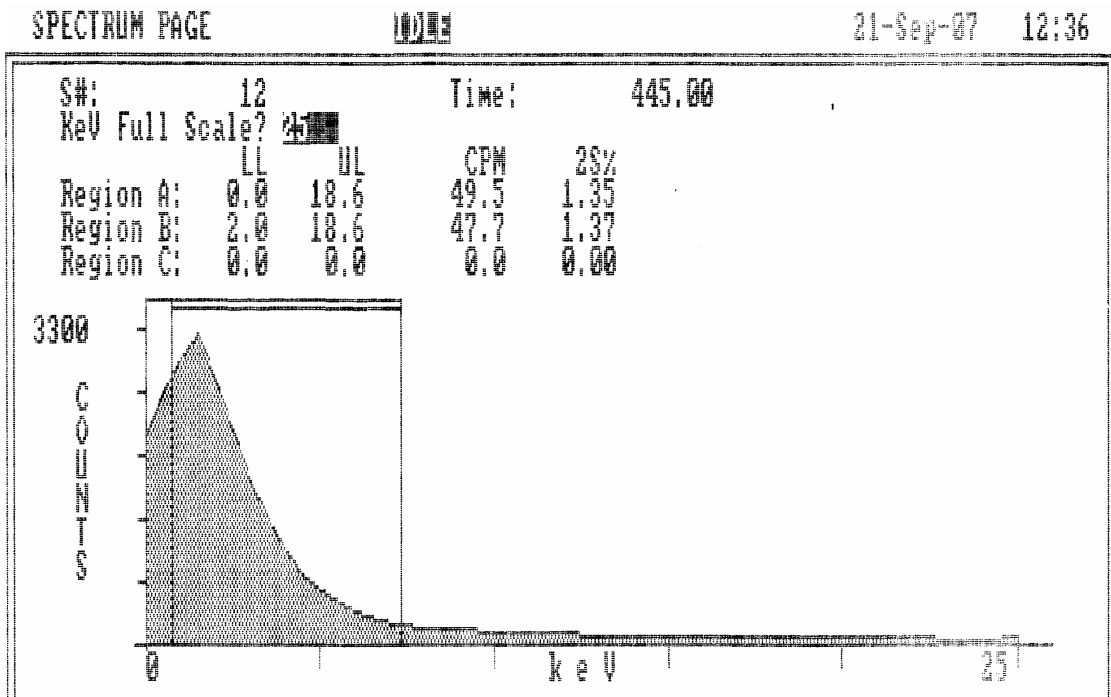


Figura D.2 Espectro de medición de Estándar

**E. CERTIFICADOS DE MATERIALES DE REFERENCIA**

**E.1 Orden de recibo del Contador de Centelleo Líquido**

PACKARD INSTRUMENTS 3/14/96  
 2200 WARRENVILLE RD. DOWNERS GROVE IL. 60515

PACKING LIST PAGE 1

BILL - TO: 01619-001

SHIP - TO: 75330-000

CANBERRA-PACKARD INSTRUMENT  
 GMBH

UNITED NATIONS DEVELOPMENT  
 PROGRAMME/APARTADO 06-1114  
 MARKING:MR. R. PORTILLO, CIAN  
 UNIV OF EL SALVADOR FOR ELS/4/  
 005/517L  
 SAN SALVADOR  
 AUSTRIA

JOSEF-ZAPF-GASSE 2

A-1210 VIENNA  
 AUSTRIA

ORDER NUMBER	ORDER DATE	CUSTOMER P.O.
2020130	2/13/96	AIC 9674

REQUESTED	FOB	SHIP	PPD/ COL
110 60	DAF AF		P&A

CUSTOMER ACCT NO.	CARRIER	BILL OF LADING
----------------------	---------	----------------

PART/  
 COMP  
 PART

ITEM	QTY	BAL	HZ	MODEL	DESCRIPTION	NET	CTN
		SHP	DUE	CD	NUMBER	WGT	#
1	1				A210001 TRI-CARB 2100TR BASE UNIT ✓	410444	
2	1				7001376 LARGE VIAL, INTERNATIONAL ✓		
3	1				7601473 AMBIENT KIT, LSA		
4	1				7001088 COLOR VGA MONITOR KIT		
5	1				7001333 2100 SOFTWARE KIT ✓		
6	1				7000670 DOT MATRIX PRINTER, 110V/60HZ ✓	3	
7	1			RA	6008500 UNQUENCHED STANDARDS ✓		
8	1				6008117 POLY VIAL WITH CAPS (1000) ✓		

## E.2 Certificación del Material de Referencia de Tritio

### YAHOO! MAIL

**Date:** Tue, 11 Oct 2005 20:56:58 -0300  
**From:** "María del Carmen Vera" <mayca@ingels.uba.ar>  
**To:** "Julio Payes" <jpayes@yahoo.com>  
**Subject:** Desde Buenos Aires

Hola Julio:

Aquí estoy escribiendo nuevamente desde Buenos Aires.  
Pusimos a medir nuevamente el I.T. que utilizamos como patrón en el laboratorio de Tritio, y lo hicimos durante **1200 minutos**.

**El resultado ha sido de  $22500 \pm 800$  U.T.**

siendo el factor U.T./c.p.m. de  $114 \pm 4$

**Talvez así te sea más útil que con las c.p.m. que te envié la vez anterior.**

Cariños:  
Mayca.

-----Mensaje original-----

**De:** Julio Payes  
**Fecha:** 09/14/05 16:02:39  
**Para:** María del Carmen Vera  
**Asunto:** Saludos desde El Salvador

Hola Mayca; ante todo, me permito felicitarlos por haber logrado la acreditación del laboratorio en mediciones de tritio C14, es realmente una labor casi titánica diría yo...  
También quiero agradecerle por la información sobre el I.T. de tritio pero todavía me faltan unos datos: el de concentración radiactiva, es decir, necesito saber para cuál volumen del I.T. es la actividad neta que corresponde a **229.54 +/- 1.07 cpm** que me especificaste en el mail; y, si es posible, cuál es la eficiencia con que vuestro nuevo equipo de LSC mide el tritio para poder convertir las cpm a dpm.  
Espero me disculpes por tanta molestia, pero te lo agradezco de todo corazón!

Hasta luego !!!!!!!!!!!!!

### E.3 Certificado de Estándares Sellados

#### PACKARD INSTRUMENT CO. TRACEABILITY INFORMATION

CATALOG NO.: 6008500  
DESCRIPTION: Set of Unquenched Standards

#### 1. TRACEABLE ITEMS:

Part Number	Description	Activity	Reference Date	Serial Number
6008511	Background Std	None	NOV 95	None
6008512	H-3 Std	20.117 uCi	22 NOV 95	146
6008513	C-14 Std	20.056 uCi	22 NOV 95	146

#### 2. SHIPPER INSTRUCTIONS:

Copy 1 - to customer (or TSE)  
Copy 2 - to Room M-118. Attn. P. Cantu

---

Attach shipping label here:

ROP-1000  
6008500.wk1  
07/20/95