

**Universidad de Sevilla**  
**Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear**



**TESIS DOCTORAL**

**Optimización de métodos para la  
determinación de radioestrucio en  
muestras biológicas por radiación  
Cerenkov**

Memoria que presenta Jorge Rivera Silva para optar al grado de  
Doctor en Física

Directores:

Dra. Dña. María Villa Alfageme  
Profesora Titular de la Universidad de Sevilla

Dr. D. Santiago Hurtado Bermúdez  
Profesor Titular de la Universidad de Sevilla

Sevilla, 9 de febrero de 2022



*Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad.*

*Albert Einstein*



## **Agradecimientos**

Me gustaría dedicar unas líneas en esta sección a todos aquellos que, de una manera u otra, han colaborado para que este proyecto saliera adelante.

En primer lugar, agradecer la labor de mis directores de tesis, porque sin su dedicación, sus aportaciones, su sabiduría y sobre todo su paciencia, este barco no hubiera llegado a buen puerto. A María, porque sé que han sido muchas las horas de revisión, seguramente de su tiempo libre o del tiempo que le habría dedicado a su familia. Agradezco especialmente el trato cercano y el esfuerzo para que los conceptos que yo intentaba transmitir quedaran lo más claros posible. A Santi, porque me ha enseñado casi todo lo que sé, ha confiado en mí desde el principio y me ha apoyado y motivado siempre para que finalmente lograra terminar este trabajo.

En segundo lugar, agradecer al Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos (CASEM) de la Universidad de Cádiz permitirme utilizar sus instalaciones en este proyecto. En especial, dar las gracias a Melquiades Casas por sus sabios consejos, por facilitarme siempre las cosas y por su inestimable ayuda en todos los trabajos que he necesitado realizar.

En tercer lugar, quiero agradecer a mis compañeros de trabajo y a los directores, tanto del CITIUS como del Servicio de Radioisótopos, su apoyo, gran ayuda y buenos consejos. Dar las gracias a Patricia Aparicio y a Jesús Cintas, por animarme a escribir esta tesis, por su ayuda y por valorar mi trabajo diario. A Esteban Alonso, por animarme siempre y apoyarme para que consiguiera finalizar esta memoria. A Pepe Mas, porque siempre ha estado y sigue estando ahí para brindarme su ayuda en todo lo que necesito y aportar sus conocimientos, que son muchos. A Ana, porque me echado una mano en los quehaceres diarios del servicio cuando más lo necesitaba. A Pepe Moreno, Jesús Mesurado y Fran Guerrero, que me han ayudado en el trabajo de laboratorio y han estado siempre dispuestos a dar lo mejor de sí mismos. A mis compañeros de CITIUS, por sus ánimos y su interés en mis investigaciones. A los alumnos de prácticas de los grados medios y superiores del I.E.S. Politécnico de Sevilla que han pasado por el Servicio de Radioisótopos; por su gran ayuda en el laboratorio y por todo lo que me han enseñado.

En cuarto lugar y muy especialmente, quiero dar las gracias a mi mujer, Marisa, a mis hijos, Paula y Jorge, al resto de mi familia y a mis amigos. A Marisa por su apoyo en todos los momentos, en los buenos y los que no lo eran tanto; por su enorme paciencia, por encargarse

de todo para que yo tuviera tiempo de escribir esta tesis, casi siempre a costa de sacrificar todo su tiempo libre, y por el amor con que siempre lo ha hecho. A Paula por su cariño, por animarme y por valorar el trabajo que estaba haciendo. A Jorge por su cariño, por su apoyo y por su paciencia conmigo cuando a lo mejor no podía dedicarle todo el tiempo que necesitaba. A Pastora, Marisa y María Jesús, mis hermanas, que siempre me han apoyado en las decisiones que he tomado en mi vida, aunque a veces me equivocaba y ellas lo sabían mucho antes que yo. Gracias también por su ayuda en los momentos difíciles, en los que siempre estuvieron conmigo. A mis suegros, Salud y Paco, por animarme, por interesarse por mi trabajo y, sobre todo, por tratarme como a un hijo más. A mis sobrinas y sobrinos, cuñadas y cuñados, que siempre sé que están ahí dándome su cariño y apoyo incondicional. A mis amigos, que por fortuna me resulta imposible nombrar uno por uno, porque a lo largo de los años me han acompañado, ayudado, querido y apoyado en todo, y también en este trabajo.

Y por último, gracias a mis padres, que ya no pueden leer estas líneas pero que siempre están conmigo. Por todo lo que me quisieron y lo que se esforzaron en darme lo que ellos no tenían. Por todo lo que me transmitieron, porque ellos, con su ejemplo, me enseñaron que la recompensa viene con el trabajo diario, que las barreras nos las ponemos nosotros y que con decisión, esfuerzo y voluntad podemos conseguir todo lo que nos propongamos.

A todos, GRACIAS.

## Contenido

	Pág.
<b>1 Introducción.....</b>	<b>15</b>
1.1 Objeto y alcance.....	15
1.2 Metodología.....	17
1.3 Contenido de los capítulos.....	18
1.4 El <sup>90</sup> Sr y su importancia ambiental.....	20
1.5 Radiación Cerenkov.....	21
1.6 Medida de emisores beta por radiación Cerenkov en espectrómetros de centelleo líquido.....	22
1.7 Espectrómetro Perkin Elmer Quantulus™ 1220.....	23
1.7.1 Características del equipo.....	23
1.8 Espectrómetro Hidex 300 SL.....	28
1.8.1 Características del equipo.....	28
1.9 Espectrofotómetro UV/VIS Merck Spectroquant© Pharo 300.....	31
1.9.1 Características del equipo.....	31
<b>2 Incertidumbre de medida y límites característicos.....</b>	<b>33</b>
2.1 Introducción.....	33
2.2 Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM).....	33
2.2.1 Alcance.....	34
2.2.2 Definiciones de términos específicos de la GUM.....	34
2.2.3 Conceptos básicos.....	35
2.2.4 Evaluación de la incertidumbre típica.....	38
2.2.5 Incertidumbre típica combinada.....	44
2.2.6 Incertidumbre expandida.....	46
2.3 Método GUM.....	46
2.4 Método de Monte Carlo.....	47
2.5 Límite crítico, límite de detección y actividad mínima detectable de Currie.....	47
2.5.1 Introducción.....	47
2.5.2 Errores de tipo I y II.....	47
2.5.3 Límite crítico.....	48
2.5.4 Límite de detección.....	49
2.5.5 Actividad mínima detectable.....	51
2.6 Umbral de decisión y límite de detección según la norma ISO 11929:2010.....	51
2.6.1 Introducción.....	51
2.6.2 Umbral de decisión.....	52
2.6.3 Límite de detección.....	52

<b>3 Descripción y puesta a punto de los métodos radioquímicos para la determinación de <sup>90</sup>Sr .....</b>	<b>54</b>
3.1 Introducción .....	54
3.2 Método de extracción solvente con HDEHP .....	54
3.2.1 Descripción .....	56
3.2.2 Equipos, materiales, reactivos y disoluciones empleados .....	58
3.2.3 Desarrollo.....	60
3.2.4 Determinación del rendimiento químico del proceso .....	62
3.3 Método de extracción cromatográfica con resinas Sr .....	71
3.3.1 Descripción .....	74
3.3.2 Equipos, materiales, reactivos y disoluciones empleados .....	77
3.3.3 Desarrollo.....	79
3.3.4 Puesta a punto del método .....	81
3.3.5 Determinación del rendimiento químico del proceso .....	84
<b>4 Medida de <sup>90</sup>Sr por radiación Cerenkov con espectrómetros de centelleo líquido.....</b>	<b>89</b>
4.1 Caracterización del espectrómetro Perkin Elmer Quantulus™ 1220.....	89
4.1.1 Introducción .....	89
4.1.2 Configuración de medida .....	89
4.1.3 Factores que afectan a la eficiencia de recuento .....	92
4.1.4 Eficiencia de recuento para <sup>90</sup> Sr- <sup>90</sup> Y en el Quantulus™ 1220 .....	97
4.1.5 Eficiencia de recuento para <sup>90</sup> Y en el Quantulus™ 1220 .....	101
4.1.6 Caracterización de la extinción por color en el Quantulus™ 1220 .....	105
4.2 Caracterización del espectrómetro Hidex 300 SL .....	119
4.2.1 Introducción .....	119
4.2.2 Configuración de medida .....	119
4.2.3 Eficiencia de recuento para <sup>90</sup> Y en el Hidex 300 SL .....	120
4.2.4 Caracterización de la extinción por color en el Hidex 300 SL .....	122
<b>5 Estudio comparativo y validación de los métodos radioquímicos.....</b>	<b>127</b>
5.1 Introducción .....	127
5.2 Materiales de referencia .....	127
5.3 Método de extracción solvente con HDEHP .....	129
5.3.1 Medida de materiales de referencia .....	129
5.3.2 Resultados finales, <i>L<sub>D</sub></i> y <i>AMD</i> .....	134
5.3.3 Validación de resultados .....	135
5.4 Método de extracción cromatográfica con resinas Sr .....	137
5.4.1 Medida de muestras de referencia.....	137
5.4.2 Resultados finales, <i>L<sub>D</sub></i> y <i>AMD</i> .....	141
5.4.3 Validación de resultados .....	142
5.5 Participación en la intercomparación CSN-CIEMAT 2018 .....	143

5.5.1	Matrices objeto de estudio .....	145
5.5.2	Medidas realizadas .....	146
5.5.3	Resultados y evaluación de la intercomparación para $^{90}\text{Sr}$ .....	147
5.6	Comparación de ambos métodos en base a otros aspectos .....	151
5.6.1	Tiempo de preparación de muestras y tiempo de medida .....	152
5.6.2	Rendimiento químico .....	153
5.6.3	Eficiencia de recuento .....	153
5.6.4	Coste .....	154
5.6.5	Parámetros de la química verde .....	156
<b>6</b>	<b>Determinación de <math>^{90}\text{Sr}</math> en moluscos bivalvos .....</b>	<b>159</b>
6.1	Introducción .....	159
6.2	Matriz de estudio y muestras de referencia .....	160
6.2.1	Matriz de estudio .....	160
6.2.2	Muestras de referencia .....	160
6.3	Resultados con el espectrómetro Hidex 300 SL .....	162
6.3.1	Validación de resultados .....	165
6.4	Resultados con el espectrómetro Perkin Elmer Quantulus <sup>TM</sup> 1220 .....	166
6.4.1	Validación de resultados .....	170
6.5	Comparación de los resultados obtenidos usando dos espectrómetros diferentes .....	171
6.5.1	Aplicación del método a la matriz considerada .....	171
6.5.2	Medidas realizadas .....	172
<b>7</b>	<b>Método de Monte Carlo para la estimación de la incertidumbre en la determinación de <math>^{90}\text{Sr}</math>. Comparación con el método GUM .....</b>	<b>176</b>
7.1	Introducción y motivación .....	176
7.2	Metodología del método de Monte Carlo .....	177
7.2.1	NIST Uncertainty Machine .....	178
7.3	Funciones modelo consideradas .....	180
7.3.1	Rendimiento químico, $r_q$ .....	180
7.3.2	Eficiencia de recuento, $\varepsilon_{90Y}$ .....	183
7.3.3	Actividad de $^{90}\text{Sr}$ , $A_{e,c}$ .....	188
7.4	Conclusión del análisis comparativo .....	192
7.5	Anexo. Datos de configuración para NIST Uncertainty Machine de las expresiones consideradas en este capítulo .....	193
<b>8</b>	<b>Resumen y conclusiones .....</b>	<b>195</b>
<b>9</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>208</b>

## Índice de Tablas

Tabla 1-1: Datos de decaimiento para $^{90}\text{Sr}$ e $^{90}\text{Y}$ (BIPM 2004; 2010; Sonzogni n.d.).	21
Tabla 3-1: Desarrollo del proceso radioquímico de extracción solvente con HDEHP.	62
Tabla 3-2: Resultados de las medidas para la determinación del volumen de solución añadido.	65
Tabla 3-3: Balance de contribuciones a la incertidumbre.	67
Tabla 3-4: Resultados de la valoración con EDTA de la solución portadora de itrio.	68
Tabla 3-5: Balance de contribuciones a la incertidumbre de la concentración $C_Y$ .	69
Tabla 3-6: Balance de contribuciones a la incertidumbre del rendimiento químico $r_q$ .	71
Tabla 3-7: Desarrollo del proceso radioquímico de extracción cromatográfica con resina Sr.	81
Tabla 3-8: Resultados de las medidas para la determinación del volumen de solución añadido.	85
Tabla 3-9: Balance de contribuciones a la incertidumbre de la concentración $C_{Sr}$ .	86
Tabla 3-10: Balance de contribuciones a la incertidumbre del rendimiento químico $r_q$ .	88
Tabla 4-1: Estudio del tipo de vial. Medidas de fondo.	94
Tabla 4-2: Estudio del tipo de vial. Medidas de los patrones.	96
Tabla 4-3: Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . Medida de fondo.	97
Tabla 4-4: Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . Medidas de los patrones.	98
Tabla 4-5: Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Y}$ . Medidas de fondo.	102
Tabla 4-6: Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Y}$ . Medidas de los patrones.	103
Tabla 4-7: Patrones de color.	106
Tabla 4-8: Extinción por color. Medida de fondo.	107
Tabla 4-9: Extinción por color. Medidas de los patrones.	108
Tabla 4-10: Cuentas netas de las ventanas A y B, razones de canales y factor de color.	111
Tabla 4-11: Valores de regresión e incertidumbre.	112
Tabla 4-12: Medidas de la absorbancia de los patrones de color y P3 a diferentes longitudes de onda.	114
Tabla 4-13: Medidas de la absorbancia a 400 nm de los patrones de color y P3, así como el factor de color.	115
Tabla 4-14: Valores de regresión e incertidumbre.	116

Tabla 4-15: Valores del factor de color calculados mediante regresión e incertidumbres totales debidas al uso de las curvas de regresión de ambos métodos. ....	117
Tabla 4-16: Valores del factor de color calculados mediante regresión sin tener en cuenta la componente de la regresión en la incertidumbre. ....	118
Tabla 4-17: Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Y}$ . Medidas de fondo. ....	121
Tabla 4-18: Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Y}$ . Medidas de los patrones. ....	122
Tabla 4-19: Extinción por color en el Hidex 300 SL. Medida de fondo. ....	123
Tabla 4-20: Extinción por color en el Hidex 300 SL. Medidas de los patrones. ....	124
Tabla 4-21: Factor de color y TDCR. ....	125
Tabla 4-22: Valores de regresión e incertidumbre. ....	126
Tabla 5-1: Valores certificados de $^{90}\text{Sr}$ en los materiales de referencia seleccionados. ....	128
Tabla 5-2: Valores certificados corregidos de $^{90}\text{Sr}$ en los materiales de referencia seleccionados. ....	128
Tabla 5-3: Valores certificados de otros emisores beta en los materiales de referencia seleccionados. ....	129
Tabla 5-4: Análisis de las muestras por extracción solvente. Medida de fondo. ....	130
Tabla 5-5: Análisis de las muestras por extracción solvente. Medidas de actividad. ....	132
Tabla 5-6: Evolución de la incertidumbre para la muestra 384-A4. Medidas simuladas aumentando la cantidad de masa. ....	134
Tabla 5-7: Análisis de las muestras por extracción solvente. Resultados finales. ....	135
Tabla 5-8: Validación de resultados. Evaluación <i>u-score</i> . ....	136
Tabla 5-9: Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Medida de fondo. ....	137
Tabla 5-10: Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Medidas de actividad. ....	140
Tabla 5-11: Evolución de la incertidumbre para la muestra 384-A2. Medidas simuladas aumentando la cantidad de masa. ....	141
Tabla 5-12: Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Resultados finales. ....	142
Tabla 5-13: Validación de resultados. Evaluación <i>u-score</i> . ....	143
Tabla 5-14: Análisis de las muestras por extracción solvente. Medidas de actividad. ....	146
Tabla 5-15: Resultado informado en la intercomparación CSN-CIEMAT 2018, plazo de 2 meses. Muestra A. ....	146
Tabla 5-16: Resultados a 2 meses de la medida de $^{90}\text{Sr}$ en la intercomparación CSN-CIEMAT 2018. Muestra A (CSN 2018). ....	150

Tabla 5-17: Tiempos de preparación de muestras y tiempos de medida en los distintos métodos radioquímicos. ....	152
Tabla 5-18: Costes por muestra en los dos métodos radioquímicos empleados.....	155
Tabla 5-19: Factores E, H y Q determinados para ambos métodos radioquímicos.....	157
Tabla 5-20: Efecto ambiental relativo <i>EAR</i> (%) para el <i>factor E</i> , el <i>factor H</i> y el <i>factor Q</i> de ambos métodos radioquímicos.....	158
Tabla 6-1: Actividades específicas de las muestras de referencia del Lote 1.....	161
Tabla 6-2: Actividades específicas de las muestras de referencia del Lote 2.....	161
Tabla 6-3: Resultados con el espectrómetro Hidex 300 SL. Medida de fondo. ....	162
Tabla 6-4: Resultados con el espectrómetro Hidex 300 SL. Medidas de actividad. ....	163
Tabla 6-5: Resultados con el espectrómetro Hidex 300 SL. Resultados finales. ....	164
Tabla 6-6: Validación de resultados. Evaluación <i>u-score</i> . ....	166
Tabla 6-7: Resultados con el espectrómetro Perkin Elmer Quantulus™ 1220. Medida de fondo. ....	167
Tabla 6-8: Resultados con el espectrómetro Perkin Elmer Quantulus™ 1220. Medidas de actividad.....	168
Tabla 6-9: Resultados con el espectrómetro Perkin Elmer Quantulus™ 1220. Resultados finales.....	169
Tabla 6-10: Validación de resultados. Evaluación <i>u-score</i> . ....	170
Tabla 6-11: Simulación de resultados del espectrómetro Hidex 300 SL con diferentes medidas de fondo. ....	174
Tabla 7-1: Balance de contribuciones a la incertidumbre del rendimiento químico $r_q$ . ....	181
Tabla 7-2: Balance de contribuciones a la incertidumbre de la eficiencia de recuento $r_q$ . ....	185
Tabla 7-3: Balance de contribuciones a la incertidumbre de la actividad específica de $^{90}\text{Sr}$ $A_{e,c}$ . ....	189

## Índice de Figuras

Figura 1-1: Radiación Cerenkov producida por una partícula cargada que se mueve a una velocidad cercana a la de la luz en un medio con índice de refracción $n = 1.25$ . .....	22
Figura 1-2: Espectrómetro Perkin Elmer Quantulus <sup>TM</sup> 1220. ....	23
Figura 1-3: Esquema del blindaje del Quantulus con los tubos fotomultiplicadores y la cámara de medida. ....	24
Figura 1-4: Esquema de un tubo fotomultiplicador acoplado a un detector plástico de centelleo. ....	25
Figura 1-5: Esquema del sistema electrónico de adquisición del espectrómetro Quantulus 1220. ....	26
Figura 1-6: Espectrómetro Hidex 300 SL. Imagen extraída del manual del usuario del instrumento (Hidex Oy 2014). ....	29
Figura 1-7::Sistema de detección del espectrómetro Hidex 300 SL. ....	30
Figura 1-8: Medidas en doble y triple coincidencia del espectrómetro Hidex 300 SL. ....	30
Figura 1-9: Espectrómetro UV/VIS Merck Spectroquant© Pharo 300. ....	32
Figura 2-1: Histograma de medidas repetidas de temperatura (BIPM, CEM, et al. 2008). ....	41
Figura 2-2: Evaluación de la incertidumbre típica con una distribución normal (BIPM, CEM, et al. 2008). ....	41
Figura 2-3: Evaluación de la incertidumbre típica con una distribución rectangular (BIPM, CEM, et al. 2008). ....	43
Figura 2-4: Evaluación de la incertidumbre típica con una distribución triangular (BIPM, CEM, et al. 2008). ....	43
Figura 2-5: Errores tipo I y II, límite crítico y límite de detección (Currie 1968). ....	49
Figura 3-1: Evolución de la actividad del <sup>90</sup> Sr y del <sup>90</sup> Y en el tiempo. En el gráfico se observa cómo se alcanza el equilibrio secular de estos radionucleidos tras un periodo de 25 días. ....	55
Figura 3-2: Diagrama del método radioquímico de extracción solvente con HDEHP. ....	57
Figura 3-3: Resina Sr. Dependencia de $k'$ con la molaridad de HNO <sub>3</sub> para varios iones, entre 23 °C y 25 °C (Triskem International 2016). ....	74
Figura 3-4: Diagrama del método radioquímico de extracción cromatográfica con resina Sr. ....	76
Figura 3-5: Medidas del patrón, Test-1 y Test-2 para una concentración de HNO <sub>3</sub> 8 M. ....	82
Figura 3-6: Medidas del patrón, Test-3 y Test-4 para una concentración de HNO <sub>3</sub> 4 M. ....	83

Figura 4-1: Configuración medida de los MCA del Quantulus 1220. Software Perkin Elmer WinQ, versión 1.2. ....	91
Figura 4-2: Medidas de patrones de $^{90}\text{Sr}$ en configuración <i>low bias</i> y <i>high bias</i> . ....	91
Figura 4-3: Espectros de los patrones P3, C1 y C8. ....	110
Figura 4-4: Representación gráfica del factor de color frente a la razón de canales. ....	111
Figura 4-5: Representación gráfica del factor de color frente a la absorbancia con $\lambda = 400 \text{ nm}$ . ....	115
Figura 4-6: Configuración medida del Hidex 300 SL. Software MikroWin, de Mikrotek Laborsysteme GmbH, versión 5.53. ....	119
Figura 4-7: Representación gráfica del factor de color frente al TDCR. ....	125
Figura 5-1: Intercomparación CSN-CIEMAT 2018. Muestra A. ....	145
Figura 5-2: Gráficos de evaluación de la intercomparación CSN-CIEMAT 2018 para $^{90}\text{Sr}$ . Plazo de 2 meses. Muestra A (CSN 2018). ....	151
Figura 7-1: Pantalla principal de la aplicación NIST Uncertainty Machine. ....	180
Figura 7-2: Gráfico de densidades de probabilidad para el rendimiento químico $r_q$ . NIST Uncertainty Machine. ....	182
Figura 7-3: Gráfico de densidades de probabilidad para la eficiencia de recuento $\varepsilon_{90Y}$ . NIST Uncertainty Machine. ....	187
Figura 7-4: Gráfico de densidades de probabilidad para la actividad específica de $^{90}\text{Sr}$ $A_{e,c}$ . NIST Uncertainty Machine. ....	191

# 1 Introducción

## 1.1 Objeto y alcance

En este estudio se optimizan dos de los métodos para la medida de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas y sedimentos, que se emplean en el Servicio de General de Investigación de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla. Uno de los métodos se basa en la determinación del  $^{90}\text{Sr}$  a partir de la separación de su descendiente, el  $^{90}\text{Y}$ , mediante extracción solvente con di(2-etil-hexil) hidrógeno fosfato, conocido comúnmente como HDEHP. El segundo de los métodos consiste en la determinación del  $^{90}\text{Sr}$  a partir de la separación de este mismo isótopo, empleando columnas cromatográficas con resinas comerciales específicas, conocidas como resinas Sr. Además de optimizar estos métodos, se lleva a cabo un estudio comparativo de ambos y se realiza su validación con materiales de referencia. Para realizar las medidas de  $^{90}\text{Sr}$ , se caracterizan dos espectrómetros de centelleo líquido diferentes. Finalmente, se aplica y se valida el método de extracción solvente para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en moluscos bivalvos.

A lo largo de toda esta memoria se aplica una sistemática rigurosa y homogénea para la estimación de las incertidumbres de medida, basada en el documento JCGM 100 Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM) (BIPM, IEC, et al. 2008a). Al final de esta memoria, se propone un método alternativo de estimación de incertidumbres basado en un algoritmo de Monte Carlo, de acuerdo con el documento JCGM 101 (BIPM, IEC, et al. 2008b) y se comparan los resultados obtenidos en diferentes casos con el método GUM y con el método de Monte Carlo.

Los objetivos generales de esta tesis doctoral son los siguientes:

1. Reevaluar los procedimientos de medida y la puesta a punto de técnicas radiométricas de Centelleo Líquido, especialmente las relacionadas con la medida de  $^{90}\text{Sr}$  por radiación Cerenkov; con una aproximación hacia la implantación de procedimientos que cumplan los requisitos de los sistemas de calidad actuales, introduciendo como cambios principales en el enfoque la implantación de una nueva sistemática de control

del proceso desde el inicio, la caracterización exhaustiva de la instrumentación utilizada y la evaluación de las magnitudes de influencia en el proceso de medida.

2. Usando técnicas típicas de metrología, desarrollar técnicas de evaluación de la incertidumbre aplicadas a los métodos radioquímicos y a las técnicas radiométricas de medida del  $^{90}\text{Sr}$ . Poner a punto, evaluar y comparar la eficacia de distintos procedimientos de cálculo de incertidumbres.
3. Desarrollar procedimientos que permitan utilizar criterios cuantitativos para analizar la idoneidad de los métodos de medida desarrollados, como el análisis de las incertidumbres asociadas, los resultados de validaciones internas o externas por medio de intercomparaciones, o el impacto medioambiental basándose en parámetros de la química verde.

Para la consecución de estos objetivos generales, fue necesario abordar los siguientes objetivos específicos:

- Poner a punto dos métodos radioquímicos diferentes para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  por radiación Cerenkov, introduciendo novedades en el enfoque y la evaluación de las tareas, como el desarrollo de los métodos paso a paso y el exhaustivo control de los reactivos y equipos implicados, de modo que puedan evaluarse todas las fuentes de incertidumbre asociadas.
- Optimizar dichos métodos para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas, en concreto para moluscos bivalvos.
- Como parte del proceso de medida de  $^{90}\text{Sr}$ , caracterizar un espectrómetro de centelleo líquido para la medida de  $^{90}\text{Y}$  por radiación Cerenkov, determinando para ello la eficiencia de recuento en cada uno de los métodos indicados y analizar los posibles factores que influyen en esta eficiencia, como el fenómeno de atenuación debido al color de la muestra. Calibrar, en el proceso de medida por radiación Cerenkov, otro espectrómetro de centelleo líquido de características diferentes al anterior y comparar los resultados obtenidos.

- Realizar la validación de ambos métodos empleando muestras de referencia y comparar sus resultados, de modo que se puedan tomar decisiones cualitativas sobre la idoneidad de emplear uno u otro método.
- Desarrollar una nueva metodología que satisfaga los requisitos de los sistemas de calidad actuales, de modo que los procedimientos desarrollados sean adaptables a laboratorios certificados según la norma UNE-EN ISO 9001 (AENOR et al. 2015a) y/o acreditados según la norma UNE-EN ISO 17025 (AENOR et al. 2017).
- Realizar la validación de los métodos desarrollados para muestras orgánicas en una matriz de moluscos bivalvos con distintas concentraciones de actividad, empleando material de referencia específico con distintas concentraciones de actividad.
- Aplicar en todo el estudio una sistemática uniforme de estimación de incertidumbres, siguiendo las recomendaciones de la "Guía para la expresión de la incertidumbre de medida" (GUM).
- Analizar las implicaciones en la estimación de incertidumbres, dentro de los resultados de las medidas, de aplicar la metodología GUM frente a la aplicación del método de Monte Carlo.
- Desarrollar y aplicar parámetros de la química verde para evaluar el impacto medioambiental de los procedimientos radioquímicos desarrollados.

## 1.2 Metodología

La metodología seguida en este trabajo comprende una fase de experimentación y uso de equipamiento científico, y otra de desarrollo teórico y análisis de datos. El desarrollo de los trabajos experimentales se ha realizado principalmente en los laboratorios del Servicio General de Investigación de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla, situado en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación, CITIUS. También se ha llevado a cabo una parte de la experimentación en el Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos (CASEM), ubicado en Puerto Real, perteneciente a la Universidad de Cádiz.

### 1.3 Contenido de los capítulos

Este estudio comienza con una introducción, donde se exponen algunos conceptos necesarios para una mejor comprensión del trabajo desarrollado en capítulos posteriores, y con la descripción de los equipos principales utilizados en la fase de experimentación. Esta información se recoge en el capítulo 1.

El capítulo 2 está dedicado a la incertidumbre de medida. Al ser una de las aportaciones de esta tesis al desarrollo de los procedimientos radiométricos descritos, se ha considerado necesario dedicar un capítulo a introducir los fundamentos de la estimación de incertidumbres de medida, según el método GUM (BIPM, IEC, et al. 2008a) y según el método de Monte Carlo (BIPM, IEC, et al. 2008b). También se introducen los conceptos relacionados con el límite de detección y la actividad mínima detectable de Currie (Currie 1968) y con los límites característicos de la norma ISO 11929 (ISO 2010).

Seguidamente, en el capítulo 3, se ha abordado la revisión y actualización de los métodos radioquímicos elegidos para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  por radiación Cerenkov, para los que se ha establecido un protocolo por pasos en el que han tratado de controlar todas las fases del proceso, dedicando especial atención a la determinación del rendimiento químico y a las fuentes de incertidumbre asociadas a las medidas.

El capítulo 4 está dedicado a la medida de  $^{90}\text{Sr}$  por radiación Cerenkov empleando como instrumentos principales dos espectrómetros de centelleo líquido. El primero de ellos es un espectrómetro de ultra bajo fondo, el Perkin Elmer Quantulus 1220, en el que se ha caracterizado su eficiencia de recuento en las medidas realizadas en cada uno de los métodos radioquímicos optimizados, y se han estudiado otros factores que afectan a la eficiencia, como el tipo de vial utilizado, el volumen y el color de la muestra. El segundo espectrómetro es el Hidex 300 SL, modelo estándar, del que se ha caracterizado su eficiencia de recuento y el efecto que en ella tiene el color de la muestra.

En el capítulo 5, se ha procedido al análisis de los resultados obtenidos tras la aplicación de los dos procedimientos radioquímicos a distintos materiales de referencia certificados, procedentes de intercomparaciones del Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA, del inglés

*International Atomic Energy Agency*). Los resultados permitieron validar y comparar ambos procedimientos, así como sacar conclusiones sobre su aplicación en diferentes matrices.

También en el capítulo 5, se han incluido los resultados de la participación en una intercomparación a nivel nacional, organizada por el Consejo de Seguridad Nuclear, CSN, para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en leche en polvo, en la cual se obtuvieron excelentes resultados con aplicando uno de los procedimientos radioquímicos optimizados. Esta prueba participación constituye una importante prueba de validación externa de método utilizado.

Por último, el capítulo 5 incluye un análisis comparativo de los métodos radioquímicos en base a otros aspectos como el tiempo de preparación de muestras y el tiempo de medida, el rendimiento químico, la eficiencia de recuento, el coste y algunos parámetros relacionados con la química verde. Este último punto introduce un elemento novedoso, como es el análisis del impacto sobre el medio ambiente que tiene la aplicación las técnicas de medida desarrolladas en esta memoria.

En el capítulo 6, se han aplicado los resultados de la investigación desarrollada en los capítulos anteriores a la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en moluscos bivalvos. Se prepararon muestras de referencia con distintas concentraciones de actividad de  $^{90}\text{Sr}$ , que fueron medidas con los dos espectrómetros de centelleo líquido caracterizados. Se han comparado los resultados obtenidos y se ha validado el método para la matriz de moluscos considerada.

En el capítulo 7, se introduce el método de Monte Carlo (BIPM, IEC, et al. 2008b), aplicado en este caso a la estimación de la incertidumbre de medida en la determinación de  $^{90}\text{Sr}$ . De forma transversal, en esta memoria se ha realizado un análisis y una estimación exhaustiva de la incertidumbre de medida, siguiendo el método analítico de estimación de incertidumbres basado en la GUM (BIPM, IEC, et al. 2008a). En este capítulo se propone un método alternativo de estimación de incertidumbres, basado en un algoritmo de Monte Carlo y se realiza un análisis comparativo para las principales expresiones utilizadas en la determinación de  $^{90}\text{Sr}$ .

Por último, en el capítulo 8 se incluye un resumen de los resultados de esta tesis doctoral y las principales conclusiones que pueden extraerse de este estudio. Se comentan también de forma resumida los principales avances en las diversas áreas que abarca la investigación realizada.

## 1.4 El $^{90}\text{Sr}$ y su importancia ambiental

El estroncio, Sr, con número atómico  $Z = 38$  y número másico  $A = 87.62$  uma, es un elemento químico, perteneciente al grupo de los metales alcalinotérreos, que actúa con estado de oxidación +2, al igual que el calcio o el bario, entre los cuales se sitúa en la tabla periódica. Es de color plateado brillante y se oxida rápidamente en contacto con el aire, adquiriendo un tono amarillento, por lo que, para prevenir su oxidación, suele conservarse en aceite mineral o parafina. Dada su elevada reactividad, en la naturaleza suele encontrarse formando sulfato de estroncio ( $\text{SrSO}_4$ ) y carbonato de estroncio ( $\text{SrCO}_3$ ) (Lide 2003).

Además de los cuatro isótopos estables del estroncio,  $^{84}\text{Sr}$  (abundancia natural: 0.56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9.86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7%) y  $^{88}\text{Sr}$  (82.58%), se han contabilizado 34 isótopos radiactivos de este elemento (Sonzogni n.d.). Entre estos radioisótopos, son de especial interés por su importancia ambiental, el  $^{89}\text{Sr}$  y el  $^{90}\text{Sr}$ , sobre todo este último, dado su relativamente largo periodo de semidesintegración ( $T_{1/2} = 28.8$  años) (BIPM 2004; 2010), que hace que permanezca en el medioambiente durante bastante tiempo.

El  $^{90}\text{Sr}$  es un subproducto de la fisión nuclear y se encuentra en cantidades apreciables en el combustible nuclear gastado y como residuo nuclear en las centrales nucleares. También puede encontrarse en el medioambiente como consecuencia de ensayos atmosféricos de armas nucleares y de accidentes nucleares.

El  $^{90}\text{Sr}$  es un emisor beta puro,  $\beta^-$ , con una energía de desintegración máxima  $E_{\beta\text{máx}} = 0.546$  MeV. Su descendiente, el  $^{90}\text{Y}$ , es también un emisor  $\beta^-$ , con un periodo de semidesintegración inferior, de tan solo 2.67 días, y con una energía de desintegración máxima mucho mayor,  $E_{\beta\text{máx}} = 2.28$  MeV. La cadena de desintegración del  $^{90}\text{Sr}$  está formada por elementos de masa atómica 90:

$T_{1/2}$	33 s	27 min	28.8 a	2.67 d						
	$^{90}\text{Kr}$	$\longrightarrow$	$^{90}\text{Rb}$	$\longrightarrow$	$^{90}\text{Sr}$	$\longrightarrow$	$^{90}\text{Y}$	$\longrightarrow$	$^{90}\text{Zr}$	Estable
$E_{\beta\text{máx}}$			0.546 MeV		2.28 MeV					

Isótopo	Periodo de semidesintegración	Modo de desintegración	$E_{\beta \text{ Max}}$ (keV)	Intensidad (%)
$^{90}\text{Sr}$	$28.80 \pm 0.07$ años	$\beta^-$ : 100%	$545.9 \pm 1.4$	100
$^{90}\text{Y}$	$2.6684 \pm 0.0013$ días	$\beta^-$ : 100%	$2278.7 \pm 1.6$	99.98

**Tabla 1-1:** Datos de decaimiento para  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{90}\text{Y}$  (BIPM 2004; 2010; Sonzogni n.d.).

El  $^{90}\text{Sr}$  se libera al medioambiente como consecuencia de las explosiones y accidentes nucleares, siendo uno de los componentes de la deposición radiactiva. Se mantiene en suspensión en las capas altas de la atmósfera, desde donde va descendiendo gracias principalmente a la acción de la lluvia (Martell 1959). Al depositarse en el suelo y las plantas, es absorbido por éstas a través de las hojas y las raíces, entrando a formar parte de la cadena alimenticia. Dada su similitud con el calcio, forma compuestos similares a él y en el esqueleto humano se fija en los huesos, siendo una perjudicial fuente de radiación interna para el hombre.

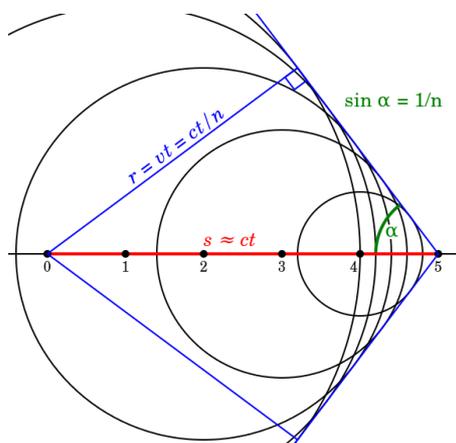
La medida de la concentración de actividad de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas, suelos y sedimentos constituye uno de los ensayos que más comúnmente se demanda como parte integrante de los análisis de control radiológico, y es una prueba obligada tras un accidente o un ensayo nuclear.

## 1.5 Radiación Cerenkov

La radiación Cerenkov, denominada así en honor a Pavel A. Cerenkov, galardonado con el premio Nobel en 1958 por ser el primero en detectarla experimentalmente, es una radiación electromagnética que se produce cuando una partícula cargada atraviesa un medio dieléctrico a una velocidad superior a la velocidad de la luz en ese medio. El campo electromagnético asociado cercano a la partícula polariza el medio a lo largo de su recorrido, de modo que los electrones de los átomos siguen la forma de onda del pulso a medida que la partícula se desplaza. La radiación se produce como consecuencia de los pequeñísimos desplazamientos que sufren un gran número de electrones, que si bien no son suficientes para arrancarlos de sus estados ligados, sí pueden producir una radiación coherente (Jelley 1955). Si la partícula viaja más lentamente, no se observa radiación, debido a la interferencia destructiva de las ondas electromagnéticas producidas por la radiación de los electrones desplazados, los cuales vuelven rápidamente a su posición inicial tras el paso de la partícula. Cuando la velocidad de la partícula

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

es superior a la de la luz en el medio, los frentes de onda esféricos producidos por el paso de la partícula, se encuentran en fase y se alinean formando un frente de onda cónico en la dirección del desplazamiento, produciendo la radiación coherente mencionada.



**Figura 1-1:** Radiación Cherenkov producida por una partícula cargada que se mueve a una velocidad cercana a la de la luz en un medio con índice de refracción  $n = 1.25$ .

Los frentes de onda emitidos en los tiempos  $t = 0, 1 \dots 5$  forman una onda de choque cónica con un ángulo de apertura  $\alpha = \arcsin(0.8)$ . Commons, Wikimedia. 2015.

Fuente: [https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Cerenkov\\_Wavefront.svg&oldid=162731203](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Cerenkov_Wavefront.svg&oldid=162731203). Acceso: 04/01/2021.

## 1.6 Medida de emisores beta por radiación Cherenkov en espectrómetros de centelleo líquido

La medida de radionucleidos emisores beta por radiación Cherenkov empleando espectrómetros de centelleo líquido es una técnica bien establecida y ampliamente utilizada desde los años 80 del siglo XX. Ofrece ventajas sobre el centelleo líquido tradicional, como la posibilidad de realizar las medidas sobre muestras acuosas, simplificando la técnica y eliminando la necesidad de emplear cócteles orgánicos de centelleo. Con ello se evita el efecto de amortiguamiento de la señal debido a la interacción química (“quenching” químico) y se abaratan costes en la preparación. Al considerarse solo la radiación Cherenkov producida por los emisores beta de alta energía, esta técnica de recuento permite discriminar de manera natural las señales producidas por los emisores alfa y los emisores beta de baja energía, con lo que las pequeñas

concentraciones de estos emisores que puedan estar presentes en la muestra a modo de impurezas no afectan a las medidas (Kossert 2010).

## 1.7 Espectrómetro Perkin Elmer Quantulus™ 1220

### 1.7.1 Características del equipo

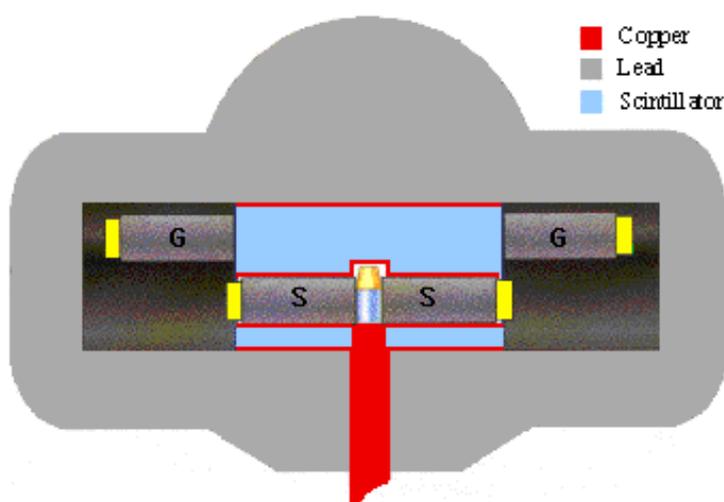
El Perkin Elmer Quantulus™ 1220, fabricado anteriormente por Wallac Oy, es un espectrómetro de centelleo líquido diseñado para detectar niveles de radiactividad extremadamente bajos. Se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, que van desde el análisis de radón y tritio en aguas de consumo, el control radiológico en alimentos para detectar la presencia de  $^{90}\text{Sr}$ , la datación con  $^{14}\text{C}$  o el análisis de biocombustibles. Dispone de un sistema de introducción de muestras en carrusel, que le permite medir hasta 60 muestras secuencialmente, por lo que es muy adecuado en entornos donde se necesite medir una gran cantidad de muestras de manera rutinaria (Rivera-Silva 2017).



**Figura 1-2:** Espectrómetro Perkin Elmer Quantulus™ 1220.

### 1.7.1.1 Sistema de detección

En la técnica de centelleo líquido, el detector está compuesto por el vial y el fluido que hay en su interior, que es una mezcla de un líquido centelleador y de una solución acuosa, la cual contiene el radionucleido o radionucleidos de interés. En la medida por radiación Cerenkov, se prescinde del líquido centelleador, y el vial solo contiene la solución acuosa. En ambos casos, la geometría de recuento es de  $4\pi$  y los sistemas de recuento de estos equipos están diseñados para captar y medir los impulsos que emiten los viales, que se colocan en una cámara de medida blindada y aislada ópticamente (Rivera-Silva 2017).



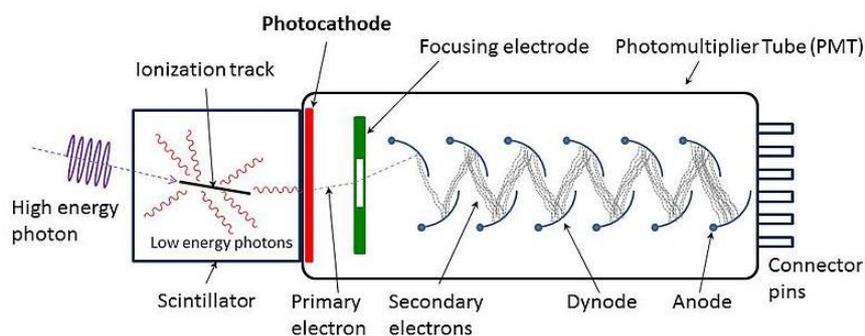
**Figura 1-3:** Esquema del blindaje del Quantulus con los tubos fotomultiplicadores y la cámara de medida.

En el interior del blindaje pasivo de plomo, se observan los dos TFM de guarda (G) y los TFM de medida (S). La cámara de medida se encuentra en el centro. La cámara está rodeada por un depósito de líquido centelleador. Fuente: <http://www.c14dating.com/quant.html>. Acceso: 04/01/2021.

Recubriendo todo el sistema, encontramos un *blindaje pasivo*, de aproximadamente 630 kg, construido en plomo. El blindaje tiene forma asimétrica, con más espesor en la zona superior correspondiente a la cámara de medida, y reduce en gran medida el efecto de la radiación cósmica y, con ello, el nivel de fondo de las mediciones, permitiendo utilizar este tipo de espectrómetros de centelleo líquido en instalaciones no necesariamente subterráneas.

En el interior del blindaje pasivo encontramos, por un lado, un conjunto denominado *blindaje activo*, compuesto por dos *tubos fotomultiplicadores de guarda* y una cámara de cobre rellena

de líquido centelleador. Por otro lado, encontramos los *tubos fotomultiplicadores de medida* y la *cámara de medida* o cámara de muestra, donde se coloca el vial con la solución a medir (véase la figura anterior). Los tubos fotomultiplicadores de medida son los encargados de captar los impulsos emitidos por los viales. Estos tubos fotomultiplicadores (en adelante, TFM o PMT, del inglés *Photo-Multiplier Tube*) son fototubos de vacío que disponen de un *fotocátodo* recubierto por un material fotoemisor, unos electrodos para enfocar el haz de electrones producidos, una serie de multiplicadores de electrones denominados *dínodos*, y un ánodo colector final. Los dínodos están dispuestos en cascada y sometidos cada uno de ellos a un potencial mayor que el anterior, de modo que entre el fotocátodo y los distintos dínodos existe un campo eléctrico creciente. Cuando los fotones incidentes, idealmente procedentes de la muestra, llegan al fotocátodo con una energía determinada, su recubrimiento fotoemisor comienza a liberar fotoelectrones, creando una corriente inicial que es enfocada y dirigida hacia los dínodos, donde se amplifica en etapas sucesivas, llegando finalmente al ánodo del tubo fotomultiplicador (Knoll 2000).



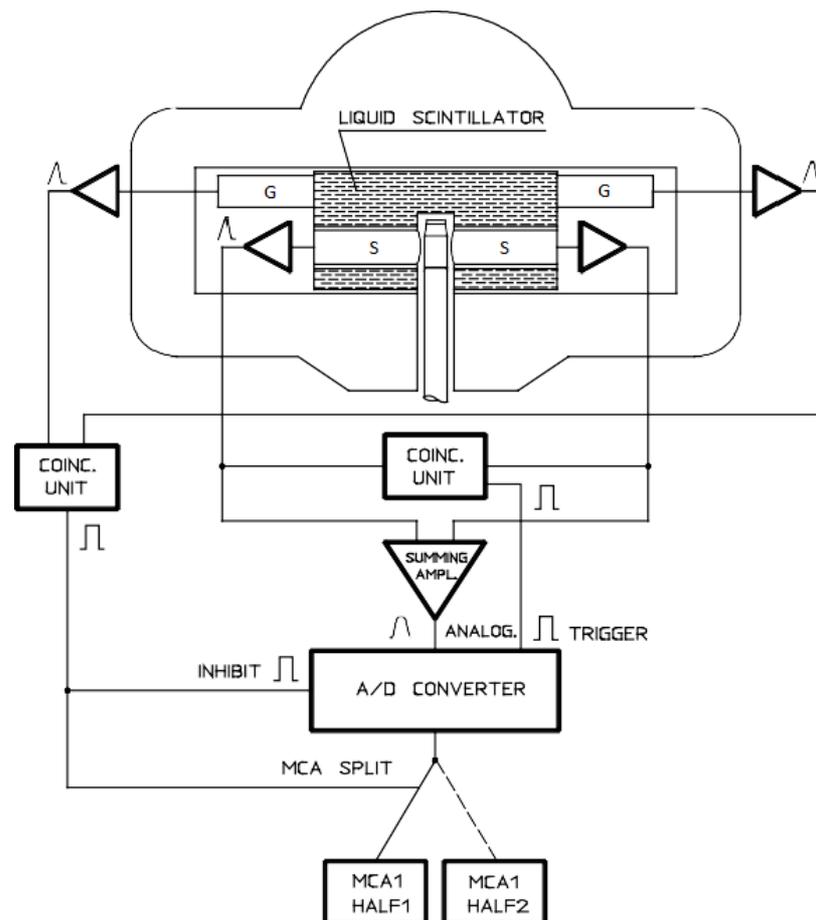
**Figura 1-4:** Esquema de un tubo fotomultiplicador acoplado a un detector plástico de centelleo.

Commons, Wikimedia. 2013. Fuente:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PhotoMultiplierTubeAndScintillator.jpg>. Acceso: 04/01/2021.

Los TFM de medida del Quantulus 1220, denominados L y R, son tubos de muy bajo ruido y fondo, situados uno frente al otro y a cada lado de la cámara de medida para detectar la radiación procedente del vial con la muestra. Además de estos TFM de medida, como se ha descrito anteriormente, el equipo dispone de otros dos TFM de guarda en la cámara de cobre

rellena de líquido centelleador para detectar y filtrar la radiación cósmica. Cada una de las parejas de TFM, de medida y de guarda, está conectada a una *unidad de coincidencia*, que selecciona solo aquellos impulsos que se detectan simultáneamente en ambos TFM. Con esto, conseguimos identificar por un lado los impulsos debidos a la radiación procedente de la muestra, detectados en los TFM de medida; y por otro, los impulsos debidos a la radiación cósmica, detectados en los TFM de guarda. Adicionalmente, los pares de TFM de medida y de guarda están conectados en anticoincidencia, de modo, que solo se procesan aquellos impulsos que se detectan en coincidencia en los TFM de medida pero no en los TFM de guarda. (Perkin Elmer 2002; 2005). De esta manera, se consigue una reducción drástica del fondo en la medida al eliminarse gran parte de la radiación cósmica. El sistema de medida permite registrar y almacenar esta señal, de modo que es posible disponer del espectro de radiación cósmica medido para cada muestra.



**Figura 1-5:** Esquema del sistema electrónico de adquisición del espectrómetro Quantulus 1220.

Imagen extraída del manual de instrucciones del Perkin Elmer Quantulus 1220 (Perkin Elmer 2002).

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

En la Figura 1-5 se puede observar el sistema electrónico de adquisición completo del espectrómetro (Rivera-Silva 2017).

Los impulsos de los TFM de guarda (G) por un lado y de los de medida (S) por otro, se modulan para darle forma gaussiana y cada uno de ellos llega a una unidad electrónica de coincidencia. Los impulsos gaussianos de los TFM de medida llegan posteriormente a un amplificador-sumador donde se suman ambas señales. El resultado entra al convertidor analógico-digital (A/D) donde se muestrea digitalmente. Las señales de reloj de las unidades de coincidencia se utilizan para inhibir la conversión A/D, en el caso de los TFM de guarda, o como señal de disparo (“trigger”), en el caso de los TFM de medida. La señal digital de los TFM de medida y la señal de los TFM de guarda se analiza, dependiendo de la configuración, en alguno de los dos analizadores multicanal (MCA1 y MCA2), divididos ambos en dos mitades con 1024 canales en cada una (Half 1 y Half 2) (Rivera-Silva 2017).

### **1.7.1.2 Supresión del ruido electrónico y análisis de pulsos**

El Quantulus 1220 está dotado con diversos sistemas para eliminar o reducir el ruido electrónico. Los equipos eléctricos y electrónicos presentes actualmente en los laboratorios pueden producir perturbaciones en la red eléctrica y ruidos de radiofrecuencia que pueden ser captados por los espectrómetros de centelleo líquido. Además, durante la preparación de muestras, los viales de polietileno pueden cargarse electrostáticamente. Para reducir estos efectos, el Quantulus 1220 dispone de los siguientes elementos:

- Dispositivo de refrigeración libre de ruido, compuesto por una unidad Peltier. La disminución de la temperatura reduce el ruido térmico en los TFM.
- Electrónica optimizada para maximizar la relación señal – ruido.
- Discriminador de altura de pulsos, que permite discriminar los pulsos detectados con una determinada altura, de modo que no sean contabilizados. Al programar la medida, el equipo permite seleccionar el modo *high bias* o *low bias*. Para emisores con energías relativamente altas (iguales o superiores a las de  $^{14}\text{C}$ ) seleccionaremos el modo *high bias*, que discrimina los pulsos en la zona de bajas energías, disminuyendo con ello el ruido de fondo. Para medir emisores con energías bajas, como tritio, por ejemplo,

seleccionaremos el modo *low bias*, eliminando los pulsos de altas energías, que no provienen de la fuente.

Además de los sistemas destinados a reducir o suprimir el ruido electrónico, el Quantulus dispone de dos unidades de análisis de pulsos, con funciones diferentes:

- El analizador de amplitud de pulsos o *Pulse Amplitude Comparison* (PAC), destinado a reducir el efecto que sobre el fondo produce el denominado *crosstalk* óptico en las medidas por centelleo líquido. Este analizador elimina las señales que espontáneamente se producen en los dos TFM de medida, debidas principalmente a fenómenos de fluorescencia por el efecto de los rayos cósmicos y de la radiación gamma residual del entorno, que son detectadas en coincidencia, con lo que se añadirían al recuento. El PAC analiza los pulsos de las señales en coincidencia y descarta aquellas que difieren en amplitud más de un valor determinado, evitando que influyan en el recuento.
- El analizador de la forma del pulso o *Pulse Shape Analyzer* (PSA), que en las medidas por centelleo líquido permite diferenciar, en función de la forma del pulso, el tipo de partícula que lo produce, permitiendo registrar simultáneamente espectros alfa y beta, y con ello el recuento de pequeñas actividades de emisores alfa en presencia de una alta actividad de emisores beta (Rivera-Silva 2017).

## 1.8 Espectrómetro Hidex 300 SL

### 1.8.1 Características del equipo

El Hidex 300 SL es un espectrómetro de centelleo líquido utilizado, al igual que el Quantulus 1220, en aplicaciones como el análisis de tritio en aguas de consumo, el control radiológico en alimentos para detectar la presencia de  $^{90}\text{Sr}$ , la datación con  $^{14}\text{C}$  o el análisis de biocombustibles. El modelo utilizado en este estudio ha sido el 300 SL Standard que permite medir bajos niveles de radiactividad. El fabricante dispone de otro modelo, el 300 SL Super Low Level, que alcanza niveles de detección aún más bajos.

El Hidex 300 SL dispone de un intercambiador automático de muestras. Estas se colocan en racks que admiten viales de 5 mL y 20 mL. El sistema utilizado dispone de la opción de

---

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

refrigeración de muestras para lograr una mejor estabilización en temperatura y optimizar las medidas.



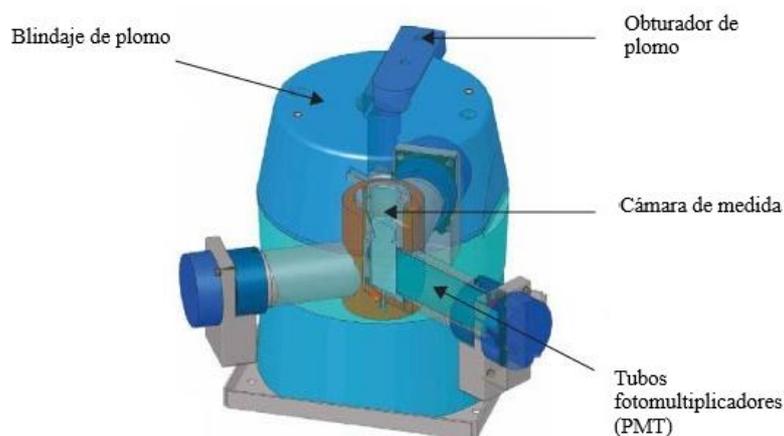
**Figura 1-6:** Espectrómetro Hidex 300 SL. Imagen extraída del manual del usuario del instrumento (Hidex Oy 2014).

### 1.8.1.1 Sistema de detección

El sistema de detección de este espectrómetro está compuesto por 3 tubos fotomultiplicadores (TFM) dispuestos según la geometría que se indica en la Figura 1-7 y separados entre sí  $120^\circ$ . En el centro se encuentra la cámara de medida en la que se coloca el vial con la muestra. Tanto la cámara de medida como los conductos de los TFM están recubiertos con pintura de alta reflectividad. El sistema está rodeado por un blindaje de plomo con un espesor mínimo de 70 mm en cualquier dirección. El obturador que da acceso a la cámara de medida también es de plomo y está diseñado para optimizar el blindaje contra la radiación cósmica. Según el fabricante, este diseño con 3 TFM mejora la eficiencia de recuento frente a los sistemas tradicionales compuestos por 2 TFM (Hidex Oy 2020). El empleo de 3 TFM permite realizar medidas en triple y en doble coincidencia y obtener la relación entre ellas, conocida por sus siglas en inglés como TDCR (*“Triple to Double Coincidence Ratio”*). Este método de medida se conoce como *método TDCR*. Su principio teórico y desarrollo fue revisado en detalle por Broda (R. Broda 2003).

---

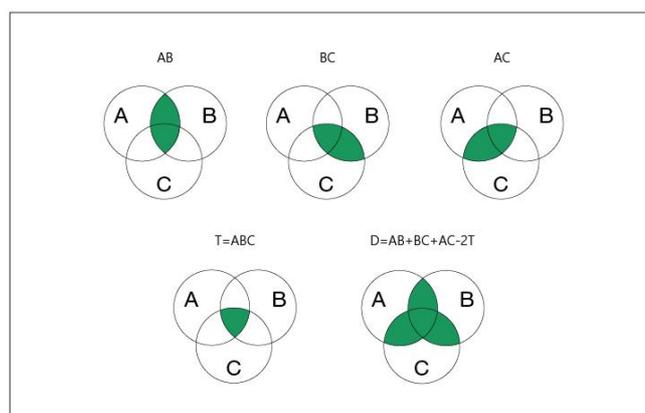
*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*



**Figura 1-7:** Sistema de detección del espectrómetro Hidex 300 SL.

Fuente: <https://hidex.com/ebooks/liquid-scintillation-measuring-procedures/introduction/triple-coincidence-applications> . Acceso: 13/09/2021.

El espectrómetro Hidex 300 SL mide la muestra empleando los 3 TFM simultáneamente y realiza 3 recuentos en doble coincidencia, utilizando los TFM por parejas, y 1 recuento en triple coincidencia. Si llamamos A, B y C a los 3 TFM, podríamos denominar los diferentes recuentos como AB, BC y AC, y el recuento en triple coincidencia como  $T = ABC$ :



**Figura 1-8:** Medidas en doble y triple coincidencia del espectrómetro Hidex 300 SL.

Fuente: <https://hidex.com/ebooks/liquid-scintillation-measuring-procedures/introduction/triple-coincidence-applications> . Acceso: 13/09/2021.

Al realizar las medidas, el sistema almacena los datos de recuento AB, BC, AC, T y también calcula la expresión  $D = AB + BC + AT - 2T$ . Con estos datos, determina el parámetro TDCR según la expresión siguiente (Hidex Oy 2020):

$$TDCR = \frac{T}{D+T} \quad (1.1)$$

## 1.9 Espectrofotómetro UV/VIS Merck Spectroquant© Pharo 300

Además de los espectrómetros de centelleo líquido, que son los equipos principales utilizados en esta memoria, se ha incluido en este capítulo una breve descripción de este espectrofotómetro ultravioleta-visible, utilizado en el apartado 4.1.6, donde se describen las medidas realizadas para caracterizar la extinción de la señal debido al color de la muestra, uno de los factores que afectan a la eficiencia de recuento en los espectrómetros de centelleo líquido.

### 1.9.1 Características del equipo

El Merck Spectroquant© Pharo 300 es un espectrofotómetro capaz de medir la absorción de la señal luminosa de un haz de referencia en el campo ultravioleta-visible, en un rango de longitudes de onda que va desde 190 nm hasta 1100 nm. Se trata de un instrumento multiuso, diseñado para medir muestras acuosas de manera manual o empleando kits comerciales de ensayo que utilizan métodos preprogramados en el equipo y ofrecen el resultado de una amplia gama de determinaciones, como concentraciones de cloro, fosfatos, nitratos, sulfatos, etc. El instrumento tiene almacenadas funciones de calibración para todos los kits de ensayo. El equipo dispone además de un modo AQA (*Analytical Quality Assurance*) en el que permite ejecutar un protocolo de calibración empleando muestras de referencia certificadas para distintas longitudes de onda (Merck KGaA and EMD Millipore Corporation 2012).

En nuestro estudio, este espectrofotómetro se ha utilizado de forma manual para medir la absorbancia de una serie de muestras acuosas, empleadas como patrones de referencia en el capítulo 4, que fueron coloreadas con  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .



**Figura 1-9:** Espectrómetro UV/VIS Merck Spectroquant© Pharo 300.

Fuente: [https://citius.us.es/intranet/equipos/fotos/web/214\\_15357.jpg](https://citius.us.es/intranet/equipos/fotos/web/214_15357.jpg). Acceso: 13/09/2021.

### 1.9.1.1 Sistema de medida

El sistema de medida se compone de una fuente luminosa, un monocromador que actúa como separador y selector de longitudes de onda; un detector de fotodiodo que captura la luz que atraviesa la muestra y la convierte en una señal eléctrica; y una unidad electrónica que finalmente procesa digitalmente la señal y la convierte a un valor numérico.

Como fuente luminosa, este espectrofotómetro utiliza una lámpara flash de xenón, con una vida útil mínima de 13000 h de funcionamiento ininterrumpido.

El monocromador es un monocromador reticulado con motor paso a paso, con un rango de longitudes de onda va desde 190 nm hasta 1100 nm, con resolución de  $\pm 1$  nm, exactitud de  $\pm 1$  nm y reproducibilidad de  $\pm 0.5$  nm.

El sensor de luz es un fotodiodo, con un rango de medición de absorbancia,  $A$ , entre -3.300 y +3.300, una resolución de 0.001 y una exactitud de  $\pm 0.003$  para  $A < 0.600$  y de  $\pm 0.5\%$  para  $0.600 \leq A \leq 2.000$  (Merck KGaA and EMD Millipore Corporation 2012).

## 2 Incertidumbre de medida y límites característicos

### 2.1 Introducción

La incertidumbre de medida se define en el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) (BIPM et al. 2012) como el “parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza”. La incertidumbre de medida, en general, se obtiene a partir de numerosas componentes, que incluyen efectos sistemáticos asociados, entre otros factores, a correcciones de los valores atribuibles al mensurando, a patrones y/o materiales de referencia utilizados, a la propia definición del mensurando, etc. También incluye componentes que pueden calcularse a partir de la distribución estadística de las series de medidas realizadas.

En los análisis y ensayos cuantitativos, y en general siempre que se presenten resultados experimentales, es de vital importancia llevar a cabo una adecuada estimación de las incertidumbres asociadas, que constituyen la medida de la calidad de los resultados ofrecidos.

Para una adecuada estimación de la incertidumbre de medida, se necesitan métodos rigurosos y homogéneos que permitan considerar todas las magnitudes de influencia presentes en el proceso de medida.

En este trabajo se han seguido las recomendaciones de la versión actual de la Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM, del inglés *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*), referida también como el documento JCGM 100 (BIPM, IEC, et al. 2008a).

### 2.2 Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM)

La GUM fue elaborada por el Comité Conjunto para las Guías en Metrología (JCGM, *Joint Committee for Guides in Metrology*) (BIPM 2009) y publicada por la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM, *Bureau International des Poids et Mesures*).

El JCGM es un organismo dependiente del BIPM, creado en 1997 y presidido por el director del BIPM. Está formado por las siete organizaciones internacionales que elaboraron la primera versión de la GUM y el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) (BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, UPAP, et al. 2012). Esta primera versión procede de la Guía *ISO TAG 4 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (ISO 1993), creada por el grupo de trabajo ISO TAG 4 (TAG, *Technical Advisory Group on Metrology*); compuesto por ISO (*International Organization for Standardization*), IEC (*International Electrotechnical Commission*), CIPM (*Comité International des Poids et Mesures*), IFCC (*Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*), OIML (*International Organization of Legal Metrology*), IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) y IUPAP (*International Union of Pure and Applied Physics*). Este grupo de trabajo se basó a su vez en la Recomendación INC-1 del Grupo de Trabajo de Incertidumbres del BIPM (BIPM and KAARLS 1981) y en la Recomendación 1 (CI-1981) del CIPM (CIPM 1981).

La versión de la GUM utilizada en este estudio también puede encontrarse en la parte 3 de la Guía ISO/IEC 98 (ISO and IEC 2008).

### **2.2.1 Alcance**

Esta guía incluye reglas generales que se pueden aplicar para estimar la incertidumbre de medida. Pretende abarcar los distintos niveles de exactitud requeridos, tanto en el ámbito industrial como en el científico o de la investigación. Trata sobre la expresión de la incertidumbre de magnitudes físicas, denominadas mensurandos, expresadas fundamentalmente por un valor único (BIPM, IEC, et al. 2008a).

### **2.2.2 Definiciones de términos específicos de la GUM**

A continuación, se incluyen definiciones de términos específicos para una mejor comprensión de esta guía. Todas estas definiciones están extraídas literalmente de la versión en castellano de esta guía (BIPM, CEM, et al. 2008):

- **Incertidumbre típica:** “Incertidumbre del resultado de una medición, expresada en forma de desviación típica” (BIPM, CEM, et al. 2008).

- Evaluación Tipo A (de incertidumbre): “Método de evaluación de la incertidumbre mediante análisis estadístico de series de observaciones” (BIPM, CEM, et al. 2008).
  - Evaluación Tipo B (de incertidumbre): “Método de evaluación de la incertidumbre por medios distintos al análisis estadístico de series de observaciones” (BIPM, CEM, et al. 2008).
  - Incertidumbre típica combinada: “Incertidumbre típica del resultado de una medición, cuando el resultado se obtiene a partir de los valores de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, siendo éstos las varianzas o covarianzas de esas otras magnitudes, ponderadas en función de la variación del resultado de medida con la variación de dichas magnitudes” (BIPM, CEM, et al. 2008).
  - Incertidumbre expandida: “Magnitud que define un intervalo en torno al resultado de una medición, y en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando” (BIPM, CEM, et al. 2008).
  - Factor de cobertura: “Factor numérico utilizado como multiplicador de la incertidumbre típica combinada, para obtener la incertidumbre expandida” (BIPM, CEM, et al. 2008).
- NOTA: “Un factor de cobertura  $k$  típico toma valores comprendidos entre 2 y 3” (BIPM, CEM, et al. 2008).

### 2.2.3 Conceptos básicos

En este apartado se introducen algunos conceptos básicos que, al igual que las definiciones del apartado anterior, ayudan a una mejor comprensión de esta guía para la expresión de la incertidumbre y las referencias que a ella se hacen en esta tesis doctoral. Las definiciones de los conceptos básicos están extraídas de la versión en castellano del VIM. Los comentarios de estos conceptos básicos están basados en el contenido de la GUM.

- Medición: “Proceso que consiste en obtener experimentalmente uno o varios valores que pueden atribuirse razonablemente a una magnitud” (BIPM et al. 2012).

Una medición es un proceso que se realiza para determinar el valor de una magnitud concreta, denominada *mensurando* en el proceso de medición. Para ello, necesitamos un *método* y un

*procedimiento de medida*. En general, el resultado de una medición es solo una aproximación del valor del mensurando y solo está completo cuando incluye la incertidumbre de esta aproximación (BIPM, CEM, et al. 2008).

- Exactitud de medida: “Proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando” (BIPM et al. 2012).

La definición del mensurando depende de la *exactitud* que se requiera en la medición. El modelo elegido deberá ser lo más completo posible y tener en cuenta todas aquellas magnitudes que influyan a nivel práctico para conseguir un valor único con la exactitud requerida (BIPM, CEM, et al. 2008).

- Condiciones de repetibilidad: “Condición de medición, dentro de un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medida, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar en un periodo corto de tiempo” (BIPM et al. 2012).
- Repetibilidad de medida: “Precisión de medida bajo un conjunto de condiciones de repetibilidad” (BIPM et al. 2012).
- Precisión de medida: “Proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas” (BIPM et al. 2012).
- Magnitudes de influencia: En la GUM, este término se refiere a aquellas magnitudes que afectan tanto al sistema de medida como a la magnitud realmente medida (BIPM et al. 2012).

El resultado de una medición se basa normalmente en la realización una serie de medidas en las mismas condiciones. Estas condiciones se denominan *condiciones de repetibilidad*. La variación que se observa entre estas medidas repetitivas se debe a la variación de una serie de *magnitudes de influencia*, que no permanecen constantes (como, por ejemplo, la temperatura o la presión atmosférica) y que varían, en general, dentro de unos límites durante la medición (BIPM, CEM, et al. 2008).

---

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

- Modelo de medición: “Relación matemática entre todas las magnitudes conocidas que intervienen en una medición” (BIPM et al. 2012).
- Función de medición: “Función de magnitudes cuyo valor es un valor medido de la magnitud de salida en el modelo de medición, cuando se calcula mediante los valores conocidos de las magnitudes de entrada en el modelo de medición” (BIPM et al. 2012).

La definición del mensurando se expresa habitualmente mediante un modelo matemático, referido en la GUM como *modelo de medición*, que establece una relación matemática entre el mensurando y una serie de variables, denominadas en la guía *magnitudes de entrada*. En esta memoria, llamaremos *función modelo de medición* o simplemente *función modelo* a la función de medición que relaciona las magnitudes de entrada con el mensurando, referido también como *magnitud de salida*.

Esencialmente y de manera resumida, podemos afirmar que esta guía parte de una función explícita de varias variables que definen el modelo de medición del mensurando. A esta función, se le aplica un método matemático de propagación de incertidumbres basado, como veremos, en un desarrollo en serie de Taylor para obtener una nueva función de las magnitudes de entrada que expresa la incertidumbre asociada a la magnitud de salida.

- Error sistemático de medida: “Componente del error de medida que, en mediciones repetidas, permanece constante o varía de manera predecible” (BIPM et al. 2012).
- Error aleatorio de medida: “Componente del error de medida que, en mediciones repetidas, varía de manera impredecible” (BIPM et al. 2012).

Cuando hacemos una medición, entran en juego muchos factores que hacen se cometan errores y que la medición no sea perfecta. El *error de medida* se considera, en general, que contiene una componente *sistemática* y otra *aleatoria*. La componente aleatoria del error se manifiesta cuando hacemos medidas repetidas, y las variaciones impredecibles de las magnitudes de entrada de la función de medición producen una dispersión en los valores del mensurando. La componente sistemática del error se pone de manifiesto cuando estas mediciones repetidas nos permiten identificar efectos sistemáticos, que son cuantificables, bien porque permanezcan constantes o bien porque varíen de forma predecible. Estos efectos sistemáticos pueden

corregirse aplicando correcciones o factores de corrección en las medidas (BIPM, CEM, et al. 2008).

## 2.2.4 Evaluación de la incertidumbre típica

### 2.2.4.1 Modelo de medición

Como se ha comentado en el apartado anterior, un mensurando se expresa habitualmente mediante un modelo de medición, que permite definir una función que relaciona el mensurando y unas variables, que denominaremos magnitudes de entrada. Si  $Y$  expresa el mensurando, o magnitud de salida, y  $X_1, X_2, \dots, X_n$  son las variables de entrada, la función de medición puede expresarse como

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (2.1)$$

A su vez, cada una de las magnitudes de entrada pueden estar definidas mediante otras funciones de medición y ser consideradas como mensurandos dependientes de otras variables, de modo que la función  $f$  puede ser compleja y difícil de determinar o escribir explícitamente (BIPM, CEM, et al. 2008).

Las magnitudes de entrada proceden, en general, de diferentes fuentes. Hay magnitudes que evalúan durante la medición cuando se realizan medidas repetitivas, de las que se obtiene durante el proceso su valor y su incertidumbre. De otras, sin embargo, pueden obtenerse valores basados en la experiencia, valores de referencia tomados de publicaciones, de calibraciones de patrones, de materiales de referencia, de investigaciones anteriores, etc. (BIPM, CEM, et al. 2008).

Una vez que se ha definido el modelo y la función de medición, se aplica un procedimiento en el que habitualmente se utilizan *estimaciones* o aproximaciones de las magnitudes de entrada, de modo que obtenemos una *estimación* de la magnitud de salida. Si llamamos  $y$  a esta estimación, el resultado de la medición se expresa como

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.2)$$

donde  $x_1, x_2, \dots, x_n$  son las estimaciones de las magnitudes de entrada (BIPM, CEM, et al. 2008).

En la GUM, al definir el mensurando o magnitud de salida como una función de las estimaciones de las magnitudes de entrada, se introduce un tratamiento estadístico en el proceso de medición. Por ello, las magnitudes se tratan como *variables estadísticas*. La estimación  $x_i$  de la magnitud  $X_i$  y su incertidumbre,  $u(x_i)$ , se obtienen a partir de la distribución de valores posibles de  $X_i$ , de modo, que a cada estimación  $x_i$  se le asocia una distribución de probabilidad. Esta distribución puede estimarse durante el proceso de medición, por ejemplo, a partir de la repetición de un número de medidas; o debe suponerse *a priori*; por ejemplo, en base a la experiencia o a resultados publicados anteriormente.

#### 2.2.4.2 Evaluación tipo A

En la mayoría de los casos, la mejor estimación de una magnitud  $q$ , que puede tomar valores aleatorios y de la que se llevan a cabo un número de mediciones en las mismas condiciones, es la *media aritmética*, que se expresa como

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (2.3)$$

La *varianza experimental* de la distribución de probabilidad de los valores asociados a  $q$ , se expresa como

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 \quad (2.4)$$

Su raíz cuadrada positiva es la *desviación típica experimental*:  $s(q_k) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2}{n-1}}$ .

Si tomamos la media aritmética  $\bar{q}$  como la mejor estimación de la magnitud  $q$ , entonces, la mejor estimación de la dispersión de los valores en torno a  $\bar{q}$  es la *varianza experimental de la media*, que viene dada por

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} \quad (2.5)$$

Su raíz cuadrada positiva es la *desviación típica experimental de la media*:

$$s(\bar{q}) = \frac{s(q_k)}{\sqrt{n}} \quad (2.6)$$

Esta desviación típica se denomina *incertidumbre típica Tipo A* y su método de evaluación se conoce como *evaluación Tipo A de la incertidumbre* (BIPM, CEM, et al. 2008).

Las incertidumbres típicas en esta guía se denotan con la letra *u*, minúscula, reservándose la *U*, mayúscula, para las incertidumbres expandidas, que se comentan en el apartado 2.2.6.

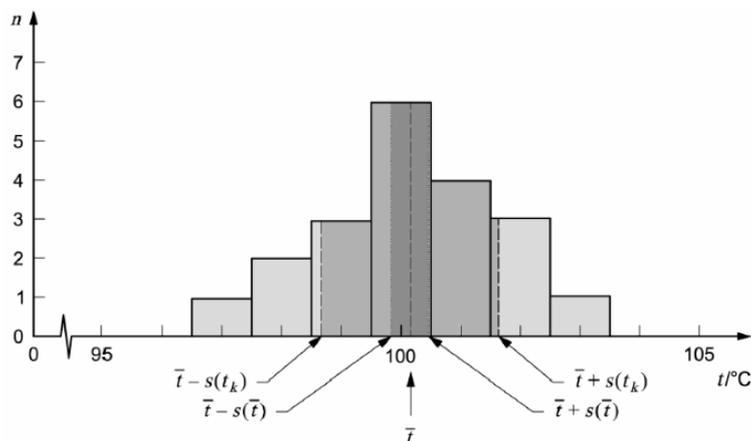
Por lo tanto y según lo expuesto, si realizamos una serie de medidas de la magnitud  $X_i$ , y consideramos la media  $\bar{X}_i = x_i$  como su mejor estimación, la incertidumbre típica Tipo A de  $x_i$  sería

$$u(x_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad (2.7)$$

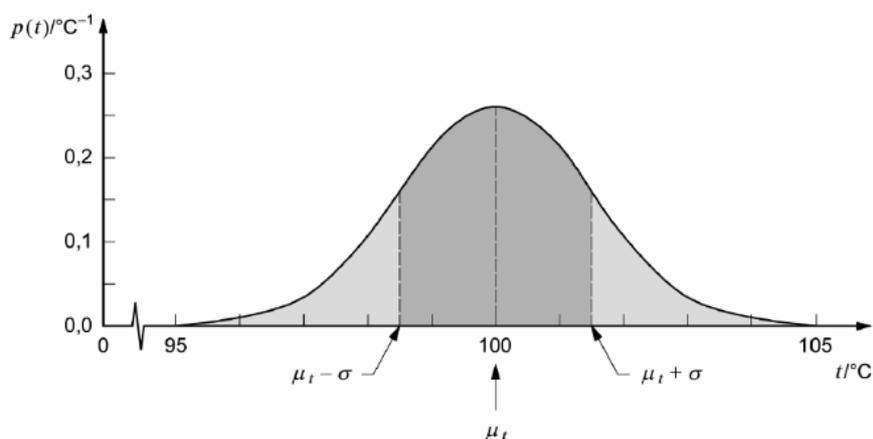
Hay una gran cantidad de procesos de medición en los que las medidas repetidas dan lugar a distribuciones de probabilidad que tienden a ser *normales* o *gaussianas*.

Cuando se realiza la evaluación tipo A de la incertidumbre, es aconsejable realizar un número suficiente de medidas que permita estimar una determinada distribución de probabilidad, que en la mayoría de los casos será normal.

En la Figura siguiente, extraída de la GUM, ilustra a modo de ejemplo el histograma de una medición de temperatura en la que se tomaron 20 medidas, obteniéndose un valor medio de 100.14 °C (véase el apartado 4.4 de la GUM para más detalles).



**Figura 2-1:** Histograma de medidas repetidas de temperatura (BIPM, CEM, et al. 2008).



**Figura 2-2:** Evaluación de la incertidumbre típica con una distribución normal (BIPM, CEM, et al. 2008).

### 2.2.4.3 Evaluación tipo B

Hay otros casos en los que la evaluación de la incertidumbre no sigue un método basado en la repetición de medidas, sino que se hacen estimaciones basadas en la experiencia, en resultados anteriores, en datos de publicaciones, datos de calibración de patrones, especificaciones de fabricantes, etc. La GUM agrupa todos estos casos bajo la denominación de *evaluación Tipo B* de la incertidumbre, y la incertidumbre  $u(x_i)$  evaluada de esta manera se denomina *incertidumbre típica Tipo B*.

Cuando las estimaciones  $x_i$  proceden de especificaciones de fabricantes, certificados de calibración de patrones o materiales de referencia certificados y las incertidumbres están expresadas como una incertidumbre típica multiplicada por un factor de cobertura, las

incertidumbres típicas  $u(x_i)$  se obtienen dividiendo la incertidumbre facilitada por el factor correspondiente.

Por ejemplo, si se trata del valor certificado de un patrón que se expresa con una incertidumbre  $U_{cert}$  que ha sido multiplicada por un factor  $k_{cert}$ , la incertidumbre típica sería

$$u(x_i) = \frac{U_{cert}}{k_{cert}} \quad (2.8)$$

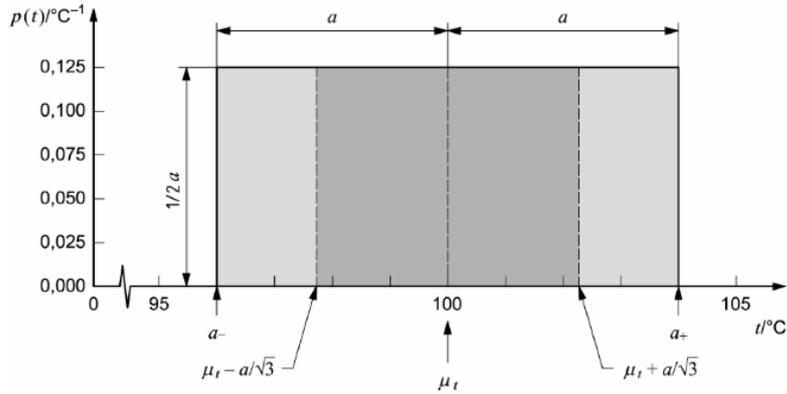
Hay otros casos en que solo es posible estimar el límite inferior  $a_-$  y superior  $a_+$  de una magnitud  $X_i$  y no se dispone de más información sobre la distribución de probabilidad. En esos casos, la estimación de  $X_i$  sería  $x_i = (a_+ + a_-) / 2$ . Se considera entonces que existe la misma probabilidad de que la estimación  $x_i$  se encuentre en cualquier parte del intervalo  $(a_-, a_+)$ . Esta distribución de probabilidad se denomina *rectangular* o *uniforme* (BIPM, CEM, et al. 2008).

Si la diferencia entre los límites del intervalo es  $2a$ , la varianza asociada en estos casos viene dada por

$$u^2(x_i) = \frac{a^2}{3} \quad (2.9)$$

y su desviación típica sería la correspondiente incertidumbre típica:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (2.10)$$



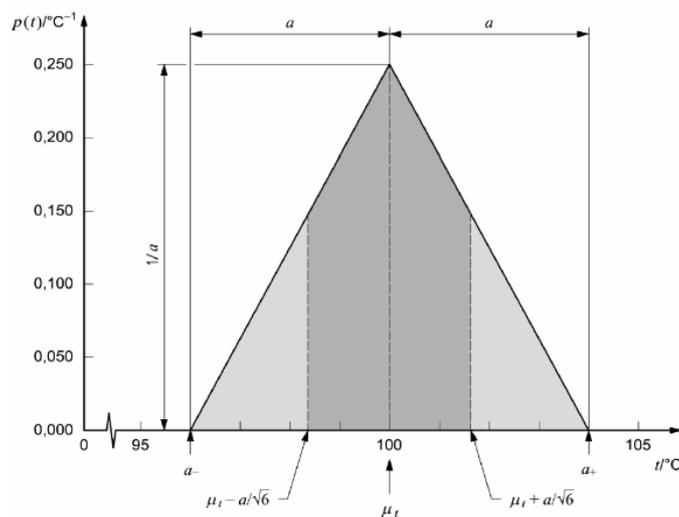
**Figura 2-3:** Evaluación de la incertidumbre típica con una distribución rectangular (BIPM, CEM, et al. 2008).

El criterio de optar por una distribución de probabilidad rectangular puede resultar demasiado conservador en determinadas situaciones, en las que puede asumirse una mayor probabilidad de que los valores se encuentren en el centro del intervalo y una menor probabilidad de que estén en los extremos. En estos casos se opta por una distribución *triangular* de los resultados (BIPM, CEM, et al. 2008). La varianza en este caso viene dada por

$$u^2(x_i) = \frac{a^2}{6} \tag{2.11}$$

y la incertidumbre típica sería

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \tag{2.12}$$



**Figura 2-4:** Evaluación de la incertidumbre típica con una distribución triangular (BIPM, CEM, et al. 2008).

## 2.2.5 Incertidumbre típica combinada

La incertidumbre típica combinada es la incertidumbre típica del resultado de la medición, y se obtiene a partir de las incertidumbres típicas de las magnitudes de entrada. Estas magnitudes pueden ser independientes entre sí o estas correlacionadas, de modo que la variación de una o más magnitudes afecte a las restantes. Cuando existe esta dependencia, las covarianzas no son nulas y deben evaluarse para determinar la matriz de covarianzas.

### 2.2.5.1 Magnitudes de entrada no correlacionadas

Cuando las magnitudes de entrada son independientes, la incertidumbre típica combinada  $u_c(y)$  de la estimación del mensurando y viene dada por la raíz cuadrada positiva de la varianza combinada  $u_c^2(y)$

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad (2.13)$$

donde  $u(x_i)$  son las incertidumbres típicas de cada una de las magnitudes de entrada y  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$

son las derivadas parciales de la función de medición  $f$  con respecto a cada una de las magnitudes de entrada  $x_i$ . Estas derivadas parciales se denominan *coeficientes de sensibilidad*, ya que expresan la variación de la estimación del mensurando en función de la variación de las magnitudes de entrada (BIPM, CEM, et al. 2008).

Se puede considerar entonces que la incertidumbre típica combinada es una suma de términos donde cada uno de ellos es la incertidumbre típica de la magnitud de entrada  $x_i$  multiplicada por un coeficiente de sensibilidad. Si llamamos  $c_i$  a estos coeficientes, puede expresarse la ecuación anterior como

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n [c_i u_i(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^n u_i^2(y) \quad (2.14)$$

con  $c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$  y  $u_i(y) \equiv |c_i| u(x_i)$  (BIPM, CEM, et al. 2008).

### 2.2.5.2 Magnitudes de entrada correlacionadas

Cuando las magnitudes de entrada no son independientes, deben considerarse las correlaciones en la evaluación de la incertidumbre típica combinada  $u_c(y)$ . En este caso, la varianza combinada  $u_c^2(y)$  viene dada por

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (2.15)$$

donde  $u(x_i, x_j)$  es la covarianza asociada a las estimaciones de las variables de entrada  $x_i$  y  $x_j$ . (BIPM, CEM, et al. 2008).

La ecuación anterior, y la correspondiente para magnitudes no correlacionadas, ecuación (2.13), se basan en un desarrollo en serie de Taylor de primer orden de la función  $f$ . La GUM denomina a esta expresión *ley de propagación de la incertidumbre* (BIPM, CEM, et al. 2008).

El término de las covarianzas de la ecuación anterior se puede expresar en función del *coeficiente de correlación*, dado por

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)} \quad (2.16)$$

y resulta entonces una expresión más fácil de interpretar, donde ya no aparecen los términos de las covarianzas

$$2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j) \quad (2.17)$$

Expresando las derivadas parciales como coeficientes de sensibilidad y sustituyendo la expresión (2.17), la ecuación (2.15) se transforma en

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_i c_j u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j) \quad (2.18)$$

(BIPM, CEM, et al. 2008).

### 2.2.6 Incertidumbre expandida

La incertidumbre típica combinada puede utilizarse como expresión de la incertidumbre del resultado de una medición. Sin embargo, dependiendo de la distribución de probabilidad de este resultado, el intervalo que representa la incertidumbre típica combinada contiene un determinado porcentaje de todos los resultados posibles (véase la Figura 2-2, Figura 2-3 y Figura 2-4). En el caso de la distribución normal, este porcentaje es de un 68.27% (BIPM, CEM, et al. 2008). Para expresar la incertidumbre de modo que cubra un mayor número de resultados posibles, se multiplica la incertidumbre típica combinada  $u_c(y)$  por un *factor de cobertura*  $k$ . La incertidumbre resultante se denomina *incertidumbre expandida* y se denota por la letra  $U$ :

$$U = k u_c(y) \quad (2.19)$$

En general, se considera un factor de cobertura  $k$  entre 2 y 3 y la recomendación general es utilizar factores de cobertura que cubran al menos un 95% de los resultados posibles. Para una distribución normal, un factor de cobertura  $k = 2$  corresponde a una probabilidad de cobertura del 95.45% (BIPM, CEM, et al. 2008). La incertidumbre típica combinada se refiere también en muchos casos como incertidumbre para  $k = 1$ .

## 2.3 Método GUM

El método de estimación de incertidumbres de medida basado en la GUM se refiere habitualmente como *método GUM*, especialmente cuando se contraponen a otros métodos o documentos para la estimación de incertidumbres, como, por ejemplo, el *método de Monte Carlo*, que se expone en el apartado siguiente.

El método GUM es el que se ha utilizado para estimar las incertidumbres de medida a lo largo de esta memoria. Para cada caso, se ha partido de una función de medición, que expresa la relación del mensurando con las magnitudes de entrada. Estas magnitudes de entrada se han tomado como variables independientes, considerando que no existe correlación entre ellas. Seguidamente, se ha aplicado la ley de propagación de incertidumbres teniendo en cuenta la tipología de las incertidumbres típicas de cada magnitud de entrada (Tipo A o B). A continuación, se han determinado los coeficientes de sensibilidad asociados a cada una de las

incertidumbres típicas individuales y se ha calculado la incertidumbre típica combinada de medida ( $k = 1$ ). En los resultados finales, esta incertidumbre se ha expandido con un factor de cobertura  $k=2$ .

## 2.4 Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo (MCM, *Monte Carlo Method*) fue detallado en el documento JCGM 101 (BIPM, IEC, et al. 2008b). Se trata de un método de propagación de incertidumbres basado en la aplicación de un algoritmo de Monte Carlo. El método genera valores aleatorios para la magnitud de salida (mensurando) a partir de la función de medición de esta magnitud, tomando como valores iniciales las estimaciones de las magnitudes de entrada, sus incertidumbres típicas y distribuciones de probabilidad.

El capítulo 7 está dedicado a la aplicación de este método como alternativa al método GUM para evaluación de incertidumbres en la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  aplicando los métodos radioquímicos estudiados en esta memoria.

## 2.5 Límite crítico, límite de detección y actividad mínima detectable de Currie

### 2.5.1 Introducción

Lloyd A. Currie (Currie 1968) definió unos límites para la detección cualitativa y la determinación cuantitativa aplicados al campo de la radioquímica, que se siguen utilizando en la actualidad.

### 2.5.2 Errores de tipo I y II

Los *errores de tipo I y II*, tienen su origen en los test de hipótesis empleados en la Estadística inferencial (F.M. Dekking et al. 2005).

Cuando, en el campo de la experimentación, se lleva a cabo un análisis y se desea determinar cualitativamente si una sustancia está o no presente en una muestra; existe una cierta probabilidad de que se cometan dos tipos de errores. El primer tipo de error es considerar que

la sustancia está presente cuando no lo está, y el segundo tipo, considerar que no está presente cuando efectivamente sí lo está. Al primer tipo de error se le denomina *error de tipo I* y al segundo, *error de tipo II*. Estos errores suelen denotarse con las letras  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente, las cuales representan la probabilidad de cometer cada uno de esos errores (F.M. Dekking et al. 2005; Currie 1968). Por ejemplo, un valor  $\alpha = 0.05$  indicaría que hay una probabilidad de 0.05 (sobre 1) de considerar que la sustancia está presente en la muestra cuando no lo está, y un valor  $\beta = 0.05$ , indicaría que hay una probabilidad de 0.05 de considerar que la sustancia no está presente en la muestra cuando sí lo está.

En líneas generales, cuando se aplica un procedimiento analítico para determinar el valor de una magnitud, la concentración de un analito en una muestra por ejemplo; se utiliza habitualmente un blanco de procedimiento para obtener el valor de la señal de fondo. Este valor, se resta posteriormente al valor de la señal medida, obteniéndose una señal neta, o un recuento neto. El resultado final de la medición puede ser cero, pero los diferentes valores obtenidos estarán distribuidos en torno a esa estimación nula, formando una distribución de probabilidad determinada, caracterizada por su desviación estándar. Si se realizan medidas suficientes, en la mayoría de los casos, el histograma resultante tiende a una distribución de probabilidad normal.

Currie utilizó los errores de tipo I y II para definir el *Límite crítico* y el *Límite de detección*.

### 2.5.3 Límite crítico

El *Límite crítico*,  $L_C$ , se establece después de la medición, *a posteriori*, considerando un valor máximo para  $\alpha$ , cuando la señal neta  $\mu_s$  es cero y teniendo en cuenta su desviación estándar en ese caso,  $\sigma_0$ . Matemáticamente, se expresa como:

$$L_C = k_\alpha \sigma_0 \quad (2.20)$$

donde  $k_\alpha$  es el valor del eje de abscisas de la distribución normal caracterizada por  $\sigma_0$  que corresponde a una probabilidad de cobertura  $1 - \alpha$ .

Nota: El valor  $k$  anterior también recibe el nombre de *cuantil* en Estadística, y se dice que es el cuantil de la distribución normal para la probabilidad de cobertura

considerada. En este caso,  $k_\alpha$  sería el cuantil de la distribución de probabilidad caracterizada por  $\sigma_0$  para la probabilidad  $1-\alpha$  (F.M. Dekking et al. 2005).

El límite crítico representa pues el valor máximo que permite asegurar que la señal neta no está presente, con una probabilidad  $1-\alpha$ . Dicho de otro modo, es el valor a partir del cual la señal neta puede estar presente, esto es, por encima del valor de fondo (véase la Figura 2-5) (Currie 1968).

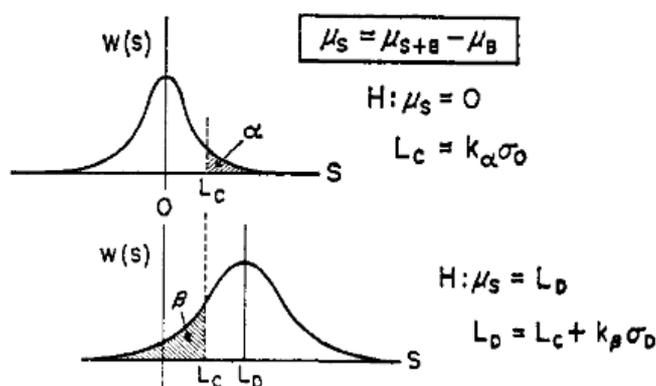


Figura 2-5: Errores tipo I y II, límite crítico y límite de detección (Currie 1968).

#### 2.5.4 Límite de detección

Definido el límite crítico, puede establecerse a priori un *Límite de detección*,  $L_D$ , considerando un error  $\beta$  y la desviación estándar que caracteriza la distribución de probabilidad de la señal neta,  $\sigma_D$ , cuando el valor de esta señal  $\mu_S$  es igual a  $L_D$ . Matemáticamente, viene dado por

$$L_D = L_C + k_\beta \sigma_D \quad (2.21)$$

donde  $k_\beta$  es el valor del eje de abscisas de la distribución normal representada por  $\sigma_D$  que corresponde a una probabilidad de cobertura  $1-\beta$ .

El límite de detección representa pues el valor mínimo de señal neta que se puede detectar, con una probabilidad  $1-\beta$  (véase la Figura 2-5) (Currie 1968).

Currie determinó dos expresiones generales para  $L_C$  y  $L_D$  aplicadas al campo de la radiactividad. Consideró que la detección de señales radiactivas conlleva la medición de una

señal total y de una señal de fondo, a partir de cuya diferencia se obtiene una señal neta. Al tratarse de un decaimiento radiactivo, consideró que la distribución de probabilidad de estas señales era una distribución de Poisson. Con estas premisas, expresó el límite crítico  $L_C$  como

$$L_C = k_\alpha \sigma_0 = k_\alpha (\mu_B + \sigma_B^2)^{1/2} \quad (2.22)$$

donde  $\mu_B$  y  $\sigma_B^2$  son el valor y la varianza del fondo respectivamente,

y el límite de detección  $L_D$  según la expresión

$$L_D = L_C + \frac{k_\beta^2}{2} \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{4L_C}{k_\beta^2} + \frac{4L_C^2}{k_\alpha^2 k_\beta^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (2.23)$$

Si consideramos  $\alpha = \beta$ , entonces  $k_\alpha = k_\beta = k$ , y la ecuación anterior se simplifica, reduciéndose a

$$L_D = k^2 + 2L_C \quad (2.24)$$

Si se considera  $\alpha = \beta = 0.05$ , entonces  $k$  es igual a 1.645, que es el valor correspondiente a una probabilidad de cobertura de 0.95 en una distribución normal (BIPM, CEM, et al. 2008). Con estos valores, a partir de las ecuaciones (2.22) y (2.24) y considerando que  $\sigma_B^2 = \mu_B$ , Currie definió las siguientes expresiones “de trabajo” para  $L_C$  y  $L_D$ :

$$L_C = 2.33\sqrt{\mu_B} \quad (2.25)$$

$$L_D = 2.71 + 4.65\sqrt{\mu_B} \quad (2.26)$$

Si consideramos que  $\mu_B = B\tau$ , donde  $B$  es el fondo medido en cpm y  $\tau$  es el tiempo en minutos, el límite de detección puede expresarse en cpm como:

$$L_D (\text{cpm}) = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{B\tau}}{\tau} \quad (2.27)$$

### 2.5.5 Actividad mínima detectable

A partir de esta expresión del límite de detección, se define la *Actividad Mínima Detectable (AMD)* como:

$$AMD = \frac{L_D}{\varepsilon M \cdot 60} \quad (2.28)$$

donde  $\varepsilon$  es la eficiencia y  $M$  es la masa de la muestra en kilogramos. La AMD se expresa en  $\text{Bq kg}^{-1}$ .

## 2.6 Umbral de decisión y límite de detección según la norma ISO 11929:2010

### 2.6.1 Introducción

En este apartado, se consideran las expresiones del umbral de decisión y del límite de detección según la norma ISO 11929 (ISO 2010), las cuales se utilizarán en el capítulo 6. No se pretende aquí llevar a cabo revisión exhaustiva de las definiciones de los límites característicos que aparecen en la norma, lo cual está fuera del objeto de estudio esta tesis doctoral, sino exponer de manera breve las expresiones que se utilizarán posteriormente en la determinación de la concentración de actividad de  $^{90}\text{Sr}$ .

La ISO 11929:2010 proporciona un procedimiento para la determinación de los límites característicos (umbral de decisión, límite de determinación y límites del intervalo de confianza) en el campo de las radiaciones ionizantes, cuando el modelo de medición del mensurando se basa en el cálculo de una tasa de recuento neta, obtenida como la diferencia entre una tasa de recuento total y una tasa de recuento de fondo (ISO 2010) Esta norma sigue un modelo de medición y de estimación de incertidumbres basado en la GUM (BIPM, CEM, et al. 2008).

### 2.6.2 Umbral de decisión

Consideraremos que el mensurando es una concentración de actividad, definida mediante una función de medición  $A$ , y que el valor  $a$  es una estimación del mensurando, obtenido como resultado de la medición tras aplicar la función de medición  $A$ .

El *Umbral de decisión*,  $a^*$ , se define como el valor de la estimación de  $A$  que permite concluir que el efecto físico está presente si el resultado de una medición primaria,  $a$ , supera este valor (ISO 2010).

Matemáticamente, se expresa como:

$$a^* = k_{1-\alpha} u(0) \quad (2.29)$$

donde  $k_{1-\alpha}$  es el cuantil de la distribución de probabilidad correspondiente a la probabilidad  $1-\alpha$ , y  $u(0)$  es la incertidumbre típica combinada cuando la concentración de actividad medida es cero.

### 2.6.3 Límite de detección

El *Límite de detección*,  $a^\#$ , referido a menudo como *LID*, se define como el valor más pequeño del mensurando para el cual, tras aplicar el criterio de decisión basado en el umbral de decisión, la probabilidad de suponer que el efecto físico no está presente no excede la probabilidad especificada  $\beta$ . (ISO 2010).

Para averiguar si un procedimiento es adecuado para el propósito que se persigue, se compara el límite de detección con el valor mínimo que se pretende conseguir. El límite de detección es el valor más pequeño que se puede detectar con el procedimiento de medición utilizado (ISO 2010).

Matemáticamente,  $a^\#$  viene dado por

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} u(a^\#) \quad (2.30)$$

donde  $k_{1-\beta}$  es el cuantil de la distribución de probabilidad correspondiente a la probabilidad  $1-\beta$ , y  $u(a^\#)$  es la incertidumbre típica combinada de  $a^\#$ .

Si consideramos  $\alpha = \beta = 0.05$ , entonces  $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k = 1.645$ . Con este supuesto, la publicación IAEA/AQ/27 para la determinación rápida de  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{90}\text{Sr}$  en leche (IAEA 2013), en su apartado 9, define la siguiente expresión para este parámetro, obtenida a partir de la ISO 11929:2010:

$$a^\# = 2k u(0) + \frac{k^2}{a_{\text{Sr}90}} \left( u^2(a_{\text{Sr}90}) - u^2(0) \right) \quad (2.31)$$

donde  $u(a_{\text{Sr}90})$  es la incertidumbre típica combinada de la concentración de actividad de  $^{90}\text{Sr}$ .

En esta memoria, se han utilizado las expresiones (2.29) y (2.31) para determinar el umbral de decisión y el límite de detección respectivamente.

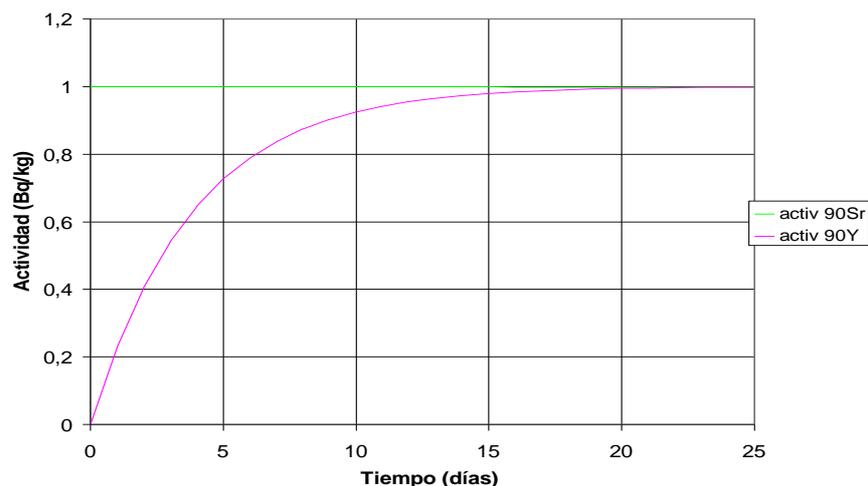
## **3 Descripción y puesta a punto de los métodos radioquímicos para la determinación de $^{90}\text{Sr}$**

### **3.1 Introducción**

En este capítulo se describen los dos métodos radioquímicos que se han considerado para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas y de sedimentos. El primero de ellos, descrito en el apartado 3.2, es un método de extracción solvente, empleando di(2-etil-hexil) hidrógeno fosfato, conocido comúnmente como HDEHP, en el que, supuesto el equilibrio secular con el  $^{90}\text{Sr}$ , se aísla su descendiente, el  $^{90}\text{Y}$ , para realizar posteriormente su medida por radiación Cerenkov en un espectrómetro de centelleo líquido. El segundo método, descrito en el apartado 3.3, es un método de extracción cromatográfica, empleando cartuchos comerciales que contienen resinas impregnadas de una solución orgánica que aísla el  $^{90}\text{Sr}$  del resto de isótopos. Una vez extraído este radionucleido y alcanzado el equilibrio secular con el  $^{90}\text{Y}$ , la muestra se mide igualmente por radiación Cerenkov en un espectrómetro de centello líquido.

### **3.2 Método de extracción solvente con HDEHP**

Como se ha indicado anteriormente, este método radioquímico se basa en la premisa de que el  $^{90}\text{Sr}$  se encuentra en equilibrio secular con su descendiente, el  $^{90}\text{Y}$ . Dado el corto periodo de semidesintegración del  $^{90}\text{Y}$  ( $T_{1/2} = 2.67$  días) en comparación con el  $^{90}\text{Sr}$  ( $T_{1/2} = 28.8$  años), el equilibrio secular entre ambos se alcanza de forma relativamente rápida, tras un periodo de aproximadamente 20 días.



**Figura 3-1:** Evolución de la actividad del  $^{90}\text{Sr}$  y del  $^{90}\text{Y}$  en el tiempo. En el gráfico se observa cómo se alcanza el equilibrio secular de estos radionucleidos tras un periodo de 25 días.

Asegurado el equilibrio secular, la finalidad del método es la separación del  $^{90}\text{Y}$  para realizar posteriormente su medida por radiación Cerenkov.

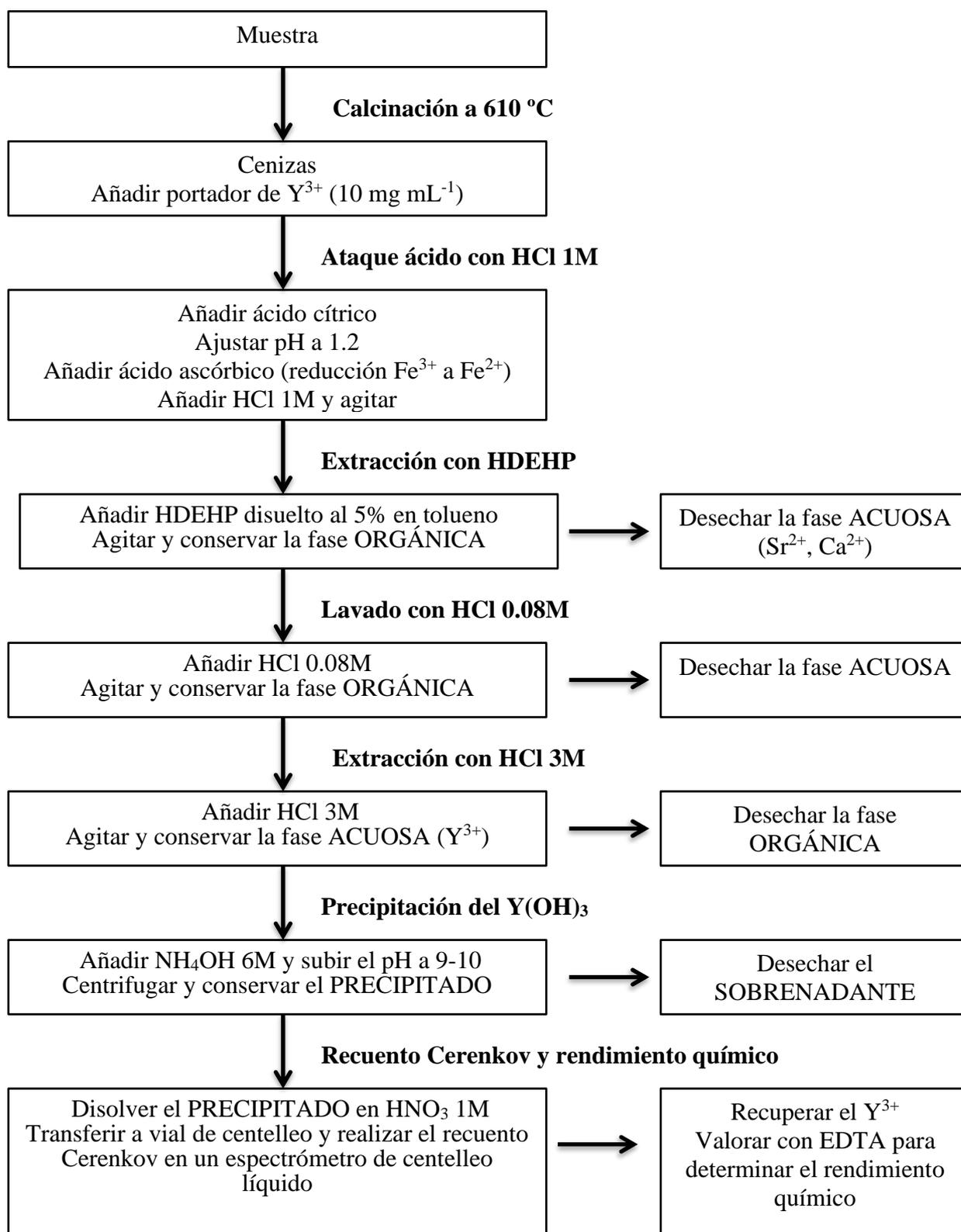
El itrio, Y, con número atómico  $Z = 39$  y número másico  $A = 88,91$  uma, es un metal de transición perteneciente al grupo IIIb de la tabla periódica, que actúa con un estado de oxidación +3. Esto le permite formar compuestos estables con varios compuestos orgánicos utilizados como extractantes, entre ellos el di(2-etil-hexil) hidrógeno fosfato, o HDEHP, o el ácido etilen-diamin-tetraacético, o EDTA.

La separación de  $^{90}\text{Y}$  empleando HDEHP fue utilizada inicialmente por Suomela y Wallberg en 1989 en un procedimiento para la determinación rápida de  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{90}\text{Sr}$  en leche (Feldt et al. 1989). Posteriormente, Melin y Suomela publicaron en 1995 (Melin and Suomela 1995) un método rápido para la determinación de  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{90}\text{Sr}$  en alimentos y muestras ambientales, utilizando también la extracción solvente con HDEHP y la medida por radiación Cerenkov. Este método fue empleado con éxito en 1996 en muestras procedentes de la fabricación de pasta de celulosa (Manjón, Vaca, and García-León 1996) y en 1999 en muestras de suelo forestal, árboles y arbustos (cortezas, hojas, etc.) (Vaca 1999).

La similitud de las muestras consideradas en este estudio con las referidas en los trabajos anteriores, así como la probada robustez del método de extracción solvente, han sido claves en la elección de este en el presente trabajo.

### 3.2.1 Descripción

El proceso comienza con un pretratamiento de la muestra, consistente en la calcinación a 610 °C para eliminar la materia orgánica (véase la Figura 3-2). Se añade seguidamente un portador de itrio estable, preparado a partir de óxido de itrio, que servirá para evaluar el rendimiento químico del proceso y se atacan las cenizas con ácido clorhídrico entre 1 M y 2 M. A continuación, se añade ácido ascórbico para reducir los iones trivalentes de hierro que pudiera contener la muestra y que podrían afectar a la separación del  $^{90}\text{Y}$ . Se añade además ácido cítrico, que actúa como acomplejante, favoreciendo la separación del  $^{90}\text{Y}$  (Massart 1971). Realizado este tratamiento, se lleva a cabo la extracción del  $^{90}\text{Y}$  mezclando la muestra con HDEHP disuelto en tolueno al 5%. En la fase orgánica se retienen los iones trivalentes, como el itrio, permaneciendo en la fase acuosa los iones mono y divalentes, entre ellos, además del  $\text{Sr}^{2+}$ , el  $\text{Ca}^{2+}$ , que por la similitud de los compuestos que forma, resulta ser uno de los mayores interferentes en la determinación del  $^{90}\text{Sr}$ . El  $^{90}\text{Y}$  se extrae posteriormente lavando la fase orgánica con HCl 3 M. Seguidamente, el itrio se recupera en forma de hidróxido,  $\text{Y}(\text{OH})_3$ , por precipitación añadiendo  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El precipitado se disuelve finalmente en  $\text{HNO}_3$  y la solución acuosa se mide por radiación Cerenkov en un espectrómetro de centelleo líquido. Realizada la medida, se recupera el itrio y se determina el rendimiento químico del proceso mediante una valoración complexométrica con EDTA.



**Figura 3-2:** Diagrama del método radioquímico de extracción solvente con HDEHP.

### 3.2.2 Equipos, materiales, reactivos y disoluciones empleados

A continuación, se detallan los equipos y materiales necesarios, así como los reactivos empleados y las disoluciones a preparar.

#### Equipos

- Balanza analítica con resolución de 0.0001 g
- pH-metro con resolución de al menos 0.1 pH
- Termómetro digital con resolución de al menos 0.5 °C
- Registrador de condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa)
- Horno de mufla
- Placa calefactora
- Agitador magnético
- Agitador oscilante
- Centrifugadora
- Bomba de vacío
- Espectrómetro de centelleo líquido Perkin Elmer 1220 Quantulus

#### Materiales

- Vasos de 100 mL
- Vasos de 150 mL
- Crisol de porcelana
- Micropipeta de 1 mL con resolución de 0.001 mL
- de 5 mL con resolución de 0.02 mL
- Pipeta de 10 mL con resolución de 0.05 mL
- Probeta de 100 mL
- Microbureta de 5 mL y resolución de 0.01 mL
- Embudo de decantación de 250 mL
- Equipo de filtración en vacío Millipore™
- Matraz kitasato
- Embudo buchner
- Filtros de 0.45 µm
- Tubos Falcon de 50 mL
- Viales de polietileno de 20 mL para espectrómetro de centelleo líquido
- Papel indicador de pH

### Reactivos

- Acetato de sodio
- Ácido ascórbico
- Ácido cítrico
- Ácido oxálico
- Alcohol etílico
- Azul de timol
- EDTA
- Fenolftaleína
- HCl 35% ( $\rho = 1.18 \text{ g mL}^{-1}$ )
- HDEHP
- HNO<sub>3</sub> 60%
- HNO<sub>3</sub> 70%
- NaOH
- Naranja de xylenol
- NH<sub>4</sub>OH 25% ( $\rho = 0.9 \text{ g mL}^{-1}$ )
- Óxido de itrio, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Tolueno

### Disoluciones

- Ácido oxálico saturado (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): Disolver 110 g de ácido oxálico en 1 L de agua desionizada.
- HCl 0.08 M: Añadir 7.1 mL HCl 35% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- HCl 1 M: Añadir 88.3 mL HCl 35% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- HCl 3 M: Añadir 264.8 mL HCl 35% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- HCl 6 M: Añadir 529.7 mL HCl 35% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- HDEHP al 5% (w/w) en tolueno: Disolver 43.3 g de HDEHP en 1 L de tolueno.
- Indicador de fenolftaleína: Disolver 0.07 g de fenolftaleína en 80 mL de alcohol etílico y completar con agua desionizada hasta 100 mL. El viraje se produce de incoloro a rosa a pH entre 8.2 y 10.0.
- Indicador de naranja de xylenol: Disolver 0.5 g de naranja de xylenol en 100 mL de agua desionizada. El viraje se produce de rojo a amarillo a pH entre 3.2 y 4.2.
- NaOH 6 M: Disolver 240.0 g NaOH en 968 mL de agua desionizada.
- NH<sub>4</sub>OH 6 M: Añadir 454.1 mL NH<sub>4</sub>OH 25% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- EDTA 0.1 M: Disolver 8.4052 g de EDTA en polvo (pureza > 99.995%) en 100 mL de agua desionizada y completar con agua desionizada hasta 250 mL.
- Solución portadora de itrio (Y<sup>3+</sup>) de 10 mg mL<sup>-1</sup>: Disolver 1.27 g de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 4.8 mL de HNO<sub>3</sub> 60%. Completar con agua desionizada hasta 100 mL.

**3.2.3 Desarrollo**

Paso n°	PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA Y ATAQUE ÁCIDO
1	Pesar en la balanza una cantidad de muestra entre 5 g y 10 g y anotar su masa.
2	Calcinar la muestra a 610 °C durante 24 horas y dejar enfriar.
3	Pesar y anotar la masa (masa seca calcinada).
4	Añadir 60 mL de HCl 1M.
5	Añadir 2 mL de solución portadora de itrio, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (de 10 mg mL <sup>-1</sup> ).
6	Calentar (50-60 °C) con agitación en placa calefactora durante 1 hora para evitar precipitaciones y coagulaciones.
7	Dejar reposar hasta que enfríe.
8	Echar la fase líquida en un tubo Falcon de 50 mL (tubo 1). Reservar el precipitado.
9	Centrifugar el tubo Falcon (tubo 1) durante 10 min a 5000 rpm.
10	Añadir 30 mL de HCl 1M al precipitado del paso 8 para lavarlo.
11	Transferir el contenido a otro tubo Falcon (tubo 2) y agitar en agitador oscilante durante 10 min. Dejar reposar.
12	Transferir el sobrenadante del tubo 2 a otro tubo Falcon (tubo 3). Reservar el precipitado.
13	Añadir 20 mL de HCl 1M al precipitado que quedó en el tubo 2 del paso 11 para lavarlo. Agitar durante 10 min en agitador oscilante y dejar reposar.
14	Pasar el sobrenadante del tubo 2 al tubo 3. Centrifugar el tubo 3 a 5000 rpm durante 10 min.
15	Transferir todos los sobrenadantes (tubo 1 y tubo 3) a un vaso de 150 mL.
16	Evaporar en placa calefactora hasta obtener un volumen de 60 mL aproximadamente. Dejar enfriar.
17	Añadir a la disolución 2 g de ácido cítrico.
18	Añadiendo pequeñas cantidades de NH <sub>4</sub> OH, ajustar el pH de la disolución a 1.2.

19	Añadir entre 0.1 y 0.2 g de ácido ascórbico para reducir el $\text{Fe}^{3+}$ a $\text{Fe}^{2+}$ .
Paso n°	EXTRACCIÓN SOLVENTE CON HDEHP
20	Transferir 60 mL de HDEHP, disuelto al 5% en tolueno, a un embudo de decantación de 250 mL.
21	Añadir la muestra y anotar la fecha y la hora como el comienzo de separación del itrio. Estos datos se tomarán como referencia para la corrección por decaimiento.
22	Agitar el embudo durante 5 minutos.
23	Dejar reposar hasta la separación total de las fases orgánica y acuosa.
24	Extraer y desechar la fase acuosa.
25	Lavar la fase orgánica con 60 mL de HCl 0.08 M, agitando durante 1 minuto. Dejar reposar hasta la completa separación de las dos fases.
26	Extraer y desechar la fase acuosa.
27	Lavar la fase orgánica con 50 mL de HCl 3 M, agitando durante 1 minuto. Dejar reposar hasta la completa separación de las dos fases.
28	Extraer la fase acuosa en un vaso de 100 mL. Esta fase es la que contiene el Y.
Paso n°	PRECIPITACIÓN DEL $\text{Y}(\text{OH})_3$
29	Añadir algunas gotas de fenolftaleína a la muestra obtenida (fase acuosa) en el paso anterior.
30	Subir el pH a 9-10, añadiendo gotas de $\text{NH}_4\text{OH}$ 6M. El color debe cambiar a rojo y el $\text{Y}(\text{OH})_3$ debe precipitar.
31	Dividir el contenido de la disolución en 2 tubos Falcon y centrifugar a 5000 rpm durante 10 minutos.
32	Desechar el sobrenadante y reservar el precipitado.
Paso n°	MEDIDA DEL $^{90}\text{Y}$ POR RECuento CERENKOV
33	Disolver el precipitado en 1 mL de $\text{HNO}_3$ al 70%.
34	Completar con agua destilada hasta 20 mL, lavando los tubos Falcon con 5 mL + 4 mL cada uno, y transferir la solución a un vial de centelleo líquido de polietileno (de 20 mL).

35	Medir por radiación Cerenkov cuanto antes, dado el corto periodo de semidesintegración del radioisótopo de interés, en el espectrómetro de centelleo líquido.
Paso n°	DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO DEL PROCESO
36	Una vez medida, transferir la muestra a un vaso de 100 mL y lavar el vial con 15 mL + 15 mL de agua desionizada.
37	Calentar en placa calefactora con agitación y añadir 10 mL de solución saturada (110 g L <sup>-1</sup> ) de ácido oxálico.
38	Añadir unas gotas de azul de timol y ajustar el pH entre 1 y 2 añadiendo NH <sub>4</sub> OH 6M para que precipite el oxalato de itrio.
39	Filtrar con un filtro Millipore™ de 0.45 µm y colocar el filtro en un crisol de porcelana.
40	Calcinar el filtro a 800 °C durante 3 horas, hasta que las cenizas del Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sean blancas.
41	Disolver las cenizas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en 1 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado (70%), calentando si es necesario. Mantener en el ácido durante 12 horas.
42	Diluir con 5 mL de agua destilada y pasar la muestra a un vaso de 100 mL. Lavar el crisol con 25 mL + 20 mL de agua destilada y añadirlos también al vaso.
43	Añadir 0.25 g de acetato sódico y ajustar el pH entre 5 y 6 añadiendo NH <sub>4</sub> OH 6M.
44	Añadir un par de gotas de naranja de xilenol. Valorar con EDTA 0.1 M, añadiéndolo poco a poco. La solución virará de rojo a amarillo. El volumen de EDTA consumido dependerá de la cantidad de itrio recuperada.

**Tabla 3-1:** Desarrollo del proceso radioquímico de extracción solvente con HDEHP.

### 3.2.4 Determinación del rendimiento químico del proceso

Como se ha indicado en el desarrollo del método, una vez realizada la medida, se evalúa el rendimiento químico del proceso. Para ello, se precipita el itrio de la muestra en forma de oxalato y se filtra. Seguidamente, se calcina con el filtro a 800 °C para recuperar el óxido de itrio, que se diluye posteriormente en ácido nítrico. Finalmente, se realiza una valoración con

EDTA. El volumen de EDTA consumido se mide cuidadosamente con una bureta calibrada, con resolución de 0.01 mL y error máximo permitido de  $\pm 0.01$  mL.

El EDTA actúa como acomplejante del  $Y^{3+}$ , formándose un complejo en el que la relación EDTA – catión es 1:1, de modo que 1 mol de EDTA reacciona con 1 mol de  $Y^{3+}$ . Esta relación mol a mol podemos expresarla como:

$$M_{EDTA} V_{EDTA} = \frac{X_Y}{PM_Y} \quad (3.1)$$

donde  $M_{EDTA}$  es la molaridad del EDTA, expresada en mol L<sup>-1</sup>,  $V_{EDTA}$  es el volumen de EDTA consumido, expresado en L,  $X_Y$  la cantidad de itrio neutralizado, expresado en g y  $PM_Y$  el peso atómico del itrio expresado en g mol<sup>-1</sup>.

Si  $m_Y$ , expresada en g, es la cantidad de itrio presente en la solución portadora añadida inicialmente, el rendimiento químico del proceso puede expresarse como:

$$r_q = \frac{PM_Y M_{EDTA} V_{EDTA}}{m_Y} \quad (3.2)$$

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la expresión anterior y expresando de manera relativa las contribuciones de cada una de las variables de entrada, los coeficientes de sensibilidad asociados a estas contribuciones se reducen a la unidad, por lo que podemos expresar la incertidumbre típica expandida (para  $k = 1$ ) del rendimiento químico como:

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{u(PM_Y)}{PM_Y}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_Y)}{m_Y}\right)^2} \quad (3.3)$$

donde  $u(PM_Y)$ ,  $u(M_{EDTA})$ ,  $u(V_{EDTA})$  y  $u(m_Y)$  son cada una de las contribuciones a la incertidumbre de las magnitudes consideradas.

El rendimiento químico, además de constituir un control de calidad del proceso radioquímico, influye en la determinación de la actividad de las muestras analizadas, como veremos en el capítulo siguiente. Por ello, es de suma importancia realizar un cálculo preciso de la cantidad de itrio añadida,  $m_Y$ , y por ende, de la concentración de la solución portadora y del volumen considerado inicialmente. La determinación de la concentración de la solución portadora, y su

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

incertidumbre, se realiza de manera experimental mediante una valoración con EDTA. El volumen inicial añadido y su incertidumbre se determinan a partir de las medidas realizadas con una micropipeta calibrada.

#### 3.2.4.1 Determinación del volumen inicial de solución portadora

El volumen inicial añadido se ha determinado a partir de una serie de medidas realizadas con una micropipeta de 1 mL, con resolución  $R$  de 0.001 mL. Esta micropipeta fue calibrada siguiendo el procedimiento de calibración de material volumétrico del Servicio de Radioisótopos. Para 1 mL, el volumen certificado fue de 1.0007 mL, con una incertidumbre expandida  $U_{cal}$  ( $k=2$ ), de  $\pm 0.0020$  mL. La deriva  $D$  o intervalo de variación máximo del volumen certificado entre calibraciones para este instrumento es de  $\pm 0.002$  mL.

Para determinar el volumen añadido de solución portadora, la micropipeta podría haberse utilizado con los valores indicados, ya que dispone de una calibración en vigor. No obstante, con objeto de reducir la incertidumbre eliminando la componente de deriva, se decidió calcular de nuevo el volumen para 1 mL realizando una serie de medidas con la misma balanza analítica empleada en la calibración de la micropipeta, cuya resolución es de 0.0001 g. Para ello, se utilizó agua desionizada, con densidad a 25 °C  $\rho = 1$  g mL<sup>-1</sup>. El volumen  $V$  tomado con la micropipeta se ha calculado por tanto como

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (3.4)$$

donde  $m$  es la masa indicada por la balanza en g. Las contribuciones a la incertidumbre debidas a la utilización de la balanza analítica, correcciones por temperatura, densidad del agua, densidad del aire, material de la punta de la micropipeta, etc. ya fueron consideradas en la incertidumbre de calibración de la micropipeta.

La función que define el modelo de medición del volumen puede expresarse como

$$V_s = V + \delta V_c + \delta V_r \quad (3.5)$$

donde  $V_s$  es el volumen final tomado,  $V$  es el volumen tomado con la micropipeta,  $\delta V_c$  es la corrección debida a la calibración del instrumento y  $\delta V_r$  es la corrección teórica por la incertidumbre debida a la resolución.

Se realizaron  $n=10$  medidas, determinándose la media  $\bar{V}$  y la desviación estándar  $s$ , según las expresiones

$$\bar{V} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i \quad (3.6)$$

y

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{n-1}} \quad (3.7)$$

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Medida n°	V (mL)
1	1.0025
2	0.9986
3	1.0003
4	1.0004
5	1.0023
6	1.0012
7	0.9991
8	1.0011
9	1.0002
10	1.0024
Media	1.00081
$s$	0.00135

**Tabla 3-2:** Resultados de las medidas para la determinación del volumen de solución añadido.

Luego, el resultado fue de 1.0008 mL con una dispersión de  $\pm 0.0014$  mL. Dado que la micropipeta se empleó dos veces para añadir un volumen total nominal de 2 mL, el volumen medio de la solución portadora añadida fue de  $V_Y = 2.0016$  mL. Consideremos ahora la incertidumbre asociada a esta medida.

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (3.5), tenemos

$$u^2(V_s) = c_1^2 u^2(V) + c_2^2 u^2(\delta V_c) + c_3^2 u^2(\delta V_r) \quad (3.8)$$

donde  $u(V)$ ,  $u(\delta V_c)$  y  $u(\delta V_r)$  son cada una de las contribuciones a la incertidumbre de las magnitudes consideradas en la ecuación (3.5). Veamos las expresiones de estas contribuciones:

$u(V)$  representa la incertidumbre debida a la dispersión de los resultados de las medidas realizadas. Al ser una contribución tipo A o estadística, viene dada por la expresión

$$u(V) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.9)$$

donde  $n$  es el número de medidas realizadas, en nuestro caso, 10.

$u(\delta V_c)$  representa la incertidumbre debida a la calibración de la micropipeta. Esta contribución es de tipo B y viene de un certificado de calibración, por lo que para expresarla únicamente hay que reducir la incertidumbre declarada en el certificado a  $k=1$ . Tenemos:

$$u(\delta V_c) = \frac{U_{cal}}{k} \quad (3.10)$$

donde  $U_{cal}$  es la incertidumbre de calibración expandida, en nuestro caso  $\pm 0.002$  mL, y  $k$  es su factor de cobertura, que es 2.

$u(\delta V_r)$  representa la incertidumbre debida al error aleatorio por la resolución de la micropipeta. Esta contribución es de tipo B, y al conocerse solo los límites superior e inferior debe asociársele una distribución rectangular de probabilidad, por lo que viene dada por

$$u(\delta V_r) = \frac{R/2}{\sqrt{3}} \quad (3.11)$$

donde  $R$  es la resolución del instrumento. Aquí se considera como error aleatorio máximo la mitad de la resolución, en nuestro caso  $\pm 0.0005$  mL.

Los coeficientes de sensibilidad de la ecuación (3.8) son iguales a la unidad,

$$c_i = \frac{\partial V_s}{\partial V} = \frac{\partial V_s}{\partial(\delta V_c)} = \frac{\partial V_s}{\partial(\delta V_r)} = 1, \text{ por lo que la expresión de la incertidumbre típica combinada}$$

( $k = 1$ ) de la medición de volumen queda:

$$u(V_s) = \sqrt{u^2(V) + u^2(\delta V_c) + u^2(\delta V_r)} \quad (3.12)$$

Como resumen, el balance de las contribuciones es el siguiente:

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad
$V$	$\bar{V}$	$u(V) = \frac{s}{\sqrt{n}}$	Normal	1
$\delta V_c$	0	$u(\delta V_c) = \frac{U_{cal}}{k}$	Normal	1
$\delta V_r$	0	$u(\delta V_r) = \frac{R/2}{\sqrt{3}}$	Rectangular	1

**Tabla 3-3:** Balance de contribuciones a la incertidumbre.

Sustituyendo valores en la ecuación anterior, tenemos:

$$u(V_s)(k=1) = \sqrt{\left(0.00135 / \sqrt{10}\right)^2 + (0.002 / 2)^2 + \left(0.0005 / \sqrt{3}\right)^2} = 0.0011 \text{ mL}$$

Dado que la micropipeta se empleó dos veces para añadir un volumen total nominal de 2 mL, adoptando un criterio conservador, consideraremos el doble de esta incertidumbre para el volumen total añadido. Por tanto, el volumen de solución portadora añadido, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$V_Y = (2.0016 \pm 0.0022) \text{ mL}$$

### 3.2.4.2 Concentración experimental de la solución portadora de itrio

Expresando la cantidad de itrio  $m_Y$  como el producto de la concentración de la solución portadora,  $C_Y$ , y el volumen añadido de esta solución,  $V_Y$  tenemos:

$$M_{EDTA} V_{EDTA} = \frac{C_Y V_Y}{PM_Y} \quad (3.13)$$

Reordenando términos y teniendo en cuenta que la concentración de EDTA es  $(0.100 \pm 0.001 \text{ M})$  para  $k = 2$  y que el peso atómico del itrio es  $(88.90585 \pm 0.00002) \text{ g mol}^{-1}$  (Meija et al. 2016), se tiene

$$C_Y = \frac{PM_Y M_{EDTA} V_{EDTA}}{V_Y} = \frac{88.90585 \text{ g mol}^{-1} \times 0.10 \text{ mol L}^{-1} \times V_{EDTA} \text{ mL}}{2.0016 \text{ mL}} \quad (3.14)$$

Midiendo pues el volumen de EDTA consumido en la valoración habremos determinado el valor experimental de la concentración de la solución portadora de itrio. Para ello, valoramos 5 muestras de esta solución, de manera análoga al proceso descrito anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

	Volumen de portador de itrio, $V_y$ (mL)	Volumen EDTA, $V_{EDTA}$ (mL)
	2.0016	2.23
	2.0016	2.21
	2.0016	2.19
	2.0016	2.25
	2.0016	2.22
Media:	2.0016	2.220
Desviación estándar:	0	0.022

**Tabla 3-4:** Resultados de la valoración con EDTA de la solución portadora de itrio.

Aplicando la ecuación (3.14), tenemos que el valor experimental de la concentración de itrio en la solución portadora es

$$C_Y = \frac{88.90585 \text{ g mol}^{-1} \times 0.10 \text{ mol L}^{-1} \times 2.22 \text{ mL}}{2.0016 \text{ mL}} = 9.861 \text{ g L}^{-1}$$

Estimemos a continuación la incertidumbre de esta medida.

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (3.14) y expresando de manera relativa las contribuciones de cada una de las variables de entrada, los coeficientes de

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

sensibilidad asociados a estas contribuciones se reducen a la unidad, por lo que podemos expresar la incertidumbre típica expandida (para  $k = 1$ ) de la concentración de itrio como:

$$u(C_Y) = C_Y \sqrt{\left(\frac{u(PM_Y)}{PM_Y}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_Y)}{V_Y}\right)^2} \quad (3.15)$$

donde  $u(PM_Y)$ ,  $u(M_{EDTA})$ ,  $u(V_{EDTA})$  y  $u(V_Y)$  son cada una de las contribuciones a la incertidumbre de las magnitudes consideradas.

Para determinar la incertidumbre del volumen de EDTA consumido utilizamos una expresión análoga a la ecuación (3.12). En esta ocasión, tomamos como dispersión la desviación estándar de las medidas realizadas en la valoración. La microbureta empleada tiene una resolución de 0.01 mL y posee un certificado de calibración en vigor con una incertidumbre expandida ( $k=2$ ) de  $\pm 0.010$  mL. Con ello, la incertidumbre del volumen de EDTA consumido queda:

$$u(V_{EDTA})(k=1) = \sqrt{\left(0.022 / \sqrt{5}\right)^2 + (0.010 / 2)^2 + \left(\frac{0.010 / 2}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.014 \text{ mL}$$

Balance de contribuciones para la incertidumbre de la concentración  $u(C_Y)$ :

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad
$PM_Y$ (Meija et al. 2016)	88.90585 $\text{gmol}^{-1}$	$\frac{u(PM_Y)}{PM_Y} = \frac{0.00002 / 2}{89.90585}$ (despreciable)	Normal	1
$M_{EDTA}$	0.10 M	$\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}} = \frac{0.001 / 2}{0.10}$	Normal	1
$V_{EDTA}$	2.220 mL	$\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}} = \frac{0.014}{2.220}$	Normal	1
$V_Y$	2.0016 mL	$\frac{u(V_Y)}{V_Y} = \frac{0.0022}{2.0016}$	Normal	1

**Tabla 3-5:** Balance de contribuciones a la incertidumbre de la concentración  $C_Y$ .

Sustituyendo valores en la ecuación (3.15), tenemos:

$$u(C_Y) = C_Y \sqrt{\left(\frac{0.001/2}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.014}{2.220}\right)^2 + \left(\frac{0.0022}{2.0016}\right)^2} = 0.0081 C_Y$$

Por lo tanto, la concentración experimental de la solución portadora de itrio, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$C_Y(k = 1) = (9.861 \pm 0.081) \text{ g L}^{-1}$$

### 3.2.4.3 Masa de itrio añadida, $m_Y$

Determinados experimentalmente el volumen y la concentración de la solución portadora, la masa de itrio añadida es:

$$m_Y = C_Y V_Y = 9.861 \text{ mg mL}^{-1} \times 2.0016 \text{ mL} = 19.738 \text{ mg}$$

La incertidumbre de la masa de itrio, para  $k=1$ , es

$$u(m_Y)(k = 1) = m_Y \sqrt{(0.0081)^2 + \left(\frac{0.0022}{2.0016}\right)^2} = 0.0082 \times 19.738 \text{ mg} = 0.16 \text{ mg}$$

Por lo tanto, la masa de itrio de la solución portadora, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$m_Y(k = 1) = (19.74 \pm 0.16) \text{ mg}$$

### 3.2.4.4 Incertidumbre del rendimiento químico

Determinadas todas las contribuciones necesarias de la ecuación (3.3), el balance de contribuciones para el rendimiento químico es el siguiente:

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad
$PM_Y$	$88.90585 \text{ gmol}^{-1}$	$\frac{u(PM_Y)}{PM_Y} = \frac{0.00002/2}{89.90585}$ (despreciable)	Normal	1
$M_{EDTA}$	0.10 M	$\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}} = \frac{0.001/2}{0.10}$	Normal	1
$V_{EDTA}$	2.220 mL	$\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}} = \frac{0.014}{2.220}$	Normal	1
$m_Y$	19.74 mg	$\frac{u(m_Y)}{m_Y} = 0.0082$	Normal	1

**Tabla 3-6:** Balance de contribuciones a la incertidumbre del rendimiento químico  $r_q$ .

Los resultados de los distintos rendimientos obtenidos en las muestras analizadas se han determinado de acuerdo con la ecuación (3.2) y aparecen en el capítulo de resultados. De acuerdo con la ecuación (3.3) y una vez determinadas todas las contribuciones necesarias, la incertidumbre de estos rendimientos químicos es:

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{0.001/2}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.014}{2.22}\right)^2 + (0.0082)^2} = 0.012 r_q$$

Luego, la incertidumbre típica estimada, para  $k = 1$ , del rendimiento químico es del 1.2%.

### 3.3 Método de extracción cromatográfica con resinas Sr

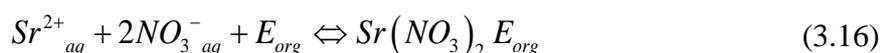
El método de extracción cromatográfica elegido se basa en la separación del <sup>90</sup>Sr por medio de una resina inerte, impregnada en una solución que contiene un *éter de corona* como extractante disuelto en octanol.

Los *éteres de corona* son unos tipos de extractantes selectivos que fueron desarrollados y probados en los años 70 y 80 como alternativa al TBP o al HDEHP, compuestos empleados habitualmente en los métodos de extracción solvente líquido-líquido. Fueron descubiertos por C. J. Pedersen en 1967, cuando trataba de sintetizar compuestos quelantes para cationes bivalentes (Pedersen 1967). Se trata de éteres cíclicos, que forman complejos fuertes con los metales alcalinos y alcalinotérreos.

Ya en la década de los 70, se descubrió que el éter de corona más eficaz para retener el estroncio era el *di-ciclohexano-18-corona-6*, abreviado como DC18C6, que fue empleado por T. Kimura (Kimura et al. 1977) y T. Sekine (Sekine, Shioda, and Hasegawa 1979) entre otros, disuelto en cloroformo, para separar el estroncio del calcio principalmente. Unos años más tarde, en 1990, E.P. Horwitz y otros (E. P. Horwitz, Dietz, and Fisher 1990), después de estudiar sistemáticamente éteres de corona específicos para la extracción del estroncio, descubrieron una variante del DC18C6, el *di-t-butil-di-ciclohexano-18-corona-6*, que permitía la extracción del Sr en medio nítrico. Descubrieron además una dependencia de la relación de distribución del Sr con la molaridad de este ácido, encontrando que el di-t-butil-DC18C6 disuelto en octanol permitía extraer eficazmente el Sr para molaridades de  $\text{HNO}_3$  entre 1 M y 6 M, con un valor óptimo para 4 M (Nóra Vajda and Kim 2010b).

La *cromatografía de extracción (EC)*, del inglés *Extraction Chromatography*) se desarrolló a partir de los años 60 como alternativa a la extracción solvente. En los años 90, E.P. Horwitz, Dietz y Fisher (E Philip. Horwitz, Dietz, and Fisher 1991) utilizaron sus estudios en el campo de los éteres de corona para desarrollar un nuevo material para la EC, que demostró ser muy efectivo para la separación del radioestroncio y abrió una nueva etapa en el análisis de estos isótopos (Nóra Vajda and Kim 2010b). Emplearon una resina inerte, que impregnaron con *4,4'(5')-di-t-butil-ciclohexano-18-corona-6* disuelto en octanol. En la actualidad, esta resina está disponible comercialmente fabricada por Eichrom Technologies y Triskem International bajo la denominación de *Resina Sr*.

En este trabajo se han empleado cartuchos de 2 mL de Resina Sr de Triskem, con un tamaño de partícula entre 50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$  (referencia: SR-R10-S). La concentración del éter de corona en la resina es de 1 M y según el fabricante, la capacidad experimental de la resina es de 8 mg Sr / mL de resina (Triskem International 2016). La resina constituye lógicamente la fase estacionaria en la EC, y se denomina *fase orgánica* por su composición, mientras que la solución de ácido nítrico constituye la fase móvil, y se denomina *fase acuosa*. La ecuación de equilibrio que se establece es la siguiente:



donde  $E$  representa al éter de corona y los subíndices  $org$  y  $aq$  se refieren a las fases orgánica y acuosa respectivamente.

### Factor de capacidad $k'$ de la resina Sr

El *factor de capacidad*  $k'$  es proporcional a la *relación de distribución*  $D$  empleada en la extracción solvente líquido-líquido (Triskem International n.d.). Su expresión es la siguiente:

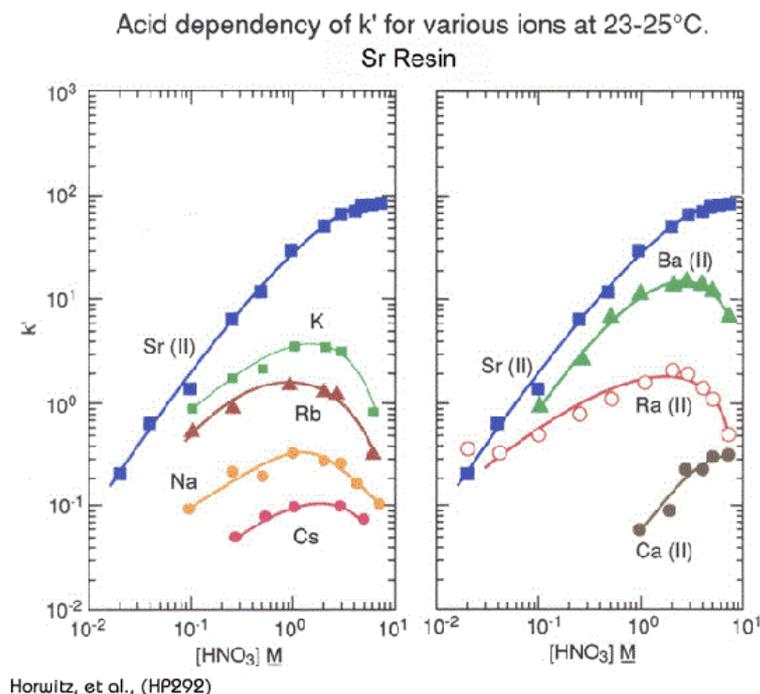
$$k' = D \frac{V_{org}}{V_{aq}} \quad (3.17)$$

donde  $V_{org}$  y  $V_{aq}$  son los volúmenes de la fase orgánica y de la fase acuosa respectivamente.

Puesto que la relación de distribución  $D$  se define como la relación entre la concentración analítica total de soluto  $[S]$  en la fase orgánica y en la fase acuosa,  $D = \frac{[S]_{org,total}}{[S]_{aq,total}}$ , se tiene:

$$k' = \frac{V_{org} [S]_{org,total}}{V_{aq} [S]_{aq,total}} \quad (3.18)$$

Un valor alto de  $k'$ , por tanto, indica una elevada retención del Sr en la resina. La figura siguiente muestra la dependencia de  $k'$  con la molaridad de ácido nítrico para varios iones, entre ellos el Sr:



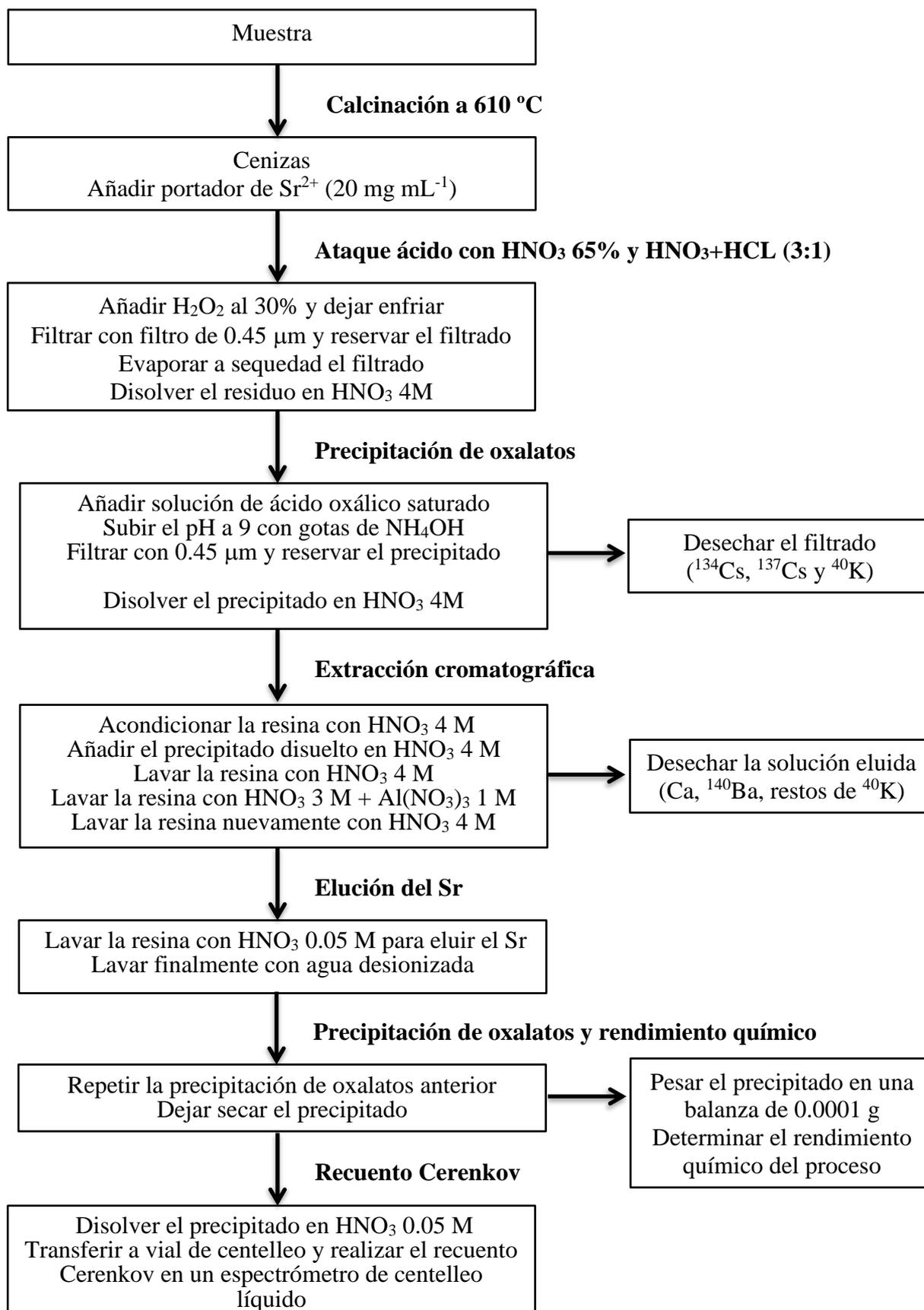
**Figura 3-3:** Resina Sr. Dependencia de  $k'$  con la molaridad de  $\text{HNO}_3$  para varios iones, entre 23 °C y 25 °C (Triskem International 2016).

El método seguido en este trabajo está basado en el publicado por S. Hurtado, J. L. Mas y M. Villa para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en alimentos (Hurtado-Bermúdez, Mas, and Villa-Alfageme 2017), aunque también se ha tomado como referencia el método de N. Vajda y otros para la determinación de radioestroncio en suelos empleando un éter de corona (N Vajda et al. 1992), y el método publicado por la IAEA para la determinación rápida y simultánea de  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{90}\text{Sr}$  en leche (IAEA 2013).

### 3.3.1 Descripción

El proceso comienza con un pretratamiento de la muestra, consistente en la calcinación a 610 °C para eliminar la materia orgánica. Se añade a continuación un portador de Sr estable para evaluar posteriormente el rendimiento químico del proceso y se atacan las cenizas con ácido nítrico concentrado (65%) durante 1 hora. Se continúa después la digestión en abierto durante 3 horas más añadiendo agua regia inversa (ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrado en proporción 3:1). Seguidamente, se añade una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno al 30% y se deja enfriar. Realizada la digestión, se lleva a cabo una primera precipitación de oxalatos, añadiendo ácido oxálico a la solución, que además de concentrar los cationes

bivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ) permite eliminar la mayor cantidad de los isótopos de cesio y de potasio que puedan interferir ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{40}\text{K}$ ). El precipitado se disuelve después en ácido nítrico 4 M y se transfiere a los cartuchos de resina Sr previamente acondicionados. La fase orgánica de la extracción retiene los isótopos de Sr y los separa del resto de interferentes, principalmente el Ca y el  $^{140}\text{Ba}$  (IAEA 2013). Para finalizar la fase de retención del Sr, se lava la resina con una solución de ácido nítrico 3 M y nitrato de aluminio 1 M y después nuevamente con ácido nítrico 4 M. Esto elimina cualquier resto de ácido oxálico y de  $\text{K}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  que pudiera estar presentes. A continuación, se eluye el Sr de los cartuchos con ácido nítrico 0.05 M y se finaliza la extracción lavando con agua desionizada. Para evaluar el rendimiento químico del proceso, se realiza una segunda precipitación de oxalatos, pesando la cantidad de oxalato de estroncio obtenida una vez seco el precipitado. Finalmente, el precipitado se disuelve en ácido nítrico 0.05 M y la solución acuosa se mide por radiación Cerenkov en un espectrómetro de centelleo líquido.



**Figura 3-4:** Diagrama del método radioquímico de extracción cromatográfica con resina Sr.

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

### 3.3.2 Equipos, materiales, reactivos y disoluciones empleados

A continuación, se detallan los equipos y materiales necesarios, así como los reactivos empleados y las disoluciones a preparar.

#### Equipos

- Balanza analítica con resolución de 0.0001 g
- pH-metro con resolución de al menos 0.1 pH
- Termómetro digital con resolución de al menos 0.5 °C
- Registrador de condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa)
- Microbureta de 5 mL y resolución de 0.01 mL
- Horno de mufla
- Placa calefactora
- Agitador magnético
- Caja de vacío
- Bomba de vacío
- Espectrómetro de centelleo líquido Perkin Elmer 1220 Quantulus

#### Materiales

- Vasos de 100 ml
- Vasos de 150 mL
- Crisol de porcelana
- Micropipeta de 1 mL con resolución de 0.001 mL
- Pipeta de 5 mL con resolución de 0.02 mL
- Pipeta de 10 mL con resolución de 0.05 mL
- Probeta de 100 mL
- Equipo de filtración en vacío Millipore™
- Matraz kitasato
- Embudo buchner
- Filtros de 0.45 µm
- Tubos Falcon de 50 mL
- Viales de polietileno de 20 mL para espectrómetro de centelleo líquido
- Papel indicador de pH

### Reactivos

- Acetato de sodio
- Ácido oxálico
- EDTA
- Fenolftaleína
- Naranja de xylenol
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%
- HCl 35% ( $\rho = 1.18 \text{ g mL}^{-1}$ )
- HNO<sub>3</sub> 65% ( $\rho = 1.39 \text{ g mL}^{-1}$ )
- NaOH
- NH<sub>4</sub>OH 25% ( $\rho = 0.9 \text{ g mL}^{-1}$ )
- Nitrato de estroncio, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Cartuchos de 2 mL de resina Sr Triskem, referencia: SR-R10-S

### Disoluciones

- Ácido oxálico saturado (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): Disolver 110 g de ácido oxálico en 1 L de agua desionizada.
- HNO<sub>3</sub> 4 M: Añadir 278.75 mL HNO<sub>3</sub> 65% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- HNO<sub>3</sub> 0.05 M: Añadir 3.48 mL HNO<sub>3</sub> 65% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- HNO<sub>3</sub> 0.01 M: Añadir 0.70 mL HNO<sub>3</sub> 65% y completar con agua desionizada hasta 1 L.
- HNO<sub>3</sub> 3M + Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1M: Disolver 375.13 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 209.1 mL de HNO<sub>3</sub> 65% en 500 mL de agua desionizada. Completar hasta 1L con agua desionizada.
- Indicador de fenolftaleína: Disolver 0.07 g de fenolftaleína en 80 mL de alcohol etílico y completar con agua desionizada hasta 100 mL. El viraje se produce de incoloro a rosa a pH entre 8.2 y 10.0.
- Indicador de naranja de xylenol: Disolver 0.5 g de naranja de xylenol en 100 mL de agua desionizada. El viraje se produce de rojo a amarillo a pH entre 3.2 y 4.2.
- EDTA 0.1 M: Disolver 8.4052 g de EDTA en polvo (pureza > 99.995%) en 100 mL de agua desionizada y completar con agua desionizada hasta 250 mL.
- Solución portadora de estroncio (Sr<sup>2+</sup>) de 20 mg mL<sup>-1</sup>: Disolver 12 g de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en 250 mL de HNO<sub>3</sub> 0.01 M.

**3.3.3 Desarrollo**

Paso nº	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y DIGESTIÓN
1	Pesar en la balanza una cantidad de muestra entre 5 g y 10 g y anotar su masa.
2	Calcinar la muestra a 610 °C durante 24 horas y dejar enfriar.
3	Pesar la muestra calcinada y anotar el peso.
4	Añadir 10 mg de portador de Sr estable (0.5 mL de Sr <sup>2+</sup> de 20 mg/mL <sup>-1</sup> ).
5	Realizar un ataque ácido con 80 mL de HNO <sub>3</sub> al 65%. Llevar a ebullición y agitar en placa durante 1 hora. Dejar enfriar.
6	Añadir 60 mL de HNO <sub>3</sub> -HCl (3:1). Llevar a ebullición durante 3 horas con agitación. Añadir más ácido para mantener el volumen.
7	Añadir 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30%. Dejar enfriar.
8	Filtrar con un filtro de Millipore de 0.45 µm, empleando un vaso de filtrado y la caja de vacío. Lavar el filtro con 10 mL HNO <sub>3</sub> 4M y descartar el filtro. Reservar el filtrado.
9	Evaporar a sequedad el filtrado.
10	Disolver el residuo en 10 mL HNO <sub>3</sub> 4M, con agitación y calor en placa (entre 60 y 80 °C).
Paso nº	PRECIPITACIÓN DE OXALATOS (PREVIA A LA RESINA Sr)
11	Añadir 0.1 g de solución de ácido oxálico (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) saturado a la disolución del paso anterior, con agitación y en placa calefactora.
12	Subir el pH a 9-10 añadiendo gotas de NH <sub>4</sub> OH. El oxalato de Sr (SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) debe precipitar. Esperar a que se enfríe.
13	Filtrar la muestra con un filtro de Millipore de 0.45 µm, empleando un vaso de filtrado y la caja de vacío. Desechar el filtrado.
14	Lavar el precipitado con 10 mL HNO <sub>3</sub> 4M y descartar el filtro. Reservar el precipitado diluido.
Paso nº	PREACONDICIONAMIENTO DE LA RESINA Sr
15	Colocar el cartucho de resina Sr con la punta y la jeringa en la caja de vacío. Colocar un tubo Falcon limpio debajo. Etiquetar el tubo con el número de muestra más “desecho”.

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

16	Lavar el cartucho con 10 mL de HNO <sub>3</sub> 4M a una velocidad de 1 gota/s (entre 2 y 2.5 mL/min) aproximadamente.
Paso n°	ELIMINACIÓN DE Pu, Np, Zr, Ce, K <sup>+</sup> y Ba <sup>2+</sup>
17	Pasar la muestra, procedente del paso 14, por el cartucho a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente.
18	Lavar el cartucho con 5 mL de HNO <sub>3</sub> 4M a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente.
19	Lavar el cartucho con 5 mL de HNO <sub>3</sub> 3M + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1M a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente.
20	Lavar el cartucho nuevamente con 5 mL de HNO <sub>3</sub> 4M a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente. Esto elimina cualquier resto de ácido oxálico y el K <sup>+</sup> y Ba <sup>2+</sup> que pudiera estar presente.
21	Anotar la fecha y la hora en la que termina de pasar la solución anterior por el cartucho. Este dato se tomará como referencia del inicio del crecimiento del <sup>90</sup> Y.
Paso n°	ELUCIÓN DEL Sr
22	Retirar el tubo Falcon de desecho. Colocar una jeringa nueva en el cartucho de resina Sr y una punta nueva en la caja de vacío. Colocar un tubo Falcon limpio debajo. Etiquetar con el número de muestra más "Sr".
23	Lavar el cartucho con (10 + 10 + 10) mL de HNO <sub>3</sub> 0.05M a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente (3 veces 10 mL).
24	Lavar el cartucho finalmente con 10 mL de agua desionizada a una velocidad de 1 gota/s aproximadamente.
Paso n°	SEGUNDA PRECIPITACIÓN DE OXALATOS. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO QUÍMICO POR GRAVIMETRÍA
25	Añadir 0.1 g de solución de ácido oxálico (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) saturado a la disolución del paso anterior, con agitación y en placa calefactora.
26	Subir el pH a 9-10 añadiendo gotas de NH <sub>4</sub> OH. El oxalato de Sr (SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) debe precipitar. Esperar a que se enfríe a temperatura ambiente.
27	Tomar un filtro de Millipore de 0.45 mm de 25 mm y pesarlo en una balanza de 0.0001 g. Anotar el resultado.
28	Filtrar la muestra empleando los vasos de filtrado y la caja de vacío. Desechar el filtrado.
29	Dejar secar el filtro.
30	Una vez seco, pesar el filtro, que contiene el precipitado, en la misma balanza de 0.0001 g. Anotar el resultado.

Paso n°	MEDIDA DEL $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ POR RECUENTO CERENKOV
31	Disolver el precipitado en 15 mL de $\text{HNO}_3$ 0.05 M y transferirlo a un vial de polietileno de 20 mL.
32	Limpiar el vaso con 5 mL de $\text{HNO}_3$ 0.05 M y transferirlo también al vial.
33	Almacenar el vial y esperar un periodo mínimo de 19 días antes medirlo. Esto garantiza que se alcance el equilibrio secular $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ .
34	Medir el vial por recuento Cerenkov en el espectrómetro de centelleo Quantulus 1220.

**Tabla 3-7:** Desarrollo del proceso radioquímico de extracción cromatográfica con resina Sr.

### 3.3.4 Puesta a punto del método

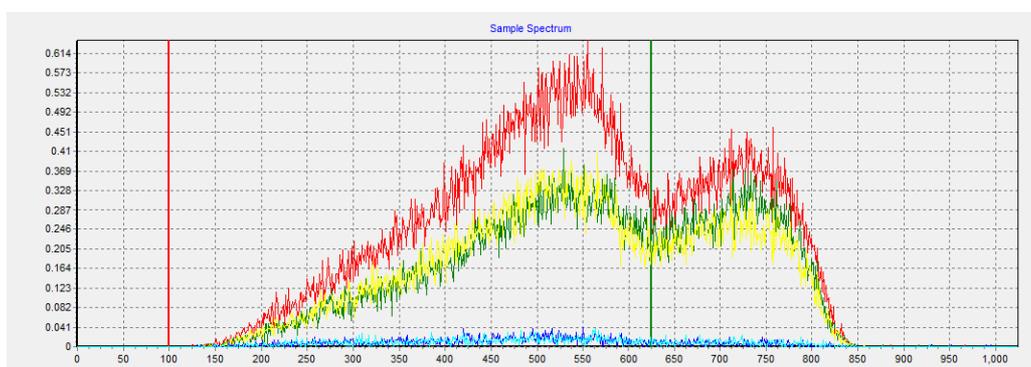
En las pruebas iniciales de puesta a punto de este método se utilizó una concentración de ácido nítrico 8 M, tanto para el acondicionamiento de la resina como para la disolución del oxalato de estroncio previa a la fase cromatográfica. Esta concentración, sin embargo, que aparece en los métodos tomados como referencia, demostró no ser adecuada para que el Sr quedara adecuadamente retenido en la resina, observándose en las pruebas realizadas que permanecía en la fase acuosa en las distintas etapas de la extracción, eliminándose con el resto de iones en las soluciones de desecho.

Para realizar un estudio más exhaustivo, se prepararon 3 muestras, cada una con 1 mL de trazador de  $^{90}\text{Sr}$ . En una de las muestras (denominada “patrón”), el trazador se disolvió en 5 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M y se mezcló en un vial de centelleo con 15 mL de solución centelleadora Optiphase HiSafe 3, para ser medido posteriormente por centelleo líquido y tomado como referencia. En las otras 2 muestras (denominadas “Test-1” y “Test-2”), el trazador se disolvió en 10 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M para hacerlo pasar por la resina y medir posteriormente por centelleo las distintas etapas de la extracción cromatográfica. El hecho de optar por la técnica de centelleo líquido para esta prueba se debe a que permite observar y medir directa e inmediatamente el espectro del  $^{90}\text{Sr}$ , sin necesidad de esperar a que se alcance el equilibrio secular entre el  $^{90}\text{Sr}$  y el  $^{90}\text{Y}$ .

Se tomaron las soluciones procedentes de los Pasos 18, 19, 20, 23 y 24 del método (véase la Tabla 2-7) y se evaporaron a sequedad, disolviendo posteriormente cada residuo en 5 mL de

$\text{HNO}_3$  0.05 M. Estas soluciones se colocaron en viales de centelleo y se completaron con 15 mL de solución centelleadora. Los viales se midieron, junto con el patrón preparado inicialmente, en el espectrómetro Quantulus durante un ciclo de 10 horas.

Los resultados con 8 M indicaron que, comparando con las cuentas obtenidas en el patrón, el 62.5% de las mismas se midieron en el desecho procedente del Paso 18, quedando tan solo el 2.45% del  $^{90}\text{Sr}$  inicial en el Paso 23, que es el correspondiente a la elución de  $^{90}\text{Sr}$  y donde se debería haber medido la mayor cantidad. La figura siguiente representa gráficamente las medidas obtenidas del patrón (curva de color rojo), de la muestra Test-1 para los Pasos 18 (verde) y 23 (azul) y de la muestra Test-2, también para los Pasos 18 (amarillo) y 23 (celeste):



**Figura 3-5:** Medidas del patrón, Test-1 y Test-2 para una concentración de  $\text{HNO}_3$  8 M.

Estos resultados nos llevaron a realizar pruebas cambiando la molaridad del ácido nítrico empleado, ya que, como se comentó anteriormente, diversos estudios señalaban un rango posible de molaridades entre 1 M y 6 M para los éteres de corona, y entre 3 M y 8 M para la resina impregnada con estos éteres, fijando un valor óptimo en torno a 4 M. Consultando además el certificado de análisis de los cartuchos de resina Sr utilizados, se observó que la prueba de capacidad máxima de la resina se había realizado con una concentración de ácido nítrico de 3.1 M, para el que se obtuvo un valor de 30.0 mg de Sr por cada gramo de resina.

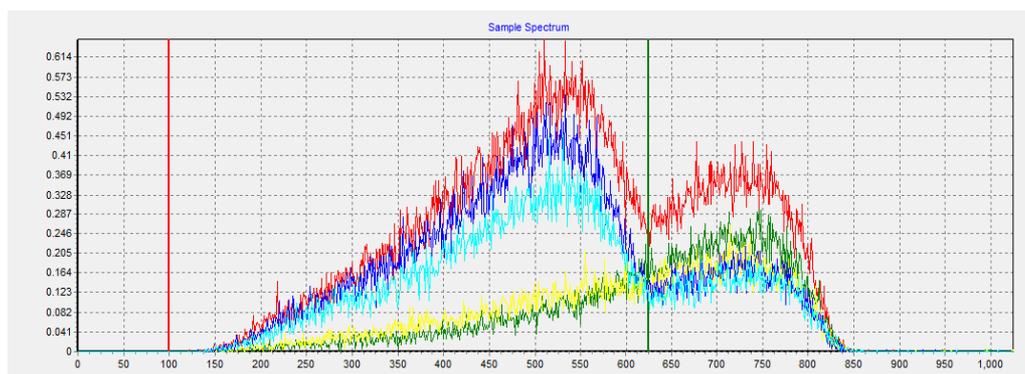
Se prepararon nuevamente 2 muestras, cada una con 1 mL de trazador de  $^{90}\text{Sr}$ , denominadas “Test-3” y “Test-4”, en las que el trazador se disolvió en 10 mL de  $\text{HNO}_3$  4 M. Se tomaron dos cartuchos de resina Sr nuevos y, una vez acondicionada la resina con  $\text{HNO}_3$  4 M, se pasaron las muestras siguiendo el protocolo establecido. Al igual que antes, se tomaron las soluciones procedentes de los Pasos 18, 19, 20, 23 y 24, se cambiaron a una concentración 0.05 M y se midieron por centelleo en las mismas condiciones que las muestras Test-1 y Test-2.

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

Los resultados con 4 M arrojaron lo siguiente:

- En el paso 18 no se apreciaba una cantidad significativa de  $^{90}\text{Sr}$ , ni en la muestra Test-3 ni en la Test-4, y en el espectro para este paso, se observaba una curva similar a la del  $^{90}\text{Y}$ . Comparado con las cuentas obtenidas en el patrón, el 19% de las mismas se midieron en el desecho procedente del Paso 18, lo que supone una retención del 81% del total.
- En los pasos siguientes (Paso 19 y 20), se obtuvieron valores cercanos al fondo, por lo que podemos concluir que no se eluye  $^{90}\text{Sr}$  en estos pasos.
- Medido el paso 23 (paso de elución del Sr) para el Test-3, se obtuvo un resultado que suponía el 79.5% del valor obtenido para el patrón, con lo que podemos confirmar que en este paso y con la concentración de  $\text{HNO}_3$  4M se eluye la mayor parte del Sr inicial. En el paso 27 para el Test-3, se obtuvieron valores de fondo, por lo que concluimos que la última elución con agua desionizada no parece arrastrar Sr. Los resultados obtenidos para el Test-4 fueron similares, aunque inferiores, debido a que el rendimiento del proceso fue inferior. No obstante, en el paso 23 se recuperó la mayor parte del  $^{90}\text{Sr}$  inicial, siendo el 61.5% del valor medido para el patrón.

La figura siguiente es análoga a la Figura 2-6 pero para la concentración de  $\text{HNO}_3$  4 M y en ella se observan las diferencias comentadas (patrón: rojo, paso 18 del Test-3: verde, paso 18 del Test-4: amarillo, paso 23 del Test-3: azul, paso 23 del Test-4: celeste).



**Figura 3-6:** Medidas del patrón, Test-3 y Test-4 para una concentración de  $\text{HNO}_3$  4 M.

Por todo lo expuesto, concluimos que los resultados con  $\text{HNO}_3$  4M fueron satisfactorios y procedimos a realizar este cambio de molaridad en el método.

### 3.3.5 Determinación del rendimiento químico del proceso

Como se ha indicado en el desarrollo del método, una vez eluido el Sr de la resina, se realiza una segunda precipitación de oxalatos para evaluar el rendimiento químico del proceso. Para ello, se añade ácido oxálico, se precipita el oxalato de estroncio formado y se filtra. Seguidamente, se deja secar el filtro, previamente pesado, y se vuelve a pesar para determinar la cantidad de oxalato de estroncio precipitado,  $m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$ .

Si  $x_{\text{Sr}}$  es la cantidad de Sr obtenida en la precipitación, tenemos:

$$x_{\text{Sr}} = m_{\text{SrC}_2\text{O}_4} \frac{PM_{\text{Sr}}}{PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}} \quad (3.19)$$

donde  $PM_{\text{Sr}}$  y  $PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$  son los pesos moleculares del Sr y del oxalato de Sr respectivamente. Teniendo en cuenta que la cantidad nominal de portador de Sr añadida era de 10 mg (0.5 mL de portador de 20 mg mL<sup>-1</sup>), la cantidad nominal máxima de oxalato de estroncio que se podrá formar será de 20 mg, ya que el estroncio representa aproximadamente el 50% del peso molecular del oxalato de estroncio.

Si  $m_{\text{Sr}}$  es la cantidad de Sr presente en la solución portadora añadida inicialmente, el rendimiento químico del proceso puede expresarse como:

$$r_q = \frac{x_{\text{Sr}}}{m_{\text{Sr}}} = \frac{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4} PM_{\text{Sr}}}{m_{\text{Sr}} PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}} \quad (3.20)$$

Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la expresión anterior y expresando de manera relativa las contribuciones de cada una de las variables de entrada, los coeficientes de sensibilidad asociados a estas contribuciones se reducen a la unidad, por lo que podemos expresar la incertidumbre típica expandida (para  $k = 1$ ) del rendimiento químico como:

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{u(PM_{\text{Sr}})}{PM_{\text{Sr}}}\right)^2 + \left(\frac{u(PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4})}{PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{SrC}_2\text{O}_4})}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{Sr}})}{m_{\text{Sr}}}\right)^2} \quad (3.21)$$

donde  $u(PM_{\text{Sr}})$ ,  $u(PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4})$ ,  $u(m_{\text{SrC}_2\text{O}_4})$  y  $u(m_{\text{Sr}})$  son cada una de las contribuciones a la incertidumbre de las magnitudes consideradas.

Como ya comentamos en el apartado 3.2.4 para el método de extracción solvente, el rendimiento químico influye en la determinación de la actividad de las muestras analizadas. Por ello, al igual que comentamos para el método anterior, es de suma importancia realizar un cálculo preciso de la cantidad de estroncio añadida,  $m_{\text{Sr}}$ , y por ende, de la concentración de la solución portadora y del volumen considerado inicialmente. La determinación de la concentración de la solución portadora de Sr se realizó de manera experimental de manera análoga a la solución portadora de itrio indicada en el método de extracción solvente, ya que disponíamos de la disolución EDTA 0.1 M. La determinación del volumen inicial añadido, y su incertidumbre, se determina a partir de las medidas realizadas con una micropipeta calibrada.

### 3.3.5.1 Determinación del volumen inicial de solución portadora añadido

Para la determinación del volumen inicial de la solución portadora de estroncio, consideraremos la misma pipeta calibrada de 1 mL indicada en el apartado 2.2.4. Con objeto de reducir la incertidumbre, eliminando la componente de deriva, se decidió calcular de nuevo el volumen para 0.5 mL realizando una serie de medidas con la misma balanza analítica empleada en la calibración de la micropipeta.

Se realizaron  $n = 10$  medidas, determinándose la media  $\bar{V}$  y la desviación estándar  $s$ , según las expresiones (3.6) y (3.7).

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Medida n°	V (mL)
1	0.4982
2	0.5003
3	0.4987
4	0.4991
5	0.5003
6	0.4992
7	0.5001
8	0.4983
9	0.4991
10	0.4987
Media	0.4992
$s$	0.00079

**Tabla 3-8:** Resultados de las medidas para la determinación del volumen de solución añadido.

Luego, el resultado fue de  $V_{Sr} = 0.4992$  mL con una dispersión de  $\pm 0.00079$  mL. La incertidumbre asociada a esta medida, de acuerdo con lo indicado en el apartado 3.2.4 es:

$$u(V_s)(k=1) = \sqrt{(0.00079 / \sqrt{10})^2 + (0.002 / 2)^2 + (0.0005 / \sqrt{3})^2} = 0.0011 \text{ mL}$$

El volumen de solución portadora añadido, con incertidumbre para  $k = 1$ , ha sido por tanto:

$$V_{Sr} = (0.4992 \pm 0.0011) \text{ mL}$$

### 3.3.5.2 Concentración experimental de la solución portadora de estroncio

De manera análoga a lo descrito para la ecuación (3.14), el valor experimental de la concentración de estroncio en la solución portadora es

$$C_{Sr} = \frac{PM_{Sr} M_{EDTA} V_{EDTA}}{V_{Sr}} = \frac{87.62 \text{ g mol}^{-1} \times 0.10 \text{ mol L}^{-1} \times 1.13 \text{ mL}}{0.4992 \text{ mL}} = 19.834 \text{ g L}^{-1} \quad (3.22)$$

Análogamente, la incertidumbre asociada a esta concentración es:

$$u(C_{Sr}) = C_{Sr} \sqrt{\left(\frac{u(PM_{Sr})}{PM_{Sr}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{Sr})}{V_{Sr}}\right)^2} \quad (3.23)$$

Balance de contribuciones a la incertidumbre de la concentración  $u(C_{Sr})$ :

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad
$PM_{Sr}$ (Meija et al. 2016)	87.62 g mol <sup>-1</sup>	$\frac{u(PM_{Sr})}{PM_{Sr}} = \frac{0.01/2}{87.62}$	Normal	1
$M_{EDTA}$	0.10 M	$\frac{u(M_{EDTA})}{M_{EDTA}} = \frac{0.001/2}{0.10}$	Normal	1
$V_{EDTA}$	1.13 mL	$\frac{u(V_{EDTA})}{V_{EDTA}} = \frac{0.011}{1.13}$	Normal	1
$V_{Sr}$	0.4992 mL	$\frac{u(V_{Sr})}{V_{Sr}} = \frac{0.0011}{0.4992}$	Normal	1

**Tabla 3-9:** Balance de contribuciones a la incertidumbre de la concentración  $C_{Sr}$ .

Sustituyendo valores en la ecuación (3.23), tenemos:

$$u(C_{Sr}) = C_{Sr} \sqrt{\left(\frac{0.01/2}{87.62}\right)^2 + \left(\frac{0.001/2}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.011}{1.13}\right)^2 + \left(\frac{0.0011}{0.4992}\right)^2} = 0.0112 C_{Sr}$$

Por lo tanto, la concentración experimental de la solución portadora de estroncio, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$C_{Sr}(k=1) = (19.834 \pm 0.221) \text{ g L}^{-1}$$

### 3.3.5.3 Masa de estroncio añadida, $m_{Sr}$

Determinados experimentalmente el volumen y la concentración de la solución portadora, la masa de estroncio añadida es:

$$m_{Sr} = C_{Sr} V_{Sr} = 19.834 \text{ mg mL}^{-1} \times 0.4992 \text{ mL} = 9.901 \text{ mg}$$

La incertidumbre de la masa de estroncio, para  $k=1$ , es

$$u(m_{Sr})(k=1) = m_{Sr} \sqrt{(0.011)^2 + \left(\frac{0.0011}{0.4992}\right)^2} = 0.0113 \times 9.901 \text{ mg} = 0.112 \text{ mg}$$

Por lo tanto, la masa de estroncio de la solución portadora, con incertidumbre para  $k = 1$ , es:

$$m_{Sr}(k=1) = (9.90 \pm 0.11) \text{ mg}$$

### 3.3.5.4 Incertidumbre del rendimiento químico

Determinadas todas las contribuciones necesarias, el balance de contribuciones para el rendimiento químico es el siguiente:

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad
$PM_{\text{Sr}}$	$87.61 \text{ g mol}^{-1}$	$\frac{u(PM_{\text{Sr}})}{PM_{\text{Sr}}} = \frac{0.01/2}{87.62}$ (despreciable)	Normal	1
$PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$	$175.639 \text{ g mol}^{-1}$	$\frac{u(PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4})}{PM_{\text{SrC}_2\text{O}_4}} = \frac{0.01/2}{175.639}$ (despreciable)	Normal	1
$m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$	$m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$	$\frac{u(m_{\text{SrC}_2\text{O}_4})}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}} = \frac{0.66/2}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}}$	Normal	1
$m_{\text{Sr}}$	$9.90 \text{ mg}$	$\frac{u(m_{\text{Sr}})}{m_{\text{Sr}}} = 0.0113$	Normal	1

**Tabla 3-10:** Balance de contribuciones a la incertidumbre del rendimiento químico  $r_q$ .

Los resultados de los distintos rendimientos obtenidos en las muestras analizadas se han determinado de acuerdo con la ecuación (3.20) y aparecen en el capítulo de resultados. De acuerdo con la ecuación (3.21) y una vez determinadas todas las contribuciones necesarias, la incertidumbre de estos rendimientos químicos es:

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{0.01/2}{87.62}\right)^2 + \left(\frac{0.01/2}{175.639}\right)^2 + \left(\frac{0.66/2}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}}\right)^2 + (0.0113)^2}$$

La menor incertidumbre se obtendría para la mayor cantidad de oxalato de estroncio posible, que como vimos antes tendría un valor nominal de 20 mg. Para este valor, el resultado de la incertidumbre sería del 2%,  $u(r_q) = 0.020 r_q$ .

## 4 Medida de $^{90}\text{Sr}$ por radiación Cerenkov con espectrómetros de centelleo líquido

### 4.1 Caracterización del espectrómetro Perkin Elmer Quantulus<sup>TM</sup> 1220

#### 4.1.1 Introducción

En este apartado se aborda la caracterización del espectrómetro de centelleo líquido Perkin Elmer Quantulus<sup>TM</sup> 1220, ubicado en el Servicio de Radioisótopos. La descripción de este instrumento se encuentra en el capítulo 2.

#### 4.1.2 Configuración de medida

Como vimos en el capítulo 2, el sistema de medida de este instrumento dispone de múltiples posibilidades de configuración, por lo que es necesario fijar claramente las condiciones de medida, de manera que los resultados obtenidos sean comparables.

La configuración que empleamos para realizar las medidas estaba orientada, por un lado, a inhibir la radiación cósmica aprovechando el blindaje activo de los TFM de guarda, y por otro, a captar las señales detectadas en coincidencia por los dos TFM de medida. Como se ha comentado, el espectrómetro Quantulus 1220 dispone de dos analizadores multicanal (MCA) divididos ambos en dos mitades, de modo que es posible almacenar hasta cuatro espectros, tanto de las señales procedentes de la muestra, como de la radiación del exterior.

Para su configuración, el equipo dispone del software de control WinQ, que permite almacenar las distintas configuraciones de medida en archivos denominados Protocolos. En nuestro caso, que empleamos el espectrómetro para la medida por radiación Cerenkov, la configuración empleada fue la siguiente:

MCA1: Se almacenan las señales procedentes del amplificador-sumador (LRSUM) que estén en coincidencia (ADC Trigger: L\*R) y se inhiben las señales detectadas en los TFM de guarda (Inhibit: G). Las señales en coincidencia se almacenan en la segunda mitad del MCA1 (Memory Split: L\*R), con lo que el espectro que contiene la señal de nuestra medida será el segundo espectro del MCA1 (espectro 12 o SP12). El SP11 contiene el fondo, procedente del exterior, de las señales en coincidencia de los TFM de medida que han sido inhibidas al ser también detectadas en los TFM de guarda.

MCA2: Se almacenan las señales procedentes del amplificador-sumador (LRSUM) detectadas también en los TFM de guarda (ADC Trigger: G), sin inhibir ninguna señal (Inhibit: N). Estas señales se almacenan en la segunda mitad del MCA2 (Memory Split: L\*R) y el espectro correspondiente sería el SP22. Por último, el SP21 contiene la señal procedente de la radiación cósmica, que ha sido detectada en los TFM de guarda.

Como se ha indicado, el espectro de interés en nuestra configuración es el SP12, procedente del MCA1. El resto de espectros representan las señales de la radiación cósmica de fondo y las señales inhibidas en el recuento, y se han obtenido solo como datos adicionales, para completar la información que rodea a la medida.

Por último, para la medida por Cerenkov, se ha considerado una configuración en *low bias* y se han desactivado los analizadores PAC y PSA.

	MCA1	MCA2
Close		
ADC Input	LRSUM	LRSUM
ADC Trigger	L*R	G
Inhibit	G	N
Memory Split	L*R	L*R

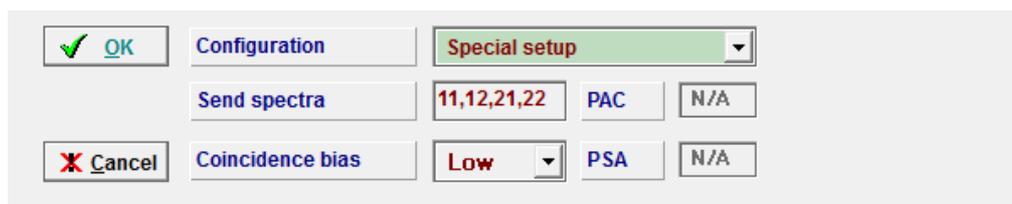


Figura 4-1: Configuración medida de los MCA del Quantulus 1220. Software Perkin Elmer WinQ, versión 1.2.

#### 4.1.2.1 Configuración *low bias* y *high bias* en el recuento Cerenkov

El espectro de radiación Cerenkov se mide en los espectrómetros de centelleo líquido en la zona de bajas energías, por lo que, en el caso del Quantulus 1220, la configuración normal sería la *low bias*. No obstante, para comprobar la idoneidad de una u otra configuración, se midieron en ambas configuraciones dos patrones con 1mL de trazador de  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ , preparados para la calibración del instrumento, durante un intervalo de 10 horas. Los datos obtenidos en ambos modos se muestran en la figura siguiente:

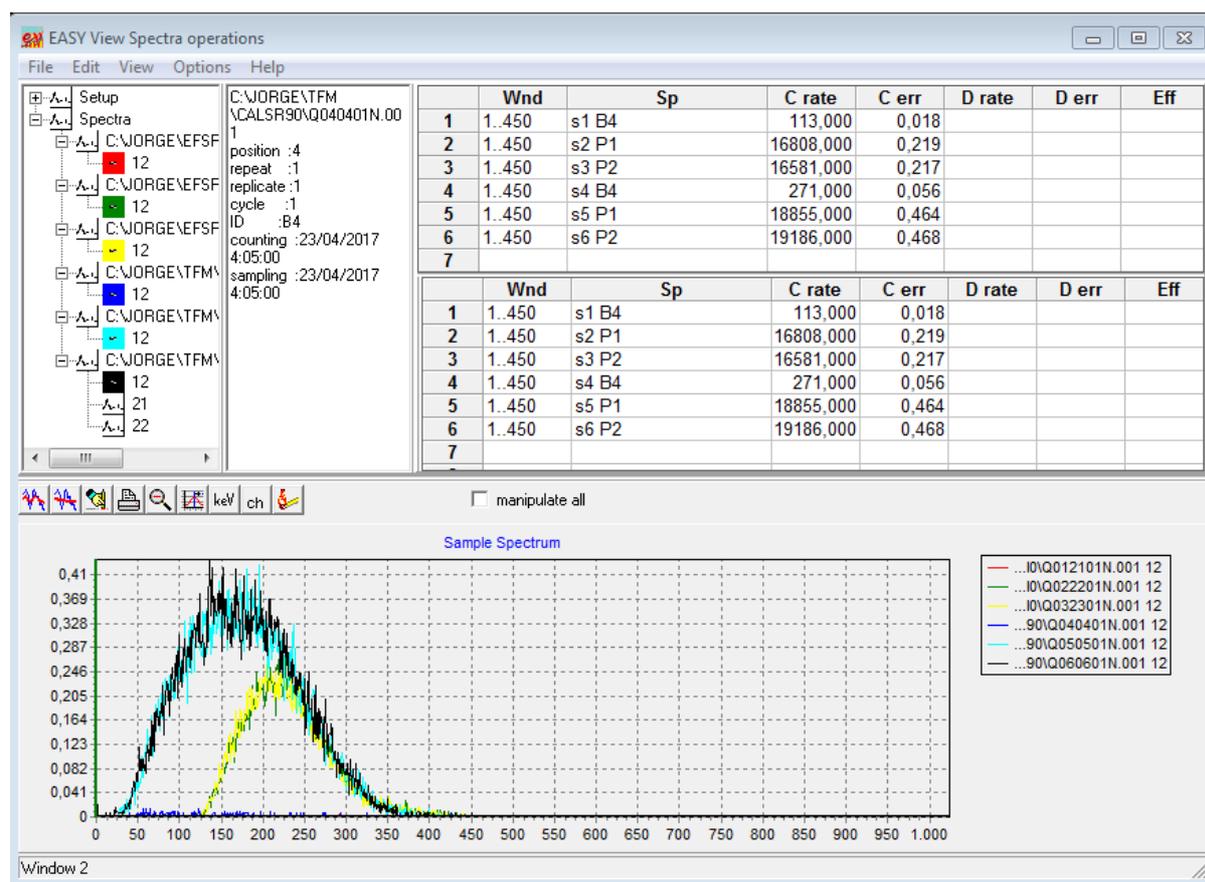


Figura 4-2: Medidas de patrones de  $^{90}\text{Sr}$  en configuración *low bias* y *high bias*.

En la figura se muestran los resultados de las cuentas obtenidas para el patrón P1 y P2 en la configuración *high bias* (curvas de color verde y amarillo) y en la configuración *low bias* (curvas de color celeste y negro). Se observa que con la configuración *high bias* se elimina una parte del espectro Cerenkov de la señal medida. Si comparamos las cuentas medidas (parte superior de la figura), vemos que para el patrón P1, una vez corregido el fondo, se elimina un 10.2% de la señal, mientras que para P2, la disminución alcanza el 12.9%. En vista de estos resultados, se confirma que la configuración adecuada para las medidas es la *low bias* y por ello es la que se utilizará en el recuento Cerenkov en el resto de este trabajo.

### 4.1.3 Factores que afectan a la eficiencia de recuento

Como es sabido, uno de los factores clave a la hora de caracterizar un detector es determinar su *eficiencia*. Una de las ventajas del uso de espectrómetros de centelleo líquido es que es posible obtener elevadas eficiencias, debido, entre otras cosas, a que el detector lo constituye la propia fuente, y por ello, la geometría de recuento es de  $4\pi$ . No obstante, existen factores que disminuyen esta eficiencia al disminuir el número de fotones detectados en los fotomultiplicadores del espectrómetro, los cuales, en última instancia, producen el espectro de la medida. Por ello, antes de utilizar este tipo de instrumentos, bien para medir por centelleo líquido o bien para medir por radiación Cerenkov, debe hacerse un estudio de los factores que afectan a la eficiencia de recuento. Estos factores son, principalmente, el tipo de vial utilizado, el volumen de muestra considerado y el color de esta. En la técnica de centelleo líquido se produce además un fenómeno de extinción química o "quenching" químico. Este fenómeno se debe a procesos químicos y físicos que se producen en el líquido centelleador y que influyen en la cesión de energía de la radiación ionizante. La extinción química no influye en la medida por radiación Cerenkov, ya que la muestra está diluida en una solución acuosa ácida y no en una solución centelleadora.

#### 4.1.3.1 Volumen de muestra considerado

La influencia del volumen de muestra ha sido ampliamente tratada por diversos autores en varios estudios (Villa Alfageme 2004; Mosqueda 2010; L'Annunziata and Passo 2002), llegándose a conclusiones similares, en las que la mayor eficiencia de recuento se consigue para volúmenes de muestra entre 10 ml y 15 ml en viales de polietileno, que son los que *Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

emplearemos en este estudio, como se verá más adelante. Empleando volúmenes de muestra algo superiores, 20 ml, en viales de polietileno, se produce una disminución de la eficiencia de recuento en torno a un 1.7 %, por ejemplo, en el caso de L'Annunziata y Passo, o del 1.3% en el caso de Mosqueda. No obstante, la posibilidad de emplear mayores volúmenes de muestra reduce significativamente el efecto de la extinción de color (Mosqueda 2010), por lo que las conclusiones en los estudios citados coinciden en la conveniencia del empleo de volúmenes de muestra de 20 ml, que son por ello los que emplearemos en este trabajo.

#### 4.1.3.2 Tipo de vial

La influencia, en cuanto al material constructivo, del tipo de vial utilizado ha sido también ampliamente tratada en trabajos anteriores (Villa Alfageme 2004; Mosqueda 2010), demostrándose la idoneidad del empleo de viales de polietileno o teflón sobre los de vidrio, debido a que estos últimos contienen cierta cantidad de  $^{40}\text{K}$ , que eleva los valores de fondo registrados hasta en un orden de magnitud frente a los de polietileno. No obstante, en este trabajo se ha evaluado también la influencia del uso de viales de vidrio y de polietileno, ya que el tipo de material es uno de los factores que más afectan al recuento.

Para evaluar la influencia del tipo de vial se consideraron dos juegos de patrones y blancos. El primer juego estaba compuesto por dos blancos, B1 y B2, y dos patrones, PV1 y PV2, preparados en viales de vidrio de 20 mL. Los blancos contenían 20 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M y su propósito fue medir el fondo del espectrómetro Quantulus 1220. Los patrones contenían  $(0.9971 \pm 0.00082)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  (1 mL) y 19 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M. Este trazador es un material de referencia certificado (MRC), identificado en el Servicio de Radioisótopos con el Id. 62, con una actividad específica certificada corregida de  $1876 \text{ Bq kg}^{-1}$  y una incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) de  $\pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$ . El segundo juego estaba compuesto por los blancos B3 y B4 y los patrones PP3 y PP4, todos ellos iguales en composición a los del primer juego, salvo que fueron preparados en viales de polietileno de 20 mL.

Ambos juegos de patrones y blancos se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 3.2.2, en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

Medidas de fondo

Código	Material	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)	$B$ (cpm)	$u_{B,cpm}$ (cpm)
B1	Vidrio	17768	1814	42.6	6.13	0.14
B2	Vidrio	17768	1690	41.1	5.70	0.14
B3	Polietileno	17768	261	16.2	0.88	0.055
B4	Polietileno	17768	271	16.5	0.92	0.056

**Tabla 4-1:** Estudio del tipo de vial. Medidas de fondo.

En la columna  $t_B$  se muestra el tiempo de medida en segundos;  $N_B$  es el número de cuentas de fondo medidas y  $B$  son las cuentas de fondo por minuto (cpm). Las incertidumbres  $u_B$  y  $u_{B,cpm}$

se han determinado con las expresiones  $u_B = \sqrt{N_B}$  y  $u_{B,cpm} = \frac{\sqrt{N_B}}{t} \times 60$ .

En la Tabla 4-1 podemos observar que en los blancos B1 y B2, con viales de vidrio, se han medido valores de fondo mucho mayores que en los B3 y B4, con viales de polietileno. En promedio, los valores de fondo de los viales vidrio son 6.6 veces superiores a los viales de polietileno.

Medidas de los patrones, eficiencia y figura de mérito

Al igual que para los blancos, en cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus errores asociados. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto  $\Sigma_e$  de acuerdo con la expresión siguiente:

$$\Sigma_e = \frac{N_m}{t_m} - \frac{N_B}{t_B} \quad (4.1)$$

Para los cálculos, se ha considerado el valor promedio de las cuentas de fondo (Tabla 3-1) de cada material.

Determinado el índice de cuentas neto, en cps, se ha calculado la eficiencia de medida  $\varepsilon$  de cada patrón mediante la ecuación:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma_e}{A_{e,p,c} m_m} \quad (4.2)$$

donde  $m_m$ , en kg, es la masa de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  que contienen,  $(0.9971 \pm 0.0008)$  g, y  $A_{e,p,c}$  es la actividad específica certificada y corregida del trazador, que en nuestro caso es de  $(1876 \pm 20)$  Bq kg $^{-1}$ , con  $k = 2$ . La actividad específica corregida se ha obtenido aplicando la expresión

$$A_{e,p,c} = A_{e,p} e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0} \quad (4.3)$$

donde:

$A_{e,p}$  es la actividad específica certificada del trazador

$\lambda_{90\text{Sr}}$  es la constante de decaimiento del  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\lambda_{90\text{Sr}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}(90\text{Sr})} = 0.02407$  años $^{-1}$ , con  $t_{1/2}(90\text{Sr})$

igual al periodo de semidesintegración del  $^{90}\text{Sr}$  (28.8 años) (BIPM 2004; 2010; Sonzogni n.d.).

y  $t_0$  es el intervalo de tiempo en años transcurrido desde la fecha de referencia del certificado del trazador hasta la fecha actual.

Las expresiones de las incertidumbres asociadas a las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3) se detallan en el apartado 4.1.4.

Finalmente, calculada la eficiencia para cada patrón, y con objeto de comparar los resultados obtenidos para cada material, se ha determinado la *figura de mérito (FOM)* para cada patrón como:

$$FOM = \frac{\varepsilon^2}{B} \quad (4.4)$$

donde  $\varepsilon$  es la eficiencia y  $B$  (cpm) es el fondo de la medida. Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a esta expresión, y considerando una cobertura de  $k=2$ , la incertidumbre expandida de la figura de mérito podemos expresarla como:

$$U(FOM) = 2FOM \sqrt{2 \left( \frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} \right)^2 + \left( \frac{u(B)}{B} \right)^2} \quad (4.5)$$

donde  $u(\varepsilon)$  y  $u(B)$  son las contribuciones a la incertidumbre de la eficiencia y del fondo respectivamente.

En la Tabla 4-2 aparecen las medidas realizadas y los cálculos comentados para cada patrón. Además, se muestran las incertidumbres expandidas de la eficiencia y de la figura de mérito:

$$A_{e,p,c} = (1875.5 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	Material	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$\varepsilon$	$U(\varepsilon)$ ( $k=2$ )	$B$ (cpm)	$u(B)$ (cpm) ( $k=1$ )	$FOM$ ( $\text{cpm}^{-1}$ )	$U(FOM)$ ( $k=2$ ) ( $\text{cpm}^{-1}$ )
PV1	Vidrio	17768	18855	137.3	0.5147	0.0097	6.13	0.14	0.0433	0.0026
PV2	Vidrio	17768	19186	138.5	0.5247	0.0098	5.71	0.14	0.0482	0.0030
PP3	Polietileno	17768	18961	137.7	0.5626	0.0096	0.88	0.055	0.359	0.046
PP4	Polietileno	17768	19141	138.4	0.5680	0.0097	0.92	0.055	0.353	0.044

**Tabla 4-2:** Estudio del tipo de vial. Medidas de los patrones.

De los resultados obtenidos, extraemos que el promedio de la FOM para el polietileno es 7.8 veces superior al promedio de la FOM para el vidrio. Ello se debe a que el fondo medido con estos viales fue inferior al medido para el vidrio (ver tabla). Por ello, podemos concluir que los resultados concuerdan con los obtenidos en otros estudios anteriores (Villa Alfageme 2004; Mosqueda 2010), confirmándose la idoneidad del empleo de viales de polietileno sobre los de vidrio.

#### 4.1.3.3 Color de la muestra

El color de la muestra es otro de los factores a tener en cuenta en la medida por radiación Cerenkov. Como ya se ha comentado, en estas medidas no se produce el fenómeno de extinción química, ya que no se emplea una solución centelleadora. Sin embargo, la extinción de la radiación medida debido a la absorción que se produce por el color de la muestra puede ser notable y es preciso determinar el efecto que el color tiene sobre la eficiencia de recuento. La caracterización de la extinción por color se detalla en el apartado 4.1.6.

#### 4.1.4 Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$ en el Quantulus<sup>TM</sup> 1220

Como hemos visto en el capítulo 3, la finalidad del método de extracción cromatográfica es aislar el  $^{90}\text{Sr}$  de la muestra, el cual se mide posteriormente disuelto en  $\text{HNO}_3$  0.05 M una vez asegurado el equilibrio secular con el  $^{90}\text{Y}$ . Puesto que la respuesta del espectrómetro Quantulus depende en gran medida de las características de la fuente, es necesario caracterizar el equipo para este tipo de muestras, y determinar la eficiencia de recuento Cerenkov para  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$  en equilibrio secular. Para este cometido, se prepararon 4 patrones iguales a los utilizados para estudiar la influencia del tipo de vial, identificados como P1, P2, P3 y P4, en viales de polietileno. Los patrones contenían  $(0.9971 \pm 0.00082)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$  (1 mL) y 19 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M. La actividad específica certificada corregida del trazador era de  $1876 \text{ Bq kg}^{-1}$  y una incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) de  $\pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Para las medidas de fondo, se tomó el blanco B3, con vial de polietileno, preparado anteriormente en el estudio del tipo de vial.

El blanco B3 y los patrones P1, P2, P3 y P4 se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 3.2.2, en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

##### Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)
B3	17768	271	16.5

**Tabla 4-3:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$ . Medida de fondo.

##### Medidas de los patrones y eficiencia

En cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus errores asociados. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto  $\Sigma_e$  de acuerdo con la ecuación (4.1). Determinado el índice de cuentas neto, se ha calculado la eficiencia de medida de cada patrón mediante la ecuación (4.2).

En la Tabla 4-4 aparecen las medidas realizadas, el índice de cuentas neto por unidad de masa y la eficiencia para cada patrón, junto con sus incertidumbres asociadas. Las incertidumbres

típicas ( $k = 1$ ) se han expresado con más de 2 cifras significativas para evitar errores de redondeo. Las incertidumbres expandidas ( $k = 2$ ) se han expresado con 2 cifras significativas:

$$A_{e,p,c} = (1875.5 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$\Sigma_e / m_m$ (cps kg <sup>-1</sup> )	$u(\Sigma_e / m_m)$ (cps kg <sup>-1</sup> )	$\varepsilon$	$U(\varepsilon)$ ( $k=2$ )
P1	17768	19084	138.1	1061.89	7.90	0.566	0.0097
P2	17768	19025	137.9	1058.56	7.89	0.564	0.0097
P3	17768	18961	137.7	1054.95	7.88	0.562	0.0096
P4	17768	19141	138.4	1065.11	7.92	0.568	0.0097

**Tabla 4-4:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . Medidas de los patrones.

Como vemos, se han obtenido valores de eficiencia muy similares en todos los patrones.

Tomando la media aritmética como el mejor estimador de las eficiencias obtenidas, obtenemos un valor de 0.565, con una dispersión de  $\pm 0.0012$ . Si combinamos cuadráticamente esta dispersión con la incertidumbre expandida máxima de las eficiencias obtenidas, obtenemos un valor de incertidumbre de  $U(\varepsilon)$  ( $k = 2$ ) = 0.010. Comprobamos que la dispersión de los resultados de eficiencia obtenidos con cada uno de los patrones no afecta significativamente a la incertidumbre expandida final. Podemos concluir, por tanto, que la eficiencia recuento para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  es:

$$\varepsilon = (0.565 \pm 0.010) \text{ (para } k = 2).$$

En el apartado siguiente se indican las expresiones y contribuciones consideradas en la estimación de la incertidumbre de la eficiencia.

#### 4.1.4.1 Estimación de la incertidumbre de la eficiencia

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (4.2), se tiene:

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \sqrt{\left(\frac{u(\Sigma_e)}{\Sigma_e}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{e,p,c})}{A_{e,p,c}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_m)}{m_m}\right)^2} \quad (4.6)$$

donde  $u(\Sigma_e)$ ,  $u(A_{e,p,c})$  y  $u(m_m)$  son las incertidumbres típicas del índice de cuentas neto  $\Sigma_e$ , de la actividad específica del patrón corregida  $A_{e,p,c}$  y de la masa del trazador  $m_m$ . Consideremos ahora la incertidumbre de estas tres magnitudes.

Incertidumbre de la masa del trazador:

$$u(m_m) = \frac{U(m_m)}{2} = 0.00041 \text{ g (incertidumbre de la medida en la balanza para } k = 1).$$

#### Incertidumbre del índice de cuentas neto, $u(\Sigma_e)$

Recordamos la ecuación (4.1) que expresa el índice de cuentas neto:

$$\Sigma_e = \frac{N_m}{t_m} - \frac{N_B}{t_B}$$

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a esta función, tenemos:

$$u^2(\Sigma_e) = c_1^2 u^2(N_m) + c_2^2 u^2(N_B) + c_3^2 u^2(t_m) + c_4^2 u^2(t_B) \quad (4.7)$$

donde aparecen las contribuciones a la incertidumbre de cada una de las variables de entrada de la ecuación (4.1) multiplicadas por sus correspondientes coeficientes de sensibilidad,  $c_i$ . Si

$\Sigma_e = f(N_m, N_B, t_m, t_B)$ , la expresión general de estos coeficientes es  $c_i = \frac{\partial f}{\partial X_i}$ , donde  $X_i$

representa la variable de entrada correspondiente.

Luego, la incertidumbre típica del índice de cuentas neto viene dada por:

$$u(\Sigma_e) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial N_m}\right)^2 u^2(N_m) + \left(\frac{\partial f}{\partial N_B}\right)^2 u^2(N_B) + \left(\frac{\partial f}{\partial t_m}\right)^2 u^2(t_m) + \left(\frac{\partial f}{\partial t_B}\right)^2 u^2(t_B)} \quad (4.8)$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial N_m}\right) = \frac{1}{t_m}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial N_B}\right) = \frac{1}{t_B}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t_m}\right) = -\frac{N_m}{t_m^2}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t_B}\right) = \frac{N_B}{t_B^2}$$

Contribuciones:

$$u(N_m) = \sqrt{N_m}; \quad u(N_B) = \sqrt{N_B}$$

$u(t_m) = u(t_B) = \frac{5\text{s}}{\sqrt{3}}$  (se considera un límite superior de 1s por hora, 5 s en total, como error aleatorio en la medida del tiempo)

Incertidumbre de la actividad específica del patrón corregida,  $u(A_{e,p,c})$

Recordamos la ecuación (4.3) que expresa la actividad específica del patrón corregida:

$$A_{e,p,c} = A_{e,p} e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0}$$

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a esta función, tenemos:

$$u^2(A_{e,p,c}) = c_1^2 u^2(A_{e,p}) + c_2^2 u^2(\lambda_{90\text{Sr}}) + c_3^2 u^2(t_0) \quad (4.9)$$

Si  $A_{e,p,c} = g(A_{e,p}, \lambda_{90\text{Sr}}, t_0)$ ,  $c_i = \frac{\partial g}{\partial X_i}$ , donde  $X_i$  representa la variable de entrada correspondiente.

Luego, la incertidumbre típica de la actividad específica del patrón corregida viene dada por:

$$u(A_{e,p,c}) = \sqrt{\left(\frac{\partial g}{\partial A_{e,p}}\right)^2 u^2(A_{e,p}) + \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda_{90\text{Sr}}}\right)^2 u^2(\lambda_{90\text{Sr}}) + \left(\frac{\partial g}{\partial t_0}\right)^2 u^2(t_0)} \quad (4.10)$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial A_{e,p}}\right) = e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0}; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \lambda_{90\text{Sr}}}\right) = A_{e,p} t_0 e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0}; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial t_0}\right) = -A_{e,p} \lambda_{90\text{Sr}} e^{-\lambda_{90\text{Sr}} t_0}$$

Contribuciones:

$$u(A_{e,p}) = \frac{U(A_{e,p})}{2} = 10 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (incertidumbre certificada del patrón)}$$

$$u(\lambda_{90\text{Sr}}) = \frac{\ln 2}{(t_{1/2}(^{90}\text{Sr}))^2} u(t_{1/2}(^{90}\text{Sr})) = \frac{\ln 2}{(28.80 \text{ años})^2} \frac{0.07 \text{ años}}{2} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ años}^{-1} \text{ (BIPM 2004;}$$

2010; Sonzogni n.d.).

$$u(t_0) = \frac{1/365}{\sqrt{3}} \text{ años (se considera un error de } \pm 1 \text{ día en el cálculo del tiempo transcurrido, con}$$

distribución rectangular)

#### 4.1.5 Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Y}$ en el Quantulus™ 1220

En el método de extracción solvente con HDEHP, como vimos en el capítulo 3, se aísla el  $^{90}\text{Y}$  que contiene la muestra, supuesto el equilibrio secular con el  $^{90}\text{Sr}$ , y se mide posteriormente, disuelto en  $\text{HNO}_3$  1 M, por radiación Cerenkov. Por ello, se hace necesario caracterizar el espectrómetro Quantulus para este tipo de muestras, como ya hicimos en el apartado 3.2.4 para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , y determinar la eficiencia de recuento, en este caso para  $^{90}\text{Y}$ . Para este cometido, se prepararon 4 patrones similares a los P1, P2, P3 y P4 utilizados en el apartado 3.2.4, con  $(0.9971 \pm 0.00082)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  (1 mL) disuelto en 60 mL de agua desionizada. Estos patrones estos fueron identificados como P5, P6, P7 y P8. Con objeto de separar el  $^{90}\text{Y}$  y obtener patrones que permitieran caracterizar el Quantulus para este isótopo, se les aplicó el método radioquímico de extracción solvente y se determinaron sus índices de cuentas netos de acuerdo con la ecuación (4.1).

Dado el corto periodo de semidesintegración de  $^{90}\text{Y}$ , esta actividad específica fue corregida teniendo en cuenta el tiempo  $t_l$  transcurrido desde la separación del  $^{90}\text{Y}$  hasta el momento de la medida, obteniéndose el índice de cuentas neto corregido,  $\Sigma_{e,c}$ , para cada uno de los patrones, de acuerdo con la expresión:

$$\Sigma_{e,c} = \Sigma_e e^{\lambda_{90\text{Y}} t_l} \quad (4.11)$$

Para la medida de fondo, se tomó el blanco B3, con vial de polietileno, preparado anteriormente en el estudio del tipo de vial.

El blanco B3 y los patrones P5, P6, P7 y P8 se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 4.1.1.3, en un ciclo de 10 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

#### Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)
B3	35543	589	24.3

**Tabla 4-5:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Y}$ . Medidas de fondo.

#### Medidas de los patrones y eficiencia

En cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus errores asociados. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto  $\Sigma_e$  y el índice de cuentas neto corregido  $\Sigma_{e,c}$ . Seguidamente, se ha calculado la eficiencia de medida de cada patrón mediante la ecuación

$$\epsilon_{90\text{Y}} = \frac{\Sigma_{e,c}}{A_{e,p,c} r_q m_m} \quad (4.12)$$

donde  $r_q$  es el rendimiento químico del proceso.

En la Tabla 4-6 aparecen las medidas realizadas, el índice de cuentas neto y el índice de cuentas neto corregido por unidad de masa considerando el rendimiento; el tiempo transcurrido desde la separación del  $^{90}\text{Y}$  y la eficiencia para cada patrón junto con su incertidumbre asociada:

$$A_{e,p,c} = (1873.2 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$r_q$	$\Sigma_e / (r_q m_m)$ (cps kg <sup>-1</sup> )	$t_I$ (días)	$\Sigma_{e,c} / (r_q m_m)$ (cps kg <sup>-1</sup> )	$\varepsilon_{90Y}$	$U(\varepsilon_{90Y})$ ( $k=2$ )
P5	35540	13649	116.8	0.67	548.68	1.30	767.97	0.410	0.012
P6	35540	17165	131.0	0.86	542.45	1.71	846.42	0.452	0.012
P7	35540	13623	116.7	0.86	426.54	2.13	741.56	0.396	0.011
P8	35540	12409	111.4	0.82	408.30	2.55	791.63	0.423	0.012

**Tabla 4-6:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Y}$ . Medidas de los patrones.

En esta ocasión, se han obtenido valores de eficiencia más bajos y con más dispersión que en el caso del  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . Tomando la media aritmética como el mejor estimador de las eficiencias obtenidas, tenemos en este caso un valor de 0.420, con una dispersión de  $\pm 0.0119$ , que representa un 2.83% del valor de eficiencia obtenido. Para  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , se obtuvo un valor medio de 0.565 con una dispersión mucho menor, de solo  $\pm 0.00012$ , que representa un 0.21% del valor obtenido. Comprobamos que aplicando el método radioquímico a los patrones para conseguir la separación del  $^{90}\text{Y}$ , donde entran en juego variables importantes como el rendimiento químico, se introducen magnitudes de influencia que provocan una mayor variabilidad en los resultados.

Si combinamos cuadráticamente la dispersión obtenida de  $\pm 0.00119$  con la incertidumbre expandida máxima de las eficiencias, tenemos un valor de incertidumbre expandida de  $U(\varepsilon_{90Y})$  ( $k=2$ ) = 0.027. Podemos concluir, por tanto, que la eficiencia recuento para  $^{90}\text{Y}$  es:

$$\varepsilon_{90Y} = (0.420 \pm 0.027) \text{ (para } k = 2).$$

En el apartado siguiente se indican las expresiones y contribuciones consideradas en la estimación de la incertidumbre de la eficiencia.

#### 4.1.5.1 Estimación de la incertidumbre de la eficiencia para $^{90}\text{Y}$

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (4.12), se tiene:

$$u(\varepsilon_{90Y}) = \varepsilon_{90Y} \sqrt{\left(\frac{u(\Sigma_{e,c})}{\Sigma_{e,c}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{e,p,c})}{A_{e,p,c}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_m)}{m_m}\right)^2 + \left(\frac{u(r_q)}{r_q}\right)^2} \quad (4.13)$$

donde  $u(\Sigma_{e,c})$ ,  $u(A_{e,p,c})$ ,  $u(m_m)$  y  $u(r_q)$  son las incertidumbres típicas del índice de cuentas neto corregido  $\Sigma_{e,c}$ , de la actividad específica del patrón corregida  $A_{e,p,c}$ , de la masa del trazador  $m_m$  y del rendimiento químico  $r_q$ . Consideremos ahora la incertidumbre de estas magnitudes.

Incertidumbre de la masa del trazador:

$$u(m_m) = \frac{U(m_m)}{2} = 0.00041 \text{ g (incertidumbre de la medida en la balanza para } k = 1).$$

Incertidumbre del rendimiento químico:

$$u(r_q) = 0.012 r_q \text{ (incertidumbre del rendimiento químico para } ^{90}\text{Y estimada en el capítulo 2, para } k = 1).$$

Incertidumbre de la actividad específica del patrón corregida,  $u(A_{e,p,c})$ : esta incertidumbre fue determinada anteriormente según la ecuación (4.10).

#### Incertidumbre del índice de cuentas neto corregido, $u(\Sigma_{e,c})$

Aplicando la Ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (4.11), tenemos:

$$u^2(\Sigma_{e,c}) = c_1^2 u^2(\Sigma_e) + c_2^2 u^2(\lambda_{90Y}) + c_3^2 u^2(t_1) \quad (4.14)$$

donde aparecen las contribuciones a la incertidumbre de cada una de las variables de entrada de la ecuación (4.11) multiplicadas por sus correspondientes coeficientes de sensibilidad,  $c_i$ . Si

$\Sigma_{e,c} = h(\Sigma_e, \lambda_{90Y}, t_1)$ , la expresión general de estos coeficientes es  $c_i = \frac{\partial h}{\partial X_i}$ , donde  $X_i$

representa la variable de entrada correspondiente.

Luego, la incertidumbre típica del índice de cuentas neto corregido viene dada por:

$$u(\Sigma_{e,c}) = \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial \Sigma_e}\right)^2 u^2(\Sigma_e) + \left(\frac{\partial h}{\partial \lambda_{90Y}}\right)^2 u^2(\lambda_{90Y}) + \left(\frac{\partial h}{\partial t_1}\right)^2 u^2(t_1)} \quad (4.15)$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \Sigma_e}\right) = e^{\lambda_{90Y} t_1}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial \lambda_{90Y}}\right) = \Sigma_e t_1 e^{\lambda_{90Y} t_1}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial t_1}\right) = \Sigma_e \lambda_{90Y} e^{\lambda_{90Y} t_1}$$

Contribuciones:

$u(\Sigma_e)$ : incertidumbre determinada anteriormente según la ecuación (4.8).

$$u(\lambda_{90Y}) = \frac{\ln 2}{(t_{1/2}(90Y))^2} u(t_{1/2}(90Y)) = \frac{\ln 2}{(2.6684 \text{ días})^2} \frac{0.0013 \text{ días}}{2} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1}$$

$$u(t_1) = \frac{24 \frac{\text{s}}{\text{día}} \times 3 \text{ días} \times \frac{1 \text{ día}}{86400 \text{ s}}}{\sqrt{3}} = \frac{8.3 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \text{ días} \quad (\text{se considera un error máximo de } \pm 1$$

segundo por hora y un intervalo máximo de 3 días, con distribución rectangular)

#### 4.1.6 Caracterización de la extinción por color en el Quantulus<sup>TM</sup> 1220

Como ya se indicó en el apartado 4.1.3.3, el color de la muestra tiene un efecto importante en la medida por radiación Cherenkov, ya que puede disminuir notablemente el número de fotones que llegan a los TFM. La evaluación de la extinción por color en este trabajo se ha realizado a partir de un juego de patrones coloreados con tonalidades en intensidad creciente.

##### 4.1.6.1 Preparación de los patrones de color

Para preparar los patrones de color, se elaboraron inicialmente 8 patrones iguales a los P1, P2, P3 y P4 utilizados para la calibración de la eficiencia de recuento  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , en viales de polietileno. Los patrones contenían  $(0.9971 \pm 0.00082)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  (1 mL) y 19 mL de  $\text{HNO}_3$  0.05 M. La actividad específica certificada corregida del trazador era de  $1876 \text{ Bq kg}^{-1}$  y una incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) de  $\pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Estos patrones se colorearon añadiéndoles un colorante amarillo, similar al color que pueden tomar las muestras al ser

preparadas. Se optó por el cromato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), ya empleado en otros estudios (Mosqueda 2010; Mosqueda et al. 2007), en cantidades crecientes, desde 10 hasta 80 micromoles. Los patrones preparados fueron identificados como C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 y C8:

Código	Colorante ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) ( $\mu\text{moles}$ )	Masa de trazador $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , $m_m$ (g)	$U(m_m)$ ( $k=2$ ) (g)
C1	10	0.9971	0.00082
C2	20	0.9971	0.00082
C3	30	0.9971	0.00082
C4	40	0.9971	0.00082
C5	50	0.9971	0.00082
C6	60	0.9971	0.00082
C7	70	0.9971	0.00082
C8	80	0.9971	0.00082

**Tabla 4-7:** Patrones de color.

Además, se tomó el patrón P3 preparado anteriormente, patrón que no está coloreado, para utilizarlo como referencia de la eficiencia que se obtiene con un patrón no coloreado. De este modo, será posible obtener una relación entre un patrón sin colorear y el resto de medidas, realizadas sobre patrones coloreados C1 a C8.

Para las medidas de fondo, se prepararon 8 blancos en viales de polietileno, con  $\text{HNO}_3$  0.05 M, a los que se les añadieron las mismas concentraciones crecientes de cromato de sodio que se habían añadido a cada uno de los patrones. Los blancos fueron identificados como CB1, CB2, CB3, CB4, CB5, CB6, CB7 y CB8.

Además, se tomó el blanco B3, con vial de polietileno, sin colorear, también preparado anteriormente en el estudio del tipo de vial.

#### 4.1.6.2 Medidas realizadas

Se realizaron medidas del blanco B3, de los blancos coloreados CB1 a CB8, del patrón P3 y de los patrones de color C1 a C8 en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

##### Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)
B3	17769	261	16.2
CB1	17766	169	13.0
CB2	17766	138	11.7
CB3	17766	124	11.1
CB4	17766	121	11.0
CB5	17766	95	9.7
CB6	17766	117	10.8
CB7	17766	98	9.9
CB8	17766	101	10.1

**Tabla 4-8:** Extinción por color. Medida de fondo.

##### Medidas de los patrones y eficiencia

En cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus incertidumbres asociadas. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto de acuerdo con la ecuación (4.1). Después, se ha calculado la eficiencia de medida de cada patrón de color mediante la ecuación (4.2). Seguidamente, se ha determinado el *factor de color*,  $f_c$ , o relación entre la eficiencia obtenida en el patrón coloreado,  $\varepsilon_c$ , y en el patrón sin colorear,  $\varepsilon_0$ , que no presenta extinción:

$$f_c = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_0} \quad (4.16)$$

La incertidumbre de este factor de color viene dada, para  $k = 1$ , por:

$$u(f_c) = f_c \sqrt{\left(\frac{u(\varepsilon_c)}{\varepsilon_c}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_0)}{\varepsilon_0}\right)^2} \quad (4.17)$$

En la Tabla 4-9 aparecen las medidas realizadas, el índice de cuentas neto por unidad de masa, la eficiencia para cada patrón y el factor de color determinado, junto con su incertidumbre asociada:

$$A_{e,p,c} = (1875.5 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$\Sigma_e / m_m$ (cps kg $^{-1}$ )	$\varepsilon$	$U(\varepsilon)$ ( $k=2$ )	$f_c$	$U(f_c)$ ( $k=2$ )
P3	17769	18961	137.7	1055.46	0.5627	0.0097	1.000	0.024
C1	17766	13029	114.1	725.96	0.3871	0.0078	0.688	0.018
C2	17766	9213	96.0	512.29	0.2731	0.0064	0.485	0.014
C3	17766	7286	85.4	404.30	0.2156	0.0057	0.383	0.012
C4	17766	6854	82.8	380.08	0.2027	0.0055	0.360	0.012
C5	17766	5709	75.6	316.92	0.1690	0.0050	0.300	0.010
C6	17766	5198	72.1	286.83	0.1529	0.0048	0.272	0.010
C7	17766	4864	69.7	269.05	0.1434	0.0047	0.255	0.009
C8	17766	4517	67.2	249.29	0.1329	0.0045	0.236	0.009

**Tabla 4-9:** Extinción por color. Medidas de los patrones.

#### 4.1.6.3 Análisis de la extinción por color

Una vez determinado el factor de color, debemos ahora buscar un método de análisis de espectros y establecer un parámetro que de alguna manera permita medir cuantitativamente el color de la muestra y haga posible aplicar el factor de color para finalmente corregir la eficiencia del espectrómetro en función del color de las muestras medidas. Los estudios en este campo han empleado distintos métodos de análisis de espectros, como el método de la *Razón de Canales* (o CR, del inglés *Channel Ratio*), el método del *Centroide* del espectro o el método del *Canal Final* (Villa Alfageme 2004) (Villa, Manjón, and Garcia-León 2003).

El Quantulus 1220 permite medir la extinción mediante el parámetro SQP(E) (*Spectral Quench Parameter of the External Standard*). Para ello emplea una fuente externa de  $^{152}\text{Eu}$ , cuya radiación gamma provoca un espectro Compton en la muestra. El SQP(E) indica el canal

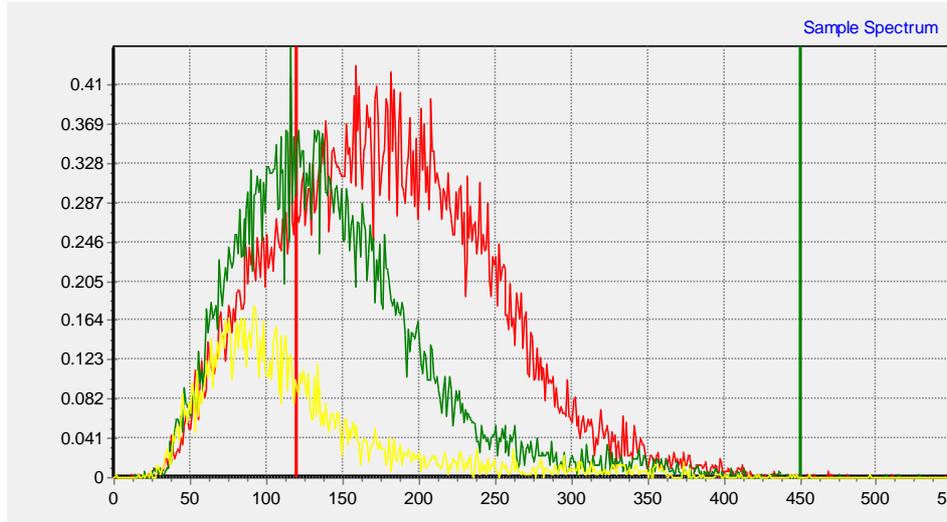
*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

que marca el final del espectro producido por la fuente externa, es decir, el canal por debajo del cual se encuentra el 99% del espectro Compton (Perkin Elmer 2002). Este método se utiliza habitualmente en las medidas de centelleo líquido pero no para la técnica de recuento Cerenkov, ya que la radiación gamma de la fuente de  $^{152}\text{Eu}$  no tiene energía suficiente para producir radiación Cerenkov en la muestra (Mosqueda 2010).

En este trabajo se ha empleado el método de la Razón de Canales, utilizado por primera vez por Baillie en un espectrómetro de centelleo líquido (Baillie 1960) y aplicado posteriormente por Fujii y Takiue (Fujii and Takiue 1988) al estudio de la extinción de color en la medida por radiación Cerenkov, ya que es uno de los más utilizados y optimizados (Vaca 1999; Villa Alfageme 2004; Mosqueda 2010). Además, se ha introducido un método más novedoso, en el que el factor de color se ha obtenido a partir de la *absorbancia*,  $A$ , medida con el espectrofotómetro ultravioleta-visible Merck Spectroquant© Pharo 300 (véase el apartado 1.9).

#### Método de la Razón de canales (CR)

En el método de la Razón de canales, se toman dos ventanas sobre el espectro, A y B. La ventana A cubre todo el espectro, mientras que la ventana B, se elige de modo que cubra solo una zona de altas energías. A medida que la extinción aumenta, el espectro se irá desplazando hacia la zona de menor energía, de modo que la elección de la ventana B tiene que hacerse de modo que permita conservar una parte razonable de las señales atenuadas. Esta ventana B, por tanto, no deberá ser demasiado amplia, es decir, abarcar muchos canales, ya que no veríamos diferencias significativas, pero tampoco demasiado reducida; ya que entonces podría haber espectros en los que prácticamente solo mediríamos fondo. Después de realizar varias pruebas, el criterio que se ha seguido en este trabajo ha sido tomar la ventana B comenzando en el canal con mayor número de cuentas del primer patrón coloreado, el C1. En la figura siguiente están representados los espectros obtenidos del patrón P3 (rojo), del patrón C1 (verde) y del patrón C8 (amarillo):



**Figura 4-3:** Espectros de los patrones P3, C1 y C8.

Las marcas verticales roja y verde se corresponden con los canales elegidos para fijar las ventanas. La ventana A, que abarca todo el espectro, ocupa los canales 1 a 450, y la ventana B, los canales 120 a 450.

Definidas las ventanas A y B, se miden en ellas las cuentas netas y se determina la *razón de canales*,  $CR$ , cuya expresión es:

$$CR = \frac{n_B}{n_A} \quad (4.18)$$

donde  $n_A = N_{m,A} - N_B$  y  $n_B = N_{m,B} - N_B$  son las cuentas netas de las ventanas A y B,  $N_{m,A}$  y  $N_{m,B}$  son las cuentas medidas en las ventanas A y B y  $N_B$  son las cuentas del fondo.

La incertidumbre de  $CR$  viene dada, para  $k = 1$ , por:

$$u(CR) = CR \sqrt{\left(\frac{u(n_B)}{n_B}\right)^2 + \left(\frac{u(n_A)}{n_A}\right)^2} \quad (4.19)$$

donde:

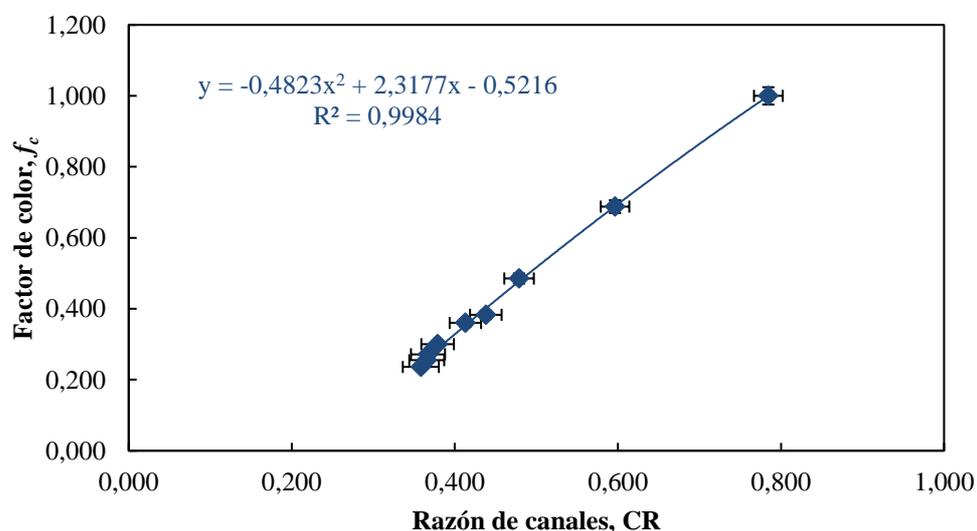
$$u(n_B) = \sqrt{\left(\sqrt{N_{m,B}}\right)^2 + \left(\sqrt{N_B}\right)^2} = \sqrt{N_{m,B} + N_B} \quad \text{y} \quad u(n_A) = \sqrt{N_{m,A} + N_B}$$

En la Tabla 4-10 aparecen, para cada patrón, las cuentas netas de cada ventana y las razones de canales, así como las incertidumbres asociadas a estas magnitudes. Se han añadido además, las dos columnas finales de la Tabla 4-9, con los datos del factor de color, para presentar en una sola tabla toda la información relevante:

Código	$n_A$ (cuentas)	$u(n_A)$ (cuentas)	$n_B$ (cuentas)	$u(n_B)$ (cuentas)	$CR$	$U(CR)$ ( $k=2$ )	$f_c$	$U(f_c)$ ( $k=2$ )
P3	18700	138.64	14614	123.03	0.785	0.018	1.000	0.024
C1	12860	114.88	7670	89.49	0.596	0.018	0.688	0.018
C2	9075	96.70	4345	67.98	0.479	0.018	0.485	0.014
C3	7162	86.08	3137	58.18	0.438	0.019	0.383	0.012
C4	6733	83.52	2780	54.97	0.413	0.019	0.360	0.012
C5	5614	76.18	2127	48.14	0.379	0.020	0.300	0.010
C6	5081	72.90	1865	45.81	0.367	0.021	0.272	0.010
C7	4766	70.44	1742	44.02	0.366	0.021	0.255	0.009
C8	4416	67.96	1582	42.24	0.358	0.022	0.236	0.009

**Tabla 4-10:** Cuentas netas de las ventanas A y B, razones de canales y factor de color.

Representando ahora el factor de color frente a las razones de canales, tenemos:



**Figura 4-4:** Representación gráfica del factor de color frente a la razón de canales.

donde se ha realizado una regresión polinómica de segundo orden, para obtener la curva que relaciona el factor de color con la CR:

$$f_c = -0.4823 CR^2 + 2.3177 CR - 0.5216, \text{ con } R^2 = 0.9984.$$

La incertidumbre de esta regresión (para  $k = 1$ ), viene dada por la expresión:

$$u(f_{c,regresión}, CR) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^9 (f_i - f_{c,i})^2}{6}} \quad (4.20)$$

donde  $f_i$  es el valor obtenido mediante regresión para el valor  $i$  de  $CR$  y  $f_{c,i}$  es valor del factor de color correspondiente. El numerador de la raíz cuadrada es pues la suma de los cuadrados de los residuos de la regresión, mientras que el denominador corresponde a los grados de libertad, establecidos como la diferencia entre el número de puntos (9) y el número de parámetros de la curva de regresión (3). En la tabla siguiente aparecen calculados los valores de la curva de regresión para cada factor de color y la incertidumbre asociada a esta regresión:

Código	$f_c$	$f_{c,regresión,CR}$	$u(f_{c,regresión}, CR)$
P3	1.000	1.000	0.012
C1	0.688	0.689	
C2	0.485	0.478	
C3	0.383	0.401	
C4	0.360	0.353	
C5	0.300	0.287	
C6	0.272	0.264	
C7	0.255	0.261	
C8	0.236	0.247	

**Tabla 4-11:** Valores de regresión e incertidumbre.

### Método de la absorbancia

Como se comentó al principio de este apartado, los patrones de color se midieron también con un espectrofotómetro UV-Visible, con objeto de determinar la absorbancia de cada uno de ellos a distintas longitudes de onda, y establecer una relación entre esta absorbancia,  $A$ , y el factor de color.

La absorbancia se expresa como:

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (4.21)$$

donde  $I$  es la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra e  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente, antes de atravesar la muestra.

La absorbancia de la muestra depende de la longitud de onda de la luz incidente,  $\lambda$ , por lo que para hacer una correcta caracterización de los patrones de color, primero se realizaron pruebas para determinar la longitud de onda óptima de medida.

Se realizó un barrido en longitudes de onda a  $\lambda = 300$  nm (límite inferior del espectrofotómetro empleado),  $\lambda = 400$  nm (color violeta),  $\lambda = 510$  nm (color verde),  $\lambda = 570$  nm (color amarillo), y  $\lambda = 650$  nm (color rojo). Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

código	$\lambda = 300 \text{ nm}$		$\lambda = 400 \text{ nm}$		$\lambda = 510 \text{ nm}$		$\lambda = 570 \text{ nm}$		$\lambda = 650 \text{ nm}$	
	A	$u(A)$								
P3	0.229	0.004	0.016	0.004	0.001	0.004	0.005	0.004	0.009	0.004
C1	1.068	0.005	0.180	0.004	0.010	0.004	0.029	0.004	0.003	0.004
C2	1.531	0.008	0.378	0.004	0.035	0.004	0.019	0.004	0.004	0.004
C3	1.698	0.008	0.448	0.004	0.033	0.004	0.009	0.004	0.006	0.004
C4	2.500	0.013	0.837	0.004	0.056	0.004	0.001	0.004	0.008	0.004
C5	2.959	0.015	1.081	0.005	0.065	0.004	0.001	0.004	0.004	0.004
C6	> 3.3 (fuera de rango)	N/A	1.398	0.007	0.080	0.004	0.001	0.004	0.005	0.004
C7	> 3.3 (fuera de rango)	N/A	1.657	0.0082	0.097	0.004	0.002	0.004	0.006	0.004
C8	> 3.3 (fuera de rango)	N/A	2.080	0.010	0.113	0.004	0.001	0.004	0.015	0.004

**Tabla 4-12:** Medidas de la absorbancia de los patrones de color y P3 a diferentes longitudes de onda.

Las medidas se realizaron con el espectrofotómetro Merck Spectroquant© Pharo 300, descrito en el capítulo 2. La incertidumbre de medida ( $k = 1$ ) para este equipo fue de 0.004 para  $A < 0.600$  y del 0.5% para valores superiores, hasta  $A = 2.0$ .

A la vista de los resultados, vemos que la única longitud de onda en la que los patrones de color pueden medirse razonablemente bien con este instrumento es en 400 nm, ya que en 300 nm se obtienen valores que se salen del rango del equipo y en 510 nm (verde) y longitudes de onda superiores (amarillo y rojo), las medidas están por debajo del 10% de la escala del espectrofotómetro, lo que implica medir con incertidumbres altas, como mínimo del 10%, y en muchos casos valores muy cercanos a cero. Estas medidas eran previsibles, ya que la gama de colores de los patrones está en el entorno de los 570 nm, al utilizarse un colorante amarillo, y la absorbancia con esa longitud de onda debía ser prácticamente cero.

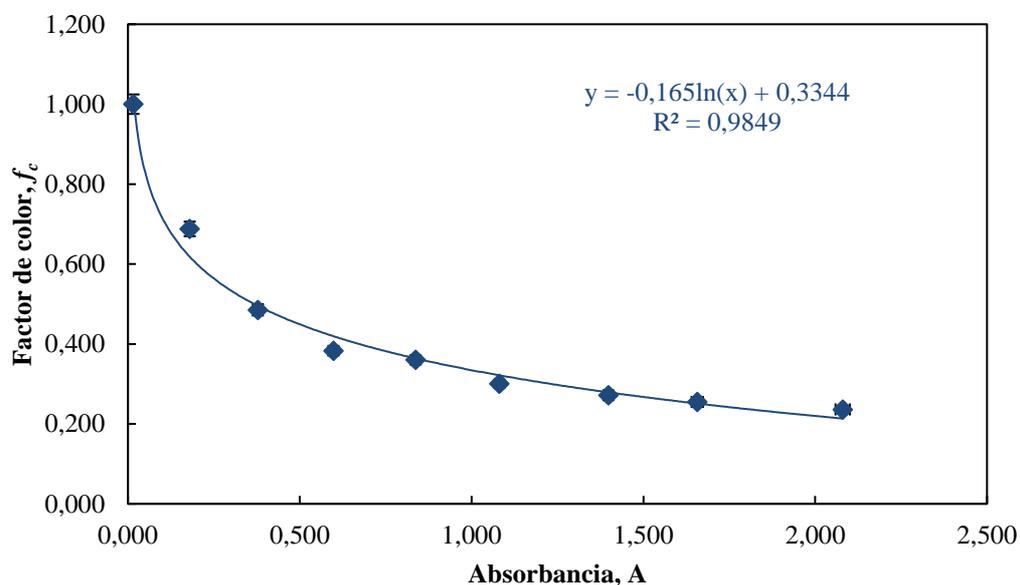
Elegimos por tanto la longitud de onda de 400 nm para establecer la relación con el factor de color. En la tabla siguiente aparecen a modo de resumen, los datos de las medidas de la

absorbancia a 400 nm y del factor de color para los patrones utilizados. La incertidumbre de la absorbancia se ha expandido con  $k=2$ :

Código	A	$U(A)$ ( $k=2$ )	$f_c$	$U(f_c)$ ( $k=2$ )
P3	0.016	0.008	1.000	0.024
C1	0.180	0.008	0.688	0.018
C2	0.378	0.008	0.485	0.014
C3	0.598	0.008	0.383	0.012
C4	0.837	0.008	0.360	0.012
C5	1.081	0.011	0.300	0.010
C6	1.398	0.014	0.272	0.010
C7	1.657	0.017	0.255	0.009
C8	2.080	0.021	0.236	0.009

**Tabla 4-13:** Medidas de la absorbancia a 400 nm de los patrones de color y P3, así como el factor de color.

Representando ahora el factor de color frente a la absorbancia, tenemos:



**Figura 4-5:** Representación gráfica del factor de color frente a la absorbancia con  $\lambda = 400$  nm.

donde se ha realizado una regresión logarítmica, para obtener la curva que relaciona el factor de color con la absorbancia:

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

$$f_c = -0.165 \ln(A) + 0.3344, \text{ con } R^2 = 0.9849.$$

La incertidumbre de esta regresión (para  $k = 1$ ), viene dada por la expresión:

$$u(f_{c,regresion}, A) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^9 (f_i - f_{c,i})^2}{7}} \quad (4.22)$$

donde  $f_i$  es el valor obtenido mediante regresión para el valor  $i$  de  $A$  y  $f_{c,i}$  es valor del factor de color correspondiente. En este caso tenemos 7 grados de libertad en el denominador. En la tabla siguiente aparecen calculados los valores de la curva de regresión para cada factor de color y la incertidumbre asociada a esta regresión

Código	$f_c$	$f_{c,regresión,A}$	$u(f_{c,regresion},A)$
P3	1.000	1.017	0.033
C1	0.688	0.617	
C2	0.485	0.495	
C3	0.383	0.419	
C4	0.360	0.364	
C5	0.300	0.322	
C6	0.272	0.279	
C7	0.255	0.251	
C8	0.236	0.214	

**Tabla 4-14:** Valores de regresión e incertidumbre.

#### Comparación de ambos métodos

A priori, analizando los resultados de los valores de regresión en ambos métodos y su incertidumbre, parece que el método CR es mejor para determinar el factor de color. No obstante, en esta comparación inicial no hemos considerado la incertidumbre total asociada al empleo de la función de regresión y por tanto, no podemos asegurar que esto sea cierto. Para

estimar esta incertidumbre total debemos tener en cuenta, además, las contribuciones de los puntos empleados en el cálculo, esto es, las contribuciones asociadas a la CR (o a la absorbancia A) y al factor de color  $f_c$ . Por tanto, las incertidumbres totales expandidas se pueden expresar como:

$$U_{total}(f_c, CR) = 2f_c \sqrt{\left(\frac{U(CR)/2}{CR}\right)^2 + \left(\frac{U(f_c)/2}{f_c}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{regresión}, CR)}{f_c}\right)^2} \quad (4.23)$$

$$U_{total}(f_c, A) = 2f_c \sqrt{\left(\frac{U(A)/2}{A}\right)^2 + \left(\frac{U(f_c)/2}{f_c}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{regresión}, A)}{f_c}\right)^2} \quad (4.24)$$

En la tabla siguiente se han determinado estas incertidumbres expandidas. Los resultados se muestran de forma absoluta y de forma relativa frente a  $f_c$ :

Código	$f_c$	$f_{c,regresión,C}$ $R$	$f_{c,regresión,A}$	$U_{total}(f_c, CR)$ (k=2)	$U_{total}(f_c, A)$ (k=2)	$U_{total}(f_c, CR)$ relativa, % (k=2)	$U_{total}(f_c, A)$ relativa, % (k=2)
P3	1.000	1.000	1.017	0.041	0.513	4.1%	50.5%
C1	0.688	0.689	0.617	0.036	0.068	5.2%	10.9%
C2	0.485	0.478	0.495	0.033	0.070	6.9%	14.1%
C3	0.383	0.401	0.419	0.031	0.074	7.8%	17.6%
C4	0.360	0.353	0.364	0.031	0.068	8.8%	18.7%
C5	0.300	0.287	0.322	0.030	0.072	10.4%	22.4%
C6	0.272	0.264	0.279	0.030	0.069	11.2%	24.7%
C7	0.255	0.261	0.251	0.029	0.066	11.2%	26.3%
C8	0.236	0.247	0.214	0.029	0.061	11.7%	28.3%

**Tabla 4-15:** Valores del factor de color calculados mediante regresión e incertidumbres totales debidas al uso de las curvas de regresión de ambos métodos.

En estos resultados vemos que, efectivamente, el método CR es mejor que el de la absorbancia en todos los puntos considerados, ya que ofrece menores incertidumbres en todos los casos. Para valores altos del factor de color (muestras poco coloreadas), con el método CR se

consiguen incertidumbres mucho menores. Esto es lógico, puesto que los valores de la absorbancia en estas muestras son muy bajos, llegando a ser prácticamente cero en el patrón P3, que no tiene color, y esto aumenta mucho la incertidumbre relativa de las medidas. Para muestras más coloreadas, el método CR, aunque va aumentando su incertidumbre, sigue siendo mejor. El método de la absorbancia en estos valores ( $f_c < 0.5$ ) se ve muy perjudicado por la incertidumbre que introduce la regresión, cuyo ajuste es sensiblemente peor que el del método CR. En este último método, las incertidumbres van en aumento a medida que el factor de color disminuye, debido a que las razones de canales que se miden son cada vez más pequeñas. Si fuera posible disminuir la incertidumbre de la regresión en el método de la absorbancia a valores similares a los del método CR, veríamos que el método sería más adecuado para valores bajos del factor de color (valores altos de  $A$ ), ya que las incertidumbres relativas de medida de esta magnitud disminuyen a medida que el valor de la absorbancia aumenta. Esto puede comprobarse recalculando las incertidumbres sin tener en cuenta la incertidumbre que introduce la regresión:

Código	$f_c$	$f_{c,regresión,CR}$	$f_{c,regresión,A}$	$U(f_c,CR)$ ( $k=2$ )	$U(f_c,A)$ ( $k=2$ )	$U(f_c,CR)$ relativa, % ( $k=2$ )	$U(f_c,A)$ relativa, % ( $k=2$ )
P3	1.000	1.000	1.017	0.033	0.509	3.3%	50.1%
C1	0.688	0.689	0.617	0.027	0.032	4.0%	5.2%
C2	0.485	0.478	0.495	0.023	0.018	4.9%	3.6%
C3	0.383	0.401	0.419	0.021	0.014	5.2%	3.4%
C4	0.360	0.353	0.364	0.020	0.012	5.8%	3.4%
C5	0.300	0.287	0.322	0.019	0.012	6.6%	3.6%
C6	0.272	0.264	0.279	0.018	0.010	6.9%	3.7%
C7	0.255	0.261	0.251	0.018	0.010	6.7%	3.8%
C8	0.236	0.247	0.214	0.017	0.008	6.9%	3.9%

**Tabla 4-16:** Valores del factor de color calculados mediante regresión sin tener en cuenta la componente de la regresión en la incertidumbre.

En efecto, sin tener en cuenta las incertidumbres de regresión, puede comprobarse que el método de la absorbancia es mejor que el método CR para factores de color por debajo de 0.5.

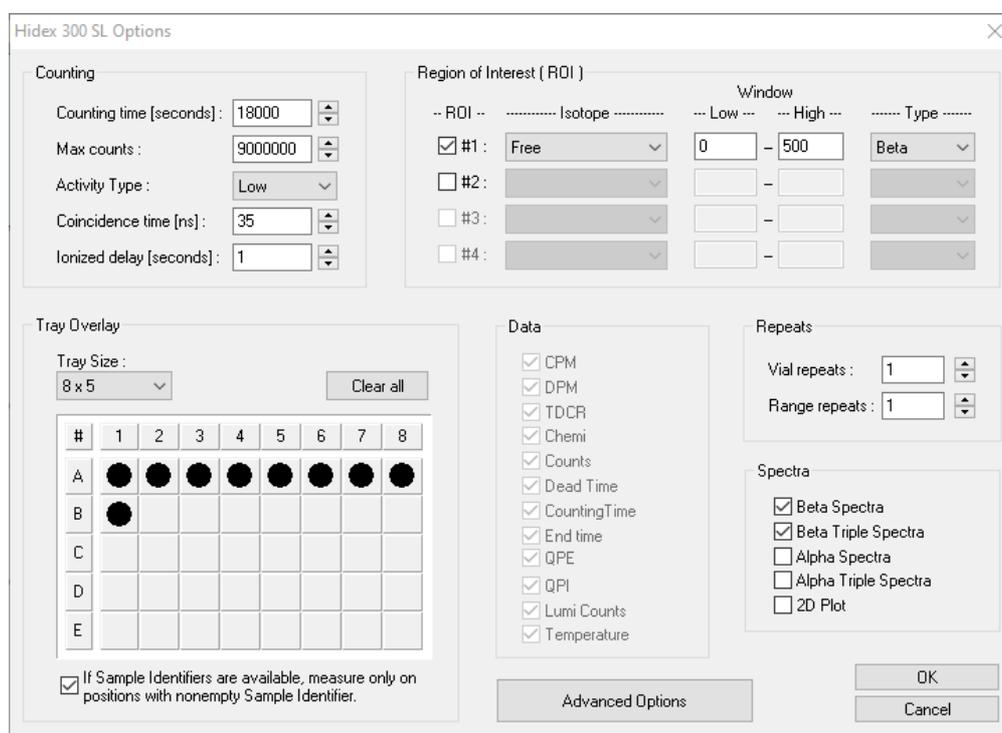
## 4.2 Caracterización del espectrómetro Hidex 300 SL

### 4.2.1 Introducción

En este apartado se aborda la caracterización del espectrómetro de centelleo líquido Hidex 300 SL, ubicado en el Centro Superior de Estudios Marinos (CASEM) de la Universidad de Cádiz. La descripción de este instrumento se encuentra en el capítulo 1.

### 4.2.2 Configuración de medida

En este espectrómetro, la configuración del sistema de medida es más simple que en el Quantulus 1220 al ofrecer menos opciones configurables. El equipo dispone de un analizador multicanal con 1024 canales. La configuración y medida se realiza mediante el software MikroWin, desarrollado por Mikrotek Laborsysteme GmbH. En este estudio se ha utilizado la versión 5.53. El software permite almacenar la configuración en el propio archivo de medida. Esta fue la siguiente:



**Figura 4-6:** Configuración medida del Hidex 300 SL. Software MikroWin, de Mikrotek Laborsysteme GmbH, versión 5.53.

- *Counting time* (tiempo de recuento): 5 horas (18000 s)
- *Activity type* (Tipo de actividad): *Low* (modo de baja energía), al ser el más adecuado para la medida del espectro Cerenkov
- *Coincidence time* (Tiempo de coincidencia): 35 ns (valor predeterminado)
- *Ionized delay* (Tiempo que la muestra permanece bajo el flujo de aire ionizado): 1 s. Se utiliza para eliminar la posible electricidad estática de los viales. Esto es especialmente útil en los viales de polietileno, que tienden a acumular más electricidad estática que los de vidrio.

El software MikroWin también permite crear regiones de interés (*ROIs*) con varios tamaños de ventana. Se seleccionó un tamaño personalizado (*Free*) con los canales 0 a 500. Se seleccionaron para almacenar todos los datos posibles (*CPM*, *DPM*, *Counts*, etc.) y los espectros beta estándar (*Beta Spectra*) y de triple coincidencia (*Beta Triple Spectra*).

### 4.2.3 Eficiencia de recuento para $^{90}\text{Y}$ en el Hidex 300 SL

Como ya comentamos en el apartado 4.1.4 para el Quantulus 1220, aquí también se hace necesario caracterizar el espectrómetro Hidex 300 SL y determinar su eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Y}$ . Para ello, se prepararon 4 patrones iguales a los utilizados en el apartado 4.1.4, con  $(0.9859 \pm 0.00077)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}$  (1 mL) disuelto en 60 mL de agua desionizada. Estos patrones fueron identificados como P9, P10, P11 y P12. Se les aplicó el método radioquímico de extracción solvente y se determinaron sus índices de cuentas netos de acuerdo con la ecuación (4.1).

Al igual que en el apartado 4.1.5, esta actividad específica fue corregida teniendo en cuenta el tiempo  $t_l$  transcurrido desde la separación del  $^{90}\text{Y}$  hasta el momento de la medida, obteniéndose el índice de cuentas neto corregido,  $\Sigma_{e,c}$ , para cada uno de los patrones, de acuerdo con la expresión (4.11).

Para la medida de fondo, se tomó el blanco B7, con vial de polietileno, preparado igual que el blanco B7 utilizado anteriormente en el estudio del tipo de vial.

El blanco B7 y los patrones P9, P10, P11 y P12 se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 4.2.2, en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

### Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)
B7	18000	8296	91

**Tabla 4-17:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Y}$ . Medidas de fondo.

### Medidas de los patrones y eficiencia

En cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus errores asociados. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto  $\Sigma_e$  y el índice de cuentas neto corregido  $\Sigma_{e,c}$ . Seguidamente, se ha calculado la eficiencia de medida de cada patrón mediante la ecuación (4.12):

$$\varepsilon_{90\text{Y}} = \frac{\Sigma_{e,c}}{A_{e,p,c} r_q m_m}$$

En la Tabla 4-18 aparecen las medidas realizadas, el índice de cuentas neto y el índice de cuentas neto corregido por unidad de masa considerando el rendimiento; el tiempo transcurrido desde la separación del  $^{90}\text{Y}$  y la eficiencia para cada patrón junto con su incertidumbre asociada:

Código	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$r_q$	$\Sigma_e / (r_q m_m)$ (cps kg <sup>-1</sup> )	$t_1$ (días)	$\Sigma_{e,c} / (r_q m_m)$ (cps kg <sup>-1</sup> )	$\varepsilon_{90Y}$	$U(\varepsilon_{90Y})$ (k=2)
P9	18000	20783	144	0.72	980.65	0.21	1036.81	0.619	0.021
P10	18000	20151	142	0.72	931.01	0.42	1039.02	0.621	0.021
P11	18000	15864	126	0.73	582.09	2.15	1016.98	0.608	0.027
P12	18000	14479	120	0.64	542.70	2.36	1000.84	0.598	0.031

**Tabla 4-18:** Eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Y}$ . Medidas de los patrones.

Tomando la media aritmética como el mejor estimador de las eficiencias obtenidas, obtenemos un valor de 0.611, con una dispersión de  $\pm 0.0108$ . Si combinamos esta dispersión con la incertidumbre expandida máxima de las eficiencias obtenidas, tenemos un valor de incertidumbre expandida total de  $U(\varepsilon_{90Y})$  (k=2) = 0.033. Podemos concluir, por tanto, que la eficiencia recuento para  $^{90}\text{Y}$  es:

$$\varepsilon_{90Y} = (0.611 \pm 0.033) \text{ (para } k = 2\text{)}.$$

Para estimar las incertidumbres de las eficiencias para  $^{90}\text{Y}$  se han considerado las expresiones y contribuciones que fueron detalladas en el apartado 4.1.5.1.

#### 4.2.4 Caracterización de la extinción por color en el Hidex 300 SL

Al igual que en el espectrómetro Quantulus 1220, para el espectrómetro Hidex 300 SL también se realizó una evaluación de la extinción por color a partir del mismo juego de patrones coloreados descritos y utilizados en el apartado 4.1.6.

##### 4.2.4.1 Medidas realizadas

Se realizaron medidas del blanco B3, de los blancos coloreados CB1 a CB8, del patrón P3 y de los patrones de color C1 a C8 en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u_B$ (cuentas)
B3	18000	8966	95
CB1	18000	6947	83
CB2	18000	6338	80
CB3	18000	6159	78
CB4	18000	5955	77
CB5	18000	5812	76
CB6	18000	5931	77
CB7	18000	5671	75
CB8	18000	5673	75

**Tabla 4-19:** Extinción por color en el Hidex 300 SL. Medida de fondo.Medidas de los patrones y eficiencia

En cada uno de los patrones se ha considerado el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , y sus incertidumbres asociadas. Con estos datos, se ha calculado en cada uno el índice de cuentas neto de acuerdo con la ecuación (4.1). Después, se ha calculado la eficiencia de medida de cada patrón de color mediante la ecuación (4.2). Seguidamente, se ha determinado el *factor de color*,  $f_c$ , de acuerdo con la ecuación (4.16) y su incertidumbre según la ecuación (4.17).

En la Tabla 4-20 aparecen las medidas realizadas, el índice de cuentas neto por unidad de masa, la eficiencia para cada patrón y el factor de color determinado, junto con su incertidumbre asociada:

$$A_{e,p,c} = (1778.9 \pm 7.9) \text{ Bq kg}^{-1} \text{ (para } k = 1)$$

Código	$t_m$ (s)	$N_m$ (cuentas)	$u_m$ (cuentas)	$\Sigma_e/m_m$ (cps kg <sup>-1</sup> )	$\varepsilon$	$U(\varepsilon)$ ( $k=2$ )	$f_c$	$U(f_c)$ ( $k=2$ )
P3	18000	29785	173	1160.0	0.6521	0.014	1.000	0.029
C1	18000	23381	153	915.7	0.5147	0.012	0.789	0.024
C2	18000	18797	137	694.2	0.3902	0.010	0.598	0.020
C3	18000	16101	127	553.9	0.3114	0.0097	0.478	0.018
C4	18000	15543	125	534.2	0.3003	0.0095	0.461	0.017
C5	18000	13620	117	435.0	0.2446	0.0090	0.375	0.016
C6	18000	12562	112	369.5	0.2077	0.0087	0.319	0.015
C7	18000	12329	111	371.0	0.2085	0.0086	0.320	0.015
C8	18000	11944	109	349.4	0.1964	0.0085	0.301	0.014

**Tabla 4-20:** Extinción por color en el Hidex 300 SL. Medidas de los patrones.

#### 4.2.4.2 Análisis de la extinción por color

Una vez determinado el factor de color, debemos también en este caso establecer un parámetro que nos permita aplicar el factor de color y corregir la eficiencia del espectrómetro en función del color de las muestras medidas.

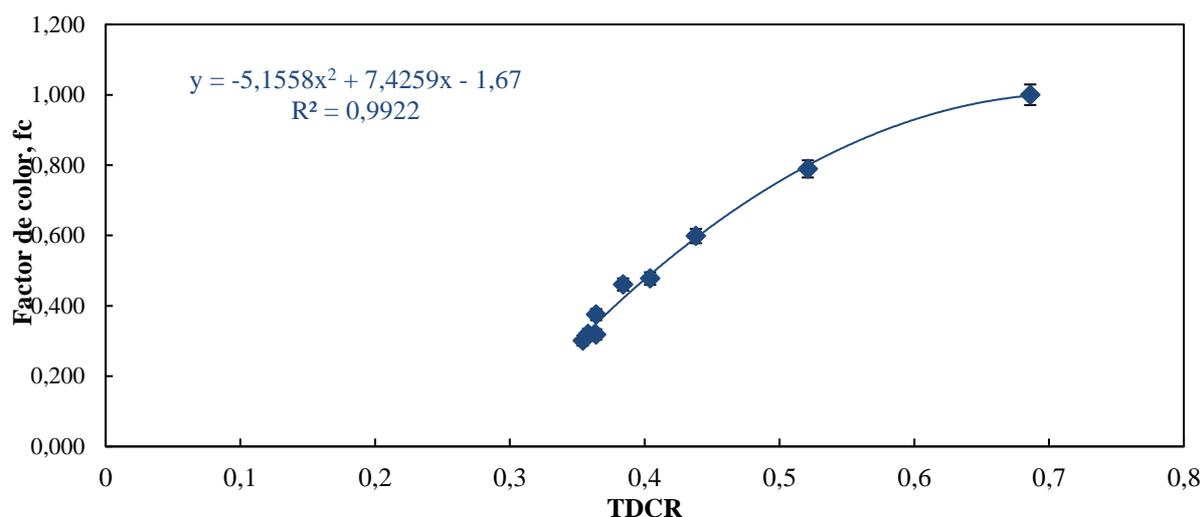
El método TDCR utilizado por el espectrómetro Hidex 300 SL fue desarrollado por Broda, Pochawlski y otros (R. Broda 2003; Pochawlski, Broda, and Radoszewski 1988; Ryszard Broda, Cassette, and Kossert 2007) como un método absoluto para la determinación de la concentración de actividad de emisores beta puros por centelleo líquido. En estos estudios se demostró la dependencia del parámetro TDCR con la eficiencia de recuento. Por este motivo, en este estudio se ha elegido el TDCR para establecer un criterio que permita aplicar el factor de color.

En la Tabla 4-21 aparece para cada patrón los datos del factor de color y los valores TDCR obtenidos, que también fueron registrados durante el recuento:

Código	$f_c$	$U(f_c)$ ( $k=2$ )	$TDCR$
P3	1.000	0.029	0.686
C1	0.789	0.024	0.521
C2	0.598	0.020	0.438
C3	0.478	0.018	0.404
C4	0.461	0.017	0.384
C5	0.375	0.016	0.364
C6	0.319	0.015	0.364
C7	0.320	0.015	0.358
C8	0.301	0.014	0.354

**Tabla 4-21:** Factor de color y TDCR.

Representando ahora el factor de color frente al TDCR, tenemos:



**Figura 4-7:** Representación gráfica del factor de color frente al TDCR.

donde se ha realizado una regresión polinómica de segundo orden, para obtener la curva que relaciona el factor de color con el TDCR:

$$f_c = -5.1558 TDCR^2 + 7.4259 TDCR - 1.67, \text{ con } R^2 = 0.9922.$$

La incertidumbre de esta regresión (para  $k = 1$ ), viene dada por la expresión:

$$u(f_{c,\text{regresion}}, TDCR) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^9 (f_i - f_{c,i})^2}{6}} \quad (4.25)$$

donde  $f_i$  es el valor obtenido mediante regresión para el valor  $i$  de  $TDCR$  y  $f_{c,i}$  es valor del factor de color correspondiente. El numerador de la raíz cuadrada es pues la suma de los cuadrados de los residuos de la regresión, mientras que el denominador corresponde a los grados de libertad, establecidos como la diferencia entre el número de puntos (9) y el número de parámetros de la curva de regresión (3). En la tabla siguiente aparecen calculados los valores de la curva de regresión para cada factor de color y la incertidumbre asociada a esta regresión:

Código	$f_c$	$f_{c,\text{regresión}}$	$u(f_{c,\text{regresion}}, TDCR)$ ( $k=1$ )
P3	1.000	0.998	0.025
C1	0.789	0.799	
C2	0.598	0.593	
C3	0.478	0.489	
C4	0.461	0.421	
C5	0.375	0.350	
C6	0.319	0.350	
C7	0.320	0.328	
C8	0.301	0.313	

**Tabla 4-22:** Valores de regresión e incertidumbre.

Observamos que este método de análisis de la extinción por color a partir del parámetro TDCR ofrece una buena correlación con el factor de color, obteniéndose un ajuste con  $R^2 = 0.9922$  con una incertidumbre de 0.025. Este método ofrece la ventaja de poderse evaluar rápidamente, ya que el valor TDCR puede registrarse en todas las medidas que se realicen con el espectrómetro y se dispondría de un criterio inmediato para aplicar una corrección de las medidas debida a la extinción por color en la muestra.

## 5 Estudio comparativo y validación de los métodos radioquímicos

### 5.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados del estudio comparativo de los dos métodos radioquímicos descritos para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$ . Para el estudio y la validación de los métodos se han empleado únicamente materiales de referencia certificados (MRC) procedentes de la IAEA, los cuales se describen en el apartado siguiente. En los apartados 5.3 y 5.4 se muestran los resultados obtenidos para los métodos radioquímicos empleados, así como la validación de estos por comparación con los valores certificados de las muestras de referencia.

En el apartado 5.5 se detallan los resultados de la intercomparación CSN-CIEMAT 2018 en la que el Servicio de Radioisótopos participó con objeto de poner a prueba uno de los métodos de medida de  $^{90}\text{Sr}$  optimizados en esta memoria.

Por último, en el apartado 5.6 se hace un análisis comparativo de los dos métodos radioquímicos descritos en función de otros aspectos, como el tiempo de preparación de muestras, el tiempo total de medida, el rendimiento químico, la eficiencia de recuento, el coste por muestra del análisis y algunos parámetros de la química verde.

### 5.2 Materiales de referencia

Uno de los objetivos de este trabajo es aplicar los dos métodos radioquímicos descritos a muestras biológicas y de sedimentos. Para ello, se seleccionaron de entre los MRC disponibles en el Servicio de Radioisótopos, aquellos que, por un lado, permitieran analizar diferentes tipos de materiales, y por otro cubrieran un rango de actividades razonablemente amplio. Los tipos de materiales elegidos fueron finalmente tres: leche en polvo, espinaca y sedimento de laguna. Las actividades de  $^{90}\text{Sr}$  de estos MRC son las siguientes:

Descripción	Código IAEA	Actividad específica (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre (Bq kg <sup>-1</sup> )	Intervalo de confianza	Fecha de referencia para corrección por decaimiento
Leche en polvo	IAEA-473	209	10	95%	01/11/2014
Espinaca	IAEA-330	20.1	2.1	95%	15/10/2007
Sedimento	IAEA-384	1.7	0.2	95%	01/08/1996

**Tabla 5-1:** Valores certificados de <sup>90</sup>Sr en los materiales de referencia seleccionados.

Las actividades fueron corregidas a fecha 12/05/2017:

Descripción	Código IAEA	Actividad específica corregida (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre (95%) (Bq kg <sup>-1</sup> )
Leche en polvo	IAEA-473	197	9.4
Espinaca	IAEA-330	16.0	1.7
Sedimento	IAEA-384	1.0	0.12

**Tabla 5-2:** Valores certificados corregidos de <sup>90</sup>Sr en los materiales de referencia seleccionados.

Además de <sup>90</sup>Sr, en estos MRC están presentes otros emisores alfa y beta en distintas concentraciones. Los emisores beta son <sup>40</sup>K, <sup>60</sup>Co, <sup>134</sup>Cs y <sup>137</sup>Cs y podrían ser interferentes en la medida del <sup>90</sup>Sr, por lo que los métodos radioquímicos empleados deberían desecharlos en sus distintas fases. Las actividades específicas de estos isótopos corregidas a fecha 12/05/2017 son las siguientes:

Descripción	Código IAEA	Isótopo	Actividad específica (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre (Bq kg <sup>-1</sup> )	Intervalo de confianza
Leche en polvo	IAEA-473	<sup>134</sup> Cs	153	3.0	95%
Leche en polvo	IAEA-473	<sup>137</sup> Cs	211	4.7	95%
Espinaca	IAEA-330	<sup>40</sup> K	1188	30	95%
Espinaca	IAEA-330	<sup>137</sup> Cs	990	28	95%
Sedimento	IAEA-384	<sup>40</sup> K	6.8	0.3	95%
Sedimento	IAEA-384	<sup>60</sup> Co	0.2	0.01	95%
Sedimento	IAEA-384	<sup>137</sup> Cs	0.2	0.1	95%

**Tabla 5-3:** Valores certificados de otros emisores beta en los materiales de referencia seleccionados.

## 5.3 Método de extracción solvente con HDEHP

### 5.3.1 Medida de materiales de referencia

Se prepararon 3 alícuotas de cada MRC, con una masa nominal de 5 g para el sedimento (IAEA-384) y 10 g para la espinaca (IAEA-330) y la leche en polvo (IAEA-473). Estas muestras fueron identificadas con el número de código de la IAEA seguido de “A4”, “A5” y “A6”. Seguidamente, se les aplicó el método radioquímico de extracción solvente con HDEHP (apartado 3.2). Puesto que el periodo de semidesintegración del <sup>90</sup>Y es de tan solo 2.67 días, las muestras se analizaron en dos grupos, de modo que pudieran comenzar a medirse cuanto antes en el espectrómetro de centelleo líquido y los tiempos de espera fueran cortos.

Terminado el proceso radioquímico, comenzaron las medidas de los dos grupos de muestras. Se tomó el blanco B3 para realizar las medidas de fondo y se midieron las muestras por emisión Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 4.1.2, en un ciclo de 10 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u(N_B)$ (cuentas)
B3	35543	560	23.7

**Tabla 5-4:** Análisis de las muestras por extracción solvente. Medida de fondo.Medidas de las muestras y determinación de la actividad específica

Terminadas las medidas, se tomó nota del tiempo de medida  $t_m$ , de las cuentas obtenidas  $N_m$ , y se estimaron sus incertidumbres asociadas. Después, se realizó la valoración con EDTA de cada muestra y se determinó el rendimiento químico del proceso, así como su incertidumbre, de acuerdo con las ecuaciones (3.2) y (3.3). Con estos datos, se ha calculado para cada muestra la actividad específica corregida  $A_{e,c}$  de acuerdo con la ecuación:

$$A_{e,c} = \frac{\Sigma_{e,c}}{\varepsilon_{90Y} m_m r_q} \quad (5.1)$$

donde  $\Sigma_{e,c}$  es el índice de cuentas neto corregido,  $\varepsilon_{90Y}$  es la eficiencia,  $m_m$  es la masa de muestra y  $r_q$  el rendimiento químico.

La incertidumbre de esta magnitud viene dada por la expresión:

$$u(A_{e,c}) = A_{e,c} \sqrt{\left(\frac{u(\Sigma_{e,c})}{\Sigma_{e,c}}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_{90Y})}{\varepsilon_{90Y}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_m)}{m_m}\right)^2 + \left(\frac{u(r_q)}{r_q}\right)^2} \quad (5.2)$$

donde  $u(\Sigma_{e,c})$ ,  $u(\varepsilon_{90Y})$ ,  $u(m_m)$  y  $u(r_q)$  son las incertidumbres típicas del índice de cuentas neto corregido  $\Sigma_{e,c}$ , de la eficiencia  $\varepsilon_{90Y}$ , de la masa de la muestra  $m_m$  y del rendimiento químico  $r_q$ .

Contribuciones:

Incertidumbre del índice de cuentas neto corregido: se ha estimado de acuerdo con la ecuación (4.15):

$$u(\Sigma_{e,c}) = \sqrt{\left(\frac{\partial h}{\partial \Sigma_e}\right)^2 u^2(\Sigma_e) + \left(\frac{\partial h}{\partial \lambda_{90Y}}\right)^2 u^2(\lambda_{90Y}) + \left(\frac{\partial h}{\partial t_1}\right)^2 u^2(t_1)}$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \Sigma_e}\right) = e^{\lambda_{90Y} t_1}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial \lambda_{90Y}}\right) = \Sigma_e t_1 e^{\lambda_{90Y} t_1}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial t_1}\right) = \Sigma_e \lambda_{90Y} e^{\lambda_{90Y} t_1}$$

Contribuciones:

$u(\Sigma_e)$ : incertidumbre determinada anteriormente según la ecuación (4.8).

$$u(\lambda_{90Y}) = \frac{\ln 2}{(t_{1/2}(90Y))^2} u(t_{1/2}(90Y)) = \frac{\ln 2}{(2.6684 \text{ días})^2} \frac{0.0013 \text{ días}}{2} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1}$$

$$u(t_1) = \frac{24 \frac{\text{s}}{\text{día}} \times 3 \text{ días} \times \frac{1 \text{ día}}{86400 \text{ s}}}{\sqrt{3}} = \frac{8.3 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \text{ días} \quad (\text{se considera un error máximo de}$$

$\pm 1$  segundo por hora y un intervalo máximo de 3 días, con distribución rectangular)

Incertidumbre de la eficiencia (calculada en el apartado 4.1.5):

$$u(\varepsilon_{90Y}) = U(\varepsilon_{90Y}) / 2 = 0.027 / 2 = 0.0135$$

Incertidumbre de la masa de la muestra:

$$u(m_m) = \frac{U(m_m)}{2} = 0.00041 \text{ g} \quad (\text{incertidumbre de la medida en la balanza para } k = 1).$$

Incertidumbre del rendimiento químico:

$$u(r_q) = 0.012 r_q \quad (\text{incertidumbre del rendimiento químico para } ^{90}\text{Y} \text{ estimada en el capítulo 3, para } k = 1).$$

Factor de color: Se realizaron medidas de las razones de canales, obteniéndose valores superiores a 0.74, similares al del patrón no coloreado, por lo que no se ha aplicado el factor de color para corregir la eficiencia.

En la Tabla 5-5 aparecen el tiempo de medida, las cuentas obtenidas, el rendimiento químico, el tiempo transcurrido desde la separación del itrio y la actividad específica corregida, así como las incertidumbres asociadas a cada magnitud:

Código	$t_m$	$u(t_m)$	$N_m$	$u(N_m)$	$r_q$	$u(r_q)$	$t_l$	$u(t_l)$	$A_{e,c}$	$U(A_{e,c})$
	(s)	(cuentas)	(días)	(Bq kg <sup>-1</sup> )						
473-A4	35540	5.8	12427	111.5	0.51	0.008	0.903	4.8×10 <sup>-4</sup>	195.1	14.3
473-A5	35528	5.8	12718	112.8	0.64	0.009	1.886	4.8×10 <sup>-4</sup>	208.7	15.0
473-A6	35528	5.8	9245	96.2	0.59	0.009	2.723	4.8×10 <sup>-4</sup>	201.0	14.8
330-A4	35541	5.8	2099	45.8	0.65	0.009	0.065	4.8×10 <sup>-4</sup>	16.04	1.54
330-A5	35543	5.8	774	27.8	0.10	0.006	0.484	4.8×10 <sup>-4</sup>	16.38	6.07
330-A6	35528	5.8	2203	46.9	0.83	0.010	1.049	4.8×10 <sup>-4</sup>	17.33	1.62
384-A4	35528	5.8	626	25.0	0.95	0.011	0.467	4.8×10 <sup>-4</sup>	1.05	1.09
384-A5	35528	5.8	604	24.6	0.55	0.008	1.304	4.8×10 <sup>-4</sup>	1.50	2.31
384-A6	35528	5.8	570	23.9	0.27	0.007	2.142	4.8×10 <sup>-4</sup>	0.88	5.76

**Tabla 5-5:** Análisis de las muestras por extracción solvente. Medidas de actividad.

Vemos que en la mayoría muestras se han obtenido rendimientos químicos superiores al 50% (0.50), llegando en un caso al 95%. Se ha aplicado un criterio de aceptación/rechazo por el que se descartan aquellas muestras que hayan obtenido rendimientos químicos inferiores a 0.30; ya que consideramos que los resultados pueden no ser representativos y, en cualquier caso, la incertidumbre de medida aumenta considerablemente. Con este criterio, hay dos muestras que han resultado rechazadas, en las que el escaso número de cuentas medidas y los bajos rendimientos denotan que se ha perdido la mayor parte del <sup>90</sup>Sr durante el proceso radioquímico.

En las muestras de leche (IAEA-473), vemos que el rendimiento químico obtenido es constante, oscilando entre 0.51 y 0.64 y obteniéndose valores de actividad que varían entre

195.1 y 208.7 Bq kg<sup>-1</sup>. Sus diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre 14.3 y 15.0 Bq kg<sup>-1</sup>. Además, los valores están próximos al valor certificado de (197 ± 9.4) Bq kg<sup>-1</sup>.

En las muestras de espinaca (IAEA-330), excepto en la que no ha superado el criterio de aceptación, los rendimientos son más elevados que en las muestras de leche, pero más variables, siendo de 0.65 y 0.83, y con valores de actividad similares, de 16.04 Bq kg<sup>-1</sup> y 17.33 Bq kg<sup>-1</sup> respectivamente, y próximos al valor certificado de (16.0 ± 1.7) Bq kg<sup>-1</sup>. En ambos casos, las diferencias están cubiertas por la incertidumbre, que es de 1.54 Bq kg<sup>-1</sup> y 1.62 Bq kg<sup>-1</sup> respectivamente.

En las muestras de sedimento de laguna (IAEA-384) se pone de manifiesto la dificultad de medir valores de actividad tan bajos con las cantidades de muestra consideradas. El número de cuentas obtenido es reducido y cercano al fondo, siendo de 604 y 626 en las dos muestras no rechazadas, con un fondo de 560, lo que supone un número de cuentas netas de solo 66 en el mejor de los casos. Sin considerar la muestra con rendimiento químico por debajo del 30% y rechazada, vemos que los dos rendimientos son muy diferentes, de 0.55 y 0.95 y los valores de actividad difieren entre ellos en más de un 40% con respecto al menor. Lo más destacable son los intervalos de incertidumbre, que incluso en el mejor de los casos representan el 104% del valor de actividad obtenido, siendo del 154% en la muestra con menor rendimiento químico.

#### **5.3.1.1 Evolución de la incertidumbre con la cantidad de masa en las muestras de sedimento (IAEA-384)**

Para comprobar la evolución de la incertidumbre en las muestras de sedimento (IAEA-384) al aumentar la cantidad de masa, y evaluar qué cantidad sería necesaria para una correcta evaluación de la actividad, se han simulado los cálculos para la muestra 384-A4, que es la que ha obtenido mejores resultados. En la tabla siguiente aparecen, además del resultado original, los resultados simulados aumentando la cantidad de masa en un factor 2 a 6 (de 10.1 g a 30.3 g). Se ha supuesto que se obtendría igualmente un aumento de cuentas netas en un factor de 2 a 6. El resultado simulado es el siguiente:

Código	Masa de muestra	$t_m$	$N_m$	$N_{netas}$	$r_q$	$t_1$	$A_{e,c}$	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ )
	(g)	(s)	(cuentas)	(cuentas)		(días)	(Bq kg <sup>-1</sup> )	(Bq kg <sup>-1</sup> )
384-A4	5.05	35528	626	66	0.95	0.467	1.05	1.09
	10.10		692	132				0.56
	15.15		758	198				0.39
	20.20		824	264				0.30
	25.25		890	330				0.25
	30.30		956	396				0.21

**Tabla 5-6:** Evolución de la incertidumbre para la muestra 384-A4. Medidas simuladas aumentando la cantidad de masa.

Estos resultados confirman que, en concreto, para conseguir incertidumbres similares a las del material de referencia, se necesitarían entre 25 g y 30 g por alícuota. Para este trabajo, lamentablemente, no disponíamos de más cantidad de material de referencia, por lo que no fue posible repetir las medidas aumentando la masa de la muestra.

### 5.3.2 Resultados finales, $L_D$ y AMD

Haciendo un promedio de los resultados obtenidos en la Tabla 5-5, se ha calculado un valor de actividad específica final para cada uno de los materiales de referencia. Para estimar la incertidumbre de estos valores medios, se ha tomado la incertidumbre máxima de las medidas y se ha combinado con la desviación estándar obtenida para cada MRC.

Por otra parte, se ha determinado el *Límite de Detección*,  $L_D$ , y la *Actividad Mínima Detectable* (AMD) mediante las expresiones (2.27) y (2.28) de Currie (Currie 1968):

$$L_D \text{ (cpm)} = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{B\tau}}{\tau}$$

donde  $B$  es el fondo en cpm y  $\tau$  es el tiempo de recuento en minutos.  $L_D$  se expresa en cpm.

$$AMD = \frac{L_D}{\varepsilon M \cdot 60}$$

donde  $\varepsilon$  es la eficiencia y  $M$  es la masa de la muestra en kilogramos. La AMD se expresa en  $Bq\ kg^{-1}$ .

Los resultados son los siguientes:

Código	$B$ (cpm)	$\tau$ (minutos)	$L_D$ (cpm)	$AMD$ ( $Bq\ kg^{-1}$ )	$A_{e,c}$ ( $Bq\ kg^{-1}$ )	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ ) ( $Bq\ kg^{-1}$ )
IAEA-473	0.95	592.2	0.19	0.75	202	15
IAEA-330	0.95	592.3	0.19	0.75	16.7	1.6
IAEA-384	0.95	592.1	0.19	1.5	1.3	2.6

**Tabla 5-7:** Análisis de las muestras por extracción solvente. Resultados finales.

Como vemos, los valores de AMD son razonablemente pequeños con respecto a las actividades específicas determinadas, salvo en el caso del sedimento, suponiendo el 0.37%, el 4.49% y el 115.4% respectivamente. En este último caso, nuevamente se comprueba que se necesita una mayor cantidad de muestra para reducir este valor. Con 25 g de sedimento, la AMD sería de tan solo  $0.30\ Bq\ kg^{-1}$ .

### 5.3.3 Validación de resultados

En los ensayos de intercomparación se emplean varios métodos para evaluar la competencia de los laboratorios participantes. De todos ellos, los más habituales son los métodos *z-score* y *u-score*. El primero evalúa la exactitud de los resultados de los laboratorios participantes, mientras que el segundo tiene en cuenta además las incertidumbres de medida, tanto de los resultados de los participantes como de los valores de referencia (Shakhashiro, Fajgelj, and Sansone 2007).

En este trabajo se ha utilizado el método *u-score* para evaluar la compatibilidad de los resultados y validar el proceso de obtención de estos.

Si  $V_{Lab}$  es el valor experimental obtenido por el laboratorio, con una incertidumbre típica combinada ( $k=1$ )  $u_{Lab}$ , y  $V_{Ref}$  es el valor de referencia, con una incertidumbre típica combinada  $u_{Ref}$ , el término  $u_{score}$  viene dado por la expresión (Shakhashiro, Fajgelj, and Sansone 2007):

$$u_{score} = \frac{|V_{Lab} - V_{Ref}|}{\sqrt{u_{Lab}^2 + u_{Ref}^2}} \quad (5.3)$$

En la tabla siguiente aparecen los valores certificados corregidos de la Tabla 5-2, los valores experimentales finales de la Tabla 5-7 y los cálculos de  $u_{score}$ . Para este cálculo se han tomado las incertidumbres que figuran en la tabla reducidas a  $k=1$ , por lo que se han dividido por sus factores de cobertura  $k$ :

Descripción	Código	Actividad certificada corregida $V_{Ref}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre $U_{Ref}$ ( $k_{Ref} = 2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	Actividad obtenida $V_{Lab}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre $U_{Lab}$ ( $k_{Lab} = 2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	$u_{score}$
Leche en polvo	IAEA-473	197	9.4	202	15	0.56
Espinaca	IAEA-330	16.0	1.7	16.7	1.6	0.62
Sedimento	IAEA-384	1.0	0.12	1.3	2.6	0.19

**Tabla 5-8:** Validación de resultados. Evaluación  $u_{score}$ .

Compatibilidad de los resultados:

Normalmente, en las evaluaciones  $u_{score}$ , el criterio de compatibilidad o aceptación de los resultados se establece dependiendo de las características del ensayo de intercomparación. Dependiendo del nivel de confianza, la condición de  $u_{score}$  que garantiza la compatibilidad puede variar desde  $u_{score} \leq 1$  (nivel de confianza del 68.3%) hasta  $u_{score} \leq 3$  (nivel de confianza del 100%). En intercomparaciones de la IAEA y de otros organismos es habitual considerar como aceptables un rango de valores que oscila entre 1.64 (nivel de confianza del 90%) y 2.58 (nivel de confianza del 99%), con lo que los resultados serían compatibles siempre que no se superasen estos valores.

En nuestro caso, dado que las incertidumbres expandidas se han expresado con un nivel de confianza del 95%, optamos por la condición  $u_{score} \leq 2$ . Según esto, vemos que todos los resultados obtenidos son compatibles con los valores certificados, por lo que consideramos que permiten validar el método de medida empleado, con las salvedades comentadas en cuanto a incertidumbres y cantidades de masa en las muestras de sedimento.

## 5.4 Método de extracción cromatográfica con resinas Sr

### 5.4.1 Medida de muestras de referencia

Al igual que para el método de extracción solvente, se prepararon 3 alícuotas de cada MRC, con una masa nominal de 5 g para el sedimento (IAEA-384) y 10 g para la espinaca (IAEA-330) y la leche en polvo (IAEA-473). Estas muestras fueron identificadas con el número de código de la IAEA seguido de “A1”, “A2” y “A3”. Seguidamente, se les aplicó el método radioquímico de extracción cromatográfica con resinas Sr (apartado 3.3). Obtenidos los viales, se esperaron 22 días para garantizar el equilibrio secular  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ . Después de este periodo, se realizaron las medidas. Se tomó el blanco B3 para las medidas de fondo y se midieron las muestras, principalmente el  $^{90}\text{Y}$  en equilibrio secular, por emisión Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 4.1.2, en un ciclo de 10 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

#### Medida de fondo

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u(N_B)$ (cuentas)
B3	35530	518	22.8

**Tabla 5-9:** Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Medida de fondo.

#### Medidas de las muestras y determinación de la actividad específica

Al igual que para el método anterior, terminadas las medidas, se tomó nota del tiempo de medida  $t_m$ , de las cuentas obtenidas  $N_m$  y se estimaron sus incertidumbres asociadas. Después, se determinó el rendimiento químico del proceso mediante precipitación de oxalatos, así como

su incertidumbre, de acuerdo con las ecuaciones (3.20) y (3.21). Con estos datos, se ha calculado para cada muestra la actividad específica  $A_e$  de acuerdo con la ecuación:

$$A_e = \frac{\Sigma_e}{\varepsilon m_m r_q} \quad (5.4)$$

donde  $\Sigma_e$  es el índice de cuentas neto,  $\varepsilon$  es la eficiencia,  $m_m$  es la masa de muestra y  $r_q$  el rendimiento químico.

La incertidumbre de esta magnitud viene dada por la expresión:

$$u(A_e) = A_e \sqrt{\left(\frac{u(\Sigma_e)}{\Sigma_e}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u(m_m)}{m_m}\right)^2 + \left(\frac{u(r_q)}{r_q}\right)^2} \quad (5.5)$$

donde  $u(\Sigma_e)$ ,  $u(\varepsilon)$ ,  $u(m_m)$  y  $u(r_q)$  son las incertidumbres típicas del índice de cuentas neto  $\Sigma_e$ , de la eficiencia  $\varepsilon$ , de la masa de la muestra  $m_m$  y del rendimiento químico  $r_q$ .

Contribuciones:

Incertidumbre del índice de cuentas neto: se ha estimado de acuerdo con la ecuación (4.8):

$$u(\Sigma_e) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial N_m}\right)^2 u^2(N_m) + \left(\frac{\partial f}{\partial N_B}\right)^2 u^2(N_B) + \left(\frac{\partial f}{\partial t_m}\right)^2 u^2(t_m) + \left(\frac{\partial f}{\partial t_B}\right)^2 u^2(t_B)}$$

Coefficientes de sensibilidad:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial N_m}\right) = \frac{1}{t_m}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial N_B}\right) = \frac{1}{t_B}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t_m}\right) = -\frac{N_m}{t_m^2}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t_B}\right) = -\frac{N_B}{t_B^2}$$

Contribuciones:

$$u(N_m) = \sqrt{N_m}; \quad u(N_B) = \sqrt{N_B}$$

$$u(t_m) = u(t_B) = \frac{5\text{s}}{\sqrt{3}} \text{ (se considera un límite superior de 1s por hora, 5 s en total, como error aleatorio en la medida del tiempo)}$$

Incertidumbre de la eficiencia (calculada en el apartado 4.1.4):

$$u(\varepsilon) = U(\varepsilon) / 2 = 0.010 / 2 = 0.0050$$

Incertidumbre de la masa de la muestra:

$$u(m_m) = \frac{U(m_m)}{2} = 0.00041\text{g} \text{ (incertidumbre de la medida en la balanza para } k = 1).$$

Incertidumbre del rendimiento químico para  $^{90}\text{Sr}$ :

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{0.01/\sqrt{3}}{87.62}\right)^2 + \left(\frac{0.01/\sqrt{3}}{175.639}\right)^2 + \left(\frac{0.66/2}{m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}}\right)^2 + (0.0113)^2}$$

donde  $m_{\text{SrC}_2\text{O}_4}$  es la cantidad de oxalato de estroncio recuperada. Esta incertidumbre se estimó en el capítulo 2. Para una cantidad nominal de oxalato de estroncio de 20 mg, la incertidumbre sería del 2%,  $u(r_q) = 0.020 r_q$ .

Factor de color: Se realizaron medidas de las razones de canales, obteniéndose valores superiores a 0.74, similares al del patrón no coloreado, por lo que, de nuevo, no se ha aplicado el factor de color para corregir la eficiencia.

En la Tabla 5-10 aparecen el tiempo de medida, las cuentas obtenidas, el rendimiento químico, la actividad específica y las incertidumbres asociadas a cada magnitud:

Código	$t_m$	$u(t_m)$	$N_m$	$u(N_m)$	$r_q$	$u(r_q)$	$A_e$	$U(A_e)$
	(s)		(cuentas)					(Bq kg <sup>-1</sup> )
473-A1	35530	5.8	28957	170.2	0.71	0.018	198.91	11.2
473-A2	35530	5.8	30176	173.7	0.72	0.018	205.97	11.5
473-A3	35530	5.8	27673	166.4	0.64	0.018	210.86	12.8
330-A1	35532	5.8	2147	46.3	0.55	0.018	14.75	1.36
330-A2	35530	5.8	2514	50.1	0.67	0.018	14.81	1.18
330-A3	35532	5.8	2652	51.5	0.73	0.019	14.53	1.09
384-A1	35531	5.8	557	23.6	0.38	0.017	1.03	1.73
384-A2	35530	5.8	569	23.9	0.55	0.018	0.92	1.20
384-A3	35530	5.8	548	23.4	0.43	0.017	0.70	1.52

**Tabla 5-10:** Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Medidas de actividad.

En este método vemos que, salvo en las muestras de sedimento, se han obtenido rendimientos químicos superiores al 50%, llegando en un caso al 73%. Aplicando el criterio de aceptación/rechazo ya adoptado anteriormente del 0.30 para el rendimiento químico, no se han rechazado muestras.

En las muestras de leche (IAEA-473), el rendimiento químico obtenido es constante, variando entre 0.64 y 0.72. Se obtienen valores de actividad que varían entre 198.91 Bq kg<sup>-1</sup> y 210.86 Bq kg<sup>-1</sup> y sus diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre 11.2 Bq kg<sup>-1</sup> y 12.8 Bq kg<sup>-1</sup> para todas ellas.

En las muestras de espinaca (IAEA-330), dos de los rendimientos son similares a las muestras de leche (0.67 y 0.73), y en la tercera muestra disminuye hasta 0.55. Los valores de actividad son similares y se diferencian del valor certificado en cantidades que varían entre un 7.5% y un 9.4%. Aquí también las diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre, que está entre 1.1 Bq kg<sup>-1</sup> y 1.4 Bq kg<sup>-1</sup>, inferior a la del valor certificado también en este método.

Nuevamente, en las muestras de sedimento (IAEA-384) encontramos dificultades en su medida, si bien en este caso no se han rechazado muestras. Los rendimientos químicos son los más bajos, estando entre 0.38 y 0.55. Como en el método de extracción solvente, el número de cuentas obtenido es reducido y cercano al fondo. Esto produce una mayor variabilidad relativa en los valores de actividad calculados, que están entre 0.70 Bq kg<sup>-1</sup> y 1.03 Bq kg<sup>-1</sup>. Los

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

intervalos de incertidumbre son elevados para estas muestras, estando entre  $1.20 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $1.73 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

Al igual que hicimos en la extracción solvente, para comprobar la evolución de la incertidumbre en estas muestras y calcular la masa necesaria para una buena evaluación, se ha ido aumentando la cantidad de masa, se han simulado los cálculos para la muestra 384-A2, que es la que ha obtenido mejores resultados. En la tabla siguiente aparecen, además del resultado original, los resultados simulados aumentando la cantidad de masa en un factor 2 a 6 (de 10.1 g a 30.3 g). Se ha supuesto que se obtendría igualmente un aumento de cuentas netas en un factor de 2 a 6. El resultado simulado es el siguiente:

Código	Masa de muestra	$t_m$	$N_m$	$N_{netas}$	$r_q$	$A_e$	$U(A_e)$ ( $k=2$ )
	(g)	(s)	(cuentas)	(cuentas)		( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
384-A1	5.00	35531	569	51	0.55	0.92	1.2
	10.00		620	102			0.61
	15.00		671	153			0.42
	20.00		722	204			0.33
	25.00		773	255			0.27
	30.00		824	306			0.23

**Tabla 5-11:** Evolución de la incertidumbre para la muestra 384-A2. Medidas simuladas aumentando la cantidad de masa.

La evolución de la incertidumbre con el aumento de masa es muy similar a la del método de extracción solvente ya comentado. Aquí también, para conseguir incertidumbres similares a las del material de referencia, se necesitarían entre 25 g y 30 g por alícuota, cantidad que no estaba disponible como se comentó anteriormente.

#### 5.4.2 Resultados finales, $L_D$ y $AMD$

Haciendo un promedio de los resultados obtenidos en la Tabla 5-10, se ha calculado un valor de actividad específica final para cada uno de los materiales de referencia. Para estimar la incertidumbre de estos valores medios, se ha tomado la incertidumbre máxima de las medidas y se ha combinado con la desviación estándar obtenida para cada MRC.

Por otra parte, se ha determinado el *Límite de Detección*,  $L_D$ , de acuerdo con la ecuación (2.27) y la *Actividad Mínima Detectable (AMD)* mediante la ecuación (2.28).

Los resultados son los siguientes:

Código	$B$ (cpm)	$\tau$ (minutos)	$L_D$ (cpm)	$AMD$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	$A_e$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	$U(A_e) (k=2)$ (Bq kg <sup>-1</sup> )
IAEA-473	0.87	592.2	0.18	0.54	205	13
IAEA-330	0.87	592.3	0.18	0.54	14.7	1.4
IAEA-384	0.87	592.1	0.18	1.1	0.9	1.8

**Tabla 5-12:** Análisis de las muestras por extracción cromatográfica. Resultados finales.

Con este método, hemos obtenido un límite de detección de tan solo 0.18 cpm, muy similar al valor de 0.19 cpm conseguido con el método de extracción solvente.

Los resultados de actividad mínima detectable fueron de 0.54 Bq kg<sup>-1</sup> para las muestras de leche y de espinaca, lo que supone un valor inferior al obtenido en la extracción solvente, que fue de 0.75 Bq kg<sup>-1</sup>. El valor se ha reducido en este método un 28% frente a la extracción solvente. La AMD en el caso del sedimento fue de 1.1 Bq kg<sup>-1</sup>. Este valor resultó ser inferior también al 1.5 Bq kg<sup>-1</sup> de la extracción solvente. En este caso, como ya comentamos con la extracción solvente, también que sería necesario aumentar la cantidad de muestra empleada, y con ello, se reduciría la AMD de 1.1 Bq kg<sup>-1</sup> obtenida. Empleando 25 g de sedimento, conseguiríamos una AMD de 0.22 Bq kg<sup>-1</sup>.

### 5.4.3 Validación de resultados

Como ya hicimos con el método de extracción solvente, hemos aplicado el método *u-score* y la ecuación (5.3) para comprobar si los resultados son compatibles y es posible validar el proceso de obtención.

En la tabla que aparece a continuación, se han incluido los valores certificados corregidos de la Tabla 5-2, los valores finales experimentales de la Tabla 5-12 y el resultado obtenido de

$u_{score}$ :

Descripción	Código	Actividad certificada corregida $V_{Ref}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre $U_{Ref}$ ( $k_{Ref} = 2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	Actividad obtenida $V_{Lab}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre $U_{Lab}$ ( $k_{Lab} = 2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	$u_{score}$
Leche en polvo	IAEA-473	197	9.4	205	13	1.1
Espinaca	IAEA-330	16.0	1.7	14.7	1.4	1.2
Sedimento	IAEA-384	1.0	0.12	0.9	1.8	0.17

**Tabla 5-13:** Validación de resultados. Evaluación  $u_{score}$ .

Compatibilidad de los resultados:

Siguiendo con la condición  $u_{score} \leq 2$  elegida también en el método anterior, verificamos que los resultados son compatibles con los valores certificados. No obstante, en este caso, los valores  $u_{score}$ , obtenidos son mayores que para en la extracción solvente. Esto se debe fundamentalmente a que hay una mayor diferencia entre los valores certificados y los valores obtenidos, que en el caso de la extracción solvente fueron de 202 Bq kg<sup>-1</sup> para la leche, de 16.7 Bq kg<sup>-1</sup> para la espinaca y de 1.8 Bq kg<sup>-1</sup> para el sedimento; mientras que ahora son 205 Bq kg<sup>-1</sup>, 14.7 Bq kg<sup>-1</sup> y 0.9 Bq kg<sup>-1</sup> respectivamente. La incertidumbre del resultado en este método es inferior también al de extracción solvente; siendo de 13 Bq kg<sup>-1</sup> frente a los 15 Bq kg<sup>-1</sup> para la leche, de 1.4 Bq kg<sup>-1</sup> frente a 1.6 Bq kg<sup>-1</sup> en la espinaca y de 1.8 Bq kg<sup>-1</sup> frente a 2.6 Bq kg<sup>-1</sup> en el sedimento. De cualquier forma, los valores obtenidos son perfectamente compatibles con los valores certificados, al obtenerse valores de  $u_{score}$  entre 0.17 y 1.1. Por lo tanto, los resultados permiten validar el método empleado con las consideraciones hechas acerca de la incertidumbre y la cantidad de masa recomendada.

## 5.5 Participación en la intercomparación CSN-CIEMAT 2018

El Servicio de Investigación de Radioisótopos participa regularmente en los ejercicios de intercomparación organizados por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) dentro de su programa periódico de intercomparaciones. Estos ejercicios tienen la finalidad de garantizar la calidad de los ensayos de radionucleidos que llevan a cabo los laboratorios españoles que participan en las distintas redes de control radiológico existentes; tanto las de vigilancia en el

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

entorno de las instalaciones como las de vigilancia radiológica ambiental. El Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) ofrece apoyo técnico y colabora en el desarrollo de estas intercomparaciones.

La vigilancia radiológica ambiental requiere determinar niveles de actividad de radionucleidos en los distintos componentes de los ecosistemas, y ello supone analizar matrices de muy diversa naturaleza; por ese motivo, las intercomparaciones se llevan a cabo con muestras de diferente origen. El proceso analítico conlleva varias etapas, que van desde el pretratamiento de la muestra hasta la medida final de la radiación ionizante, pasando por la separación y la extracción del elemento de la matriz de origen. El resultado final de la medida debe darse con una exactitud, una incertidumbre y un nivel de confianza que asegure que el método empleado por el laboratorio es adecuado al propósito que se persigue. Las mediciones de los laboratorios participantes en las redes de vigilancia radiológica ambiental deben ser comparables entre sí y tener trazabilidad a patrones nacionales e internacionales.

En 2018, el CSN en colaboración con el CIEMAT organizó una intercomparación analítica en el campo de la radiactividad ambiental (CSN 2018). La matriz elegida fue **leche en polvo** y la preparación de las muestras se describe brevemente en el apartado siguiente. Se seleccionaron radionucleidos de origen natural y artificial. Los de origen natural fueron  $^{14}\text{C}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ , uranio natural,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ . Los radionucleidos de origen artificial fueron emisores  $\gamma$  artificiales entre 45 keV y 2 000 keV de energía de emisión,  $^{90}\text{Sr}$  y  $^{131}\text{I}$ . Además, se solicitaron los índices de actividad  $\alpha$  y  $\beta$  totales.

El número de laboratorios participantes en esta intercomparación fue de 40. Como novedad, se pidió a los laboratorios que informasen de los resultados en dos plazos, un primer plazo considerado como “rápido” y voluntario, de 72 horas como máximo, y un segundo plazo considerado como “normal”, de 2 meses como máximo.

Con objeto de poner a prueba uno de los métodos de medida de  $^{90}\text{Sr}$  optimizados en esta tesis doctoral y como validación adicional objetiva de la eficacia en la determinación de  $^{90}\text{Sr}$ , el Servicio de Radioisótopos decidió participar en esta intercomparación con la medida de este radionucleido, que no se había contemplado en intercomparaciones anteriores. Las medidas realizadas en este estudio y los resultados aportados a la intercomparación se informaron en el plazo de 2 meses.

---

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

### 5.5.1 Matrices objeto de estudio

El Laboratori de Radiologia Ambiental y el Laboratori de Preparació de Materials pel Control de la Qualitat (MatControl) del Departament de Ingenieria Química y Química Analítica de la Universitat de Barcelona se encargaron de la preparación de las matrices objeto de estudio.

Se prepararon dos tipos de muestras:

- Muestra A: Preparada a partir de leche en polvo fortificada con una disolución de isopropanol que contenía actividades conocidas de  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{90}\text{Sr}$ . Esta muestra fue convenientemente tratada, homogeneizada y analizada. Asegurada la homogeneidad, se envasó en unidades de 250 g aproximadamente y se distribuyó entre los laboratorios participantes con el código “INTER-CSN/CIEMAT-18. Leche en polvo (Muestra A). E. Gamma, Índices  $\alpha/\beta$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $U_{\text{nat}}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{14}\text{C}$ . Botella nº XX”.



**Figura 5-1:** Intercomparación CSN-CIEMAT 2018. Muestra A.

- Muestra B: Preparada a partir de leche en polvo fortificada con una disolución de isopropanol que contenía una actividad conocida de  $^{131}\text{I}$ . Esta muestra fue convenientemente tratada, homogeneizada y analizada. Asegurada la homogeneidad, se envasó en unidades de 200 g aproximadamente y se distribuyó entre los laboratorios participantes con el código “INTER-CSN/CIEMAT-18. Leche en polvo (Muestra B). Determinación de  $^{131}\text{I}$ . Botella nº XX”.

### 5.5.2 Medidas realizadas

Para participar en la intercomparación se eligió el método de extracción solvente, ya que con él se consiguieron mejores resultados en la validación de las muestras leche en polvo, al obtenerse una puntuación *u-score* de 0.55 frente al 1.1 obtenido con el método de extracción cromatográfica. El método de extracción solvente también es el más rápido en la determinación de  $^{90}\text{Sr}$ .

Se tomaron 3 alícuotas de la muestra A, de 25.15 g cada una, que se prepararon y analizaron según lo descrito en el apartado 3.2.

En la tabla siguiente figuran los resultados obtenidos: tiempo de medida, cuentas obtenidas, rendimiento químico, tiempo transcurrido desde la separación del itrio y actividad específica corregida, así como las incertidumbres asociadas a cada magnitud:

Código	$t_m$	$u(t_m)$	$N_m$	$u(N_m)$	$r_q$	$u(r_q)$	$t_1$	$u(t_1)$	$A_{e,c}$	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ )
	(s)		(cuentas)				(días)			
Muestra A-1	35529	5.8	4536	67.3	0.86	0.010	0.503	$4.8 \times 10^{-4}$	13.0	0.99
Muestra A-2	35528	5.8	3750	61.2	0.81	0.010	0.920	$4.8 \times 10^{-4}$	12.5	1.0
Muestra A-3	35529	5.8	3620	60.2	0.83	0.010	1.338	$4.8 \times 10^{-4}$	13.1	1.0

**Tabla 5-14:** Análisis de las muestras por extracción solvente. Medidas de actividad.

Con los resultados de actividad obtenidos, se realizó un promedio para obtener el valor final, que resultó ser de 12.8 Bq kg<sup>-1</sup>. Como incertidumbre de estos valores medios se tomó la incertidumbre máxima de las medidas. Además, se determinó el *Límite de detección (LID)* según la norma ISO 11929:2010 (ISO 2010).

El resultado informado en la intercomparación fue el siguiente:

Código de muestra	$A_e$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	$U(A_e)$ ( $k=2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	<i>LID</i> (Bq kg <sup>-1</sup> )
Muestra A	12.8	1.0	0.73

**Tabla 5-15:** Resultado informado en la intercomparación CSN-CIEMAT 2018, plazo de 2 meses. Muestra A.

### 5.5.3 Resultados y evaluación de la intercomparación para $^{90}\text{Sr}$

Los laboratorios participantes informaron de sus resultados en un plazo de 2 meses utilizando una plantilla facilitada para tal fin. El CSN recopiló todos los resultados, los cuales fueron posteriormente remitidos al CIEMAT para su tratamiento y evaluación junto a un código secreto único para cada participante. Al Servicio de Radioisótopos le fue asignado el **código 24**.

#### 5.5.3.1 Identificación del valor asignado y su incertidumbre

Para determinar el **valor asignado**, o valor de referencia, y su incertidumbre se emplearon los siguientes parámetros:

- a) **Mediana**,  $med(x)$ : Se tomó como estimador robusto de la centralidad cuando había un número suficiente de laboratorios participantes. En esta intercomparación se consideró suficiente un número mínimo de 10 laboratorios. En el caso de la medida de  $^{90}\text{Sr}$ , con 25 laboratorios participantes, se tomó la mediana como estimador del valor asignado.

La expresión es la siguiente:

$$med(x) = \begin{cases} x_{\left\{\frac{p+1}{2}\right\}} & \text{para } p \text{ impar} \\ \frac{x_{\{p/2\}} + x_{\{1+p/2\}}}{2} & \text{para } p \text{ par} \end{cases} \quad (5.6)$$

Donde:

$p$  es el número de valores considerados

$x_{\{(p+1)/2\}}$  es el valor que ocupa la posición que resulta de dividir entre 2 el número  $p+1$ , si  $p$  es impar

$(x_{\{p/2\}} + x_{\{1+p/2\}})/2$  es la media aritmética de los valores que ocupan las posiciones  $p/2$  y  $1+p/2$  si  $p$  es par

Para estimar la incertidumbre de la mediana se empleó la **desviación absoluta de la mediana**,  $MADe(x)$ , según la expresión

$$MADe(x) = 1.483 med(d) \tag{5.7}$$

$$d_i = |x_i - med(x)|$$

Donde:

$d_i$  es la diferencia absoluta entre el valor  $i$  y la mediana

$x_i$  es cada uno de los valores considerados

$med(x)$  es la mediana de los valores considerados

$med(d)$  es la mediana de las diferencias absolutas

- b) **Actividad añadida y su incertidumbre:** Se tomó este valor cuando no había un número de laboratorios participantes que aseguraran un análisis estadísticamente significativo (menos de 10 participantes para este estudio).

Los valores de la mediana y la actividad añadida para  $^{90}\text{Sr}$  fueron los siguientes:

Mediana:  $(13.1 \pm 2.7)$  Bq kg<sup>-1</sup> de muestra seca.

Actividad añadida:  $(13.2 \pm 1.6)$  Bq kg<sup>-1</sup> de muestra seca.

### 5.5.3.2 Evaluación

Para evaluar el desempeño de los laboratorios se emplearon los siguientes parámetros:

- a) **z-score**, expresado como:

$$z - score = \frac{x_i - med(x)}{MADe(x)} \quad (5.8)$$

Este parámetro permite evaluar a los participantes según la desviación relativa respecto al valor de referencia y a la desviación absoluta de la mediana. Se establecieron 3 niveles de desempeño según el valor  $z$ -score obtenido, de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 17043: 2010 (AENOR, ISO, and IEC 2010) :

- Un valor de  $|z\text{-score}| \leq 2.0$  indicó un desempeño “satisfactorio”
- Un valor de  $2.0 < |z\text{-score}| < 3.0$  indicó un desempeño “dudoso”
- Un valor de  $|z\text{-score}| \geq 3.0$  indicó un desempeño “insatisfactorio”

Se aconsejó a los laboratorios participantes que revisaran sus métodos si el desempeño obtenido era “dudoso” y que además tomaran acciones si el desempeño era “insatisfactorio”.

b) **Número  $E_n$** , expresado como:

$$E_n = \frac{x_i - X}{\sqrt{U_{Lab}^2 + U_{Ref}^2}} \quad (5.9)$$

Donde:

$x_i$  es el valor de la actividad informado por el laboratorio participante

$X$  es la actividad añadida como valor asignado

$U_{Lab}$  es la incertidumbre expandida ( $k=2$ ) del valor de actividad informado por el laboratorio participante

$U_{Ref}$  es la incertidumbre expandida ( $k=2$ ) del valor asignado

El parámetro  $E_n$  se consideró cuando no había un número de laboratorios participantes que asegurara un análisis estadísticamente significativo (menos de 10 para este estudio participantes).

En este parámetro, el numerador indica la desviación del resultado frente al valor asignado y el denominador, la incertidumbre expandida de ambos valores. Un nivel de

desempeño en el rango  $-1.0 \leq |E_n| \leq 1.0$  se consideró satisfactorio, mientras que un valor fuera de este intervalo aconsejaba revisar los métodos de medida y tomar acciones en caso necesario.

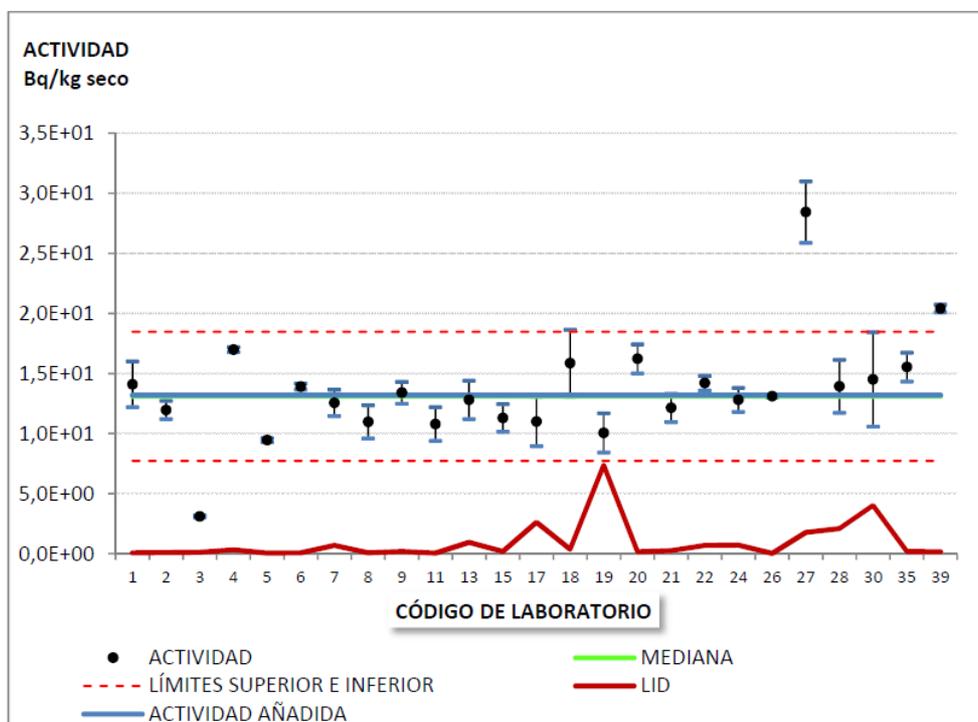
En la medida de  $^{90}\text{Sr}$  participaron 25 laboratorios, de los cuales 21 emplearon para la medida un contador proporcional y 4 un espectrómetro de centelleo líquido. Para evaluar el desempeño, se estableció el parámetro *z-score*.

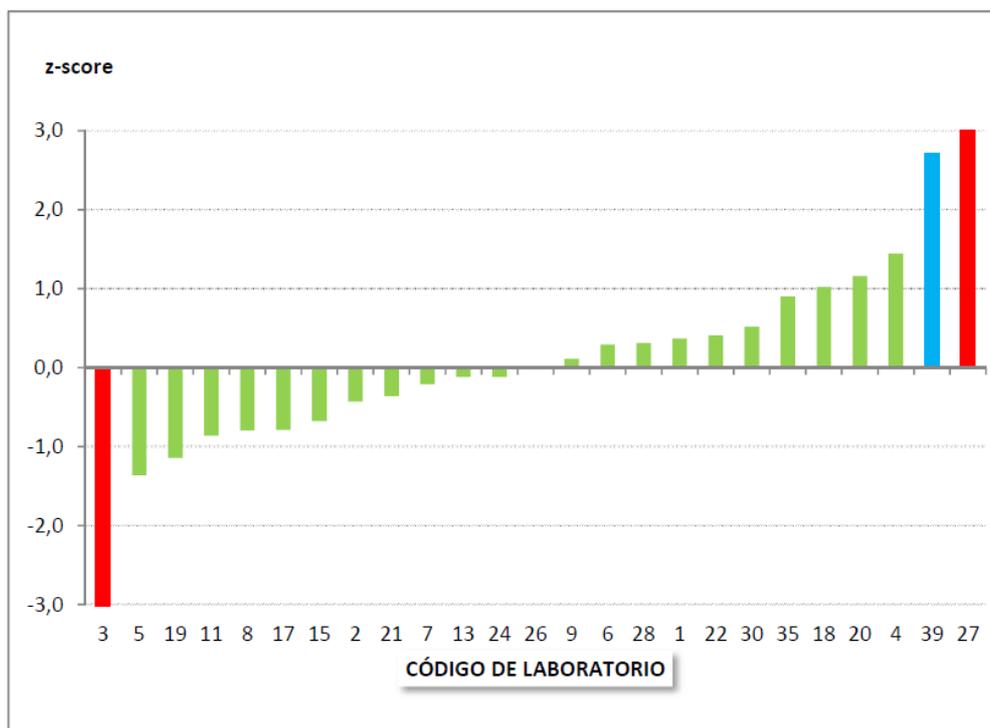
En la tabla siguiente figuran los resultados obtenidos, extraídos del informe final de la intercomparación:

Código de laboratorio	Actividad (Bq kg <sup>-1</sup> )	U (k=2) (Bq kg <sup>-1</sup> )	LID (Bq kg <sup>-1</sup> )	<i>z-score</i>
24	12.8	1.0	0.73	-0.1

**Tabla 5-16:** Resultados a 2 meses de la medida de  $^{90}\text{Sr}$  en la intercomparación CSN-CIEMAT 2018. Muestra A (CSN 2018).

### $^{90}\text{Sr}$





**Figura 5-2:** Gráficos de evaluación de la intercomparación CSN-CIEMAT 2018 para  $^{90}\text{Sr}$ . Plazo de 2 meses. Muestra A (CSN 2018).

#### Compatibilidad del resultado:

En la Tabla 5-16 observamos que nuestro valor de  $z$ -score fue de -0.1. Este resultado denota que el valor informado de  $12.8 \text{ Bq kg}^{-1}$ , además de ser considerado como “satisfactorio”, está muy próximo a la mediana ( $13.1 \text{ Bq kg}^{-1}$ ). Asimismo, la incertidumbre informada está entre las más bajas de los laboratorios participantes, lo que aporta un valor añadido a la medida realizada; ya que este resultado no solo está próximo a la referencia, sino que además se obtiene con una incertidumbre pequeña. El resultado de la intercomparación es plenamente satisfactorio y constituye una importante prueba de validación para el método de determinación de  $^{90}\text{Sr}$  por extracción solvente con HDEHP.

## 5.6 Comparación de ambos métodos en base a otros aspectos

Se analizan ahora otros aspectos que permitan establecer una comparación entre los dos métodos de medida presentados en este estudio, como son el tiempo de preparación de muestras y el tiempo total de medida, la obtención del rendimiento químico, la caracterización en

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

eficiencia del espectrómetro, el coste por muestra del análisis y, por último, algunos aspectos relacionados con la química sostenible.

### 5.6.1 Tiempo de preparación de muestras y tiempo de medida

La tabla siguiente muestra los tiempos estimados de cada etapa del proceso para ambos métodos radioquímicos. En la última parte, aparece el tiempo de preparación de muestras y el tiempo total del análisis, considerando además el tiempo de medida y el tiempo de determinación del rendimiento químico:

Etapa del proceso	Extracción solvente (horas)	Extracción cromatográfica (horas)
Calcinación	24	24
Tratamiento de la muestra (ataque ácido, etc.)	5	16
Extracción	1.5	2
Medida y tiempo de espera hasta alcanzar equilibrio secular en caso necesario	10	466 (10 horas de medida + 19 días de tiempo de espera hasta equilibrio secular $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ )
Rendimiento químico	17	1
Tiempo de preparación de muestras (horas)	30.5	42
Tiempo total (días)	2.4	21.2

**Tabla 5-17:** Tiempos de preparación de muestras y tiempos de medida en los distintos métodos radioquímicos.

En estos resultados vemos que el tiempo de preparación de muestras es superior en el método de extracción cromatográfica, principalmente debido a las etapas de ataque ácido y evaporación a sequedad. En las fases de extracción, se invierte aproximadamente el mismo tiempo, a menos que el paso de la muestra por los cartuchos cromatográficos sea más lento de lo esperado, hecho relativamente frecuente, que podría duplicar el tiempo de esta fase. La diferencia fundamental, en cualquier caso, está en el tiempo de espera para garantizar el equilibrio secular en el segundo

método, que es de 19 días como mínimo. Esto hace que este método no sea adecuado cuando es necesario tener los resultados del análisis rápidamente, debiendo optarse por la extracción solvente. El inconveniente del método de extracción solvente está precisamente en la rapidez con la que hay que actuar para realizar la medida del  $^{90}\text{Y}$  lo antes posible, que limita el número de muestras que se pueden preparar simultáneamente y hace necesario realizar el tratamiento de muestras secuencialmente, por tandas que puedan medirse después con celeridad. Este inconveniente no lo tenemos en la extracción cromatográfica, donde es posible preparar un elevado número de muestras a la vez y medirlas secuencialmente (hasta 60 muestras) en el espectrómetro Quantulus una vez alcanzado el equilibrio secular  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ .

El método de extracción cromatográfica nos brinda además la posibilidad de repetir las medidas de las muestras, algo que no es posible con la extracción solvente, y nos permite comparar resultados aumentando el número de horas de recuento, el número de ciclos, o simplemente realizando de nuevo una medición si la anterior no se consideró fiable. Esta posibilidad no existe con el método de extracción solvente, ya que se aísla el  $^{90}\text{Y}$ , que decae en 2.67 días y no puede volver a medirse. Como se desecha el  $^{90}\text{Sr}$ , esto elimina cualquier posibilidad de repetición de las medidas.

### **5.6.2 Rendimiento químico**

En cuanto al rendimiento químico, el método de extracción solvente ofrece una determinación más exhaustiva, lo que lleva a obtener también menores incertidumbres que el método de extracción cromatográfica. La valoración con EDTA y el resto de los cálculos presentados en el apartado 3.2.4 permite determinar rendimientos químicos con incertidumbres que están en torno al 1.2% (para  $k = 1$ ), mientras que la medida gravimétrica del método cromatográfico hace que la incertidumbre sea como mínimo del 2% (para  $k = 1$ ), llegando fácilmente al 2.5% o 2.7%.

### **5.6.3 Eficiencia de recuento**

La determinación de la eficiencia de recuento para cada método radioquímico ha llevado a preparar distintos tipos de patrones y a realizar cálculos diferentes. La principal diferencia radica en que para preparar los patrones de  $^{90}\text{Y}$  para la extracción solvente, partimos de patrones de  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  a los que se les aplicó este método radioquímico. En el método de

---

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

extracción cromatográfica, sin embargo, los patrones fueron preparados directamente con trazador de  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  y medidos. Esto hace que la incertidumbre en la extracción cromatográfica sea menor.

La eficiencia final determinada para el método de extracción solvente fue de  $0.420 \pm 0.027$  (para  $k = 2$ ), significativamente menor que para el método de extracción cromatográfica, donde el valor de eficiencia fue de  $0.565 \pm 0.010$  (para  $k = 2$ ). Esta menor eficiencia es debida a que en la extracción solvente entra en juego el rendimiento químico del proceso de aislamiento únicamente del  $^{90}\text{Y}$ , además de ser necesario corregir la actividad final en base al tiempo transcurrido desde la separación del  $^{90}\text{Y}$ . Estos dos factores, contribuyen a disminuir la eficiencia de recuento. Por otro lado, la eficiencia de recuento de la extracción solvente debe incluir un paso previo de cálculo de rendimiento químico, que contribuye a aumentar la incertidumbre de esta eficiencia. Principalmente por esta razón, el método de extracción cromatográfica permite dar resultados con incertidumbres inferiores que el de extracción solvente, que lo serían aún más si se consiguiera reducir la incertidumbre del rendimiento químico para este método.

#### **5.6.4 Coste**

Por último, en lo que se refiere a costes, se ha realizado una valoración económica por muestra para cada método radioquímico, teniendo en cuenta los principales reactivos y materiales empleados. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Reactivos y materiales empleados	Extracción solvente, coste por muestra	Extracción cromatográfica, coste por muestra
HCl 35%		0.18 €
HNO <sub>3</sub> 65%		1.75 €
HDEHP	2.40 €	
Tolueno	0.66 €	
EDTA	0.23 €	
NaOH	0.22 €	
Resina Sr, cartucho de 2 mL		31.00 €
HCL 3M	0.15 €	
HCL 1M	0.13 €	
Tubos Falcon	0.45 €	0.45 €
Filtros de 0.45 mm	1.80 €	1.80 €
HNO <sub>3</sub> 4M		0.16 €
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90 €	
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		0.34 €
Resto de materiales, pequeñas cantidades de otros reactivos, indicadores, consumo de energía eléctrica, etc.	1.78 €	2.19 €
Suma de costes sin IVA	8.72 €	37.88 €
Costes con IVA	10.55 €	45.83 €

**Tabla 5-18:** Costes por muestra en los dos métodos radioquímicos empleados.

Como vemos, el coste por muestra en el método de extracción solvente es mucho menor que en el método de extracción cromatográfica, donde el incremento de costes se debe principalmente al cartucho de resina Sr, cuyo precio con IVA incluido asciende a 37.50 €. Este puede ser un aspecto determinante, sobre todo si el número de muestras es elevado.

### 5.6.5 Parámetros de la química verde

La preocupación por el medio ambiente y el cambio climático ha impulsado, especialmente en los últimos 30 años, el desarrollo de iniciativas encaminadas a reducir los efectos perjudiciales que el desarrollo industrial tiene en nuestro planeta; mejorando, por ejemplo, la gestión de los residuos a través del desarrollo e implantación de sistemas de gestión ambiental como los basados en la norma UNE-EN ISO 14001 (AENOR et al. 2015b).

En lo que a la industria química se refiere, en los años 90 del siglo XX, la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos, EPA (*Environmental Protection Agency*) comenzó a impulsar iniciativas que redujeran la contaminación producida por esta industria y fueran encaminadas a la protección del medio ambiente. Estas acciones sentaron las bases de la *Química verde* o *Química sostenible* (Mestres 2013), formulada en 12 principios básicos por Paul Anastas y John Warner en su libro “Green Chemistry: Theory and Practice” (P. T. Anastas and Warner 1998).

El interés por la química verde ha ido creciendo y acapara cada vez más la atención de la comunidad científica (Tobiszewski et al. 2009; Vila Verde et al. 2018; Sajid and Płotka-Wasyłka 2018; Jędrkiewicz et al. 2016; Hurtado-Sánchez et al. 2015; Vosough et al. 2015; Clarke et al. 2018). No obstante, sus parámetros de medición aun necesitan de un desarrollo detallado debido a la gran diversidad de matrices, analitos y métodos analíticos existentes. Los parámetros de medición más populares, como el *Factor E* (Sheldon 1992), la *Economía atómica* (Troost 1995), la *Eficiencia másica de reacción* (Curzons et al. 2001) o la *Eco escala* (van Aken, Streckowski, and Patiny 2006) fueron introducidos originalmente para evaluar la síntesis orgánica.

En este estudio, se han tratado de adaptar varios parámetros de la química verde a los procedimientos radioquímicos estudiados.

En primer lugar, se ha considerado la generación de residuos mediante el *Factor E* ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), definido como la relación entre la masa de los residuos generados y la masa del producto (P. Anastas and Eghbali 2010). En nuestro caso, el producto serían los 20 mL de solución que obtenemos al final del proceso para realizar el recuento Cerenkov:

$$Factor E = \frac{\text{masa de residuos}}{\text{masa de producto}} \quad (5.10)$$

En segundo lugar, mediante el *Factor H* ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (Sala and Goralczyk 2013), se ha considerado la relación entre la cantidad de sustancias potencialmente peligrosas empleadas (fundamentalmente ácidos y bases en distintas concentraciones, y disolventes orgánicos) y la masa del producto final:

$$Factor E = \frac{\text{masa total de sustancias peligrosas}}{\text{masa de producto}} \quad (5.11)$$

Finalmente, a través del *Factor Q* ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (NSF International 2015), se ha considerado el consumo total de energía del método radioquímico en relación con la masa de producto final:

$$Factor Q = \frac{\text{energía total consumida}}{\text{masa de producto}} \quad (5.12)$$

En la tabla siguiente, se muestran los resultados obtenidos por muestra tras aplicar cada uno de los métodos radioquímicos considerados:

Método	<i>Factor E</i> ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	<i>Factor H</i> ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	<i>Factor Q</i> ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Extracción solvente con HDEHP	15.6	15.6	$3.5 \times 10^{10}$
Extracción cromatográfica con resina Sr	7.64	13.3	$3.2 \times 10^{10}$

**Tabla 5-19:** Factores E, H y Q determinados para ambos métodos radioquímicos.

Para evaluar de manera relativa cada uno de los 3 parámetros anteriores, se ha definido un factor de *efecto ambiental relativo*, *EAR*, que se ha calculado estableciendo el peor valor de cada parámetro en 100% y normalizando todos los valores en consecuencia. Para clasificar los valores de *EAR*, se propone una escala de colores en el que el rojo corresponde a un efecto ambiental relativo alto ( $100\% < EAR < 76\%$ ), el naranja a un efecto ambiental relativo moderado ( $75\% < EAR < 51\%$ ), el amarillo a un efecto ambiental relativo aceptable ( $50\% < EAR < 26\%$ ) y el verde a un efecto ambiental relativo bajo ( $25\% < EAR < 0\%$ ). Por último, se

ha calculado el *EAR* total para cada método radioquímico como el promedio de los valores de obtenidos en cada parámetro de la química verde.

Método	<i>EAR</i> (Factor <i>E</i> )	<i>EAR</i> (Factor <i>H</i> )	<i>EAR</i> (Factor <i>Q</i> )	<i>EAR</i> total
Extracción solvente	100	100	100	100
Extracción cromatográfica	49	85	89	75

**Tabla 5-20:** Efecto ambiental relativo *EAR* (%) para el *factor E*, el *factor H* y el *factor Q* de ambos métodos radioquímicos.

Los resultados de la Tabla 5-20 indican que el método de extracción cromatográfica es el que menor efecto ambiental relativo tiene en los 3 parámetros considerados. En el *factor E*, observamos que genera prácticamente la mitad de residuos que el método de extracción solvente (Tabla 5-19). Esto es debido a que hay fases del proceso en las que las distintas soluciones empleadas se evaporan a sequedad, y la cantidad final de residuos es menor que en la extracción solvente.

En cuanto al *factor H*, encontramos valores similares para ambos métodos (15.6 y 13.3), ya que la cantidad de sustancias potencialmente peligrosas empleadas es del mismo orden, y el efecto ambiental relativo es alto en ambos métodos.

En el *factor Q*, observamos altos consumos energéticos y muy parecidos en ambos métodos, obteniéndose  $3.5 \times 10^{10} \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$  en la extracción solvente y  $3.2 \times 10^{10} \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$  en la extracción cromatográfica; con lo que el efecto ambiental relativo es alto en ambos casos. Esto es debido fundamentalmente al uso del horno para calcinar la muestra y al uso de la placa calefactora.

Como conclusión, podemos afirmar que el método de extracción solvente tiene un efecto ambiental relativo total más alto que método de extracción cromatográfica, cuyo valor relativo es moderado, estando la principal diferencia entre ambos métodos en la cantidad de residuos generados, que en la extracción cromatográfica es menor, según refleja el *factor E*. No hay una diferencia significativa en la cantidad de sustancias peligrosas generadas al aplicar ambos procedimientos, y el consumo energético es también similar, según reflejan los *factores H* y *Q* respectivamente.

## 6 Determinación de $^{90}\text{Sr}$ en moluscos bivalvos

### 6.1 Introducción

Para cumplir con los objetivos definidos al comienzo de esta tesis doctoral, se aplicará uno de los métodos radioquímicos estudiados para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  a una matriz de moluscos bivalvos. Seguidamente, se llevará a cabo su validación en esta matriz utilizando un material de referencia y realizando medidas en los dos espectrómetros de centelleo líquido caracterizados (Perkin Elmer Quantulus 1220 y el TDCR Hidex 300 SL), para luego poder comparar los resultados.

La motivación para este estudio deriva de los análisis de control radiológico que el Servicio de Radioisótopos debe realizar para diferentes administraciones públicas, y en este caso, en moluscos bivalvos. Así, por ejemplo, se han realizado rutinariamente análisis de moluscos en las Islas Baleares durante los años 2012 a 2018, cuyos resultados han sido recientemente publicados (Hurtado-Bermúdez et al. 2019).

El aseguramiento de la calidad de los resultados hace necesario estudiar y validar un método de medida de  $^{90}\text{Sr}$  para una matriz de molusco bivalvo, de modo que puedan obtenerse resultados fiables de las posibles concentraciones de actividad de este radioisótopo, que tanta importancia tiene a nivel medioambiental y para la salud humana.

Para realizar este análisis, y para los posteriores análisis rutinarios en el CITIUS, se eligió el método de extracción solvente con HDEHP, debido a que fue validado con éxito en la intercomparación CSN-CIEMAT 2018, además ser el método más rápido y económico como vimos en el capítulo anterior.

## 6.2 Matriz de estudio y muestras de referencia

### 6.2.1 Matriz de estudio

La matriz objeto de estudio se preparó a partir de muestras liofilizadas de mejillón, procedentes de las mencionadas campañas de control radiológico del año 2018, que habían sido previamente analizadas, obteniéndose como resultado concentraciones de  $^{90}\text{Sr}$  por debajo de la actividad mínima detectable. Se tomaron en total 220 g de mejillón, de tres muestras diferentes. Estas muestras, ya liofilizadas y molidas, se mezclaron durante 2 horas para conseguir su homogeneización.

### 6.2.2 Muestras de referencia

A partir de la matriz anterior, se prepararon 6 conjuntos de 3 muestras, 18 muestras en total, con una masa nominal de 10 g cada una. Estos conjuntos fueron fortificados y divididos en dos lotes iguales de 3 conjuntos de muestras cada uno, denominados “Lote 1” y “Lote 2”. El Lote 1 estaba destinado a ser medido en el Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos (CASEM) de la Universidad de Cádiz, empleando el espectrómetro de centelleo líquido Hidex 300 SL, mientras que el Lote 2 se debía medir en el Servicio de Radioisótopos empleando el espectrómetro de centello líquido Perkin Elmer Quantulus<sup>TM</sup> 1220.

Las muestras fueron fortificadas con el trazador de  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  ya empleado anteriormente en la caracterización de los espectrómetros de centelleo líquido. Las muestras de cada lote se prepararon y denominaron del siguiente modo:

**Lote 1**, compuesto por:

- Conjunto M1-UCA, formado por 3 muestras, denominadas M11-UCA, M12-UCA y M13-UCA, fortificadas con  $(1.0121 \pm 0.0010)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$
- Conjunto M2-UCA, formado por 3 muestras, denominadas M21-UCA, M22-UCA y M23-UCA, fortificadas con  $(0.5057 \pm 0.0005)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$
- Conjunto M3-UCA, formado por 3 muestras, denominadas M31-UCA, M32-UCA y M33-UCA, fortificadas con  $(0.1013 \pm 0.0005)$  g de trazador de  $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$

La actividad específica certificada del trazador, corregida a la fecha de medida de estas muestras (septiembre de 2019) era de  $(1769 \pm 16) \text{ Bq kg}^{-1}$  con incertidumbre expandida  $k = 2$ .

Conjunto	Actividad específica corregida ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Incertidumbre ( $k=2, 95\%$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
M1-UCA	178.9	2.1
M2-UCA	89.41	0.88
M3-UCA	17.89	0.17

**Tabla 6-1:** Actividades específicas de las muestras de referencia del Lote 1.

**Lote 2**, compuesto por:

- Conjunto M1-RDI, formado por 3 muestras, denominadas M11-RDI, M12-RDI y M13-RDI, fortificadas con  $(1.0121 \pm 0.0010) \text{ g}$  de trazador de  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$
- Conjunto M2-RDI, formado por 3 muestras, denominadas M21-RDI, M22-RDI y M23-RDI, fortificadas con  $(0.5057 \pm 0.0005) \text{ g}$  de trazador de  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$
- Conjunto M3-RDI, formado por 3 muestras, denominadas M31-RDI, M32-RDI y M33-RDI, fortificadas con  $(0.1013 \pm 0.0004) \text{ g}$  de trazador de  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$

La actividad específica certificada del trazador, corregida a la fecha de medida de estas muestras (27 de junio de 2021) era de  $(1696 \pm 16) \text{ Bq kg}^{-1}$  con incertidumbre expandida  $k = 2$ .

Conjunto	Actividad específica corregida ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Incertidumbre ( $k=2, 95\%$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
M1-RDI	171.6	1.7
M2-RDI	85.74	0.83
M3-RDI	17.17	0.17

**Tabla 6-2:** Actividades específicas de las muestras de referencia del Lote 2.

### 6.3 Resultados con el espectrómetro Hidex 300 SL

Se tomó el Lote 1, formado por las 9 muestras indicadas en el apartado anterior, a las que se les aplicó el método radioquímico de extracción solvente con HDEHP. Puesto que el periodo de semidesintegración del  $^{90}\text{Y}$  es de tan solo 2.67 días, las muestras se analizaron por conjuntos, para que pudieran comenzar a medirse cuanto antes en el espectrómetro de centelleo líquido y los tiempos de espera entre una muestra y la siguiente fueran cortos. Se preparó un blanco, identificado como BM, para verificar la ausencia de contaminación y realizar las medidas de fondo. El blanco se preparó partiendo de 60 mL de disolución de HCl 1M (paso 4 del método radioquímico, apartado 3.2.3) y se le aplicó el mismo procedimiento radioquímico que al resto de las muestras.

Las muestras y el blanco se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 4.2.2, empleando un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación, tanto para el fondo como para las muestras de referencia.

#### Medida de fondo:

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u(N_B)$ (cuentas)
BM	18000	8411	92

**Tabla 6-3:** Resultados con el espectrómetro Hidex 300 SL. Medida de fondo.

#### Medidas de las muestras y determinación de la actividad específica

Para todas las medidas, se tomó nota del tiempo de medida  $t_m$ , de las cuentas obtenidas  $N_m$ , y se estimaron sus incertidumbres asociadas. Después, se realizó la valoración con EDTA de cada muestra y se determinó el rendimiento químico del proceso, así como su incertidumbre, de acuerdo con las ecuaciones (3.2) y (3.3). Con estos datos, se calculó para cada muestra la actividad específica corregida  $A_{e,c}$  de acuerdo con la ecuación (5.1) y su incertidumbre según la ecuación (5.2). Como valor de eficiencia se tomó el obtenido en el apartado 4.2.3, junto con su incertidumbre:  $0.611 \pm 0.033$  para  $k = 2$ . Los resultados se corrigieron con el fondo usando las cuentas que aparecen en la Tabla 6-3.

Factor de color: Los valores TDCR obtenidos fueron superiores a 0.660, por lo que el grado de extinción se consideró despreciable y no se aplicó el factor de color para corregir la eficiencia.

En la Tabla 6-4 se resumen las medidas realizadas. En ella se indica la masa de muestra  $m_m$ , el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas  $N_m$ , el rendimiento químico  $r_q$ , el tiempo transcurrido desde la separación del itrio,  $t_l$  y la actividad específica corregida  $A_{e,c}$ , así como las incertidumbres asociadas a cada magnitud:

Código	$m_m$	$t_m$	$u(t_m)$	$N_m$	$u(N_m)$	$r_q$	$u(r_q)$	$t_l$	$u(t_l)$	$A_{e,c}$	$U(A_{e,c})$
	(g)	(s)	(cuentas)	(días)	( $\text{Bq kg}^{-1}$ )			( $k=2$ )			
M11-UCA	10.005	18000	2.9	20287	142	0.62	0.010	0.118	$4.8 \times 10^{-4}$	179.2	12.0
M12-UCA	10.011	18000	2.9	16507	128	0.44	0.010	0.326	$4.8 \times 10^{-4}$	181.5	13.6
M13-UCA	10.000	18000	2.9	22107	149	0.78	0.010	0.535	$4.8 \times 10^{-4}$	182.8	11.8
M21-UCA	10.000	18000	2.9	16071	127	0.76	0.010	0.119	$4.8 \times 10^{-4}$	93.9	6.8
M22-UCA	10.010	18000	2.9	14738	121	0.67	0.010	0.328	$4.8 \times 10^{-4}$	92.7	7.1
M23-UCA	10.000	18000	2.9	14517	120	0.69	0.010	0.536	$4.8 \times 10^{-4}$	92.1	7.2
M31-UCA	10.011	18000	2.9	9899	99	0.73	0.010	0.068	$4.8 \times 10^{-4}$	18.9	3.6
M32-UCA	10.006	18000	2.9	9606	98	0.61	0.010	0.276	$4.8 \times 10^{-4}$	19.2	4.5
M33-UCA	10.014	18000	2.9	9206	96	0.47	0.010	0.485	$4.8 \times 10^{-4}$	17.5	5.9

**Tabla 6-4:** Resultados con el espectrómetro Hidex 300 SL. Medidas de actividad.

Se obtuvieron rendimientos químicos que, entre los 3 conjuntos de muestras, oscilaron entre el 44% (0.44) y el 78% (0.78). Aplicando el criterio de aceptación/rechazo ya utilizado en el capítulo 5, por el que se descartarían aquellas muestras con rendimientos químicos inferiores a 0.30, en este caso no fue necesario descartar ninguna y los resultados se consideran adecuados para evaluar el método de medida seleccionado.

En el conjunto de muestras M1-UCA, formado por M11-UCA, M12-UCA y M13-UCA, el rendimiento químico osciló entre 0.44 y 0.78, obteniéndose valores de actividad que variaron entre  $179.2 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $182.8 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Sus diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre  $11.8 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $13.6 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

En el conjunto de muestras M2-UCA, formado por M21-UCA, M22-UCA y M23-UCA, el rendimiento químico osciló entre 0.67 y 0.76, obteniéndose valores de actividad que variaron entre  $92.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $93.9 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Sus diferencias están también en este caso cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre  $6.8 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $7.2 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

En el conjunto de muestras M3-UCA, formado por, M31-UCA, M32-UCA y M33-UCA, el rendimiento químico osciló entre 0.47 y 0.73, obteniéndose valores de actividad que variaron entre  $17.5 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $18.9 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Como en los casos anteriores, sus diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre  $3.6 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $5.9 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

Haciendo un promedio de los resultados obtenidos en la Tabla 6-4, se ha calculado un valor de actividad específica final para cada uno de los 3 conjuntos de muestras. Para estimar la incertidumbre de estos valores medios, se ha tomado la incertidumbre máxima de las medidas y se ha combinado con la desviación estándar obtenida en cada conjunto de muestras.

Por otra parte, se ha determinado el *Límite de Detección*,  $L_D$  y la *Actividad Mínima Detectable* (*AMD*) mediante las expresiones de Currie (Currie 1968), según las ecuaciones (2.27) y (2.28)

Además, en este caso se ha determinado el *Umbral de decisión*,  $a^*$  y el *Límite de detección*,  $a^\#$ , frecuentemente referido como *LID*, según la norma ISO 11929:2010 (ISO 2010). Para ello, se han empleado las ecuaciones (2.29) y (2.31) expuestas en el capítulo 2. La norma ISO 11929 se utiliza ampliamente en la actualidad para determinar los límites característicos en la medida de radiaciones ionizantes.

Los resultados son los siguientes:

Conjunto	$B$ (cpm)	$\tau$ (minutos)	$L_D$ (cpm)	$AMD$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$a^*$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$a^\#$ <i>LID</i> ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$A_{e,c}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
M1-UCA	28.0	300	1.43	3.9	3.3	7.2	181	14
M2-UCA	28.0	300	1.43	3.9	3.3	6.8	92.9	7.3
M3-UCA	28.0	300	1.43	3.9	3.3	7.3	18.5	6.0

**Tabla 6-5:** Resultados con el espectrómetro Hidex 300 SL. Resultados finales.

Nota: En la determinación del umbral de decisión  $a^*$  se ha considerado una incertidumbre para la actividad específica nula  $u(0) = 2.0 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $k = 1$ . Esta incertidumbre se determina a partir de la expresión (5.2) considerando un número de cuentas netas igual a cero.

Para comparar los resultados de Currie con los de la norma ISO 11929, debemos considerar la AMD y el LID, ya que ambos se miden en  $\text{Bq kg}^{-1}$  y ambos tienen por objeto expresar el límite inferior de actividad que puede medirse de manera fiable con el método.

La AMD tiene un valor fijo de  $3.9 \text{ Bq kg}^{-1}$ , que supone el 2.15%, el 4.20% y el 21.1% de las actividades específicas determinadas respectivamente.

El LID tiene un valor de  $7.2 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $6.8 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $7.3 \text{ Bq kg}^{-1}$  respectivamente y representa el 3.98%, 7.32% y 39.5% de las actividades específicas determinadas. Este parámetro considera en su expresión las incertidumbres de la actividad específica, tanto la incertidumbre de la actividad específica nula,  $u(0)$ , como la incertidumbre de la actividad específica obtenida  $u(A_{e,c})$ , aumentando su fiabilidad con respecto a otros parámetros que no consideran las incertidumbres de las actividades obtenidas. Aportar el LID junto al resultado final es por ello más coherente con el tratamiento matemático de estimación de incertidumbres considerado. No obstante, esta dependencia de la incertidumbre hace que los valores del LID sean en general superiores a los de la AMD, especialmente cuando la incertidumbre es significativa. La AMD, por el contrario, es menor que el LID en general y también en este caso, ya que no considera las incertidumbres de las actividades específicas y tiene un valor fijo e independiente de la actividad obtenida. La AMD representa un 54.2% del LID para M1-UCA, un 57.4% del LID para M2-UCA y un 53.4% para M3-UCA.

### 6.3.1 Validación de resultados

Al igual que en el capítulo 5, se ha optado por el método  $u\text{-score}$  para evaluar la compatibilidad de los resultados y validar el proceso de obtención de estos. El término  $u_{score}$  se ha determinado según la expresión (5.3).

En la tabla siguiente aparecen los valores experimentales finales de la Tabla 6-5, los valores de referencia de la Tabla 6-1 y los cálculos de  $u_{score}$ . Para este cálculo se han tomado las incertidumbres que figuran en la tabla reducidas a  $k = 1$ , por lo que se han dividido por sus

factores de cobertura  $k$ .  $V_{Lab}$  es el valor experimental obtenido por el laboratorio, con una incertidumbre típica combinada ( $k = 1$ )  $u_{Lab}$ , y  $V_{Ref}$  el valor de referencia, con una incertidumbre típica combinada  $u_{Ref}$ :

Conjunto	Actividad específica de referencia $V_{Ref}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre $U_{Ref}$ ( $k_{Ref} = 2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	Actividad específica obtenida $V_{Lab}$ (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertidumbre $U_{Lab}$ ( $k_{Lab} = 2$ ) (Bq kg <sup>-1</sup> )	$u_{score}$
M1-UCA	178.9	2.1	181	14	0.33
M2-UCA	89.41	0.88	92.9	7.3	0.96
M3-UCA	17.89	0.17	18.5	6.0	0.21

**Tabla 6-6:** Validación de resultados. Evaluación  $u$ -score.

Compatibilidad de los resultados:

Como ya se indicó en el capítulo 5, dado que las incertidumbres expandidas se han expresado con un nivel de confianza del 95%, tomaremos la condición de que  $u_{score} \leq 2$  para aceptar el resultado como satisfactorio. Según lo esto, vemos que todos los resultados son compatibles con los valores certificados, con un valor máximo de 1.1. Estos resultados nos permiten validar el método para la matriz de moluscos bivalvos considerada, así como validar por primera vez las medidas realizadas con el espectrómetro Hidex 300 SL para este propósito.

## 6.4 Resultados con el espectrómetro Perkin Elmer Quantulus<sup>TM</sup> 1220

Consideremos ahora en este apartado los resultados obtenidos con el espectrómetro Quantulus 1220. En lo que sigue a continuación, se ha seguido la misma sistemática y argumentación del apartado anterior, de modo que los resultados sean fácilmente comparables.

Se tomó el Lote 2, formado por las 9 muestras indicadas en el apartado anterior, a las que se les aplicó el método radioquímico de extracción solvente con HDEHP. Como en el caso anterior, las muestras se analizaron por conjuntos, para que pudieran comenzar a medirse cuanto antes en el espectrómetro de centelleo líquido y los tiempos de espera fueran cortos. Se

tomó un blanco, identificado como B6 para realizar verificar la ausencia de contaminación y realizar las medidas de fondo. El blanco se preparó El blanco se preparó partiendo de 60 mL de disolución de HCl 1M (paso 4 del método radioquímico, apartado 3.2.3) y se le aplicó el mismo procedimiento radioquímico que al resto de las muestras.

Las muestras y el blanco se midieron por radiación Cerenkov con la configuración descrita en el apartado 4.1.2, en un ciclo de 5 horas por muestra, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

#### Medida de fondo:

Código	$t_B$ (s)	$N_B$ (cuentas)	$u(N_B)$ (cuentas)
B6	18000	209	15

**Tabla 6-7:** Resultados con el espectrómetro Perkin Elmer Quantulus™ 1220. Medida de fondo.

#### Medidas de las muestras y determinación de la actividad específica

Para todas las medidas, se tomó nota del tiempo de medida  $t_m$ , de las cuentas obtenidas  $N_m$ , y se estimaron sus incertidumbres asociadas. Después, se realizó la valoración con EDTA de cada muestra y se determinó el rendimiento químico del proceso, así como su incertidumbre, de acuerdo con las ecuaciones (3.2) y (3.3). Con estos datos, se calculó para cada muestra la actividad específica corregida  $A_{e,c}$  de acuerdo con la ecuación (5.1) y su incertidumbre según la ecuación (5.2). Como valor de eficiencia se tomó el obtenido en el apartado 4.1.5, junto con su incertidumbre:  $0.420 \pm 0.027$  para  $k = 2$ . Los resultados se corrigieron con el fondo usando las cuentas que aparecen en la Tabla 6-7.

Factor de color: Se realizaron medidas de las razones de canales, obteniéndose valores superiores a 0.75, por lo que de nuevo se garantiza la extinción en la muestra y fue necesario aplicar el factor de color para corregir la eficiencia.

En la Tabla 6-8 se resumen las medidas realizadas. Al igual que para las medidas con el Hidex 300 SL, en ella se indica la masa de muestra  $m_m$ , el tiempo de medida  $t_m$ , las cuentas obtenidas

$N_m$ , el rendimiento químico  $r_q$ , el tiempo transcurrido desde la separación del itrio,  $t_I$  y la actividad específica corregida  $A_{e,c}$ , así como las incertidumbres asociadas a cada magnitud:

Código	$m_m$	$t_m$	$u(t_m)$	$N_m$	$u(N_m)$	$r_q$	$u(r_q)$	$t_I$	$u(t_I)$	$A_{e,c}$	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ )
	(g)	(s)		(cuentas)				(días)			
M11-RDI	10.001	18000	2.9	11558	108	0.84	0.010	0.086	$4.8 \times 10^{-4}$	171.0	8.7
M12-RDI	10.003	18000	2.9	10748	104	0.81	0.011	0.297	$4.8 \times 10^{-4}$	173.3	8.9
M13-RDI	10.006	18000	2.9	10715	104	0.89	0.010	0.717	$4.8 \times 10^{-4}$	175.1	8.9
M21-RDI	10.001	18000	2.9	6532	81	0.90	0.010	0.080	$4.8 \times 10^{-4}$	88.5	4.7
M22-RDI	10.007	18000	2.9	5397	73	0.82	0.010	0.290	$4.8 \times 10^{-4}$	84.2	4.7
M23-RDI	10.001	18000	2.9	5223	72	0.80	0.010	0.501	$4.8 \times 10^{-4}$	87.9	4.9
M31-RDI	10.006	18000	2.9	1467	38	0.88	0.010	0.101	$4.8 \times 10^{-4}$	18.0	1.4
M32-RDI	10.003	18000	2.9	1380	37	0.86	0.010	0.311	$4.8 \times 10^{-4}$	18.1	1.5
M33-RDI	10.006	18000	2.9	1191	35	0.82	0.010	0.522	$4.8 \times 10^{-4}$	16.9	1.5

**Tabla 6-8:** Resultados con el espectrómetro Perkin Elmer Quantulus<sup>TM</sup> 1220. Medidas de actividad.

En todas las muestras se obtuvieron rendimientos químicos superiores al 80% (0.80), llegando en un caso al 90% (0.90); por lo que, aplicando el criterio de aceptación/rechazo, los resultados se consideran adecuados para evaluar el método de medida.

En el conjunto de muestras M1-RDI, formado por M11-RDI, M12-RDI y M13-RDI, el rendimiento químico oscila entre 0.81 y 0.89, obteniéndose valores de actividad entre 173.3 Bq kg $^{-1}$  y 175.1 Bq kg $^{-1}$ . Sus diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre 8.7 Bq kg $^{-1}$  y 8.9 Bq kg $^{-1}$ .

En el conjunto de muestras M2-RDI, formado por M21-RDI, M22-RDI y M23-RDI, el rendimiento químico oscila entre 0.80 y 0.90, obteniéndose valores de actividad que varían entre 84.2 Bq kg $^{-1}$  y 88.5 Bq kg $^{-1}$ . Sus diferencias están también en este caso cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre 4.7 Bq kg $^{-1}$  y 4.9 Bq kg $^{-1}$ .

En el conjunto de muestras M3-RDI, formado por, M31-RDI, M32-RDI y M33-RDI, el rendimiento químico oscila entre 0.82 y 0.88, obteniéndose valores de actividad que varían

entre  $16.9 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $18.1 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Como en los casos anteriores, sus diferencias están cubiertas por el intervalo de incertidumbre expandida, que está entre  $1.4 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $1.5 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

Haciendo un promedio de los resultados de la Tabla 6-8, se ha calculado un valor de actividad específica final para cada uno de los 3 conjuntos de muestras. Para estimar la incertidumbre de estos valores medios, se ha tomado la incertidumbre máxima de las medidas y se ha combinado con la desviación estándar obtenida en cada conjunto de muestras.

Como en el apartado anterior, se ha determinado el *Límite de Detección*,  $L_D$ , y la *Actividad Mínima Detectable (AMD)* mediante las expresiones de Currie (Currie 1968), según las ecuaciones (2.27) y (2.28), y también se ha calculado el *Umbral de decisión*,  $a^*$  y el *Límite de detección*,  $a^\#$  o *LID*, según la norma ISO 11929:2010 (ISO 2010), empleando las ecuaciones (2.29) y (2.31).

Los resultados son los siguientes:

Conjunto	$B$ (cpm)	$\tau$ (minutos)	$L_D$ (cpm)	$AMD$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$a^*$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$a^\#$ <i>LID</i> ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$A_{e,c}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )
M1-RDI	0.70	300	0.23	0.86	0.51	1.3	173.1	8.9
M2-RDI	0.70	300	0.23	0.86	0.51	1.2	86.9	4.9
M3-RDI	0.70	300	0.23	0.86	0.51	1.1	17.7	1.5

**Tabla 6-9:** Resultados con el espectrómetro Perkin Elmer Quantulus<sup>TM</sup> 1220. Resultados finales.

Nota: En la determinación del umbral de decisión  $a^*$  se ha considerado una incertidumbre para la actividad específica nula  $u(0) = 0.31 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $k = 1$ . Esta incertidumbre se determina a partir de la expresión (5.2) considerando un número de cuentas netas igual a cero.

Para comparar los resultados de Currie con los de la norma ISO 11929, consideramos aquí también los valores de la AMD y el LID.

La AMD tiene un valor fijo de  $0.86 \text{ Bq kg}^{-1}$ , que supone el 0.50%, el 0.99% y el 4.86% de las actividades específicas determinadas respectivamente.

El LID tiene un valor de  $1.3 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $1.2 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $1.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  respectivamente y representa el 0.75%, 1.38% y 6.78% de las actividades específicas determinadas. Como ya comentamos en el apartado anterior, este parámetro considera en su expresión las incertidumbres de la actividad específica y ello contribuye a que los valores del LID sean en general superiores a los de la AMD. En este caso también se observa esta circunstancia. La AMD, por el contrario, es menor que el LID en general y también en este caso ya que, como comentamos, no considera las incertidumbres de las actividades específicas y tiene un valor fijo e independiente de la actividad obtenida. La AMD representa en este caso un 66.2% del LID para M1-RDI, un 71.6% del LID para M2-RDI y un 78.2% para M3-RDI.

### 6.4.1 Validación de resultados

Al igual que en la sección anterior, se ha optado por el método *u-score* para evaluar la compatibilidad de los resultados y validar el proceso de obtención de estos. El término *u-score* se ha determinado según la expresión (5.3).

En la tabla siguiente aparecen los valores experimentales finales de la Tabla 6-9, los valores de referencia de la Tabla 6-2 y los cálculos de *u-score*. Para este cálculo se han tomado las incertidumbres que figuran en la tabla reducidas a  $k=1$ , por lo que se han dividido por sus factores de cobertura  $k$ .  $V_{Lab}$  es el valor experimental obtenido por el laboratorio, con una incertidumbre típica combinada ( $k=1$ )  $u_{Lab}$ , y  $V_{Ref}$  el valor de referencia, con una incertidumbre típica combinada  $u_{Ref}$ :

Conjunto	Actividad específica de referencia $V_{Ref}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Incertidumbre $U_{Ref}$ ( $k_{Ref} = 2$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Actividad específica obtenida $V_{Lab}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	Incertidumbre $U_{Lab}$ ( $k_{Lab} = 2$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$u_{score}$
M1-RDI	171.6	1.7	173.1	8.9	0.35
M2-RDI	85.74	0.83	86.9	4.9	0.45
M3-RDI	17.17	0.17	17.7	1.5	0.70

**Tabla 6-10:** Validación de resultados. Evaluación *u-score*.

Compatibilidad de los resultados:

Como ya se ha indicado, dado que las incertidumbres expandidas se han expresado con un nivel de confianza del 95%, tomaremos la condición de que  $u_{score} \leq 2$  para aceptar el resultado como satisfactorio. Según lo esto, vemos que todos los resultados son compatibles con los valores certificados, con un valor máximo de 0.70. Estos resultados nos permiten validar el método para la matriz de moluscos bivalvos usando el espectrómetro Quantulus 1220 en las medidas.

## **6.5 Comparación de los resultados obtenidos usando dos espectrómetros diferentes**

En este apartado se comparan y discuten los resultados obtenidos al aplicar el método de extracción solvente a la matriz de moluscos bivalvos, realizando las medidas en los espectrómetros Hidex 300 SL y Quantulus 1220.

### **6.5.1 Aplicación del método a la matriz considerada**

Los resultados, tanto en el Servicio de Radioisótopos como en el CASEM de la Universidad de Cádiz, confirmaron que el método radioquímico seleccionado es adecuado para la matriz de moluscos bivalvos considerada. Tras aplicar el criterio de aceptación/rechazo, en ninguno de los laboratorios fue necesario descartar muestras por haber obtenido rendimientos químicos por debajo de 0.30 y las 9 muestras medidas en cada laboratorio se aceptaron para evaluar el método. Los rendimientos obtenidos en el CASEM oscilaron entre 0.44 y 0.78, con un valor medio de 0.64, mientras que los obtenidos en el Servicio de Radioisótopos oscilaron entre 0.80 y 0.90, con un valor medio de 0.85. Sin embargo, los procedimientos radioquímicos seguidos en ambos casos fueron idénticos, por lo que las diferencias en los valores del rendimiento pueden tener un origen aleatorio, basado en la dispersión que puede obtenerse al aplicar el mismo método en instalaciones diferentes con instrumental y reactivos distintos.

Podemos por tanto concluir que estos resultados, obtenidos en laboratorios diferentes, empleando equipos de laboratorio con características similares pero distintos y reactivos con las mismas concentraciones, pero con diferente trazabilidad, nos permiten asegurar que el

método radioquímico elegido se adapta muy satisfactoriamente a la matriz de moluscos bivalvos considerada.

## 6.5.2 Medidas realizadas

En cuanto a las medidas realizadas, se observaron claras diferencias entre los dos espectrómetros de centelleo líquido, especialmente en lo referente a las medidas de fondo.

### 6.5.2.1 Medidas del fondo radiactivo y su influencia

El espectrómetro Hidex 300 SL es un equipo con una avanzada tecnología, que ofrece una elevada eficiencia de recuento y que dispone de 3 tubos fotomultiplicadores de relativamente bajo fondo radiactivo. No obstante, el modelo empleado en esta memoria para realizar las medidas es el modelo estándar y su fondo es relativamente elevado. El fabricante dispone de otro modelo de bajo fondo, denominado Hidex 300 SL Ultra Low Level, que incorpora un blindaje de plomo adicional y un detector de guarda para reducir aún más el fondo en la medida. El espectrómetro Perkin Elmer Quantulus 1220 por el contrario, es un equipo diseñado para medidas de muy baja actividad, debido a su ultra bajo fondo, con una demostrada capacidad de medida de pequeñas concentraciones de actividad de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras ambientales (Vaca 1999; Mosqueda 2010).

Tanto el Hidex 300 SL como el Quantulus se configuraron para tomar lecturas durante 5 horas. En el Hidex 300 SL se obtuvo un valor de fondo  $B = 28.0$  cpm, mientras que el Quantulus 1220 este valor de fondo fue tan solo de 0.70 cpm. Estos valores han resultado determinantes en los resultados finales obtenidos y que se describen a continuación, debido a las implicaciones que el fondo tiene, tanto en la determinación de las incertidumbres de medida como en los límites característicos de la ISO 11929 y en los parámetros de límite de detección y AMD de Currie.

#### Influencia del fondo en la incertidumbre final, $L_D$ , AMD, $a^*$ y LID

En el Hidex 300 SL, las incertidumbres expandidas ( $k=2$ ) asociadas a las actividades específicas finales fueron de  $14 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $7.3 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $6.0 \text{ Bq kg}^{-1}$  respectivamente (Tabla 6-5). Expresadas de manera relativa, estas incertidumbres suponen el 7.73%, el 7.86% y el 32.4% de las actividades específicas respectivamente. En el Quantulus 1220, sin embargo, estas

incertidumbres expandidas ( $k=2$ ) fueron relativamente menores, suponiendo el 5.14%, el 5.64% y el 8.47% de las actividades específicas respectivamente. La diferencia en las incertidumbres relativas obtenidas con ambos equipos es especialmente notable en la medida de las actividades más bajas, donde la incertidumbre relativa en la medida del Hidex 300 SL es 3.8 veces superior a la incertidumbre de medida obtenida con el Quantulus 1220.

En el cálculo del umbral de decisión  $a^*$  y el límite de detección  $LID$  de la norma ISO 11929, así como en el límite de detección  $L_D$  de Currie y la  $AMD$  de Currie también observamos diferencias notables entre los resultados obtenidos con el espectrómetro Hidex 300 SL y los correspondientes del Quantulus 1220. En estos dos últimos parámetros, mientras que en el Hidex 300 SL se obtuvo un  $L_D = 1.43$  cpm y una  $AMD = 3.9$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  (Tabla 6-5), en el Quantulus 1220 estos valores fueron de tan solo 0.23 cpm y 0.86 Bq  $\text{kg}^{-1}$  (Tabla 6-9).

En cuanto al umbral de decisión  $a^*$  y el límite de detección  $LID$  de la norma ISO 11929, para el Hidex 300 SL, el valor de  $a^*$  fue de 3.3 Bq  $\text{kg}^{-1}$  y los valores del  $LID$  fueron de 7.2 Bq  $\text{kg}^{-1}$ , 6.8 Bq  $\text{kg}^{-1}$  y 7.3 Bq  $\text{kg}^{-1}$  respectivamente en cada una de las actividades específicas determinadas (Tabla 6-5). Los resultados obtenidos en el Quantulus 1220 fueron también inferiores en este caso, siendo para  $a^*$  de 0.51 Bq  $\text{kg}^{-1}$  y de 1.3 Bq  $\text{kg}^{-1}$ , 1.2 Bq  $\text{kg}^{-1}$  y 1.1 Bq  $\text{kg}^{-1}$  respectivamente para el  $LID$  (Tabla 6-9).

Para comprobar en qué medida afecta el fondo a la incertidumbre final y al resto de parámetros mencionados y si la diferencia entre los resultados obtenidos con los dos espectrómetros puede deberse principalmente a este término, se han simulado los cálculos realizados en el espectrómetro Hidex 300 SL asignando distintos recuentos a la medida de fondo. En concreto, se ha supuesto una reducción del número de cuentas del fondo de un 30%, 60%, 90%, 95% y 99%, se han recalculado las cuentas restantes de modo que los recuentos netos no varíen y se han determinado los valores que se hubieran obtenido con estos nuevos datos. En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos para el fondo original y para los distintos valores de fondo simulados. En la tabla se ha añadido el valor de incertidumbre para actividades específicas nulas  $u(0)$ , necesario para el cálculo del umbral de decisión según la ecuación (2.29) y para el  $LID$  según la ecuación (2.31) y se han expresado las incertidumbres expandidas de las actividades específicas de manera relativa, en porcentajes.

Conjunto	Reducción de fondo (%)	$B$ (cpm)	$u(0)$ ( $k=1$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$L_D$ (cpm)	$AMD$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$a^*$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$a^\#$ $LID$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$A_{e,c}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ ) ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )	$U(A_{e,c})$ ( $k=2$ ) (%)
M1-UCA	0	28.0	2.0	1.43	3.9	3.3	7.2	181	13.8	7.62
	30	19.6	1.6	1.20	3.3	2.7	5.9		13.4	7.40
	60	11.2	1.2	0.91	2.5	2.0	4.6		13.0	7.18
	90	2.80	0.62	0.46	1.3	1.0	2.6		12.6	6.96
	95	1.40	0.44	0.33	0.89	0.73	2.0		12.5	6.91
	99	0.28	0.20	0.15	0.41	0.32	1.2		12.5	6.91
M2-UCA	0	28.0	2.0	1.43	3.9	3.3	6.8	92.9	7.3	7.86
	30	19.6	1.6	1.20	3.3	2.7	5.6		6.9	7.43
	60	11.2	1.2	0.91	2.5	2.0	4.2		6.6	7.10
	90	2.80	0.62	0.46	1.3	1.0	2.3		6.3	6.78
	95	1.40	0.44	0.33	0.89	0.73	1.7		6.2	6.67
	99	0.28	0.20	0.15	0.41	0.32	0.9		6.2	6.67
M3-UCA	0	28.0	2.0	1.43	3.9	3.3	7.3	18.5	6.0	32.4
	30	19.6	1.6	1.20	3.3	2.7	5.9		5.2	28.1
	60	11.2	1.2	0.91	2.5	2.0	4.4		4.1	22.2
	90	2.80	0.62	0.46	1.3	1.0	2.2		2.7	14.6
	95	1.40	0.44	0.33	0.89	0.73	1.6		2.3	12.4
	99	0.28	0.20	0.15	0.41	0.32	0.77		2.0	10.8

**Tabla 6-11:** Simulación de resultados del espectrómetro Hidex 300 SL con diferentes medidas de fondo.

En cuanto a las incertidumbres finales, los resultados de la Tabla 6-11 muestran que la reducción del fondo afecta de manera más significativa a medida que disminuyen los valores de actividad específica; algo lógico considerando que las mayores tasas de recuento se ven en general menos afectadas por una variación del fondo radiactivo que las tasas de recuento más bajas y por ello, esto debe reflejarse en las incertidumbres de medida. En el conjunto de muestras M1-UCA, con mayor actividad específica, observamos que al reducir el fondo un 99%, la incertidumbre expandida se redujo del 7.62% al 6.91%. En el conjunto M2-UCA, esta reducción fue 7.86% al 6.67%. La reducción más drástica se produjo para el conjunto M3-UCA, el de menor actividad específica, donde observamos que al reducir el fondo un 99%, la

incertidumbre expandida se redujo del 32.4% al 10.8%, siendo ya comparable a la obtenida en las medidas del Quantulus 1220.

En lo referente al límite de detección  $L_D$  y  $AMD$  de Currie y al umbral de decisión  $a^*$  y  $LID$  de la ISO 11929, observamos una disminución progresiva a medida que disminuyen los valores del fondo, que se hace más acusada a partir del 90% de reducción.

Para el  $L_D$  y la  $AMD$  se observa que una reducción del 95% del fondo en el Hidex 300 SL permitiría obtener un  $L_D$  de 0.33 cpm y una  $AMD$  de  $0.89 \text{ Bq kg}^{-1}$ , resultados comparables a los conseguidos con el Quantulus 1220, que fueron de 0.23 cpm y  $0.86 \text{ Bq kg}^{-1}$  respectivamente (Tabla 6-9).

Considerando el umbral de decisión  $a^*$  y el  $LID$ , sería necesaria una reducción por encima del 95% del fondo, sobre el 97%, para obtener resultados comparables a los del Quantulus 1220, que fueron de  $0.51 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $a^*$  y de  $1.3 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $1.2 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $1.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  respectivamente para el  $LID$  (Tabla 6-9).

### 6.5.2.2 Medidas de actividad y validación de resultados

Los resultados de las actividades específicas finales determinados, tanto en el Servicio de Radioisótopos con el espectrómetro Quantulus 1220, como en el CASEM con el espectrómetro Hidex 300 SL fueron satisfactorios; obteniéndose en ambos casos valores compatibles con los de valores de referencia, que permiten validar el método radioquímico y los espectrómetros de centelleo utilizados para medir concentraciones de  $^{90}\text{Sr}$  en la matriz de moluscos bivalvos considerada. Como ya se ha comentado en el apartado anterior, las incertidumbres expandidas obtenidas con el Quantulus 1220 fueron menores en términos relativos a las obtenidas con el Hidex 300 SL, gracias fundamentalmente a la mayor capacidad de este equipo para reducir el fondo radiactivo y a que los rendimientos químicos obtenidos fueron mayores. No obstante, el espectrómetro Hidex 300 SL ha demostrado tener capacidad para medir concentraciones de actividad de  $^{90}\text{Sr}$  entre  $18 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $180 \text{ Bq kg}^{-1}$  de manera fiable y reproducible.

# 7 Método de Monte Carlo para la estimación de la incertidumbre en la determinación de <sup>90</sup>Sr. Comparación con el método GUM

## 7.1 Introducción y motivación

Abordamos en este capítulo el estudio del método de Monte Carlo de propagación de incertidumbres de medida como alternativa al método analítico desarrollado y aplicado en el transcurso de esta tesis doctoral. Como se expone en el capítulo 2, el método GUM o método analítico de propagación de incertidumbres, detallado en el documento JCGM 100:2008 (BIPM, IEC, et al. 2008a), parte de una función explícita de varias variables, denominadas magnitudes de entrada, que define el modelo de medición del mensurando o magnitud de salida. A esta función de medición, se le aplica un método matemático de propagación de incertidumbres basado en un desarrollo en serie de Taylor de primer orden, para obtener una nueva función de las magnitudes de entrada que expresa la incertidumbre asociada a la magnitud de salida.

El método de Monte Carlo (MCM) fue detallado en el documento JCGM 101 (BIPM, IEC, et al. 2008b). Es un método de propagación de incertidumbres basado en la aplicación de un algoritmo de Monte Carlo a la función modelo de la magnitud de salida, tomando como valores iniciales las estimaciones de las variables de entrada, sus incertidumbres y sus funciones de densidad de probabilidad asociadas.

En la actualidad, el método GUM de estimación de incertidumbres está muy extendido y es utilizado por laboratorios de ensayo en todo el mundo, en el campo de la radiactividad y en otros campos, para expresar las incertidumbres asociadas a sus resultados. Los laboratorios de radiactividad acreditados lo utilizan regularmente y también los no acreditados que han implementado procedimientos basados en normas internacionales o en guías internacionales que tienen este enfoque. Ejemplos de estos documentos son la serie de normas ISO 18589 (ISO

2019) para la medida de la radiactividad en suelos o las guías de la IAEA, como por ejemplo la guía para la determinación rápida de  $^{89}\text{Sr}$  y  $^{90}\text{Sr}$  en leche (IAEA 2013).

El MCM está mucho menos extendido que el método GUM, especialmente en el campo de la radiactividad, donde es difícil encontrar referencias de su aplicación.

El método de Monte Carlo es un método práctico para evaluar incertidumbres, que tiene relevancia cuando la linealización que se lleva a cabo con el método GUM mediante el desarrollo en serie de Taylor de primer orden (ley de propagación de incertidumbres) es inadecuada o cuando la función de densidad de probabilidad obtenida por Monte Carlo se aleja de la distribución gaussiana o de t-Student considerada a priori en el método GUM (BIPM, IEC, et al. 2008b).

El propósito de este estudio es doble. Por una parte, se pretende aplicar de manera práctica el método de Monte Carlo como alternativa al método GUM para estimar la incertidumbre en la determinación de la actividad de  $^{90}\text{Sr}$  con los métodos radioquímicos presentados en esta tesis doctoral. Por otra parte, se pretende comparar los resultados de las estimaciones de incertidumbre obtenidas por el método GUM con los del método de Monte Carlo para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$ .

## 7.2 Metodología del método de Monte Carlo

Como se ha comentado, el método de Monte Carlo se basa en la aplicación de un algoritmo matemático de Monte Carlo fijadas unas condiciones iniciales, que son las estimaciones de las variables de entrada de la función modelo, sus incertidumbres y las funciones de densidad de probabilidad asociadas a estas incertidumbres. Con esas condiciones de partida, se simulan valores aleatorios de las variables de entrada que cumplan con los criterios de dispersión que exige el intervalo de incertidumbre asociado a cada variable y su función de densidad de probabilidad.

La aplicación del método de Monte Carlo requiere por tanto utilizar herramientas informáticas para desarrollar el algoritmo. En la actualidad existen varias soluciones de software para llevar a cabo las simulaciones del MCM, algunas de ellas desarrolladas por institutos nacionales de

metrología, como NPLUnc\_101, desarrollada por el National Physical Laboratory del Reino Unido (NPL 2018), o NIST Uncertainty Machine (NIST 2015) desarrollada por el National Institute of Standards and Technology de E.E.U.U.

En este capítulo se presentan las simulaciones de Monte Carlo que se han realizado empleando NIST Uncertainty Machine, para las funciones modelo más relevantes utilizadas en los cálculos de los procedimientos descritos en esta tesis. Estos resultados se han comparado con los obtenidos por el método GUM expuestos en capítulos anteriores. Se han considerado las funciones modelo que definen el rendimiento químico, la eficiencia de recuento y la actividad específica final de <sup>90</sup>Sr. Estas funciones son muy similares en los dos métodos radioquímicos expuestos, con la diferencia de que, en el método de extracción solvente, aparece además el rendimiento químico como variable en la determinación de la eficiencia y de la actividad específica final de <sup>90</sup>Sr. Por esta razón, en el análisis comparativo desarrollado en este capítulo se ha considerado solo el método de extracción solvente, siendo análogo el análisis para el método de extracción con resinas cromatográficas.

### **7.2.1 NIST Uncertainty Machine**

En este estudio se ha optado por el uso de NIST Uncertainty Machine, por ser una novedosa y contrastada herramienta desarrollada por un instituto nacional de metrología de reconocido prestigio como es el NIST. Se trata de una aplicación basada en entorno web, desarrollada por Thomas Lafarge y Antonio Possolo (Lafarge and Possolo 2015). Para su programación, se utilizó el lenguaje o código R, que está orientado al análisis estadístico (R Core Team 1997). En este estudio se ha utilizado la versión 1.5 (Lafarge and Possolo 2020).

La pantalla principal de la aplicación está dividida en 4 secciones. La primera de ellas contiene una información introductoria sobre la herramienta y permite cargar un archivo con una configuración que se haya realizado previamente para repetir los cálculos. Contiene además un botón “reset” para borrar datos anteriores y un enlace para descargar el manual de usuario de la aplicación.

Seguidamente, encontramos la sección 1, donde tras seleccionar el número de variables de entrada, habremos de nombrar cada una de ellas y asignarle una distribución de probabilidad

concreta de la lista desplegable. Dependiendo la opción elegida, asignaremos después los valores a las variables de entrada (como un valor medio y una desviación estándar, como un límite superior e inferior, un valor constante, un número de grados de libertad, etc.). En el caso de que las variables de entrada no sean independientes y estén por tanto correlacionadas, en la sección 1 podremos activar esta opción e introducir la matriz de correlación. En esta tesis, como se comentó en el capítulo 2, se ha considerado que todas las variables de entrada de las funciones modelo son independientes y por ello no se ha considerado correlación entre ellas.

Después encontramos la sección 2, donde podemos elegir el número de simulaciones de la magnitud de salida, que por defecto es de un millón, y un número de partida para el generador de valores aleatorios. Cada vez que se ejecuta, la aplicación propone un número al azar inferior a 100 pero el usuario puede cambiarlo si lo desea. También en esta sección podremos indicar si deseamos que los intervalos de cobertura sean simétricos, de la forma  $y \pm k u(y)$ , que es la opción que hemos considerado en el modelo analítico.

Finalmente, encontramos la sección 3, donde debemos introducir la función modelo de medición del mensurando o magnitud de salida. Esta función deberá contener, como es lógico, todas las variables de entrada que se definieron en la sección 1 de la aplicación. Se trata pues de escribir la misma ecuación utilizada para definir la magnitud de salida. Como la aplicación está basada en código R, se debe respetar la sintaxis de este lenguaje a la hora de introducir la expresión.

Después de la sección 3 encontramos el botón “Ejecutar el cálculo” para ejecutar la simulación de Monte Carlo.

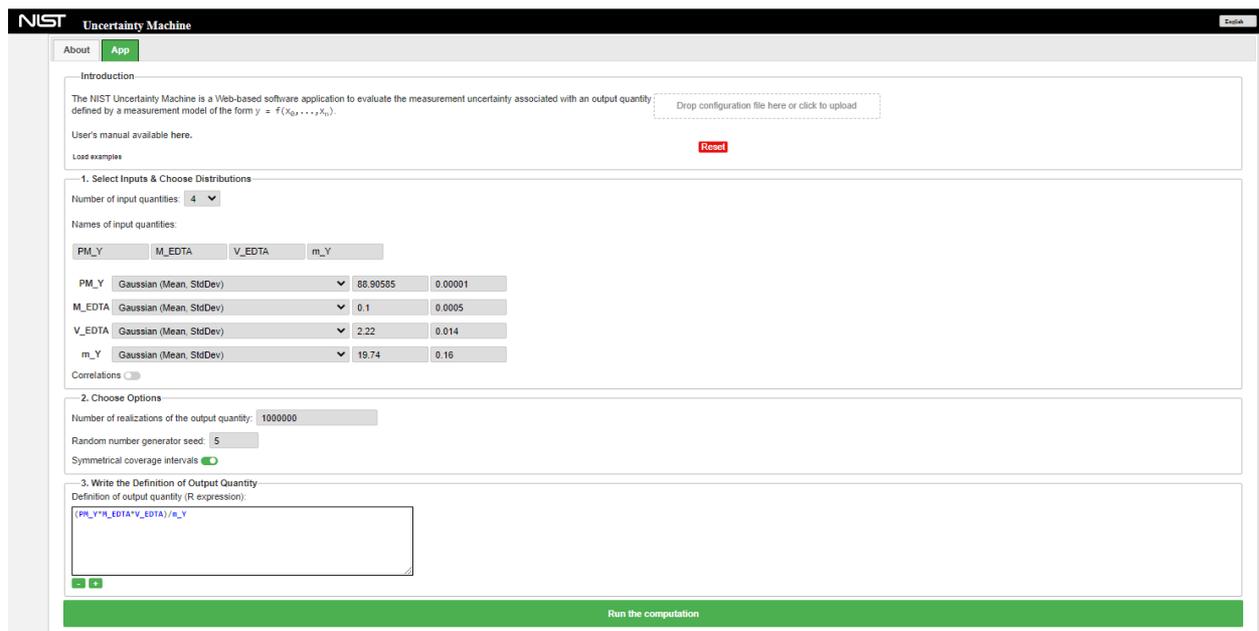


Figura 7-1: Pantalla principal de la aplicación NIST Uncertainty Machine.

## 7.3 Funciones modelo consideradas

En este apartado se consideran las funciones modelo del rendimiento químico, de la eficiencia del espectrómetro de centelleo en el procedimiento de extracción solvente y de la actividad específica final de <sup>90</sup>Sr siguiendo este procedimiento, que como se ha comentado, son las más relevantes e incluyen todas las variables de los cálculos realizados.

### 7.3.1 Rendimiento químico, $r_q$

Consideramos aquí la expresión (3.2) introducida en el apartado 3.2.4:

$$r_q = \frac{PM_Y M_{EDTA} V_{EDTA}}{m_Y}$$

En la aplicación NIST Uncertainty Machine, se definieron las variables  $PM_Y$ ,  $M_{EDTA}$ ,  $V_{EDTA}$  y  $m_Y$  y se introdujeron las estimaciones e incertidumbres determinadas en el apartado 3.2.4, que figuran en la tabla siguiente. Se consideraron las incertidumbres absolutas y se tomó un volumen de EDTA igual a 2.22 mL, que correspondía con el rendimiento del 100%,  $r_q=1$ ; para poder comparar fácilmente el valor obtenido con el valor relativo de incertidumbre

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

determinado en este apartado, que fue del 1.2% (0.012\*r<sub>q</sub>). Siguiendo las recomendaciones generales de expresión de incertidumbres, este resultado fue redondeado por exceso a 2 cifras significativas:

$$u(r_q) = r_q \sqrt{\left(\frac{0.001/2}{0.10}\right)^2 + \left(\frac{0.014}{2.22}\right)^2 + (0.0082)^2} = 0.012 r_q$$

El resultado antes del redondeo fue de 0.0114 r<sub>q</sub>.

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica (k = 1)	Distribución de probabilidad
PM <sub>Y</sub>	88.90585 gmol <sup>-1</sup>	u(PM <sub>Y</sub> ) = 0.001 / 2	Normal (gaussiana)
M <sub>EDTA</sub>	0.10 M	u(M <sub>EDTA</sub> ) = 0.001 / 2	Normal (gaussiana)
V <sub>EDTA</sub>	2.220 mL	u(V <sub>EDTA</sub> ) = 0.001 / 2	Normal (gaussiana)
m <sub>Y</sub>	19.74 mg	u(m <sub>Y</sub> ) = 0.16	Normal (gaussiana)

**Tabla 7-1:** Balance de contribuciones a la incertidumbre del rendimiento químico r<sub>q</sub>.

Los resultados fueron los siguientes:

===== RESULTS =====

Monte Carlo Method

Summary statistics for sample of size 1000000

ave = 0.9999  
 sd = 0.0114  
 median = 0.9999  
 mad = 0.011

Symmetrical coverage intervals

99% (0.970922, 1.02892) k = 2.5  
 95% (0.977522, 1.02232) k = 2  
 90% (0.981122, 1.01872) k = 1.6  
 68% (0.988622, 1.01122) k = 0.99

ANOVA (% Contributions)

	w/out Residual	w/ Residual
PM_Y	0.00	0.00
M_EDTA	19.22	19.21
V_EDTA	30.51	30.51
m_Y	50.27	50.27

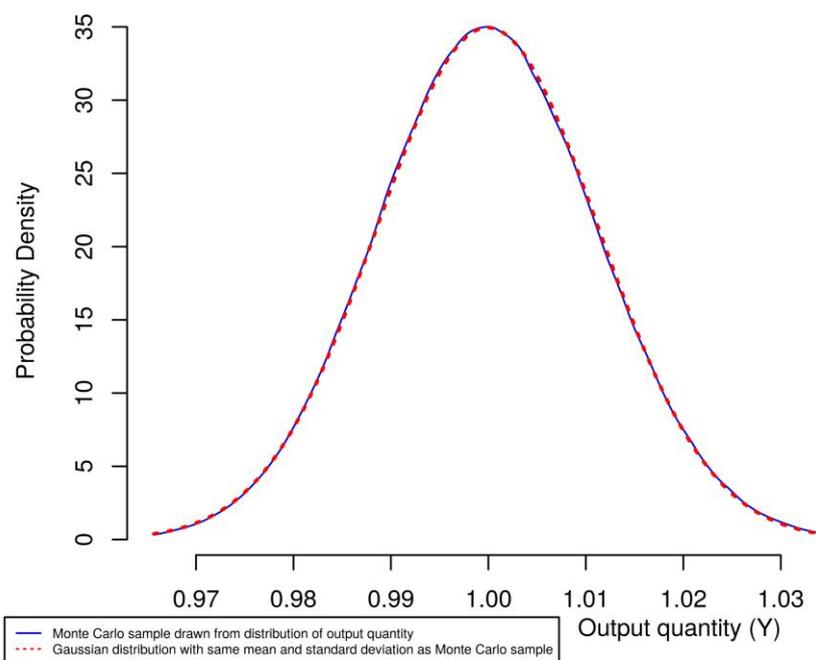
Residual NA 0.01

-----  
 Gauss's Formula (GUM's Linear Approximation)

$$y = 0.9999$$

$$u(y) = 0.0114$$

	SensitivityCoeffs	Percent.u2
PM_Y	0.011	9.7e-09
M_EDTA	10.000	1.9e+01
V_EDTA	0.450	3.0e+01
m_Y	-0.051	5.0e+01
Correlations	NA	0.0e+00



**Figura 7-2:** Gráfico de densidades de probabilidad para el rendimiento químico  $r_q$ . NIST Uncertainty Machine.

### 7.3.1.1 Análisis de resultados

Este primer caso del rendimiento químico se ha introducido para ilustrar la aplicación del método de Monte Carlo a una función a la que se le puede aplicar sin dificultad la ley de propagación de incertidumbres, considerando las incertidumbres de las variables de entrada en términos relativos, ecuación (3.3), en la que por ello todos los coeficientes de sensibilidad son iguales a la unidad (Tabla 3-6), y en la que las distribuciones de probabilidad de estas variables

son gaussianas. Según esto, el método de Monte Carlo debería arrojar resultados prácticamente iguales al método analítico, con un valor medio y una incertidumbre para  $k = 1$  (68%) muy similar a la que proporciona el método GUM. Efectivamente, comprobamos que el valor promedio que ofrecen los resultados de Monte Carlo es  $ave = 0.9999$ , muy próximo al valor 1 que habíamos considerado para el rendimiento químico, con una dispersión  $sd = 0.0114$ . Esta dispersión es la que habíamos considerado como incertidumbre para  $k = 1$  en el método GUM. Los resultados de Monte Carlo ofrecen también los cálculos de los intervalos de cobertura para diferentes factores  $k$ , obteniéndose un valor de (0.977522, 1.02232) para  $k = 2$ , que equivale a un intervalo simétrico de  $\pm 0.02232$  alrededor del valor medio promedio  $ave$ . Con el método GUM habríamos considerado un valor de  $u(r_q) = \pm 2 \times 0.0114 = \pm 0.0228$ , que es 0.00048 unidades mayor que el valor de Monte Carlo. En cualquier caso, estas diferencias son despreciables teniendo en cuenta las recomendaciones generales de redondeo de la incertidumbre expandida a 2 cifras significativas (BIPM, IEC, et al. 2008a).

Por último, los resultados de NIST Uncertainty Machine, ofrecen una representación gráfica de las funciones de densidad de probabilidad obtenidas por Monte Carlo y por el método GUM (Figura 7-2) considerando el mismo valor medio y desviación estándar de Monte Carlo. Con esto, se puede comprobar en qué medida la distribución gaussiana propuesta a priori con el método GUM se adapta a la distribución obtenida por Monte Carlo. En este caso, como ya hemos visto en los resultados comentados, la similitud entre ambos métodos es máxima y la distribución de Monte Carlo prácticamente coincide con la gaussiana del método GUM, con una pequeña diferencia que es la que se refleja en los intervalos de cobertura comentados.

### 7.3.2 Eficiencia de recuento, $\epsilon_{90Y}$

Consideramos en este apartado la expresión de la eficiencia de recuento para el método de extracción solvente, ecuación (4.12), que aparece en el apartado 4.1.5:

$$\epsilon_{90Y} = \frac{\Sigma_{e,c}}{A_{e,p,c} r_q m_m}$$

Sustituyendo en esta expresión las ecuaciones (4.3) y (4.11), tenemos:

$$\varepsilon_{90Y} = \frac{\sum e^{\lambda_{90Y} t_1}}{A_{e,p} e^{-\lambda_{90Sr} t_0} r_q m_m}$$

y sustituyendo finalmente la ecuación (4.1), se tiene:

$$\varepsilon_{90Y} = \frac{\left( \frac{N_m}{t_m} - \frac{N_B}{t_B} \right) e^{\lambda_{90Y} t_1}}{A_{e,p} e^{-\lambda_{90Sr} t_0} r_q m_m} \quad (7.1)$$

En el capítulo 4 aplicamos el método GUM a cada una de las ecuaciones que hemos sustituido en la ecuación (4.12). Primero estimamos la incertidumbre del índice de cuentas neto  $\Sigma_e$ , seguidamente la del índice de cuentas neto corregido  $\Sigma_{e,c}$ , después la incertidumbre de la actividad específica del patrón corregida  $A_{e,p,c}$  y finalmente la de la eficiencia para  $^{90}\text{Y}$ ,  $\varepsilon_{90Y}$ , conocida la incertidumbre del rendimiento químico  $r_q$  y de la masa de muestra  $m_m$ . Esta metodología es la que se aplica regularmente en los procedimientos de medida, porque simplifica los cálculos y facilita la estimación de incertidumbres.

En este caso, se ha aplicado el método de Monte Carlo directamente a la expresión (7.1) y se han comparado los resultados obtenidos con el método GUM. En el apartado 4.1.5 obtuvimos 4 valores de eficiencia, uno para cada uno de los patrones P5, P6, P7 y P8. Para hacer este ejemplo numérico, tomaremos uno de ellos, por ejemplo, el patrón P5. Los resultados aparecen en la Tabla 4-6 y la medida del fondo en la Tabla 4-5. El valor de la eficiencia fue de  $\varepsilon = 0.410 \pm 0.012$  para  $k = 2$ . Tenemos:

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad
$N_m$	13649 cuentas	116.8 cuentas	Poisson
$N_B$	589 cuentas	24.3 cuentas	Poisson
$t_m$	35540 s	$10/\sqrt{3}$ s	Rectangular
$t_b$	35543 s	$10/\sqrt{3}$ s	Rectangular
$\lambda_{90Y}$	0.25952 días <sup>-1</sup>	$1.3 \times 10^{-4}$ días <sup>-1</sup>	Normal (gaussiana)
$t_I$	1.30 días	$3.6 \times 10^{-4}/\sqrt{3}$ días	Rectangular
$A_{e,p}$	2376 Bq kg <sup>-1</sup>	10 Bq kg <sup>-1</sup>	Normal (gaussiana)
$\lambda_{90Sr}$	0.02407 años <sup>-1</sup>	$1.3 \times 10^{-5}$ años <sup>-1</sup>	Normal (gaussiana)
$t_0$	9.88 años	$0.0027/\sqrt{3}$ años	Rectangular
$r_q$	0.67	$0.0114 \times 0.67$	Normal (gaussiana)
$m_m$	$0.9971 \times 10^{-3}$ kg	$0.00082/2 \times 10^{-3}$ kg	Normal (gaussiana)

**Tabla 7-2:** Balance de contribuciones a la incertidumbre de la eficiencia de recuento  $r_q$ .

Los resultados fueron los siguientes:

===== RESULTS =====

Monte Carlo Method

Summary statistics for sample of size 1000000

ave = 0.4116  
 sd = 0.00626  
 median = 0.4115  
 mad = 0.0063

Symmetrical coverage intervals

99% (0.395553, 0.427553) k = 2.6  
 95% (0.399253, 0.423853) k = 2  
 90% (0.401253, 0.421853) k = 1.6  
 68% (0.405333, 0.417773) k = 0.99

ANOVA (% Contributions)

	w/out Residual	w/ Residual
N_m	34.34	34.34
N_B	1.55	1.55

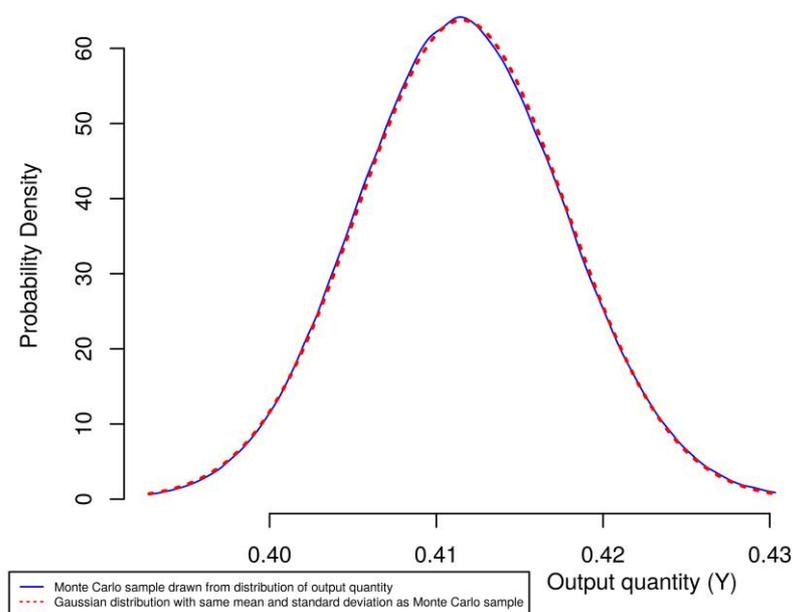
t_m	0.01	0.01
t_B	0.00	0.00
lambda_90Y	0.01	0.01
t_1	0.00	0.00
A_ep	7.75	7.74
lambda_90Sr	0.01	0.01
t_0	0.00	0.00
r_q	56.33	56.32
m_m	0.00	0.00
Residual	NA	0.02

-----  
 Gauss's Formula (GUM's Linear Approximation)

$$y = 0.4115$$

$$u(y) = 0.00626$$

	SensitivityCoeffs	Percent.u2
N_m	3.2e-05	3.5e+01
N_B	-3.2e-05	1.5e+00
t_m	-1.2e-05	1.2e-02
t_B	5.2e-07	2.3e-05
lambda_90Y	5.3e-01	1.2e-02
t_1	1.1e-01	1.3e-03
A_ep	-1.7e-04	7.7e+00
lambda_90Sr	4.1e+00	7.1e-03
t_0	9.9e-03	6.1e-04
r_q	-6.1e-01	5.6e+01
m_m	-4.1e+02	7.3e-04
Correlations	NA	0.0e+00



**Figura 7-3:** Gráfico de densidades de probabilidad para la eficiencia de recuento  $\varepsilon_{90Y}$ . NIST Uncertainty Machine.

### 7.3.2.1 Análisis de resultados

Para la expresión de la eficiencia de recuento en el patrón P5, los resultados de Monte Carlo nos dan un valor  $ave = 0.4116$ , con una dispersión  $sd = 0.00626$ . Con el método GUM, habíamos obtenido un valor de  $\varepsilon = 0.410 \pm 0.012$  ( $k = 2$ ), que es 0.0016 unidades mayor, un 0.39% más que el valor obtenido por Monte Carlo; de lo que se deduce que los resultados son prácticamente iguales. La aplicación NIST Uncertainty Machine también nos ofrece un resultado para el método GUM, obteniéndose un valor  $y = 0.4115$  con  $u(y) = 0.00626$  ( $k = 1$ ), que está muy próximo al valor de Monte Carlo, con una diferencia de tan solo 0.0001. En cualquier caso, las diferencias entre el valor que obtuvimos por el método GUM y los dos valores ofrecidos por la aplicación (valor de Monte Carlo y el valor GUM calculado) son pequeñas y están sobradamente cubiertas por el intervalo de incertidumbre de las medidas.

En cuanto a los intervalos de cobertura, para  $k = 2$ , el resultado de Monte Carlo es de (0.399253, 0.423853), que equivale a un intervalo simétrico de  $\pm 0.01225$  alrededor del valor medio determinado. El valor de incertidumbre que habíamos obtenido por el método GUM, que fue de 0.012, es 0.00025 unidades menor que el valor de Monte Carlo en este caso. Al igual que

en el rendimiento químico, las diferencias en la incertidumbre son despreciables con el redondeo a 2 cifras significativas.

En la representación gráfica de las funciones de densidad de probabilidad obtenidas por Monte Carlo y por el método GUM, encontramos una gran similitud y también en este caso, la distribución de Monte Carlo prácticamente coincide con la gaussiana del método GUM, con una pequeña diferencia que es la que se refleja en los intervalos de cobertura comentados.

Los resultados de Monte Carlo nos ofrecen también el porcentaje que representa cada una de las incertidumbres de las variables de entrada en el resultado final. Se trata de un análisis de varianzas titulado como ANOVA (% Contributions). Estos datos son interesantes porque nos dan información de qué contribuciones son las más importantes y cuáles podemos despreciar porque su contribución no es significativa. Esto es especialmente útil en expresiones complejas, donde a priori no resulta sencillo estimar el peso relativo de las contribuciones individuales. En este caso, comprobamos que las principales contribuciones son las incertidumbres del rendimiento químico,  $u(r_q)$  y del número de cuentas de la muestra  $u(N_m)$ , mientras que, por ejemplo, las incertidumbres de los tiempos de recuento son irrelevantes, como ya suponíamos por otro lado, y se podrían despreciar.

### 7.3.3 Actividad de <sup>90</sup>Sr, $A_{e,c}$

Por último, consideraremos la función modelo de la actividad específica de <sup>90</sup>Sr en el método de extracción solvente, ecuación (5.1), que aparece en el apartado 5.3:

$$A_{e,c} = \frac{\sum_{e,c}}{\epsilon_{90Y} m_m r_q}$$

Sustituyendo en esta expresión la ecuación (4.11), tenemos:

$$A_{e,c} = \frac{\sum_e e^{\lambda_{90Y} t_1}}{\epsilon_{90Y} m_m r_q}$$

y sustituyendo finalmente la ecuación (4.1), se tiene:

$$A_{e,c} = \frac{\left( \frac{N_m}{t_m} - \frac{N_B}{t_B} \right) e^{\lambda_{90Y} t_1}}{\mathcal{E}_{90Y} m_m r_q} \quad (7.2)$$

Al igual que en el apartado anterior, aplicaremos el método de Monte Carlo a la ecuación (7.2) y compararemos los resultados obtenidos con el método GUM. Para hacer el ejemplo numérico, tomaremos los valores del fondo que aparecen en la Tabla 5-4 y las primeras medidas de la Tabla 5-5, que corresponden a la muestra identificada como 473-A4. La actividad específica de <sup>90</sup>Sr que se obtuvo para esta muestra fue  $A_{e,c} = (195.1 \pm 14.3) \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $k = 2$ . Tenemos:

Magnitud	Estimación	Incertidumbre típica ( $k = 1$ )	Distribución de probabilidad
$N_m$	12427 cuentas	111.5 cuentas	Poisson
$N_B$	560 cuentas	23.7 cuentas	Poisson
$t_m$	35540 s	$10/\sqrt{3}$ s	Rectangular
$t_b$	35543 s	$10/\sqrt{3}$ s	Rectangular
$\lambda_{90Y}$	0.25952 días <sup>-1</sup>	$1.3 \times 10^{-4}$ días <sup>-1</sup>	Normal (gaussiana)
$t_1$	0.903 días	$2.5 \times 10^{-4}/\sqrt{3}$ días	Rectangular
$\mathcal{E}_{90Y}$	0.420	0.0135	Normal (gaussiana)
$r_q$	0.51	0.008	Normal (gaussiana)
$m_m$	$10.0300 \times 10^{-3}$ kg	$0.00082/2 \times 10^{-3}$ kg	Normal (gaussiana)

**Tabla 7-3:** Balance de contribuciones a la incertidumbre de la actividad específica de <sup>90</sup>Sr  $A_{e,c}$ .

Al introducir estos datos en NIST Uncertainty Machine, los resultados fueron los siguientes:

```
===== RESULTS =====
Monte Carlo Method
Summary statistics for sample of size 1000000
ave      = 196.2
sd       = 7.28
median   = 196
mad      = 7.2

Symmetrical coverage intervals
99% ( 177.236, 215.236)    k = 2.6
95% ( 181.936, 210.536)    k = 2
90% ( 184.236, 208.236)    k = 1.6
68% ( 189.016, 203.456)    k = 0.99
```

ANOVA (% Contributions)

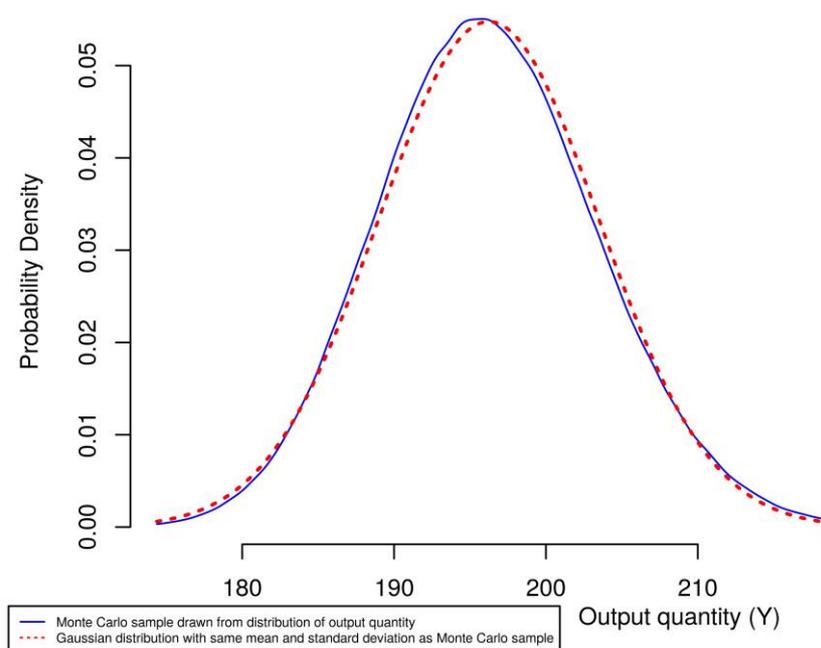
	w/out Residual	w/ Residual
N_m	6.48	6.47
N_B	0.33	0.33
t_m	0.00	0.00
t_B	0.00	0.00
lambda_90Y	0.00	0.00
t_l	0.00	0.00
e_90Y	75.28	75.14
m_m	0.00	0.00
r_q	17.90	17.87
Residual	NA	0.19

Gauss's Formula (GUM's Linear Approximation)

$$y = 196$$

$$u(y) = 7.26$$

	SensitivityCoeffs	Percent.u2
N_m	1.7e-02	6.5e+00
N_B	-1.7e-02	3.1e-01
t_m	-5.8e-03	2.1e-03
t_B	2.7e-04	4.8e-06
lambda_90Y	1.8e+02	1.0e-03
t_l	5.1e+01	1.0e-04
e_90Y	-4.7e+02	7.5e+01
m_m	-2.0e+04	1.2e-04
r_q	-3.8e+02	1.8e+01
Correlations	NA	0.0e+00



**Figura 7-4:** Gráfico de densidades de probabilidad para la actividad específica de  $^{90}\text{Sr}$   $A_{e,c}$ . NIST Uncertainty Machine.

### 7.3.3.1 Análisis de resultados

Los resultados de Monte Carlo nos dan un valor promedio para la actividad específica de  $^{90}\text{Sr}$   $ave = 196.2 \text{ Bq kg}^{-1}$ , con una dispersión  $sd = 7.28 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Con el método GUM habíamos obtenido un valor  $A_{e,c} = (195.1 \pm 14.3) \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $k=2$ , lo que supone  $1.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  menos, una diferencia de un 0.56% con respecto al valor de Monte Carlo. La aproximación lineal del método GUM realizada por la aplicación NIST Uncertainty Machine ofreció un resultado de  $(196 \pm 7.26) \text{ Bq Kg}^{-1}$ , un 0.10 % menor que el valor de Monte Carlo. En cualquier caso, las diferencias entre los 3 valores determinados están sobradamente cubiertas por el intervalo de incertidumbre de las medidas.

En cuanto a los intervalos de cobertura, el resultado de Monte Carlo es de (181.936, 210.536), que equivale a un intervalo simétrico de  $\pm 14.34$  alrededor del valor medio determinado por este método. El valor que habíamos obtenido por el método GUM es 0.04 unidades menor que el valor de Monte Carlo. Hemos mantenido una resolución de 3 cifras significativas en la incertidumbre expandida para tener suficiente resolución en la comparación de resultados.

Vemos también en este caso que las diferencias en la incertidumbre son despreciables con el redondeo a 2 cifras significativas.

En la representación gráfica de las funciones de densidad de probabilidad obtenidas por Monte Carlo y por el método GUM, encontramos una gran similitud en la distribución de probabilidad gaussiana, aunque observamos en este caso un pequeño desplazamiento relativo entre ambas curvas, que se debe a la diferencia en el valor promedio calculado por ambos métodos.

En el análisis de varianzas ANOVA (% Contributions) vemos que en este caso el mayor peso relativo de las contribuciones a la incertidumbre corresponde a la eficiencia, en primer lugar, con un 75.28%. En segundo lugar, tenemos el rendimiento químico, con un 17.90% y, por último, al recuento de la muestra, con un 6.48%. Comprobamos, por tanto, que para el resultado final de la actividad de <sup>90</sup>Sr por el método de extracción solvente, es de suma importancia una correcta determinación de la eficiencia y del rendimiento químico, así como una exhaustiva estimación de sus incertidumbres.

## 7.4 Conclusión del análisis comparativo

Del análisis comparativo realizado en el apartado anterior, podemos extraer las siguientes conclusiones:

En primer lugar, podemos concluir que el método de Monte Carlo es una herramienta eficaz para la estimación directa de la incertidumbre de las magnitudes de salida, partiendo de las contribuciones individuales de las variables de entrada. Esto es especialmente útil en expresiones complejas, en las que la aplicación del método GUM puede resultar tediosa y dar lugar a errores de cálculo y/o de redondeo.

En segundo lugar, el análisis comparativo nos permite validar los resultados obtenidos con el método GUM en capítulos anteriores. Las diferencias entre los valores de las magnitudes de salida obtenidos por ambos métodos son muy pequeñas, llegando a ser los resultados prácticamente iguales, como se indica en los análisis realizados; con una diferencia máxima de un 0.56%, obtenida en la expresión de la actividad de <sup>90</sup>Sr, cuya incertidumbre asociada en nuestro ejemplo era de un 7.3% ( $k = 2$ ). Estas diferencias entre los valores de las magnitudes

de salida siempre han estado sobradamente cubiertas por los intervalos de incertidumbres. Además, las diferencias entre los intervalos de incertidumbre obtenidos por el método GUM y por el método de Monte Carlo han sido también extremadamente pequeñas, estando en el entorno de la cuarta cifra significativa; y siendo por lo tanto despreciables siguiendo las recomendaciones generales de redondeo de las incertidumbres a dos cifras significativas como máximo (apartado 7.2.6 de la GUM) (BIPM, IEC, et al. 2008a).

En tercer lugar, el resultado del análisis de varianzas ANOVA, que se obtiene a partir de Monte Carlo, aporta información útil sobre el porcentaje relativo que cada una de las contribuciones de las magnitudes de entrada tiene en la incertidumbre final. Esto permite identificar las contribuciones más importantes y optimizar su incertidumbre en determinaciones futuras, y despreciar las que resulten irrelevantes en el resultado final.

## **7.5 Anexo. Datos de configuración para NIST Uncertainty Machine de las expresiones consideradas en este capítulo**

A continuación, se ofrecen los datos de configuración de NIST Uncertainty Machine para las 3 expresiones consideradas en este capítulo, que permiten reproducir los cálculos aquí presentados. Para ello, con cada conjunto de datos facilitados, se puede crear un archivo de tipo texto y cargarlo en la sección “Introduction” de la aplicación.

### Rendimiento químico:

```
version=1.5
seed=5
nbVar=4
nbReal=1000000
variable0=PM_Y;7;88.90585;0.00001
variable1=M_EDTA;7;0.1;0.0005
variable2=V_EDTA;7;2.22;0.014
variable3=m_Y;7;19.74;0.16
expression=(PM_Y*M_EDTA*V_EDTA)/m_Y
outputFile=./UserData/4fc025e9/results
symmetrical=true
correlation=false
```

### Eficiencia de recuento:

```
version=1.5
seed=5
nbVar=11
```

---

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

```
nbReal=1000000
variable0=N_m;29;13649
variable1=N_B;29;589
variable2=t_m;9;35540;5.773
variable3=t_B;9;35543;5.773
variable4=lambda_90Y;7;0.25952;1.3e-4
variable5=t_1;9;1.30;2.085e-4
variable6=A_ep;7;2376;10
variable7=lambda_90Sr;7;0.02407;1.3e-5
variable8=t_0;9;9.88;0.00156
variable9=r_q;7;0.67;0.007638
variable10=m_m;7;0.0009971;0.000000041
expression=((N_m/t_m-N_B/t_B)*exp(lambda_90Y*t_1))/(A_ep*exp((-1)*lambda_90Sr*t_0)*r_q*m_m)
outputFile=./UserData/3f81b95b/results
symmetrical=true
correlation=false
```

#### Actividad específica de <sup>90</sup>Sr:

```
version=1.5
seed=5
nbVar=9
nbReal=1000000
variable0=N_m;29;12427
variable1=N_B;29;589
variable2=t_m;9;35540;5.773
variable3=t_B;9;35543;5.773
variable4=lambda_90Y;7;0.25952;1.3e-4
variable5=t_1;9;0.903;1.443e-4
variable6=e_90Y;7;0.420;0.0135
variable7=m_m;7;10.0300e-3;0.00041e-3
variable8=r_q;7;0.51;0.0080
expression=((N_m/t_m-N_B/t_B)*exp(lambda_90Y*t_1))/(e_90Y*m_m*r_q)
outputFile=./UserData/e8fd7bbb/results
symmetrical=true
correlation=false
```

## 8 Resumen y conclusiones

En este capítulo se exponen los principales resultados y conclusiones que pueden extraerse de esta tesis doctoral.

Como resultado general, la investigación realizada supone una serie de avances en las diversas áreas que se comentan a continuación:

- Se han realizado avances en la optimización de los métodos radioquímicos para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  por radiación Cerenkov en muestras biológicas, tanto a nivel de su puesta a punto e implantación en laboratorio, como en el desarrollo de una nueva sistemática de estimación de las incertidumbres de medida en los procedimientos estudiados.
- Es novedoso el análisis comparativo de los procedimientos radioquímicos realizado a lo largo de toda esta memoria, en base a diferentes aspectos, que van desde cuestiones puramente metodológicas como la determinación de los rendimientos químicos, hasta un novedoso análisis comparativo basado en parámetros de la química verde.
- Se han realizado avances en cuanto a la caracterización de la instrumentación empleada, considerando la calibración de todos los equipos relevantes desde el inicio del proceso y las contribuciones a la incertidumbre final de todo el instrumental empleado; comenzando por las balanzas analíticas o el material volumétrico implicado en las medidas y terminando con los espectrómetros de centelleo líquido utilizados. En estos equipos, se ha caracterizado con precisión su eficiencia de recuento para las medidas por radiación Cerenkov y se ha definido un factor para corregir esta eficiencia en función de la extinción de la señal medida debido al color de la muestra. Para determinar el factor de color, se han propuesto dos métodos novedosos. En el primero de ellos, aplicado al espectrómetro Quantulus 1220, a partir de un conjunto de patrones coloreados se ha relacionado la eficiencia obtenida en cada uno de ellos con su absorbancia, medida con un espectrofotómetro UV/VIS. En el segundo método, aplicado al espectrómetro Hidex 300 SL, el factor de color se ha determinado a partir de la relación entre la eficiencia de

---

recuento obtenida con los patrones de color y el parámetro  $TDCR$ , calculado en base a las medidas en doble y triple coincidencia que permite realizar este instrumento. Es asimismo novedoso el análisis comparativo de estos dos espectrómetros llevado a cabo para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  por radiación Cerenkov en una matriz de moluscos bivalvos. Los resultados permitieron validar el método radioquímico empleado para la matriz considerada y para ambos espectrómetros, así como hacer consideraciones sobre las limitaciones de uso en cada uno de ellos, principalmente teniendo en cuenta su capacidad para reducir el fondo radiactivo en las medidas.

- Además, son destacables los avances en la validación de los métodos radioquímicos estudiados, empleando diferentes materiales de referencia certificados. En estos procesos de validación se ha aplicado un estricto criterio de compatibilidad, como es el método  $u$ -score. Es de especial importancia el éxito de la participación en la intercomparación oficial del Consejo de Seguridad Nuclear CSN-CIEMAT 2018 que incluía la medida de  $^{90}\text{Sr}$  en una matriz de leche en polvo, en la que también participaron laboratorios nacionales de primer nivel, y en la que se obtuvo un excelente resultado  $z$ -score = - 0.1, cuando el límite era  $|z\text{-score}| \leq 2.0$  para un desempeño “satisfactorio”. Este resultado ha servido como prueba adicional de validación externa del método radioquímico de extracción solvente optimizado en esta memoria.

- Se ha adoptado un nuevo enfoque metodológico en el Servicio de Radioisótopos y en el Grupo de Física Nuclear Aplicada, acorde con los requisitos de los sistemas de calidad basados en la norma UNE-EN ISO 9001 (AENOR et al. 2015a) y con los requisitos generales de competencia técnica de laboratorios de ensayo basados en la norma UNE-EN ISO 17025 (AENOR et al. 2017), en el que se pone especial atención en el aseguramiento de la calidad de los resultados, mediante el control de todas las etapas del proceso y el mantenimiento de la garantía de trazabilidad de las medidas realizadas.

- Estrechamente relacionado con el punto anterior, de manera transversal y a lo largo de toda esta memoria, se ha aplicado una nueva metodología de análisis y estimación de la incertidumbre de medida, basada en la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (GUM) (BIPM, IEC, et al. 2008a). En este contexto, se ha realizado un exhaustivo análisis de todas las contribuciones a la incertidumbre, partiendo de las

diferentes ecuaciones utilizadas en el proceso de determinación de la concentración de actividad de  $^{90}\text{Sr}$ .

• Por último, constituye también un avance destacable la aplicación de un segundo modelo de estimación de incertidumbres a las ecuaciones referidas en el punto anterior, basado en un algoritmo de Monte Carlo (BIPM, IEC, et al. 2008b). Este método, denominado método de Monte Carlo en los capítulos anteriores, se ha comparado con el método basado en la GUM, permitiendo validar los resultados de este y ofrecer una nueva alternativa de estimación de las incertidumbres de medida en la determinación del  $^{90}\text{Sr}$  con los procedimientos estudiados.

Seguidamente, se exponen los principales resultados y conclusiones de esta tesis doctoral.

En el capítulo 3, como punto de partida de este estudio, se reevaluaron y pusieron a punto dos métodos radioquímicos diferentes para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en muestras biológicas y sedimentos; el primero de ellos basado en la extracción solvente del  $^{90}\text{Y}$  empleando HDEHP, y el segundo basado en la extracción cromatográfica del  $^{90}\text{Sr}$  mediante resinas comerciales Sr de Triskem International. En ambos procedimientos, el  $^{90}\text{Sr}$  se determinó indirectamente a través de su hijo, el  $^{90}\text{Y}$ , mediante radiación Cerenkov utilizando espectrómetros de centelleo líquido. En el caso de la extracción solvente con HDEHP, el  $^{90}\text{Y}$  aislado se mide inmediatamente y en el caso de la extracción cromatográfica, se esperan al menos 22 días para que, a partir del  $^{90}\text{Sr}$  aislado, se alcance de nuevo el equilibrio secular  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ . El estudio de estos dos métodos radioquímicos nos permite establecer las siguientes conclusiones:

1. En el método de extracción solvente es clave, además de, obviamente, pesar correctamente la cantidad de muestra utilizada, determinar con exactitud la cantidad de solución portadora de itrio añadida y la concentración de esta, ya que influyen de manera importante en el cálculo del rendimiento químico del proceso, el cual es determinante en el resultado final. Por todo ello, es necesario realizar una correcta calibración de la balanza analítica y de la pipeta empleadas, antes de su utilización, considerando las principales fuentes de incertidumbre asociadas, como las masas patrón en el caso de la

balanza, su comportamiento a largo plazo, la dispersión de las medidas realizadas y la resolución de los instrumentos.

2. En la valoración complexométrica que se lleva a cabo en el método de extracción solvente para determinar el rendimiento químico, es asimismo crucial determinar correctamente la concentración de EDTA (0.1 M) y el volumen que se añade de esta solución hasta observar el viraje de rojo a amarillo, ya que estos dos factores son también determinantes en cálculo del rendimiento químico final. Esta cuestión nos lleva, como en el caso anterior, a asegurar la calibración previa de los equipos involucrados, y a realizar cuidadosamente las medidas y estimar las incertidumbres de acuerdo con las expresiones propuestas en esta memoria.
3. En el método de extracción cromatográfica, la concentración de ácido nítrico 4 M se ha actualizado respecto a métodos anteriores, que usaban ácido nítrico 8 M, tanto para el acondicionamiento de la resina como para la disolución del oxalato de estroncio antes de la fase cromatográfica, (véase el apartado 3.3.4). En las pruebas realizadas con estas dos molaridades, se observó que con la concentración de 8 M tan solo quedaba retenido en la resina Sr el 2.45% del  $^{90}\text{Sr}$  inicial, mientras que con la concentración de 4 M el porcentaje de retención medio subió al 74%. Esto demuestra la conveniencia de emplear ácido nítrico 4 M en las fases comentadas en el apartado 3.3.4. Este rango de molaridades entre 1 M y 6 M, sin llegar a 8 M, también es sugerido por (Nóra Vajda and Kim 2010a). Además, explica la molaridad empleada en las pruebas de capacidad máxima que aparecen en el certificado de análisis de la resina Sr utilizada, que resulta ser de 3.1 M.
4. En el método de extracción cromatográfica, son asimismo aplicables las mismas consideraciones hechas en la conclusión 1 en cuanto a la correcta realización de las medidas para determinar con exactitud el rendimiento químico, y calibrar correctamente los instrumentos utilizados para así reducir al mínimo las incertidumbres asociadas.
5. Como parte importante de la optimización, se determinó exhaustivamente el rendimiento químico de los procedimientos radioquímicos y sus incertidumbres asociadas. Este parámetro influye significativamente en los resultados, especialmente en el método de extracción solvente con HDEHP, donde su incertidumbre es la principal contribución a

la incertidumbre final. En ese método se obtuvo una incertidumbre relativa para  $k = 1$  del 1.2%. En el método de extracción cromatográfica con resinas Sr, la menor incertidumbre relativa para  $k = 1$  fue del 2.0%, pudiendo llegar hasta el 2.7% según la cantidad de oxalato de Sr recuperado.

En el capítulo 4 se abordó la caracterización de los dos espectrómetros de centelleo líquido empleados en esta memoria: el Perkin Elmer Quantulus 1220 y el Hidex 300 SL. En ambos equipos se puso a punto la configuración más adecuada para la medida de  $^{90}\text{Y}$  por radiación Cerenkov. El Quantulus 1220 se describe en primer lugar y se determinó su eficiencia de recuento con patrones de  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  en equilibrio secular y también con patrones solo de  $^{90}\text{Y}$ , quedando caracterizado para los dos métodos radioquímicos considerados en esta memoria. Este instrumento se utilizó asimismo para analizar factores que afectan a la eficiencia de recuento, como el tipo de vial empleado y el color de la muestra. Del análisis de los resultados podemos extraer las siguientes conclusiones:

6. La eficiencia de recuento del espectrómetro de centelleo líquido utilizado y su incertidumbre asociada son dos de los aspectos que más influencia tienen en el resultado final de concentración de actividad de  $^{90}\text{Sr}$ . En este estudio se ha realizado una determinación exhaustiva de estos parámetros en los dos espectrómetros empleados. En el Quantulus 1220 se caracterizó la eficiencia de recuento para los dos métodos radioquímicos. La caracterización para la extracción cromatográfica permitió obtener una eficiencia de recuento de  $0.565 \pm 0.010$  (para  $k = 2$ ); superior al valor obtenido para el método de extracción solvente, que fue de  $0.420 \pm 0.027$  (para  $k = 2$ ), y que además se consiguió con una incertidumbre mayor debido a la incertidumbre que introduce la preparación de los patrones de  $^{90}\text{Y}$ , a los que se les debe aplicar el método de extracción solvente para aislar este isótopo del  $^{90}\text{Sr}$ . En la caracterización de eficiencia para la extracción cromatográfica, sin embargo, se utilizan patrones preparados directamente con trazador de  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  en equilibrio secular, y estos patrones no sufren la dispersión y el aumento de incertidumbre que supone la aplicación del método radioquímico.
7. En cuanto a los factores que afectan a la eficiencia, se analizó en primer lugar el tipo de vial empleado. Los resultados confirman trabajos anteriores en los que el material

del vial influye decisivamente en los valores de las medidas de fondo. Se utilizaron viales de 20 mL fabricados en vidrio y en polietileno. Los valores de fondo fueron en promedio de 5.92 cpm para el vidrio y de 0.90 cpm para el polietileno (Tabla 4-2). La figura de mérito  $FOM$  definida en la ecuación (4.4) fue 7.8 veces superior en promedio para el polietileno que para el vidrio, lo que confirma la idoneidad del uso del polietileno y concuerda con los resultados obtenidos en otros estudios (Villa Alfageme 2004; Mosqueda 2010).

8. En cuanto al color de la muestra, los resultados confirman una reducción significativa del número de cuentas obtenidas al aumentar la intensidad del color, lo que conlleva asimismo una disminución creciente de la eficiencia de recuento. Este estudio se realizó con 8 patrones de  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  coloreados en intensidades crecientes y con un patrón sin colorear. El factor de color  $f_c$ , definido para corregir esta eficiencia de recuento como la relación entre la eficiencia obtenida con el patrón coloreado y la correspondiente del patrón sin colorear, ecuación (4.16), se determinó con dos métodos diferentes. En el primero de ellos, basado en la razón de canales CR entre dos ventanas del espectro medido, el factor de color se relacionó con el parámetro CR mediante una función cuadrática (Figura 4-4), obteniéndose un coeficiente de regresión  $R^2$  igual a 0.9984. El segundo método se basó en la medida de la absorbancia  $A$  de los patrones, utilizando el espectrofotómetro UV/VIS Merck Spectroquant© Pharo 300 (apartado 1.9). El factor de color en este caso se relacionó con el parámetro  $A$  mediante una función logarítmica (Figura 4-5) obteniéndose un coeficiente de regresión  $R^2$  igual a 0.9849. Los resultados de ambos métodos nos permiten concluir que el método de la razón de canales es más adecuado para determinar el factor de color, ya que con él se consigue un mejor ajuste de la función obtenida y menores incertidumbres en todos los puntos considerados, especialmente en valores altos del factor de color (muestras poco coloreadas). Además, es un método que no requiere la realización de más medidas ni el uso de detectores adicionales, siendo suficiente para calcularlo el espectro de la muestra. En valores bajos del factor de color (muestras más coloreadas), el método de la razón de canales sigue siendo mejor que el de la absorbancia, aunque va aumentando su incertidumbre. El método de la absorbancia sería más adecuado que el de la razón de canales en este rango

si se consiguiera un mejor ajuste de la función logarítmica y se redujera con ello la incertidumbre que introduce este ajuste.

También en el capítulo 4, se realizó la caracterización del espectrómetro Hidex 300 SL. En este caso, se determinó su eficiencia de recuento solo para el método de extracción solvente, preparando patrones de  $^{90}\text{Y}$ , ya que este instrumento se utilizó principalmente para la determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en una matriz de moluscos bivalvos, donde únicamente se utilizó este método radioquímico. Además de la eficiencia de recuento, también se analizó en este equipo la influencia del color de la muestra. De los resultados obtenidos, podemos concluir lo siguiente:

9. El espectrómetro Hidex 300 SL ha demostrado tener la más elevada eficiencia de recuento para  $^{90}\text{Y}$  por radiación Cerenkov. Se obtuvo un valor de  $0.611 \pm 0.033$  (para  $k = 2$ ) para el método de extracción solvente, superior al valor obtenido en el Quantulus 1220 para el mismo método, que fue de  $0.420 \pm 0.027$  (para  $k = 2$ ), y superior también a la eficiencia obtenida en el Quantulus para la extracción cromatográfica, que fue de  $0.565 \pm 0.010$  (para  $k = 2$ ). La incertidumbre relativa de la eficiencia del Hidex fue de un 5.40%, un 1.03% inferior a la relativa obtenida en el Quantulus, que fue del 6.43%. No obstante, este incremento de la incertidumbre se debe a la dispersión de los resultados obtenidos en los patrones (Tabla 4-6), no a la incertidumbre asociada a los valores de eficiencia individuales, que oscila en el Quantulus entre 0.011 y 0.012. Estos valores son mucho menores que los valores individuales obtenidos en el Hidex 300 SL, que están entre 0.021 y 0.031 (Tabla 4-18), debido principalmente a que el valor relativo del fondo es mayor en este equipo. La dispersión en los valores de los patrones fue mucho menor en el caso del Hidex. Podemos concluir que, con una menor dispersión en la preparación de los patrones, la incertidumbre de eficiencia en el Quantulus 1220, sería más baja que la del Hidex-300 SL.
10. En cuanto al color de la muestra, al igual que en el espectrómetro Quantulus 1220, los resultados confirman una reducción significativa del número de cuentas obtenidas al aumentar la intensidad del color, y por ello una disminución creciente de la eficiencia de recuento. El factor de color en este caso se determinó con un método basado en el parámetro *TDCR* del equipo. El factor de color se relacionó con este parámetro una

función cuadrática (Figura 4-7). El coeficiente de regresión  $R^2$  obtenido fue de 0.9922. Los resultados nos permiten concluir que el TDCR nos ofrece una buena correlación con el factor de color, siendo un método que se puede evaluar rápidamente, ya que el *TDCR* es un valor que puede proporcionar el equipo en todas las medidas que realice.

En el capítulo 5 se realizó el estudio comparativo y la validación de los métodos radioquímicos con 3 materiales de referencia certificados (MRC) de la IAEA, con matrices de leche en polvo, espinaca y sedimento de laguna. Se prepararon 3 muestras de cada MRC, con lo que se emplearon 9 muestras en total para la validación de cada método. En este capítulo se detallan además los resultados de la intercomparación CSN-CIEMAT 2018, la cual sirvió como prueba adicional de validación externa de determinación de  $^{90}\text{Sr}$  empleando el método de extracción solvente con HDEHP. Finalmente, el capítulo incluye un análisis comparativo de los dos métodos radioquímicos estudiados en base a otros aspectos, como el tiempo de preparación de las muestras y el tiempo de medida, el rendimiento químico, la eficiencia de recuento, el coste de los análisis y algunos parámetros de la química verde. De los resultados de este capítulo se extraen las siguientes conclusiones:

11. Los rendimientos químicos obtenidos por ambos métodos fueron aceptables, con valores promedio del 56.6% en el caso de la extracción solvente y del 59.8% en el caso de la extracción cromatográfica. Se aplicó un criterio de aceptación/rechazo mediante el cual se rechazaron aquellas medidas cuyos rendimientos químicos estuvieran por debajo del 30% (0.30 en las tablas de resultados). Del total de 18 muestras medidas, 9 por cada método, se aceptaron 16, rechazándose solo 2 de ellas en el método de extracción solvente. Los rendimientos químicos restantes en este método fueron superiores al 50%, llegando en un caso al 95%. En la extracción cromatográfica, los rendimientos fueron también superiores al 50%, salvo en 2 muestras de sedimento, que fueron del 38% y del 43%, llegando en un caso al 73%.
12. En cuanto a la medida de los MRC y la validación de los métodos radioquímicos, en ambos métodos se obtuvieron buenos resultados; demostrándose que ambos son aplicables a las matrices consideradas. En la leche en polvo, con un valor certificado de  $(197 \pm 9.4) \text{ Bq kg}^{-1}$ , se obtuvieron concentraciones de actividad de  $(202 \pm 15) \text{ Bq kg}^{-1}$  por el método de extracción solvente, y de  $(205 \pm 13) \text{ Bq kg}^{-1}$  por el método de

extracción cromatográfica. En la espinaca, con un valor certificado de  $(16.0 \pm 1.7)$  Bq  $\text{kg}^{-1}$ , los resultados fueron de  $(16.7 \pm 1.6)$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  para la extracción solvente y de  $(14.7 \pm 1.4)$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  para la extracción cromatográfica. Por último, en el sedimento, que contaba con la menor concentración de actividad, con un valor certificado de solo  $(1.0 \pm 0.12)$  Bq  $\text{kg}^{-1}$ , el resultado fue de  $(1.3 \pm 2.6)$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  en el método de extracción solvente y de  $(0.9 \pm 1.8)$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  en el método de extracción cromatográfica. Como criterio de validación se aplicó el método *u-score* con la condición  $u_{score} \leq 2$ , obteniéndose en todos los casos que los resultados eran compatibles con los valores certificados.

13. En el sedimento, en ambos métodos se ha puesto de manifiesto la dificultad de medir su baja concentración de actividad, especialmente con la cantidad utilizada, que fue de 5 g por muestra. Del estudio realizado de la evolución de la incertidumbre con la cantidad de muestra empleada, se concluye que serían necesarios entre 25 g y 30 g de muestra para conseguir incertidumbres comparables a las del valor certificado. No obstante, a pesar de que la incertidumbre de medida fue elevada en ambos métodos (véanse los resultados en el punto anterior), los resultados fueron próximos a los valores certificados y plenamente compatibles empleando el método *u-score*.
14. Siguiendo con la validación de resultados, el obtenido en la intercomparación CSN-CIEMAT 2018, de determinación de  $^{90}\text{Sr}$  en leche en polvo, constituye una importante prueba de validación externa del método radioquímico de extracción solvente optimizado en esta memoria. El valor *z-score* obtenido fue de -0.1, lo que denota que el valor informado de 12.8 Bq  $\text{kg}^{-1}$ , además de ser plenamente satisfactorio, estuvo muy próximo al valor de la mediana, 13.1 Bq  $\text{kg}^{-1}$ . Asimismo, la incertidumbre asociada a la medida estuvo entre las más bajas de los laboratorios participantes, lo que aporta un valor añadido a la medida realizada; ya que el resultado no solo fue próximo a la referencia, sino que además se obtiene con una baja incertidumbre.
15. En cuanto al tiempo de preparación de muestras, los resultados indican que el método de extracción solvente es más rápido que el de extracción cromatográfica, invirtiéndose 30.5 horas en el primero y 42 horas en el segundo. El tiempo de medida en el espectrómetro es configurable y fue de 10 horas para ambos métodos. La diferencia

principal entre los dos métodos está en que el tiempo de obtención de resultados. Mientras que en la extracción solvente la muestra se midió inmediatamente después de su preparación, el de extracción cromatográfica debimos esperar al menos 19 días para garantizar el equilibrio secular  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ , con lo que el tiempo mínimo total para obtener resultados con este método fue de 21.2 días. Con el método de extracción solvente, sin embargo, se obtuvieron resultados en 2.4 días y es por ello el método más adecuado cuando se necesitan obtener resultados en un plazo de tiempo breve. No obstante, el método de extracción cromatográfica ofrece otras ventajas sobre la extracción solvente, como la posibilidad de repetir las medidas y la posibilidad de preparar una mayor cantidad de muestras para medirlas en cola secuencialmente (hasta 60 muestras en el espectrómetro Quantulus 1220); algo que no es posible con la extracción solvente debido al corto periodo de semidesintegración del  $^{90}\text{Y}$ , de tan solo 2.67 días.

16. El estudio de costes por muestra llevado a cabo revela que el método de extracción solvente es significativamente más económico que el de extracción cromatográfica. El coste por muestra del primer método ascendió a 10.55 €, IVA incluido, mientras que el coste por muestra del segundo fue de 45.83 €, IVA incluido. El incremento del coste en este segundo método se debe principalmente a la utilización de cartuchos comerciales de resina Sr de Triskem International, cuyo precio unitario en el momento del estudio fue de 37.51 €, IVA incluido.
17. En el estudio comparativo realizado basándonos en parámetros de la química verde, se observa que el método de extracción solvente tiene un efecto ambiental relativo total más alto que el de extracción cromatográfica, cuyo valor relativo es moderado con respecto al primero (véase la Tabla 5-20). La diferencia principal entre ambos métodos está en la cantidad de residuos generados, que en la extracción cromatográfica es menor, según se refleja en el *factor E*, con un efecto ambiental relativo aceptable frente a la extracción solvente. Los *factores H* y *Q* que reflejan la cantidad de sustancias peligrosas generadas y el consumo energético respectivamente, son similares en ambos métodos.

En el capítulo 6 se aplicó el método de extracción solvente para determinar la concentración de actividad de  $^{90}\text{Sr}$  en una matriz de moluscos bivalvos. Su validación se realizó empleando un material de referencia preparado a partir de una matriz de moluscos bivalvos fortificada con trazador de  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  en equilibrio secular. Se prepararon 2 lotes de muestras que se midieron con dos espectrómetros de centelleo líquido distintos, ambos caracterizados en este estudio (véase el capítulo 4), y en laboratorios diferentes. El primero de los lotes se midió en el Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos (CASEM) de la Universidad de Cádiz, empleando el espectrómetro de centelleo líquido Hidex 300 SL, mientras que el segundo lote de muestras se midió en el Servicio de Radioisótopos empleando el espectrómetro de centello líquido Perkin Elmer Quantulus 1220. Del estudio realizado se concluye lo siguiente:

18. Los rendimientos químicos obtenidos fueron aceptables en los dos lotes de muestras medidos, oscilando entre el 44% y 78% para las muestras medidas en el CASEM y entre el 81% y el 89% para las muestras medidas en el Servicio de Radioisótopos. Las diferencias en los valores del rendimiento pueden tener un origen aleatorio, basado en la dispersión que puede producirse al aplicar el mismo método en instalaciones diferentes con instrumental y reactivos distintos. Después de aplicar el mismo criterio de aceptación/rechazo utilizado en el capítulo 5, en ningún caso hubo que rechazar muestras y todas ellas fueron seleccionadas para evaluar los resultados finales.
19. En cuanto a las actividades específicas medidas, en ambos lotes de muestras y para cada conjunto de estas se obtuvieron resultados compatibles entre sí, cuyas diferencias estuvieron cubiertas por el intervalo de incertidumbre de las medidas. Estos resultados obtenidos en laboratorios diferentes, empleando equipos de laboratorio con características similares pero distintos y reactivos con las mismas concentraciones, pero con diferente trazabilidad, nos permiten asegurar que el método radioquímico elegido se adapta muy satisfactoriamente a la matriz de moluscos bivalvos considerada.
20. En lo referente a la validación de los resultados, se empleó el mismo criterio utilizado en el capítulo 5, basado en el método *u-score*, considerando un valor  $u_{score} \leq 2$  como satisfactorio. Tanto para el Lote 1, medido en el CASEM con el espectrómetro Hidex 300 SL como para el Lote 2, medido en el Servicio de Radioisótopos con el

---

espectrómetro Quantulus 1220, los resultados de la validación fueron satisfactorios, con valores de  $u_{score}$  entre 0.21 y 0.96 para el Lote 1 y entre 0.35 y 0.70 para el Lote 2.

21. En cuanto a las incertidumbres de medida, las obtenidas con el Quantulus 1220 fueron menores en términos relativos a las obtenidas con el Hidex 300 SL, gracias fundamentalmente a la mayor capacidad de este equipo para reducir el fondo de la medida y a que los rendimientos químicos obtenidos fueron mayores. En el Hidex 300 SL, los valores de incertidumbre expandida ( $k = 2$ ) supusieron el 7.73%, 7.86% y 32.4% de las actividades específicas medidas respectivamente, mientras que en el Quantulus 1220, estas incertidumbres fueron relativamente menores, suponiendo el 5.14%, el 5.64% y el 8.47% de las actividades específicas medidas respectivamente. La diferencia es especialmente notable en la medida de las actividades más bajas, donde la incertidumbre relativa en la medida del Hidex 300 SL es 3.8 veces superior a la incertidumbre de medida obtenida con el Quantulus 1220. No obstante, el espectrómetro Hidex 300 SL, con un precio considerablemente menor, ha demostrado tener capacidad para medir concentraciones de actividad de  $^{90}\text{Sr}$  entre 18 Bq kg<sup>-1</sup> y 180 Bq kg<sup>-1</sup> de manera fiable y reproducible.

En el capítulo 7 se abordó el estudio del método de simulación por Monte Carlo (MCM) para la propagación de incertidumbres, como método alternativo al método analítico basado en la GUM, aplicado a lo largo de esta memoria. Se realizó un análisis comparativo en el que se consideraron las principales funciones que definen el modelo de las mediciones para determinar el rendimiento químico, la eficiencia de recuento y la actividad específica final de  $^{90}\text{Sr}$ . Los resultados de este análisis permitieron establecer las siguientes conclusiones:

22. El método de Monte Carlo es una herramienta eficaz para estimar directamente la incertidumbre de las magnitudes de salida, partiendo de las contribuciones individuales de las variables de entrada. Para ello, deben conocerse a priori las dispersiones de las variables de entrada y asignarle una distribución de probabilidad a cada una de ellas. Este método es especialmente útil en expresiones complejas, en las que la aplicación del método GUM puede resultar tediosa y dar lugar a errores de cálculo y/o de redondeo.

23. El análisis comparativo nos permite validar los resultados obtenidos con el método GUM en capítulos anteriores. Las diferencias entre los valores de las magnitudes de salida obtenidos por ambos métodos son muy pequeñas, siendo los resultados prácticamente iguales, como se indica en los análisis realizados; con una diferencia máxima de un 0.56%, obtenida en la expresión de la actividad de  $^{90}\text{Sr}$ , cuya incertidumbre asociada en nuestro ejemplo era de un 7.3% ( $k = 2$ ). Estas diferencias entre los valores de las magnitudes de salida siempre han estado sobradamente cubiertas por los intervalos de incertidumbres. Además, las diferencias entre los intervalos de incertidumbre obtenidos por el método GUM y por el método de Monte Carlo han sido también extremadamente pequeñas, estando en el entorno de la cuarta cifra significativa; y siendo por lo tanto despreciables siguiendo las recomendaciones generales de redondeo de las incertidumbres a dos cifras significativas como máximo (apartado 7.2.6 de la GUM) (BIPM, IEC, et al. 2008a)
24. El resultado del análisis de varianzas ANOVA, que se obtiene a partir de Monte Carlo, aporta información útil sobre el porcentaje relativo que cada una de las contribuciones de las magnitudes de entrada tiene en la incertidumbre final. Esto permite identificar las contribuciones más importantes y optimizar su incertidumbre en determinaciones futuras, y despreciar las que resulten irrelevantes en el resultado final.

## 9 Bibliografía

- AENOR, ISO, and IEC. 2010. “UNE-EN ISO 17043 Evaluación de La Conformidad. Requisitos Generales Para Los Ensayos de Aptitud.” AENOR.
- AENOR, ISO, IEC, CEN, and CENELEC. 2015a. “UNE-EN ISO 9001 Sistemas de Gestión de La Calidad. Requisitos.” Madrid. [www.aenor.es](http://www.aenor.es).
- . 2015b. “UNE-EN ISO 14001 Sistemas de Gestión Ambiental. Requisitos Con Orientación Para Su Uso.” Madrid. [www.iso.org](http://www.iso.org).
- . 2017. “UNE-EN ISO 17025 Requisitos Generales Para La Competencia de Los Laboratorios de Ensayo y Calibración.” Madrid.
- Aken, Koen van, Lucjan Strekowski, and Luc Patiny. 2006. “EcoScale, a Semi-Quantitative Tool to Select an Organic Preparation Based on Economical and Ecological Parameters.” *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2. <https://doi.org/10.1186/1860-5397-2-3>.
- Anastas, Paul, and Nicolas Eghbali. 2010. “Green Chemistry: Principles and Practice.” *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- Anastas, Paul T., and John Charles. Warner. 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Edited by Oxford University Press. *Green Chemistry: Theory and Practice*. <https://doi.org/10.1039/b513020b>.
- Baillie, L.A. 1960. “Determination of Liquid Scintillation Counting Efficiency by Pulse Height Shift.” *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 8 (1): 1–7. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(60\)90153-8](https://doi.org/10.1016/0020-708X(60)90153-8).
- BIPM. 2004. “Monografía BIPM Vol. 1. Decay Data Evaluation Project (DDEP).” ISBN: 92-822-2206-3. 2004. [www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.html](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.html).
- . 2009. “JCGM - Joint Committee for Guides in Metrology.” 2009.
- . 2010. “Monografía BIPM Vol. 5. Decay Data Evaluation Project (DDEP).” ISBN: 978-92-822-2234-8. 2010. [www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.html](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.html).
- BIPM, CEM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, UPAP, and OIML. 2008. “JCGM 100. Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (Versión En Español).” [http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf).

- BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, and CEM. 2012. *Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos Fundamentales y Generales, y Términos Asociados*. Edited by CEM. 3ª edición, español. Madrid: CEM, Centro Español de Metrología.
- BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, UPAP, and OIML. 2008a. “JCGM 100. Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement.” [https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf).
- . 2008b. “JCGM 101. Evaluation of Measurement Data - Supplement 1 to the ‘Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement’ - Propagation of Distributions Using a Monte Carlo Method.” *JCGM 101*.
- . 2012. “JCGM 200. International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM).” *JCGM 200*. [https://doi.org/10.1016/0263-2241\(85\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0263-2241(85)90006-5).
- BIPM, and R KAARLS. 1981. “Recommendation INC-1 (1980).” *BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures* 49: A1–12.
- Broda, R. 2003. “A Review of the Triple-to-Double Coincidence Ratio (TDCR) Method for Standardizing Radionuclides.” *Applied Radiation and Isotopes* 58 (5): 585–94. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(03\)00056-3](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(03)00056-3).
- Broda, Ryszard, Philippe Cassette, and Karsten Kossert. 2007. “Radionuclide Metrology Using Liquid Scintillation Counting.” *Metrologia* 44 (4). <https://doi.org/10.1088/0026-1394/44/4/S06>.
- CIPM. 1981. “Recommendation 1 (CI-1981).” *Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures* 49 (26): 8–9.
- Clarke, Coby J, Wei-Chien Tu, Oliver Levers, Andreas Bröhl, and Jason P Hallett. 2018. “Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes.” *Chemical Reviews* 118 (2): 747–800. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>.
- CSN. 2018. “Intercomparación Analítica Entre Laboratorios de Radiactividad Ambiental 2018 (Leche En Polvo).” Vol. 2018.
- Currie, Lloyd A. 1968. “Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application to Radiochemistry.” *Analytical Chemistry* 40 (3): 586–93. <https://doi.org/10.1021/ac60259a007>.
- Curzons, Alan D, D J C Constable, David N Mortimer, and Virginia L Cunningham. 2001. “So You Think Your Process Is Green, How Do You Know? - Using Principles of

Sustainability to Determine What Is Green - A Corporate Perspective.” In *Green Chemistry*, 3:1–6. <https://doi.org/10.1039/b007871i>.

Feldt, W. (Werner), Sweden) Fachverband für Strahlenschutz. Jahrestagung (22nd : 1989 : Visby, International Radiation Protection Association., and Nordic Society for Radiation Protection. 1989. *The Radioecology of Natural and Artificial Radionuclides : Proceedings of the XVth Regional Congress of IRPA, Visby, Gotland, Sweden, 10-14 September, 1989*. [Verlag TÜV Rheinland]. [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:21040754](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:21040754).

F.M. Dekking, C. Kraaikamp, H.P. Lopuhaä, and L.E. Meester. 2005. *A Modern Introduction to Probability and Statistics*. 1st ed. London: Springer. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/1-84628-168-7>.

Fujii, Haruo, and Makoto Takiue. 1988. “Radioassay of Dual-Labeled Samples by Sequential Cherenkov Counting and Liquid Scintillation Efficiency Tracing Technique.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 273 (1): 377–80. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(88\)90839-X](https://doi.org/10.1016/0168-9002(88)90839-X).

Hidex Oy. 2014. “Hidex 300 SL Owner’s Handbook.” Hidex Oy.

———. 2020. “Triple Coincidence Applications.” 2020. <https://hidex.com/ebooks/liquid-scintillation-measuring-procedures/introduction/triple-coincidence-applications/>.

Horwitz, E. P., M. L. Dietz, and D. E. Fisher. 1990. “Extraction of Strontium From Nitric Acid Solutions Using Dicyclohexano-18-Crown-5 and Its Derivatives.” *Solvent Extraction and Ion Exchange* 8 (4–5): 557–72. <https://doi.org/10.1080/07366299008918017>.

Horwitz, E Philip., Mark L Dietz, and Dan E Fisher. 1991. “Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether.” *Analytical Chemistry* 63 (5): 522–25. <https://doi.org/10.1021/ac00005a027>.

Hurtado-Bermúdez, S., J.L. Mas, and M. Villa-Alfageme. 2017. “A Sequential Determination of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{210}\text{Po}$  in Food Samples.” *Food Chemistry* 229: 159–64. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.077>.

Hurtado-Bermúdez, S., José María Valencia, Jorge Rivera-silva, José Luis Mas, Irene Aparicio, Juan Luis Santos, and Esteban Alonso. 2019. “Levels of Radionuclide Concentrations in Benthic Invertebrate Species from the Balearic Islands , Western Mediterranean , during 2012 – 2018.” *Marine Pollution Bulletin* 149 (December): 110519. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110519>.

Hurtado-Sánchez, María del Carmen, Valeria A Lozano, María Isabel Rodríguez-Cáceres, Isabel Durán-Merás, and Graciela M Escandar. 2015. “Green Analytical Determination

---

*Optimización de métodos para la determinación de radioestroncio en muestras biológicas por radiación Cerenkov*

of Emerging Pollutants in Environmental Waters Using Excitation-Emission Photoinduced Fluorescence Data and Multivariate Calibration.” *Talanta* 134: 215–23. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.022>.

IAEA. 2013. *Rapid Simultaneous Determination of <sup>89</sup>Sr and <sup>90</sup>Sr in Milk: A Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting*. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/IAEA-AQ-27\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/IAEA-AQ-27_web.pdf).

ISO. 1993. “ISO TAG 4 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement.”

———. 2010. “ISO-11929:2010 Determination of the Characteristic Limits (Decision Threshold, Detection Limit and Limits of the Confidence Interval) for Measurements of Ionizing Radiation — Fundamentals and Application.” International Organization for Standardization (ISO). <https://doi.org/10.5594/J09750>.

———. 2019. “Measurement of Radioactivity in the Environment - Soil - Part 5: Measurement of Strontium 90.” *ISO 18589-5*.

ISO, and IEC. 2008. “ISO/IEC Guide 98-3:2008.” 2008.

Jędrkiewicz, Renata, Aleksander Orłowski, Jacek Namieśnik, and Marek Tobiszewski. 2016. “Green Analytical Chemistry Introduction to Chloropropanols Determination at No Economic and Analytical Performance Costs?” *Talanta* 147: 282–88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.001>.

Jelley, J v. 1955. “Cerenkov Radiation and Its Applications.” *British Journal of Applied Physics* 6 (7): 227. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/6/7/301>.

Kimura, T, K Iwashima, T Ishimori, and H Hamaguchi. 1977. “Separation of Strontium Ion from a Large Amount of Calcium-Ion by Use of a Macrocyclic Ether.” *Chemistry Letters*, no. 5: 563–64. <https://doi.org/Doi 10.1246/Cl.1977.563>.

Knoll, Glenn F. 2000. *Radiation Detection and Measurement. Phoenix Usa*. Third Edit. Vol. 3. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

Kossert, K. 2010. “Activity Standardization by Means of a New TDCR-Čerenkov Counting Technique.” *Applied Radiation and Isotopes* 68 (6): 1116–20. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.12.038>.

Lafarge, Thomas, and Antonio Possolo. 2015. “The NIST Uncertainty Machine.” *NCSLI Measure* 10 (3): 20–27. <https://doi.org/10.1080/19315775.2015.11721732>.

———. 2020. “NIST Uncertainty Machine — User’s Manual.” NIST. November 26, 2020. <https://uncertainty.nist.gov/NISTUncertaintyMachine-UserManual.pdf>.

- L'Annunziata, Michael F., and Charles J. Passo. 2002. "Cherenkov Counting of Yttrium-90 in the Dry State; Correlations with Phosphorus-32 Cherenkov Counting Data." *Applied Radiation and Isotopes* 56 (6): 907–16. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(01\)00276-7](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(01)00276-7).
- Lide, David R. 2003. "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004." *Handbook of Chemistry and Physics* 53: 2616. <https://doi.org/10.1136/oem.53.7.504>.
- Manjón, G., F. Vaca, and M. García-León. 1996. "Artificial Long-Lived Radionuclides ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) in an Alkaline Pulp Mill Located in the South of Spain." *Applied Radiation and Isotopes* 47 (9–10): 1097–1102. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00112-1).
- Martell, E. A. 1959. "Atmospheric Aspects of Strontium-90 Fallout." *Science* 129 (3357): 1197–1206. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000895890&partnerID=tZOtx3y1>.
- Massart, Desiré L. 1971. *Cation-Exchange Techniques in Radiochemistry*. [Washington]: Subcommittee on Radiochemistry, National Academy of Sciences-National Research Council: [Available from National Technical Information Service, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, Va.].
- Meija, Juris, Tyler B. Coplen, Michael Berglund, Willi A. Brand, Paul de Bièvre, Manfred Gröning, Norman E. Holden, et al. 2016. "Atomic Weights of the Elements 2013 (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry*. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.
- Melin, J., and J. Suomela. 1995. *Rapid Determination of  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in Food and Environmental Samples by Cerenkov Counting: In Rapid Instrumental and Separation Methods for Monitoring Radionuclides in Food and Environmental Samples, Final Report on an IAEA Co-Ordinated Research Program*. Vienna, Austria: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.
- Merck KGaA, and EMD Millipore Corporation. 2012. *Spectroquant® Pharo 300 UV/VIS Spectrometer Operating Manual*. Darmstadt: Meck KGaA.
- Mestres, Ramon. 2013. "Green and Sustainable Chemistry: Nature, Aims and Scope." *Educacion Quimica* 24 (SPL.ISSUE1): 103–12. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(13\)72503-5](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(13)72503-5).
- Mosqueda, F. 2010. "Desarrollo de Procedimientos Para La Determinación de Radioisótopos En Muestras Ambientales Mediante Técnicas de Bajo Recuento Por Centelleo Líquido y Radiación Cerenkov." Universidad de Huelva. <http://hdl.handle.net/10272/3749>.
- Mosqueda, F., M. Villa, F. Vaca, and J.P. Bolívar. 2007. "Colour Quenching Corrections on the Measurement of  $^{90}\text{Sr}$  through Cerenkov Counting." *Analytica Chimica Acta* 604 (2): 184–90. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.10.007>.

- NIST. 2015. "NIST Uncertainty Machine." NIST. 2015. <https://uncertainty.nist.gov/>.
- NPL. 2018. "NPLUnc\_101, Software for Measurement Uncertainty Evaluation." NPL. 2018. <https://www.npl.co.uk/resources/software/measurement-uncertainty-evaluation>.
- NSF International. 2015. "NSF/GCI/ANSI 355 Greener Chemicals and Processes Standard." [Organization Website]. 2015.
- Pedersen, C J. 1967. "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Slats." *Journal of the American Chemical Society* 89 (26): 7017–36. <https://doi.org/10.1021/ja01002a035>.
- Perkin Elmer. 2002. "1220 Quantulus Instrument Manual." Turku, Finlandia: Perkin Elmer.
- . 2005. "1220 Quantulus Specifications." Shelton, E.E.U.U.: Perkin Elmer.
- Pochwalski, Krzysztof, Ryszard Broda, and Tomasz Radoszewski. 1988. "Standardization of Pure Beta Emitters by Liquid-Scintillation Counting." *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A*. Vol. 39.
- R Core Team. 1997. "What Is R?" The R Foundation. 1997. <https://www.r-project.org/about.html>.
- Rivera-Silva, Jorge. 2017. "Comparación y Validación de Métodos Para La Medida de La Actividad de  $^{90}\text{Sr}$  Por Radiación Cerenkov En Muestras Biológicas y de Sedimentos."
- Sajid, Muhammad, and Justyna Płotka-Wasyłka. 2018. "'Green' Nature of the Process of Derivatization in Analytical Sample Preparation." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 102: 16–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.01.005>.
- Sala, Serenella, and Malgorzata Goralczyk. 2013. "Chemical Footprint: A Methodological Framework for Bridging Life Cycle Assessment and Planetary Boundaries for Chemical Pollution." *Integrated Environmental Assessment and Management* 9 (4): 623–32. <https://doi.org/10.1080/01430750.1981.9675751>.
- Sekine, Tatsuya, Kenji Shioda, and Yuko Hasegawa. 1979. "Solvent Extraction of Lead(II) and Strontium(II) as Dibenzo-18-Crown-6 Complexes with Picrate Ion." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 41 (4): 571–73. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(79\)80447-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(79)80447-9).
- Shakhashiro, A, A Fajgelj, and U Sansone. 2007. "Comparison of Different Approaches to Evaluate Proficiency Test Data." In *Combining and Reporting Analytical Results*, 220–28. The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847557582-00220>.
- Sheldon, Roger. 1992. "Organic Synthesis. Past, Present and Future." *Chemistry Industry* 23 (23): 903–6.

[https://www.researchgate.net/publication/283935381\\_Organic\\_synthesis\\_Past\\_present\\_and\\_future](https://www.researchgate.net/publication/283935381_Organic_synthesis_Past_present_and_future).

Sonzogni, Alejandro. n.d. “NuDat 2 NuDat Database, Versión 2.7b.” Accessed April 3, 2017. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>.

Tobiszewski, Marek, Agata Mechlińska, Bogdan Zygmunt, and Jacek Namieśnik. 2009. “Green Analytical Chemistry in Sample Preparation for Determination of Trace Organic Pollutants.” *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28 (8): 943–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.06.001>.

Triskem International. 2016. “Triskem Sr Resin Product Sheet.” Bruz: Triskem International.

———. n.d. “Principles of Extraction Chromatography.” Accessed July 24, 2017. [http://www.triskem.com/full\\_extraction\\_chromatographie.asp](http://www.triskem.com/full_extraction_chromatographie.asp).

Trost, Barry M. 1995. “Atom Economy—A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way.” *Angewandte Chemie International Edition in English*. <https://doi.org/10.1002/anie.199502591>.

Vaca, F. 1999. “Radionúclidos Artificiales En La Industria Forestal.” <http://fondosdigitales.us.es/tesis/tesis/1536/radionuclidos-artificiales-en-la-industria-forestal/>.

Vajda, N, A Ghods-Esphahani, E Cooper, and P R Danesi. 1992. “Determination of Radiostrontium in Soil Samples Using a Crown Ether.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 162 (2): 307–23. <https://doi.org/10.1007/BF02035392>.

Vajda, Nóra, and Chang Kyu Kim. 2010a. “Determination of Radiostrontium Isotopes: A Review of Analytical Methodology.” *Applied Radiation and Isotopes*. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.05.013>.

Vajda, Nóra, and Chang-Kyu Kim. 2010b. “Determination of Radiostrontium Isotopes: A Review of Analytical Methodology.” *Applied Radiation and Isotopes* 68 (12): 2306–26. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.05.013>.

Vila Verde, Giuliana M, Diogo A Barros, S Marilene Oliveira, L Gilberto Aquino, Danilo M. Santos, R José de Paula, D Lucas Dias, Marta Piñeiro, and Mariette M. Pereira. 2018. “A Green Protocol for Microwave-Assisted Extraction of Volatile Oil Terpenes from *Pterodon Emarginatus* Vogel. (Fabaceae).” *Molecules* . <https://doi.org/10.3390/molecules23030651>.

Villa Alfageme, María. 2004. “Técnicas Experimentales Para La Medida Por Centelleo Líquido de La Actividad de Emisores Beta En El Medioambiente. Tesis Doctoral.” Universidad de Sevilla.

- Villa, M., G. Manjón, and M. Garcia-León. 2003. "Study of Colour Quenching Effects in the Calibration of Liquid Scintillation Counters: The Case of  $^{210}\text{Pb}$ ." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 496 (2–3): 413–24. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)01759-X](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)01759-X).
- Vosough, Maryam, Masoumeh Rashvand, Hadi M Esfahani, Kazem Kargosha, and Amir Salemi. 2015. "Direct Analysis of Six Antibiotics in Wastewater Samples Using Rapid High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Diode Array Detector: A Chemometric Study towards Green Analytical Chemistry." *Talanta* 135: 7–17. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.036>.

(Esta página se ha dejado en blanco intencionadamente)