



Facultad de
Ciencias e Ingeniería

EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA
INSTRUMENTAL BASADO EN EL MÉTODO *k-subcero* PARA LA
DETERMINACIÓN MULTIELEMENTAL EN SUELOS Y SEDIMENTOS

TESIS PARA OPTAR POR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN
QUÍMICA

AUTOR(ES)

DAMARIZ DIAZ GONZALES

ASESOR(ES)

EDSON EMILIO GARAMBEL VILCA

CO-ASESOR(ES)

VICTOR RAUL POMA LLANTOY

LIMA - PERÚ

2026

Jurado Calificador

Presidente: Dr. Jose Luiz Da Silva

Vocal: Dr. Wilner Valenzuela Barrientos

Secretario: Lic. Raul Julien Meza Yapu

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Los egresados:

N°	APELLIDOS Y NOMBRES
1.	DIAZ GONZALES DAMARIZ

Pertencientes al programa de la **CARRERA PROFESIONAL DE QUÍMICA**, autores del trabajo titulado: **EVALUACIÓN DE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA INSTRUMENTAL BASADO EN EL MÉTODO *k*-subcero PARA LA DETERMINACIÓN MULTIELEMENTAL EN SUELOS Y SEDIMENTOS**, el cual ha sido elaborado, sustentado y aprobado, según corresponda, para optar por el **TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA** bajo la modalidad de **TESIS**.

En calidad de docentes asesores de la Universidad Peruana Cayetano Heredia:

N°	APELLIDOS Y NOMBRES DEL DOCENTE	FACULTAD	NIVEL DE ASESORÍA
1.	GARAMBEL VILCA EDSON EMILIO	FACI	ASESOR
2.	POMA LLANTOY VICTOR RAUL	-	CO-ASESOR EXTERNO

Declaramos que el contenido del presente documento es original y que las citas y referencias a otros autores cumplen con las normas académicas establecidas. En ese sentido, hacemos constar que:

- El documento presenta un porcentaje de similitud de **9%**, según el reporte emitido por el software **Turnitin®** (identificador de entrega: **3560223598**; fecha de entrega: **05/05/2026**).
- Tras una revisión detallada del reporte y del contenido del trabajo en cuestión, no se han identificado indicios de plagio.
- Se certifica que el documento respeta los principios de integridad académica y cumple con los requisitos institucionales de originalidad.

Lugar y fecha: **Lima, 05 de mayo de 2026**



Firma del asesor

N° DNI: 44149549

ORCID: 0000-0002-7404-3914



Firma del Co-asesor

N° DNI: 42368887

ORCID: 0000-0003-2500-1301

AGRADECIMIENTOS

Con profunda gratitud, dedico este trabajo a la memoria de mi abuela materna, Mercedes; a mi madre, Rumalda; a mi padre, Adolfo; y a mis hermanos, quienes son mi soporte moral y la razón por la cual no me rindo. Extiendo también mi cariño a mi fiel compañero de estudio, mi gato Pancho, cuya compañía hizo más llevadero este camino.

Esta investigación significa mucho para mí, no solo por el tiempo invertido, sino porque representa uno de mis deseos personales y profesionales.

Expreso además mis agradecimientos a los siguientes profesionales que me acompañaron en este proceso:

A la MSc. Graciela Untiveros Bermúdez, por su guía y aliento.

A mi asesor, el Dr. Edson Emilio Garambel Vilca, por su orientación, su tiempo y su apoyo incondicional en la investigación.

A mi coasesor, el MSc. Víctor Raúl Poma Llantoy, por su apoyo en los análisis, la aclaración de dudas en las determinaciones analíticas y la gestión para la realización de la parte experimental.

Al especialista en la técnica de Análisis por Activación Neutrónica Instrumental, el MSc. Pablo Mendoza Hidalgo, por la transferencia de conocimientos e información, así como por la asesoría externa brindada.

Finalmente, mi gratitud se extiende al equipo técnico del Laboratorio de Técnicas Analíticas del Instituto Peruano de Energía Nuclear, por recibirme con amabilidad y compartir sus experiencias en el método.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AANI:	Análisis por Activación Neutrónica Instrumental
AANI-ko:	Análisis por Activación Neutrónica Instrumental basado en el método <i>k-subcero</i> (método <i>ko</i>)
COI:	Factor de corrección de coincidencias verdaderas
PPM:	Partes por millón
S:	Factor de saturación
D:	Factor de decaimiento
C:	Factor de conteo o medición
IPEN:	Instituto Peruano de Energía Nuclear
TEAN:	Laboratorio de Técnicas Analíticas
NIST:	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
MRC:	Material de Referencia Certificado
MR:	Material de Referencia
Genie 2K:	Genie 2000
SNIM:	Sistema Neumático de Irradiación de Muestras
Ge (Hp):	Germanio Hiperpuro
ANOVA:	Análisis de Varianza
WEPAL:	Programa de Evaluación de Wageningen para Laboratorios Analíticos
ISE:	Programa Internacional Analítico de Suelos
SD:	Desviación estándar
%RSD:	Desviación Estándar Relativa en porcentaje
%CV:	Coficiente de Variación en porcentaje
Bq:	Bequerelio
AOAC:	Asociación de Químicos Analíticos Oficiales

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
I. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	6
1.3 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DEL ESTUDIO	7
II. HIPÓTESIS.....	8
III. OBJETIVOS	8
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	8
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
IV. MARCO TEÓRICO	9
4.1 ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA INSTRUMENTAL.....	9
4.1.1 Espectro neutrónico	9
4.1.2 Proceso nuclear del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental	10
4.2 MÉTODO <i>k</i> -subcero (<i>k</i> ₀)	11
4.3 SUELOS Y SEDIMENTOS	14
4.3.1 Suelos.....	14
4.3.2 Sedimentos.....	15
4.4 MUESTRAS EMPLEADAS	16
4.4.1 Patrones internos WEPAL.....	16
4.4.2 Ohio Red Clay.....	17
4.4.3 Montana Soil II	17

V. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL AANI- <i>ko</i>	18
5.1 SELECCIÓN DE LOS ELEMENTOS A ANALIZAR	18
5.2 SELECTIVIDAD.....	20
5.3 LINEALIDAD	23
5.4 EXACTITUD.....	26
5.4.1 Precisión.....	26
5.4.2 Veracidad	28
5.5 LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN	29
5.6 INCERTIDUMBRE.....	31
5.7 ROBUSTEZ.....	34
VI. MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
6.1 MATERIALES Y EQUIPOS	36
6.2 INSTRUMENTACIÓN	36
6.3 REACTIVOS	37
6.4 METODOLOGÍA	38
6.4.1 Preparación de comparadores y monitores de flujo neutrónico.....	38
6.4.1.1 Comparador de Oro.....	38
6.4.1.2 Comparador de Zinc.....	38
6.4.1.3 Monitores de flujo neutrónico.....	38
6.4.2 Preparación de las muestras empleadas	39
6.4.2.1 Preparación previa.....	39
6.4.2.2 Preparación de las pastillas	39

6.4.2.3 Preparación de las muestras spike.....	39
6.4.3 Acondicionamiento e irradiación	40
6.4.3.1 Colocación de las muestras en el can.....	40
6.4.3.2 Irradiación de las muestras	40
6.4.4 Medición espectral gamma	40
6.4.4.1 Calibración en energía.....	40
6.4.4.2 Calibración en eficiencia.....	41
6.4.5 Condiciones de análisis de la técnica de AANI- k_0	42
6.4.6 Procedimiento de evaluación del AANI- k_0	43
VII. RESULTADOS	44
7.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGLUTINANTE	44
7.2 SELECTIVIDAD.....	45
7.3 LINEALIDAD	46
7.4 EXACTITUD.....	53
7.4.1. Precisión.....	53
7.4.2 Veracidad	55
7.5 LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN	55
7.6 INCERTIDUMBRE.....	56
7.7 ROBUSTEZ.....	56
VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
8.1 SELECTIVIDAD.....	59
8.2 LINEALIDAD	61

8.3 EXACTITUD.....	63
8.4 LIMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.....	66
8.5 INCERTIDUMBRE.....	67
8.6 ROBUSTEZ.....	69
IX. LIMITACIONES DEL ESTUDIO.....	71
X. CONCLUSIONES.....	72
XI. RECOMENDACIONES.....	73
XII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
ANEXOS.....	84

LISTAS DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Curva de eficiencia del sistema de espectrometría gamma GC7019, en función de la energía (keV) para geometrías de 50 mm y 185 mm.

Gráfica 2. Linealidad del Aluminio (^{28}Al).

Gráfica 3. Linealidad del Titanio (^{51}Ti).

Gráfica 4. Linealidad del Vanadio (^{52}V).

Gráfica 5. Linealidad del Manganeseo (^{56}Mn).

Gráfica 6. Linealidad del Magnesio (^{27}Mg).

Gráfica 7. Linealidad del Potasio (^{42}K).

Gráfica 8. Linealidad del Sodio (^{24}Na).

Gráfica 9. Linealidad del Arsénico (^{76}As).

Gráfica 10. Linealidad del Antimonio (^{122}Sb).

Gráfica 11. Linealidad del Cesio (^{134}Cs).

Gráfica 12. Linealidad del Escandio (^{46}Sc).

Gráfica 13. Linealidad del Zinc (^{65}Zn).

Gráfica 14. Linealidad del Cobalto (^{60}Co).

Gráfica 15. Linealidad del Hierro (^{59}Fe).

Gráfica 16. Linealidad del Cromo (^{51}Cr).

Gráfica 17. Normalidad de los residuos del modelo establecido.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Espectro del flujo de neutrones en un reactor nuclear.
- Figura 2.** Esquema del proceso nuclear del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.
- Figura 3.** Clasificación de los tipos de suelos, según el tamaño de partículas.
- Figura 4.** Muestras empleadas en el AANI-ko.
- Figura 5.** Preparación de las muestras.
- Figura 6.** Comparadores utilizados.
- Figura 7.** Monitores de flujo de neutrónico.
- Figura 8.** Proceso de envío de los canes de polietileno al núcleo del reactor.
- Figura 9.** Sistemas de Espectrometría Gamma de Alta Resolución.
- Figura 10.** Espectro gamma de la lámina de Al-0.1 % Au.
- Figura 11.** Evaluación de la precisión (repetibilidad y precisión intermedia) de los radionúclidos del periodo de semidesintegración corto.
- Figura 12.** Evaluación de la precisión (repetibilidad y precisión intermedia) de los radionúclidos del periodo de semidesintegración intermedio.
- Figura 13.** Evaluación de la precisión (repetibilidad y precisión intermedia) de los radionúclidos del periodo de semidesintegración largo.
- Figura 14.** Ingreso de los datos en la hoja de cálculo de Kragten correspondiente a la muestra.
- Figura 15.** Ingreso de los datos en la hoja de cálculo de Kragten para el comparador de oro (Au).
- Figura 16.** Recalculo de la concentración y contribución de cada variable.
- Figura 17.** Contribución relativa de cada variable a la incertidumbre expandida del Cobalto (^{60}Co) estimada mediante la hoja de cálculo de Kragten.
- Figura 18.** Espectro gamma del material de referencia Ohio Red Clay (réplica N°2, codificación interna: AI42_G_50p).
- Figura 19.** Datos de conteo del material de referencia Ohio Red Clay (réplica N°2).
- Figura 20.** Parámetros de posición de irradiación (f y α) empleados en el cálculo de concentración en el material de referencia Ohio Red Clay.

- Figura 21.** Extracto del certificado del MRC NIST 2711a (Montana Soil II).
- Figura 22.** Extracto de la literatura donde se reportan los valores de referencia del material Ohio Red Clay.
- Figura 23.** Extracto del certificado de calibración de la balanza utilizada para pesar las muestras.
- Figura 24.** Extracto del certificado de calibración de la balanza utilizada para pesar los comparadores y monitores de flujo neutrónico.
- Figura 25.** Extracto del certificado de la lamina Al-0.1 % Au (Instituto de Materiales de Referencia y Medidas de Referencia).

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.** Patrones internos de suelos WEPAL.
- Tabla 2.** Grupo de elementos determinantes en el programa ISE WEPAL.
- Tabla 3.** Elementos seleccionados para la evaluación del AANI- k_0 .
- Tabla 4.** Interferencias por reacciones umbral inducidas por neutrones rápidos.
- Tabla 5.** Intervalo de concentraciones establecidos para los elementos de interés evaluados en el presente trabajo.
- Tabla 6.** Coeficiente de variación (%) en función a la concentración del analito.
- Tabla 7.** Límites de detección de los elementos observados en el AANI en una muestra de suelo.
- Tabla 8.** Principales fuentes de incertidumbre en el AANI- k_0 y sus estimaciones de incertidumbre relativa experimental.
- Tabla 9.** Prueba de robustez de Youden & Steiner.
- Tabla 10.** Variables, valores y condiciones experimentales evaluadas en el AANI- k_0 mediante el test de Youden & Steiner.
- Tabla 11.** Lista de materiales y equipos usados en el proceso del AANI- k_0 .
- Tabla 12.** Instrumentación usada en el AANI- k_0 .
- Tabla 13.** Lista de reactivos usados en el proceso AANI- k_0 .
- Tabla 14.** Condiciones de análisis de la técnica AANI- k_0 .
- Tabla 15.** Parámetros de desempeño usados en la evaluación (Parte I).
- Tabla 16.** Parámetros de desempeño usados en la evaluación (Parte II).
- Tabla 17.** Nivel de impurezas presentes en el aglutinante (μg), incertidumbre ($k=2$) al 95 %.
- Tabla 18.** Resultados del nivel de interferencia de reacciones umbral inducidas por neutrones rápidos.
- Tabla 19.** Parámetros de la linealidad de los elementos de interés evaluados (Parte I).
- Tabla 20.** Parámetros de la linealidad de los elementos de interés evaluados (Parte II).
- Tabla 21.** Valores de normalidad obtenidos, mediante el programa SPSS, el valor crítico de aceptación ($p\text{-valor} > 0.05$).
- Tabla 22.** Resultados de precisión (mg/kg) en condiciones de repetibilidad (%RSD_r).

- Tabla 23.** Resultados de precisión (mg/kg) en condiciones de precisión intermedia (%RSD_R).
- Tabla 24.** Evaluación de la veracidad para los siguientes elementos.
- Tabla 25.** Límites de detección y cuantificación de los elementos de interés.
- Tabla 26.** Incertidumbre expandida de los elementos de interés en la muestra Ohio Red Clay, al 95 % de nivel de confianza (k=2).
- Tabla 27.** Resultados del patrón interno WEPAL (ISE 2015.2) en concentración (mg/kg ± U, 95 %, peso seco) según cada experimento.
- Tabla 28.** Evaluación de la robustez del patrón interno WEPAL (ISE 2015.2), según experimento.
- Tabla 29.** Resumen del modelo.
- Tabla 30.** Análisis de varianza del modelo.
- Tabla 31.** Determinación del p-valor para cada coeficiente del modelo.
- Tabla 32.** Contraste de hipótesis para cada coeficiente del modelo.
- Tabla 33.** Prueba de normalidad de los residuos.
- Tabla 34.** Resultados de la concentración (mg/kg) de los elementos determinados mediante radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, intermedio y largo, analizados por dos analistas (A y B) utilizando un detector (GC7019).
- Tabla 35.** Resultados de la concentración (mg/kg) de los elementos determinados mediante radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, intermedio y largo, analizados por dos analistas (A y B) utilizando un detector (GC15022).
- Tabla 36.** Ejemplo del cálculo del L_D y L_Q para ⁶⁰Co.
- Tabla 37.** Valores nominales del COI y fracción de incertidumbre para los radionúclidos analizados en el detector GC7019 a una geometría de medición de 50 mm.
- Tabla 38.** Valores nominales del COI y fracción de incertidumbre para los radionúclidos analizados en los detectores GC15022 y GC4018 a una geometría de medición de 50 mm y 43 mm respectivamente.

Tabla 39. Factor de corrección promedio de la geometría de irradiación (ϕ_{grad}) determinados a partir de tres posiciones de pastillas de oro intercaladas con la muestra en el can de polietileno.

Tabla 40. Factor de corrección promedio de las pérdidas por pile-up (PPU).

Tabla 41. Valores de eficiencia (ϵ_p) y su incertidumbre relativa en los detectores GC7019 y GC15022, a geometrías de medición de 185 mm y 50 mm, y en el detector GC4018, a geometrías de 110 mm y 43 mm.

Tabla 42. Datos nucleares relevantes del método proporcionados por la Sección de Datos Nucleares del OIEA.

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se presenta la evaluación de la técnica de Análisis por Activación Neutrónica Instrumental basado en el método *k-subcero* (AANI-*k₀*), conforme a los requisitos de la norma ISO/IEC 17025:2017 para su aplicación en matrices de suelos y sedimentos, con el fin de asegurar la calidad de los resultados analíticos. La activación del material de referencia Ohio Red Clay, del material certificado NIST 2711a, así como de patrones internos WEPAL, muestras fortificadas (spike), comparadores y monitores de flujo neutrónico, se llevó a cabo en el reactor nuclear RP-10. Las muestras irradiadas, en forma de pastillas de 13 mm de diámetro, fueron medidas mediante un sistema de espectrometría gamma de alta resolución, utilizando un detector de Germanio Hiperpuro, Ge (Hp).

La evaluación de los parámetros de desempeño analítico demostró una selectividad adecuada, permitiendo la identificación cualitativa y cuantitativa de los elementos y la corrección de interferencias por reacciones umbral. La linealidad confirmó una relación directa entre la concentración y la actividad específica en rangos superiores al límite de detección. Los resultados de exactitud, en la mayoría de los elementos, cumplieron con los criterios de aceptación establecidos; sin embargo, se observaron desviaciones puntuales para K y Mg. La precisión intermedia se mantuvo con valores de %RSD inferiores al 5 % (Al, Ti, V, Mn, Na, Co, Fe y Cr), inferiores al 10 % (As, Sb, Sc y Zn) y menores o iguales al 15 % (Mg, K y Cs). En cuanto a la veracidad, doce elementos superaron la prueba de t-Student, mientras que Sb y Co no pasaron el umbral de aceptación. El método presentó límites de detección bajos, adecuados para niveles de trazas, e incertidumbres expandidas ($k=2$) inferiores al 8 % en la mayoría de los casos. La robustez, evaluada mediante el test de Youden & Steiner, fue adecuada; aunque, para As, Cr, Sc y Fe, la masa de la muestra superó el criterio de aceptación ($SD*\sqrt{2}$), por lo que esta debe mantenerse controlada.

En resumen, la metodología evaluada demostró exactitud, linealidad, selectividad y robustez, con bajos límites de detección e incertidumbres, lo que permite su implementación confiable en el laboratorio bajo los lineamientos de la norma ISO/IEC 17025:2017.

Palabras clave. Análisis por Activación Neutrónica Instrumental, método *k₀*, suelos, sedimentos, evaluación, parámetros de desempeño analítico.

ABSTRACT

This research paper presents an evaluation of the Instrumental Neutron Activation Analysis technique based on the k-subzero method (k_0 -INAA), in accordance with the requirements of ISO/IEC 17025:2017 for its application in soil and sediment matrices, to ensure the quality of analytical results. The activation of reference material (Ohio Red Clay), certified material (NIST 2711a), as well as WEPAL internal standards, spiked samples, comparators, and neutron flux monitors was carried out in the RP-10 nuclear reactor. The irradiated samples, in the form of 13 mm diameter pellets, were measured using a high-resolution gamma spectrometry system, equipped with a High-purity Germanium (HPGe) detector.

The evaluation of analytical performance parameters demonstrated adequate selectivity, enabling the qualitative and quantitative identification of elements and the correction of interferences through threshold reactions. Linearity confirmed a direct relationship between concentration and specific activity in ranges above the detection limit. The accuracy results for most elements met the established acceptance criteria; however, occasional deviations were observed for K and Mg. Intermediate precision was maintained with %RSD values below 5 % (Al, Ti, V, Mn, Na, Co, Fe, and Cr), below 10 % (As, Sb, Sc, and Zn), and less than or equal to 15 % (Mg, K, and Cs). In terms of trueness, twelve elements passed the Student's t-test, while Sb and Co did not pass the acceptance threshold. The method presented low detection limits, suitable for trace levels, and expanded uncertainties ($k=2$) below 8 % in most cases. Robustness, evaluated using the Youden & Steiner test, was adequate; however, for As, Cr, Sc, and Fe, the sample mass exceeded the acceptance criterion ($SD*\sqrt{2}$), so this must be kept under control.

In summary, the evaluated methodology demonstrated accuracy, linearity, selectivity, and robustness, with low detection limits and uncertainties, which allows its reliable implementation in the laboratory under the guidelines of ISO/IEC 17025:2017.

Keywords. Instrumental Neutron Activation Analysis, k_0 method, soils, sediments, evaluation, analytical performance parameters.

I. INTRODUCCIÓN

El Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) define al Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI) como “un método que sirve para la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos basada en la medición de la radiación gamma característica de los radionúclidos que se forman al irradiar materiales con neutrones” (1).

Esta técnica es una de las más ampliamente utilizadas en los reactores de investigación (2). Permite analizar elementos a nivel de trazas, es multielemental y no destructiva, requiere mínima manipulación de la muestra y presenta interferencia por efecto matriz despreciable, entre otras ventajas.

En América Latina y el Caribe, hay alrededor de siete países que tienen reactores con fuentes de neutrones. Entre ellos, Argentina, Brasil, México, Chile, Jamaica y Perú aplican la técnica de Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (3), siendo el método comparativo o relativo el enfoque más desarrollado y tradicional en los laboratorios de investigación nuclear. Este método consiste en comparar la radiactividad de una muestra desconocida con la de un material de referencia certificado con el fin de estimar el contenido elemental de la muestra (4).

En el Perú, la técnica del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental empezó sistemáticamente en 1978 con el reactor RP-0 (1 W de potencia) y, a mediados de 1989, inició la operación del reactor RP-10 (10 MW de potencia). Con ello, se inició el empleo de la técnica de AANI mediante el método comparativo, obteniéndose resultados aceptables en el laboratorio. Sin embargo, el uso del método comparativo incrementó la necesidad de materiales de referencia, lo que motivó la implementación del método k_0 (AANI- k_0) a finales de 1992 (5,6).

Diversos laboratorios alrededor del mundo han evaluado y puesto en práctica el AANI- k_0 . En 2019, la Agencia Nuclear de Malasia (MNA) presentó un estudio sobre la validación del AANI- k_0 , utilizando el reactor Triga MK II (1 MW) y varios materiales de referencia certificados (suelo, sedimento, carbón y muestra biológica). Lograron determinar 27 elementos con valores de z-score (parámetro estadístico) dentro de ± 2 ,

desviaciones de $\pm 15\%$ respecto a los valores certificados, y solo unos pocos elementos superaron el $\pm 20\%$. Asimismo, se reportó una buena reproducibilidad del $\pm 10\%$, concluyendo que el método es prometedor y confiable para la mayoría de los elementos (7). En la instalación del reactor de investigación de Ghana, en 2022, se llevó a cabo la validación del AANI- k_0 para la determinación de elementos del grupo de tierras raras, empleando materiales de referencia ambientales (IAEA Soil-7 y sedimentos locales). La evaluación mediante el E_n -score (prueba de puntuación que tiene en cuenta la incertidumbre ampliada del valor asignado y el resultado del laboratorio) (8) mostró resultados aceptables, excepto para el neodimio (^{147}Nd) y neptunio (^{239}Np), en los cuales se observaron discrepancias posiblemente atribuibles a efectos de coincidencia verdadera (COI) de los rayos gamma. Los autores concluyeron que el AANI- k_0 puede cuantificar la concentración de los elementos del grupo de las tierras raras tanto en materiales de referencia ambiental como en muestras locales (9).

En el ámbito nacional, uno de los primeros estudios relacionados con el método k_0 se publicó en 1995, donde se evaluó y estandarizó el AANI- k_0 empleando el reactor nuclear RP-10 del Centro Nuclear RACSO. Se analizaron diversos materiales de referencia certificados (sedimento marino, concentrado de plomo “819-C”, muestra biológica “Dogfish liver” y muestras geológicas como rocas basálticas) y se determinaron trece elementos (Al, As, Br, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sb, Ti, V y Zn). Los resultados mostraron exactitudes del $\pm 5\%$ para Al, Br, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sb y Zn, y del $\pm 10\%$ para Ti y V. En cambio, para As y Cl se obtuvieron exactitudes del 13 y 12 %, respectivamente, siendo este último correspondiente a la muestra biológica analizada. Los coeficientes de variación resultaron inferiores o iguales al 6 %, demostrando buena reproducibilidad y control estadístico para la mayoría de elementos. No obstante, sugirieron ampliar el número de elementos a ser analizados con detenimiento y eliminar o corregir posibles fuentes de error (5).

Otro estudio de interés que se desarrolló fue la validación analítica de elementos lantánidos determinados mediante el AANI- k_0 en fragmentos arqueológicos para estudios de procedencia. Se logró la diferenciación intrarregional de seis elementos (Sm, Ce, Yb, La, Dy y Eu) con adecuada exactitud y bajos límites de detección.

Respecto al Lu, las condiciones fueron favorables, mientras que para Nd y Tb se sugirió la posibilidad de mejora debido a que resultaron con un coeficiente de variación entre 5 y 10 %, y otros elementos (Ho, Tm y Pr) mostraron condiciones desfavorables (10). Asimismo, se han desarrollado investigaciones relevantes para la determinación de uranio en muestras de suelos (11), oro y plata en concentrados de cobre (12), estudios de procedencia de la cerámica (13) e investigaciones arqueológicas (14), análisis de fragmentos de meteoritos de Carancas, Puno (15), materiales biológicos (algas marinas, cabello, plasma, yema y clara de huevo) (16), en hojas y productos de Stevia (17), así como estudios sobre componentes de aerosoles atmosféricos en la zona urbana de Carabayllo (18).

Estos trabajos demuestran el potencial del uso de la técnica de Análisis por Activación Neutrónica Instrumental mediante el método k_0 en diversas aplicaciones analíticas; sin embargo, aún no se cuenta con una evaluación integral de su desempeño analítico en matrices de suelos y sedimentos bajo los criterios de la norma ISO/IEC 17025:2017, lo cual es necesario para su aplicación rutinaria en el laboratorio.

En este contexto, el presente trabajo busca contribuir al fortalecimiento de la técnica de AANI- k_0 en el laboratorio, evaluando su desempeño y optimizando las condiciones de análisis para garantizar resultados confiables en la determinación multielemental de suelos y sedimentos.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El AANI- k_0 es una alternativa robusta y ampliamente usada a nivel internacional, debido a que permite la cuantificación multielemental mediante la irradiación simultánea de un comparador, especialmente el oro (^{197}Au), y la muestra desconocida, para determinar las concentraciones de los elementos presentes. El factor k_0 , utilizado en el cálculo de la concentración, junto con otros datos nucleares relevantes, es proporcionado por la Sección de Datos Nucleares del OIEA, a través de una base de datos específica, independiente de las condiciones de irradiación y medición (19).

El desempeño analítico del AANI- k_0 depende de la correcta optimización de las condiciones de análisis como la masa de la muestra y del comparador, los tiempos de irradiación, decaimiento y medición, así como la estadística de conteo, entre otros factores. Estas condiciones pueden variar entre laboratorios, por lo que resulta indispensable realizar una evaluación integral con el fin de asegurar la confiabilidad de los resultados analíticos.

En el ámbito nacional, aunque el método k_0 ha sido implementado y utilizado en diversas aplicaciones, aún no se cuenta con una evaluación integral de su desempeño analítico en matrices de suelos y sedimentos bajo los lineamientos de la norma ISO/IEC 17025:2017. Esta evaluación implicaría un paso necesario para documentar su confiabilidad y optimizar sus condiciones operativas en el laboratorio.

En este contexto, se plantea la necesidad de evaluar el desempeño analítico del AANI- k_0 en condiciones reales de operación del laboratorio, con el propósito de establecer condiciones de análisis confiables que sirvan de base para una futura validación formal y eventual acreditación del método en la determinación multielemental de suelos y sedimentos.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

A pesar de los avances obtenidos en otros países y en distintas matrices, en el contexto nacional, no se dispone de una evaluación integral del AANI- k_0 que demuestre su desempeño en la determinación de suelos y sedimentos conforme a la norma ISO/IEC 17025:2017 bajo condiciones reales del laboratorio. Esta ausencia de evidencia limita la posibilidad de demostrar su confiabilidad metrológica. Por lo tanto, el presente estudio aborda el problema de la necesidad de evaluar el desempeño del AANI- k_0 , optimizando las condiciones de análisis, con el fin de garantizar resultados confiables en la determinación multielemental de suelos y sedimentos, que puedan servir como base para una futura validación formal.

1.3 JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA DEL ESTUDIO

El presente trabajo se justifica por la necesidad de contar con un método analítico multielemental, no destructivo y confiable para la determinación de elementos en matrices de suelos y sedimentos, que cumpla con los requisitos de calidad de la norma ISO/IEC 17025:2017.

Cada técnica analítica tiene sus propias ventajas y limitaciones particulares. El Análisis por Activación Neutrónica Instrumental mediante el método k_0 es único en varios aspectos importantes, como el hecho de ser en gran medida independiente de los efectos de la matriz, adecuado para analizar muestras que deben evitar daños (cerámica o piezas arqueológicas), no requerir reactivos químicos ni tratamientos previos complejos y mínima manipulación de la muestra. Debido a estas ventajas comparativas, su sensibilidad y precisión desempeñan un papel esencial como técnica de referencia frente a otros métodos analíticos para el análisis elemental, tales como la espectroscopía de absorción atómica (AAS), la espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) y la fluorescencia de rayos X (XRF) (20).

A diferencia del método comparativo tradicional, el método k_0 reduce significativamente la dependencia del uso de materiales de referencia certificados debido a que la cuantificación se basa en parámetros nucleares normalizados y un comparador interno. Sin embargo, en el presente estudio se emplearon materiales de referencia (MR) y materiales de referencia certificados (MRC) multielementales con fines de verificación y evaluación del desempeño analítico del método. Con ello se verificó la confiabilidad de los resultados obtenidos y se completó la caracterización del desempeño del AANI- k_0 .

La evaluación del desempeño analítico del AANI- k_0 en el laboratorio permitirá garantizar la confiabilidad de los resultados, optimizar los recursos del laboratorio reduciendo el uso intensivo de materiales de referencia certificados, fortalecer la capacidad técnica del laboratorio y contribuir a su preparación para una futura acreditación. Asimismo, este estudio proporciona información técnica relevante y promueve el adiestramiento y formación de tesis y investigadores en la aplicación del AANI- k_0 .

II. HIPÓTESIS

Se tiene la capacidad de aplicar una metodología multielemental no destructiva, con una mínima interferencia por efecto matriz, que no requiere estándares de composición idéntica ni procesos químicos previos y que se realiza con mínima manipulación, ajustada a las condiciones instrumentales y operativas del laboratorio, permitiendo evaluar los parámetros de desempeño analítico y optimizar las condiciones de análisis (masa de la muestra y del comparador, tiempos de irradiación, decaimiento y medición, geometría de medición y estadística de conteo), para la mayoría de los elementos, obteniendo resultados analíticos confiables.

III. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el desempeño analítico y optimizar las condiciones de análisis de 15 elementos (Al, Na, K, Mg, Mn, V, Ti, As, Sb, Cs, Sc, Zn, Co, Fe y Cr) en matrices de suelos y sedimentos mediante la aplicación de la técnica de Análisis por Activación Neutrónica Instrumental basado en el método k_0 .

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar los elementos que van a ser analizados por la técnica de AANI- k_0 considerando ciertos criterios de selección (periodo de semidesintegración de los radionúclidos generados, radionúclidos detectables en la medición con suficiente información y picos de energía gamma para fines cuantitativos).
- Determinar los parámetros de desempeño analítico como la selectividad, linealidad, exactitud (precisión y veracidad), límite de detección y cuantificación, incertidumbre y robustez de los elementos seleccionados.
- Evaluar el cumplimiento de los requisitos de desempeño analítico de la metodología implementada siguiendo los lineamientos de la norma ISO/IEC 17025:2017 y los criterios analíticos de la técnica de AANI- k_0 .

IV. MARCO TEÓRICO

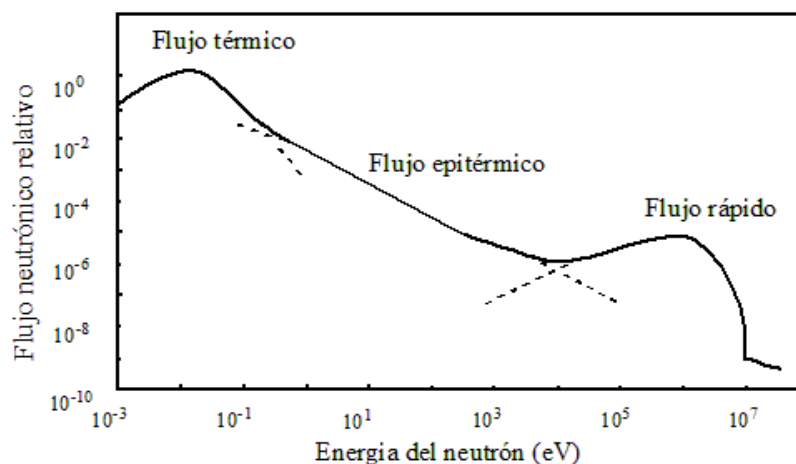
4.1 ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA INSTRUMENTAL

El descubrimiento de la existencia del neutrón por Chadwick en 1932, y de la radiactividad inducida por Frédéric e Irene Joliot Curie en 1934, formaron los cimientos para el inicio del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI). La técnica se exploró a mayor alcance, en los años 50 y 60s, mediante el análisis de la desintegración y la absorción característica de la radiación emitida y/o separaciones radioquímicas. Todos los avances en las investigaciones, hasta el día de hoy, han contribuido a una comprensión muy profunda de los principios del AANI; sus fuentes de error y las metodologías para contabilizarlas y/o cuantificar sus contribuciones a la incertidumbre de la medición (21,22).

4.1.1 Espectro neutrónico

Para el inicio del proceso del AANI, se requiere de una fuente de neutrones. En un reactor, el uranio (^{235}U) se utiliza como fuente de combustible y se fisiona al ser bombardeado por neutrones térmicos, dando lugar a la salida de neutrones adicionales, los cuales, al colisionar con el moderador (comúnmente el agua), disminuyen su energía, generándose un espectro de neutrones rápidos, epitérmicos y térmicos (22) (Figura 1).

Figura 1. Espectro del flujo de neutrones en un reactor nuclear.



NOTA: Elaboración propia basada en la referencia (22).

Los neutrones rápidos o neutrones de fisión son de mayor energía (100 keV a 25 MeV), pueden producir reacciones (n,p), (n, α), (n,n), (n,2n), etc. que no son los deseados en el AANI. En cambio, los neutrones epitérmicos tienen una distribución de energía de 0.5 eV a 100 keV y los neutrones térmicos abarcan energías menores que 0.5 eV y están en equilibrio térmico con una energía promedio de 0.025 eV y a una velocidad más probable de 2200 m/s. Tanto los neutrones térmicos como los epitérmicos conducen a las reacciones (n, γ) (22).

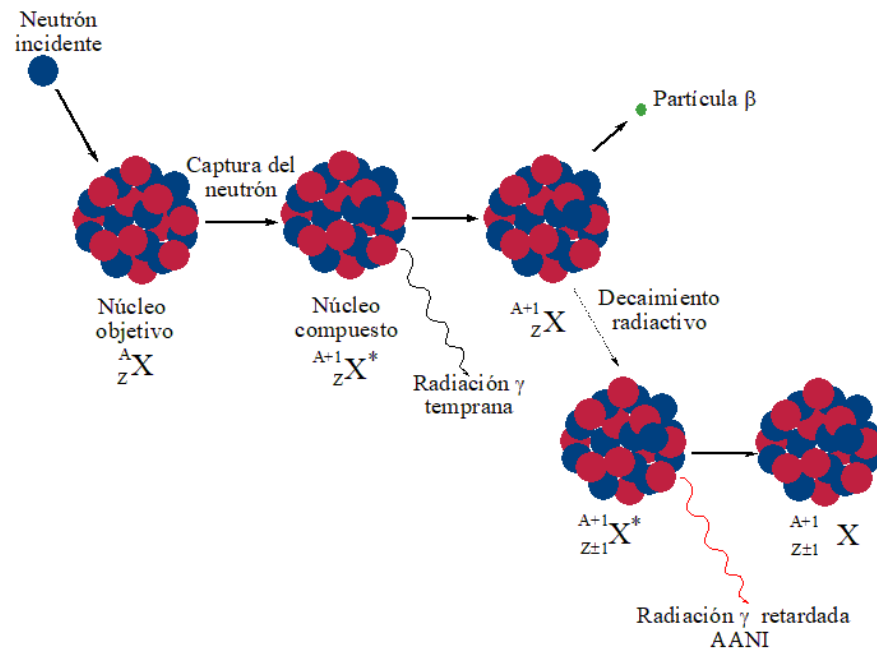
4.1.2 Proceso nuclear del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental

Conociendo los tipos de neutrones que existen en el reactor, el proceso nuclear del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental empieza cuando se irradia la muestra, específicamente con neutrones térmicos; el núcleo estable captura el neutrón, dando lugar a una reacción nuclear (n, γ). Cuando esta reacción sucede, se forma un núcleo compuesto en un estado excitado. Debido a que el núcleo formado es inestable, inmediatamente pasa a una configuración estable, pero aún radiactiva a través de la emisión de radiación gamma temprana y/o partículas. Este radionúclido o radioisótopo, ($^{A+1}_Z X$), empieza a desintegrarse (decaimiento radiactivo) mediante la emisión de radiación gamma retardada característica (21–23) (Figura 2). El proceso de decaimiento radiactivo puede darse en segundos o en años; este tiempo también es característico del radioisótopo.

Teniendo en cuenta ello, con la ayuda del sistema de detección por espectrometría gamma, las emisiones de radiación gamma del radioisótopo formado ($^{A+1}_Z X$) son detectadas, obteniendo así el espectro, que se analiza para identificar los radionúclidos producidos con el fin de deducir los elementos (estables), a partir de los cuales se han producido y, por ende, sus masas en la muestra activada. Así, las señales del AANI están relacionadas con las propiedades del núcleo atómico, y no se ven afectadas por el estado químico y físico de los elementos.

En resumen, el AANI se caracteriza por la activación de los núcleos de los elementos presentes en la muestra, mediante irradiación con neutrones del reactor, la medición de la radiación gamma después de uno o más tiempos de desintegración y la interpretación de los espectros de rayos gamma resultantes en términos de radionúclidos, elementos asociados y sus fracciones másicas (21).

Figura 2. Esquema del proceso nuclear del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.



NOTA: Elaboración propia basada en la referencia (23).

4.2 MÉTODO *k-subcero* (k_0)

El método *k-subcero* (método k_0) fue desarrollado por Simonits en el año 1975 (24), con la idea de hacer que el análisis por activación neutrónica instrumental sea independiente de las condiciones de irradiación, de la relación de flujos neutrónicos, de las condiciones de conteo y de la eficiencia del detector. El método k_0 emerge y evoluciona a partir del método monoestándar y combina las ventajas del método comparativo y absoluto (5). Se introdujeron los factores k_0 , los cuales incluyen constantes verdaderas y parámetros no experimentales, y pueden ser utilizados en

todos los laboratorios. Simonits propuso coleccionar todos los valores k_0 en algunos laboratorios para una crítica evaluación estadística, de forma que se mejora la exactitud y precisión de los valores (25).

El factor k_0 está definido como una constante de composición nuclear, tal como se muestra en la siguiente ecuación (24).

$$k_0 = \frac{M_c \theta_s \sigma_{0,s} \gamma_s}{M_s \theta_c \sigma_{0,c} \gamma_c} \quad [1]$$

(θ): abundancia isotópica, (h o γ): intensidad gamma absoluta (probabilidad de emisión), (σ_0): sección transversal de absorción de neutrones térmicos (probabilidad de que un neutrón interactúe con el núcleo de un átomo y sea absorbido), (M): masa atómica, (c): comparador o monitor (subíndice), y (s): elemento presente en el estándar o la muestra (subíndice). Para términos simples y convencionalmente se considera al Au [$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$, $E_\gamma = 411.8$ keV] como monitor y comparador primario.

Teniendo en cuenta ello, el cálculo de la concentración del elemento con el método k_0 , bajo condiciones de irradiación y conteo, se obtiene a partir de la ecuación general del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (24), expresada en la ecuación [2], que engloba las ecuaciones [3-6].

$$p_a(\text{ug/g}) = \frac{\frac{N_p/t_m}{[\text{SDCW}]_a}}{\frac{N_p/t_m}{[\text{SDCW}]_m}} * \frac{k_{0,\text{Au}(m)}}{k_{0,\text{Au}(a)}} * \frac{G_{\text{th},m} * f + G_{e,m} * Q_{0,m}(\alpha)}{G_{\text{th},a} * f + G_{e,a} * Q_{0,a}(\alpha)} * \frac{\epsilon_{p,m}}{\epsilon_{p,a}} * 10^6 \quad [2]$$

$$Q_{0(m,a)}(\alpha) = \left[\frac{Q_0 - 0.429}{\bar{E}_r^\alpha} + \frac{0.429}{(1+2\alpha) * 0.55^\alpha} \right] \quad [3]$$

$$S = 1 - e^{(-t_i * \lambda)} \quad [4]$$

$$C = \frac{1 - e^{(-t_m * \lambda)}}{t_m * \lambda} \quad [5]$$

$$D = e^{(-\lambda * t_d)} \quad [6]$$

(a): elemento de interés (subíndice), (m): monitor o comparador (subíndice), (W): masa de la muestra, (w): masa del monitor o comparador, (N_p): área neta o estadística de conteo, (t_m): tiempo de conteo o tiempo de medición, (t_i): tiempo de

irradiación, (t_d): tiempo de decaimiento, (k_0): constante o factor k_0 , (\overline{E}_r o \widehat{E}_r^α): energía de resonancia efectiva, $Q_0(\alpha)$: relación entre la integral de resonancia, $1/E^{1+\alpha}$, con la sección transversal de resonancia a 2200 m/s [$I_0(\alpha)/\sigma_0$], (α): parámetro que describe la desviación del flujo epitérmico de la ley $1/E$, (ϵ_p): eficiencia del detector, (λ): constante de desintegración radiactiva [$\text{Ln}(2)/T_{1/2}$], (f): relación de flujos ϕ_{th}/ϕ_e , (ϕ_{th}): flujo de neutrones térmicos, (ϕ_e): flujo de neutrones epitérmicos, y los factores de corrección: autoapantallamiento de neutrones térmicos (G_{th}) y neutrones epitérmicos (G_e). Los elementos con una alta sección transversal provocan la depresión del flujo de neutrones; a este fenómeno se conoce como G_{th} y G_e .

Experimentalmente, también se debe considerar el efecto de las coincidencias verdaderas o también llamado COI. Este efecto sucede cuando los radionúclidos evaluados que emiten radiación γ en cascada, incluidas las de la medición, por lo que existe la posibilidad de que en el detector incida más de un fotón, y este no sea capaz de distinguirlos adecuadamente (26). La corrección por COI se realiza tanto a la muestra como al comparador; y a este último, también se considera la pureza para el cálculo.

Además, los parámetros de posición de irradiación (f y α) son calculados por la convención de Hogdahl usando un set de monitores (5,25). Estos parámetros deben medirse y calcularse en cada instalación de irradiación, preferiblemente, incluso para cada irradiación y muestra, además deben activarse y medirse al menos tres isótopos. Asimismo, las eficiencias del detector también deben determinarse experimentalmente en este enfoque.

El método k_0 emplea tradicionalmente al Au como comparador estándar primario, ya que todos los parámetros nucleares (k_0 , Q_0 , E_r , etc.) se encuentran normalizados respecto al oro según la base de datos proporcionada por la Sección de Datos Nucleares del OIEA (19). La literatura ha documentado el uso de otros comparadores como el Zn empleados en metodologías del tipo “single comparator”

(20), así como su viabilidad de utilizar el Zn como comparador alternativo para propósitos específicos dentro del esquema del AANI- k_0 (27).

En el presente trabajo se emplearon ambos comparadores (Au y Zn). El Au como comparador primario y el Zn como comparador alternativo (linealidad y robustez) para radionúclidos de periodo de semidesintegración intermedio y largo, utilizando para ello la base de datos del OIEA.

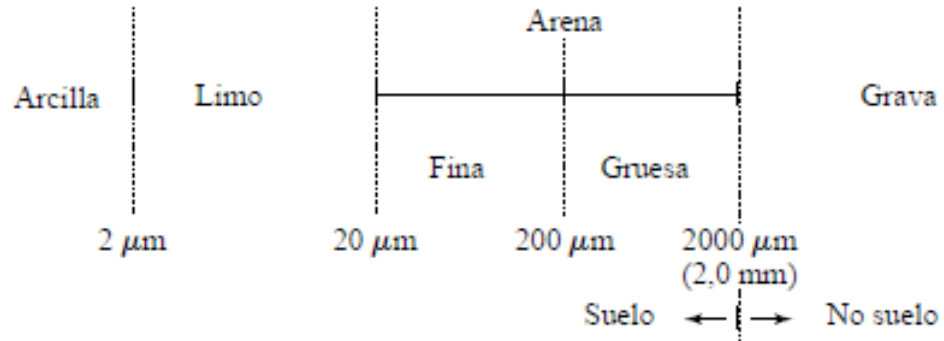
4.3 SUELOS Y SEDIMENTOS

4.3.1 Suelos

Los suelos son sistemas abiertos que sufren transformaciones biológicas, físicas y químicas con los diferentes componentes de la atmósfera y la hidrósfera, clasificando así los suelos de manera singular. Los principales elementos en los suelos son los que exceden los 100 mg/kg, todo lo demás, menor que esta concentración, es considerado traza. Los elementos principales en los suelos son Si, Al, Fe, C, K, Ca, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn, P, Sr y Zr en orden decreciente de concentración. Sin embargo, el nivel de concentración de los elementos y de los elementos traza varía de acuerdo a las propiedades químicas del suelo como el pH, las reacciones de óxido-reducción, la actividad del agua, etc. (28). La composición de los suelos está constituida por partículas sólidas y poros, es decir, un 90 % de las partículas son de naturaleza inorgánica y el 10 % es materia orgánica, mientras que la mitad de los poros está ocupada por aire y la otra mitad por agua. Las partículas inorgánicas son residuos de roca meteorizada; químicamente, son silicatos minerales. Estos minerales presentan estructuras poliméricas inorgánicas con el átomo central de silicio rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de oxígeno, convirtiéndose en una red extendida. Hay muchas variaciones en la red estructural del silicato. En algunos lugares tetraédricos de las redes, el silicio, Si^{+4} , está sustituido por iones de Al^{+3} , y la carga extra negativa de la red es neutralizada por la presencia de otros cationes como H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} y Fe^{+2} (29). Hay varios tipos de suelos y se clasifican

dependiendo del tamaño de partícula, por un factor de diez en cada transición de cada tipo (Figura 3).

Figura 3. Clasificación de los tipos de suelos, según el tamaño de partículas.



La arcilla es un tipo de suelo que tiene minerales de arcilla de tamaño de partícula menor que $2 \mu\text{m}$. Los suelos compuestos de arcilla son densos y tienen un drenaje y una aireación pobres, ya que las partículas de arcilla forman una masa pegajosa cuando están húmedas, y el tipo de suelo limo es diez veces mayor que la arcilla. La arena es un tipo de suelo de partículas grandes con densidad baja, de manera que el agua circula fácilmente a través de ella (29).

Como se mencionó, la porción de cada componente varía mucho de un tipo de suelo a otro.

4.3.2 Sedimentos

Son capas de partículas de minerales y de materia orgánica, a menudo de grano fino, que se encuentran en las profundidades de las masas de agua natural como lagos, ríos y océanos. La proporción entre los minerales y la materia orgánica en los sedimentos varía de forma sustancial según la localización. Los sedimentos tienen gran importancia ambiental porque son los sumideros de muchos compuestos químicos, en especial de los metales pesados y compuestos orgánicos (29).

4.4 MUESTRAS EMPLEADAS

4.4.1 Patrones internos WEPAL

La organización WEPAL-QUASIMEME tiene programas de pruebas de competencia de interlaboratorio acreditados (ISO 17043:2010) que se llevan a cabo cada cierto tiempo, dependiendo del tipo de programa (ISE, SETOC, EM, etc.). Los diferentes laboratorios envían sus resultados para su evaluación y la organización WEPAL emite un reporte que contiene la evaluación de los resultados mediante el z-score, las concentraciones de los elementos, junto con un resumen de resultados estadísticos en el contexto de la Aproximación de la Distribución Normal: la media y la desviación estándar (NDA mean y st dev), las cuales proporcionan la base para la garantía y soporte de la calidad interna. Por lo tanto, las muestras obtenidas de las pruebas de competencia interlaboratorio y sus resultados pueden utilizarse para otros fines diarios de garantía de calidad como la validación del aseguramiento de la calidad interna del laboratorio. Las muestras del programa ISE (30,31) son usadas como patrones internos para la investigación (Tabla 1).

Tabla 1. Patrones internos WEPAL.

Patrones internos	Identificación interna	Tipo
WEPAL ISE 2015.2	4837	Suelo arenoso
WEPAL ISE 2015.2	4840	Sedimento
WEPAL ISE 2015.2	4838	Arcilla
WEPAL ISE 2015.2	4839	Suelo arcilloso arenoso
WEPAL ISE 2015.1	4790	Arcilla de río

NOTA: La abreviatura 2015.1 y 2015.2, significa el periodo en el que se llevan a cabo las pruebas de competencia interlaboratorio. La identificación interna corresponde al código interno del laboratorio.

El alcance del programa ISE cumple con los criterios (homogeneidad y estabilidad de las muestras) para los elementos determinados. En la siguiente tabla, se mencionan los elementos determinados, reportados regularmente en cantidades suficientes para tener una evaluación estadística (30,31).

Tabla 2. Grupo de elementos determinantes en el programa ISE WEPAL.

Programa	Grupo de determinantes	Determinados
ISE	Totales Reales	Al, As, Ba, Br, C-elemental, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, N-elemental, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr.

4.4.2 Ohio Red Clay

El Ohio Red Clay (ORC) es un material de referencia estándar proveniente del Smithsonian National Institution, Estados Unidos, y usado en investigaciones arqueométricas de cerámica. Los resultados fueron obtenidos por un consenso de intercomparación de 10 laboratorios (32). Todos los laboratorios usaron el Análisis por Activación Neutrónica Instrumental, con excepción de un laboratorio, que utilizó el método de análisis ICP-OES. Como resultado, siete elementos (Al, Co, Fe, Mn, Ni, Tb y Yb) son caracterizados por una reproducibilidad interlaboratorio inferior al 5 %, en cambio, para 18 elementos (As, Ba, Ce, Cr, Cs, Fe, Hf, K, La, Ni, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, Zn y Zr) son inferiores al 10 %. En el caso de Ca, V y U la reproducibilidad está entre 10–15 % y solo para Dy y Sr están por encima del 15 %.

4.4.3 Montana Soil II

Montana Soil II (NIST 2711a) es un material de referencia certificado destinado para el análisis de suelos, sedimentos u otros materiales con la misma matriz. Los elementos con valores certificados son 25 críticamente evaluados (Al, Ca, Fe, Pb, Mg, K, Si, Na, Ti, Sb, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Hg, Ni, P, Sm, Sr, U, V y Zn), 8 elementos con valores de referencia evaluados por un solo método analítico del NIST (Cs, Eu, Hf, La, Nd, Rb, Sc y Th) y 12 elementos con valores no certificados, sin incertidumbre evaluada (B, Ce, Dy, Gd, In, Lu, Se, Ag, Ta, Te, Tl y Yb), la información es obtenida desde un método del NIST (33).

V. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL AANI- k_0

El método k_0 utilizado en el Análisis por Activación Neutrónica Instrumental es un método no normalizado, que ha sido implementado tradicionalmente en el laboratorio de Técnicas Analíticas (TEAN) del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

Según la norma ISO/IEC 17025:2017 (34), los laboratorios deben garantizar que los métodos empleados sean adecuados para su uso previsto, mediante la evaluación y confirmación de su desempeño analítico. Por este motivo, en esta investigación, se realizó una evaluación del desempeño analítico del método k_0 en el Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.

Se evaluaron los siguientes parámetros de desempeño: selectividad, linealidad, exactitud (precisión y veracidad), límite de detección y cuantificación, incertidumbre y robustez. Esto permitió verificar la capacidad del método, bajo las condiciones operativas del laboratorio, de producir resultados confiables en la determinación de elementos en suelos y sedimentos.

5.1 SELECCIÓN DE LOS ELEMENTOS A ANALIZAR

La selección de los elementos a analizar se realiza considerando tanto las características nucleares de los radionúclidos formados tras la irradiación como la respuesta del sistema de detección gamma y la experiencia analítica del laboratorio con las matrices de interés. De esta manera, la evaluación del AANI- k_0 se orienta hacia aquellos elementos de mayor relevancia práctica y disponibilidad en las matrices de suelos y sedimentos.

Se establecieron los siguientes criterios de selección:

- El periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) del radionúclido formado debe ser compatible con el tiempo de decaimiento y medición empleados en el laboratorio. Los radionúclidos con periodo de semidesintegración muy corto podrían desintegrarse antes de ser detectados y/o cuantificados adecuadamente, mientras que aquellos con periodo de semidesintegración largo podrían generar tiempos de conteo prolongados.

- Radionúclidos detectables con suficiente información nuclear: se priorizaron aquellos radionúclidos con suficiente intensidad y buena resolución en el sistema de espectrometría gamma de alta resolución utilizado, lo cual permite una cuantificación precisa.
- Picos de energía gamma (E_γ) para fines cuantitativos: se seleccionaron las energías más representativas de cada radionúclido, aquellas con buena contribución a la estadística de conteo y mínima interferencia con líneas de otros radionúclidos.

Adicionalmente, se tuvieron en cuenta los elementos que son tradicionalmente reportados por el laboratorio bajo el AANI-ko. En la siguiente tabla se presentan los elementos seleccionados junto con su radionúclido formado, línea de energía gamma característica, el periodo de semidesintegración y la indicación de si son o no tradicionalmente reportados por el laboratorio.

En particular, el radionúclido proveniente del cobalto (^{60}Co) posee dos energías (1173.24 keV y 1332 keV); sin embargo, para esta evaluación se empleó la energía de 1332 keV debido a que es la energía configurada en la MACRO Excel empleada para el cálculo de la concentración. En el caso del manganeso (^{56}Mn) y del magnesio (^{27}Mg), existe una cercanía entre las energías de 846.81 keV (Mn) y 843.76 keV (Mg), lo cual podría ocasionar solapamiento de picos (interferencia espectral) (35); por tal motivo se seleccionaron las líneas de mayor energía. Para el sodio (^{24}Na), la línea de energía gamma de 2753.99 keV es de alta energía y menor uso tradicional, prefiriéndose la de 1368.69 keV. Finalmente, los radionúclidos del titanio (^{51}Ti) y cromo (^{51}Cr) comparten energías cercanas (~320 keV), pero sus periodos de semidesintegración permiten una correcta discriminación durante el análisis.

Tabla 3. Elementos seleccionados para la evaluación del AANI-*k₀*.

Elemento objetivo	Radionúclido formado	E _γ (keV)	T _{1/2}	Tradicionalmente reportado en el laboratorio
²⁷ Al	²⁸ Al	1778.99	2.24 min	Sí
⁵⁰ Ti	⁵¹ Ti	320.10	5.76 min	Sí
⁵¹ V	⁵² V	1434.08	3.75 min	Sí
⁵⁵ Mn	⁵⁶ Mn	846.81	2.57 h	No
⁵⁵ Mn	⁵⁶ Mn	1810.72	2.57 h	Sí
²⁶ Mg	²⁷ Mg	843.76	9.46 min	No
²⁶ Mg	²⁷ Mg	1014.43	9.46 min	Sí
⁴¹ K	⁴² K	1524.58	12.36 h	Sí
²³ Na	²⁴ Na	1368.60	14.9 h	Sí
²³ Na	²⁴ Na	2753.99	14.9 h	No
⁷⁵ As	⁷⁶ As	559.08	26.3 h	Sí
¹²¹ Sb	¹²² Sb	564.37	2.7 d	Sí
¹³³ Cs	¹³⁴ Cs	795.87	2.07 y	Sí
⁴⁵ Sc	⁴⁶ Sc	889.25	83.8 d	Sí
⁶⁴ Zn	⁶⁵ Zn	1115.52	244 d	Sí
⁵⁹ Co	⁶⁰ Co	1173.24	5.27 y	No
⁵⁹ Co	⁶⁰ Co	1332.50	5.27 y	Sí
⁵⁸ Fe	⁵⁹ Fe	1099.25	44.5 d	Sí
⁵⁸ Fe	⁵⁹ Fe	1291.60	44.5 d	Sí
⁵⁰ Cr	⁵¹ Cr	320.08	27.7 d	Sí

NOTA: Para mayor detalle sobre los datos nucleares se remite al Anexo.

5.2 SELECTIVIDAD

La selectividad es la capacidad de un método para cuantificar analitos específicos en la matriz sin interferencia de otros componentes de comportamiento similar (36).

En los métodos clásicos de la química analítica, el efecto matriz se refiere al efecto combinado de todos los componentes de la muestra, distintos del analito, sobre la medición de la cantidad de ese analito. Cuando se identifica un componente específico como responsable de dicho efecto, se denomina interferencia (37). En el caso del Análisis por Activación Neutrónica Instrumental mediante el método *k₀*, la medición se basa en reacciones nucleares y no en propiedades químicas. La

activación ocurre a nivel del núcleo atómico de cada elemento presente, por lo que toda la muestra se activa con neutrones. Por ello, diferencias entre distintas matrices no afectan significativamente los resultados, como ocurre en las técnicas analíticas basadas en las propiedades atómicas y sus cambios. Por eso se dice que el AANI- k_0 es independiente de la matriz (38). Sin embargo, esto no significa que la matriz no influya en absoluto. La matriz no interfiere químicamente (no modifica la reacción nuclear), pero sí puede originar interferencias nucleares. Estas interferencias pueden deberse a reacciones de tipo (n,p), (n, α), fisión, decaimiento β , o incluso reacciones sobre productos finales estables o radionúclidos previamente formados (25).

En esta investigación, se evaluaron únicamente las interferencias causadas por neutrones rápidos, que inducen reacciones umbral. Por ejemplo, cuando el aluminio es irradiado por neutrones rápidos, se forma ^{24}Na , por la reacción $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$. El ^{24}Na normalmente se genera por activación de neutrones térmicos del ^{23}Na , sin embargo, su presencia en la reacción del aluminio evidencia una interferencia por neutrones rápidos (25). Las principales reacciones umbral de nuestro interés se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4. Interferencias por reacciones umbral inducidas por neutrones rápidos (25).

Reacción Proyectada	Reacción interferente	Nivel de Interferencia (mg/g)
$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	$^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$	0.210
	$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	0.110
$^{26}\text{Mg}(n,\gamma)^{27}\text{Mg}$	$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	83.00
$^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$	$^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$	2.30
$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	$^{54}\text{Fe}(n,\alpha)^{51}\text{Cr}$	0.005
$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	$^{59}\text{Co}(n,p)^{59}\text{Fe}$	35.00

NOTA: Nivel de interferencia expresado en miligramos del elemento a ser determinado por gramo del elemento interferente (mg/g). Relación de flujos de neutrones de la literatura (25): $\phi_{\text{th}}/\phi_{\text{e}}$: 50 y $\phi_{\text{th}}/\phi_{\text{fast}}$: 10.

El esquema de la interferencia sería el siguiente:

$X(n,\gamma)X^*$ (reacción proyectada)

interferida por

$Y(n,u)X^*$

Donde:

u: representa las reacciones $2n$, p y α ,

X: es el elemento a ser determinado (elemento interferido),

X*: radionúclido en común,

Y: es el elemento interferente.

Para la corrección de este tipo de interferencias, primero se calcula la concentración aparente o nivel de interferencia del elemento a ser determinado (ng/g por ug/g) en función del elemento interferente, mediante la siguiente ecuación (39).

$$p'e = 10^3 * \frac{\left(\frac{\theta_i * \bar{\sigma}_i}{M_i}\right)}{\left(\frac{\theta_e * \sigma_{0,e}}{M_e}\right)} * \frac{f}{f + Q_{0,e}(\alpha)} * \frac{1}{\phi_{th}/\phi_{fast}} \quad [7]$$

Donde:

(p'e): concentración aparente o nivel de interferencia del elemento a ser determinado (ng/g por ug/g), (e): elemento a ser determinado (subíndice), (i): elemento interferente (subíndice), (θ): abundancia isotópica, (M): masa atómica, ($\bar{\sigma}$): promedio de la sección transversal del espectro de fisión del ^{235}U , (σ_0): sección transversal de absorción de neutrones térmicos, ($f = \phi_{th}/\phi_e$): relación del flujo de neutrones térmicos y epitérmicos, (ϕ_{fast}): flujo de neutrones rápidos, [$Q_0(\alpha) = I_0(\alpha)/\sigma_0$]: relación entre la integral de resonancia $I_0(\alpha)$, corregida para una distribución no ideal del flujo de neutrones epitermales $1/E^{1+\alpha}$, y la sección transversal σ_0 .

En el método k_0 , los monitores de flujo neutrónico habituales permiten la corrección de estas interferencias relacionadas con $f = \phi_{th}/\phi_e$, α y ϕ_{fast} .

5.3 LINEALIDAD

La linealidad se refiere a la capacidad de un método analítico de dar una respuesta o resultados instrumentales, en un determinado intervalo y bajo las mismas condiciones, que sean proporcionales a la cantidad del analito a determinar en la muestra de laboratorio (36). El intervalo lineal comienza desde el límite inferior, que es el límite de cuantificación, hasta el límite superior que se establece como la concentración a partir de la cual el equipo proporciona una señal que se aparta de la linealidad en un 3 %.

En la práctica, se considera el rango de concentración como los valores tanto máximos como mínimos, según la referencia (40) (Tabla 5), pero en algunos casos, se ha ampliado su rango de evaluación.

Tabla 5. Intervalo de concentraciones establecidos para los elementos de interés evaluados en el presente trabajo.

Elementos	Unidad	Rango de concentración
Al	%	0.25 - 2.50
Ti	%	0.001 - 0.20
V	mg/kg	40 - 400
Mn	mg/kg	100 - 2000
Mg	%	0.12 - 2.50
K	%	0.14 - 2.50
Na	%	0.015 - 1.50
As	mg/kg	40 - 400
Sb	mg/kg	80 - 300
Cs	mg/kg	NR
Sc	mg/kg	NR
Zn	mg/kg	100 - 1000
Co	mg/kg	40 - 400
Fe	%	0.5 - 5
Cr	mg/kg	40 - 400

NOTA: NR: No reportado

La gráfica de la linealidad describe la concentración (mg/kg o %) en función a la actividad específica del radionúclido. La actividad específica se define como el número de desintegraciones de un radionúclido por unidad de tiempo y por unidad de masa de un material radiactivo (41).

Para el cálculo de la actividad específica (Bq/g) (5) se utiliza la siguiente ecuación:

$$A_0 = \frac{N_p * e^{(\lambda * t_d)} * (\frac{t_r}{t_v}) * \lambda}{\epsilon_p * h * (1 - e^{-\lambda * t_r}) * W} \quad [8]$$

Donde:

(A_0): actividad específica, (W): masa de la muestra, (N_p): área neta o estadística de conteo del radionúclido, (t_r): tiempo real, (t_v): tiempo vivo, (t_d): tiempo de decaimiento, (ϵ_p): eficiencia del detector, (h o γ): intensidad gamma absoluta y (λ): constante de desintegración radiactiva [$\text{Ln}(2)/T_{1/2}$].

En la evaluación estadística de la linealidad se deben tratar los siguientes:

Recta de regresión: La relación entre la respuesta (Y) o variable dependiente y el regresor o variable independiente (X) corresponde a una relación lineal, en cuyo caso se escribe como:

$$\text{Modelo Teórico: } Y = B_0 + B_1 x_1 + \varepsilon \quad \text{Modelo estimado: } \hat{y}_i = b_0 + b_1 x_1$$

Parámetros de la linealidad: B_0 , intercepto; B_1 , pendiente y ε , variable aleatoria o error aleatorio. Se evalúan los estimadores de regresión lineal del gráfico, b_0 para B_0 y b_1 para B_1 , mediante el método de mínimos cuadrados para ajustar la recta de regresión y minimizar los residuales.

Coefficiente de determinación (r^2) y correlación (r): El coeficiente de determinación (r^2) es una medida de la proporción de la variabilidad explicada por el modelo ajustado. Expresa la proporción de la variación total de los valores de la variable “y” que es ocasionada o explicada por una relación lineal con los valores de la variable “x”. El r^2 se encuentra dentro del intervalo $0 \leq r^2 \leq 1$ y el límite superior se logra cuando el ajuste a los datos es perfecto, es decir, cuando los residuales son cero (42). El valor de r^2 , debe ser mayor o igual al 0.99 para garantizar que hay un buen ajuste de los puntos experimentales a la recta de calibración (42).

El coeficiente de correlación (r) intenta medir la fuerza de la relación de las variables “x” e “y”. El intervalo del coeficiente de correlación va desde $-1 \leq r \leq 1$; un valor +1 resulta una relación lineal perfecta con pendiente positiva, lo cual implica una buena correlación o asociación lineal entre “x” e “y”, por el contrario, un valor -1 indica una relación lineal perfecta con pendiente negativa. Mientras que valores cercanos a 0 indican poca o ninguna correlación, independencia total de los valores “x” e “y” (42). Lo recomendable es que sea $r \geq 0.999$, aunque para el caso de trazas se admite un valor igual o mayor que 0.99 (43).

Las gráficas de linealidad y el valor de r a menudo son suficientes para asegurar al analista que se ha obtenido una relación lineal útil. No obstante, es necesario emplear un contraste estadístico adecuado para ver si el coeficiente de correlación es realmente significativo (44).

Análisis de Varianza: El análisis de varianza (ANOVA) se usa para comprobar si el modelo es significativo, comprobando si el modelo postulado es el correcto con el resultado del p-valor del estadístico F. El análisis de varianza utiliza el estadístico F en vez de la distribución t y para la alternativa bilateral ambos enfoques son idénticos (42).

La tabla de coeficientes, trata los coeficientes de la regresión lineal con la prueba t-Student, el intervalo de confianza al 95 % del intercepto y la pendiente. El intervalo de confianza de la pendiente (b) y la ordenada de origen (a), se calcula a partir de la estimación de $S_{y/x}$, que representa la dispersión aleatoria de los residuos respecto a la recta de regresión. Al obtener este valor, se calcula SD_b y SD_a que son las desviaciones estándar de la pendiente (b) y la ordenada de origen (a) utilizados para estimar los límites de confianza al nivel de confianza deseado y $n-2$ grados de libertad (44).

Los programas estadísticos como Minitab y Excel proporcionan los resultados del contraste de significación que se da en términos de probabilidad; valor de P (p-valor), Probabilidad o Sig., este último, en el caso del SPSS (44).

Análisis de residuos: Antes de empezar con la evaluación estadística y la comprobación de supuestos, primero se debe determinar la normalidad de los datos, mediante la aplicación del test de hipótesis Shapiro-Wilk, con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. El test de Shapiro-Wilk está relacionado con la regresión y correlación, y se emplea para contrastar la normalidad cuando el tamaño de la muestra es menor a 50 observaciones (45).

Un contraste importante para detectar la autocorrelación entre los residuos es la prueba de Durbin-Watson, donde el criterio es que el valor “d” debe ser próximo a 2, lo que significa ausencia de autocorrelación (42).

Test de Linealidad: La desviación estándar relativa o coeficiente de variación del factor de respuesta: Expresa la relación entre la respuesta y la concentración. Criterio de aceptación: $\%CA_{FR} \leq 10 \%$ (46), lo cual indica que el método analítico muestra una buena relación lineal, asegura la precisión y confiabilidad del método en la cuantificación de la concentración del analito.

Significación estadística de la pendiente: Mediante la prueba de t-Student se comprueba si la pendiente es distinta de cero con un nivel de significancia de 0.05 (n-2 grados de libertad).

Test de proporcionalidad: Significación estadística de la ordenada o intercepto: Mediante la prueba de t-Student se comprueba si la ordenada es estadísticamente igual a cero con un nivel de significancia de 0.05 (n-2 grados de libertad).

5.4 EXACTITUD

La exactitud implica una combinación de errores aleatorios (precisión) y errores sistemáticos (veracidad) (47).

5.4.1 Precisión

La precisión es el grado de coincidencia que existe entre los resultados independientes de un ensayo, obtenidos en condiciones específicas. Depende únicamente de la distribución de los errores aleatorios y su evaluación se calcula a través del %RSD o %CV en condiciones específicas (repetibilidad o reproducibilidad) (36,48).

$$\%RSD \text{ o } \%CV = \frac{SD}{\bar{x}} * 100 \quad [9]$$

%RSD: desviación estándar relativa experimental en porcentaje, SD: desviación estándar, en condiciones de repetibilidad (SD_r) y en condiciones de reproducibilidad (SD_R), \bar{x} : promedio de los resultados obtenidos en el laboratorio.

La AOAC (49), a través de 150 ensayos de interlaboratorio, observó que el %CV aumentaba a medida que disminuía la concentración del analito como se detalla en la siguiente tabla .

Tabla 6. Coeficiente de variación (%) en función a la concentración del analito.

Concentración	Fracción másica	Unidad	%CV
100	1	100 %	1.3
10	10^{-1}	10 %	1.9
1	10^{-2}	1 %	2.7
0.1	10^{-3}	0.1 %	3.7
0.01	10^{-4}	100 mg/kg	5.3
0.001	10^{-5}	10 mg/kg	7.3
0.0001	10^{-6}	1 mg/kg	11
0.00001	10^{-7}	0.1 mg/kg	15
0.000001	10^{-8}	0.01 mg/kg	21
0.0000001	10^{-9}	0.001 mg/kg	30

A partir de ello, surge la ecuación de Horwitz, lo cual indica la variación en función de su fracción másica del analito (C) en la cual se evaluó. La precisión se determina por el RSD de Horwitz (50):

$$\%CV_{HO} RSD_{Horwitz} = 2^{(1-0,5\log C)} \quad [10]$$

$$C \text{ (fracción decimal)} = \bar{x} * 10^{-6} \quad [11]$$

En el caso de la repetibilidad (51) se evalúa multiplicado la función de Horwitz por 0.67.

C: es la concentración del analito expresado como fracción de masa, ambos términos de la fracción con las mismas unidades, (potencia de 10, ejemplo 1 ppm o 1 mg/kg = 10^{-6}).

El criterio de aceptabilidad para la precisión se cumple si:

$$\%RSD_R < \%RSD_{Horwitz} \quad \text{El método es preciso}$$

$\%RSD_r < (0.67)\%RSD_{Horwitz}$ El método es preciso (repetibilidad)

Caso contrario, el método se considera no preciso.

En el presente trabajo se considera lo siguiente:

M: material de referencia Ohio Red Clay

P: 2 (cambio de analista y detector)

Q: 1 (un solo nivel de concentración)

N: 7 (réplicas)

Antes de realizar el cálculo, se debe considerar que el material de referencia sea homogéneo y que se asume que el conjunto de datos responde a una distribución Normal.

5.4.2 Veracidad

Es la proximidad del promedio de valores medidos de una serie de repeticiones, con el valor de referencia y está inversamente relacionada con el error sistemático y no con el aleatorio (47). La veracidad se expresa normalmente como sesgo, que caracteriza al error sistemático de una medición; puede ser un valor negativo o positivo y varía con la matriz y el nivel de concentración del analito. El sesgo puede expresarse en términos absolutos, cálculo del error relativo y coeficiente de variación, porcentaje de recuperación y por medio de la comparación contra un método aceptado (52).

Para la aceptabilidad del sesgo frente a materiales de referencia apropiados, enriquecidos y métodos de referencia, con una precisión del método y la incertidumbre de los valores de referencia se recomiendan pruebas estadísticas de significación (53) y, muchas veces, la incertidumbre es expresada como desviación estándar.

En el caso de usar el material de referencia, no certificado, como es el Ohio Red Clay, que no tiene una incertidumbre y factor de cobertura formal, sino que se presenta con desviación estándar y coeficiente de variación. La evaluación del sesgo adopta un enfoque metrológico para la validación y se

realiza a través de la comparación de medias con desviación estándar combinada (SD_{comb}), que incorpora tanto la variabilidad del laboratorio como la del valor del material de referencia, con el objetivo de demostrar que no hay sesgo significativo (54,55).

$$SD_{\text{comb}} = \sqrt{\frac{SD_{\text{exp}}^2}{n} + SD_{\text{ref}}^2} \quad [12]$$

SD_{exp} : desviación estándar experimental obtenida a partir de las mediciones realizadas en el laboratorio. n : número de mediciones experimentales.

SD_{ref} : desviación estándar del material de referencia.

Se usó la prueba del t-Student para comparar el t_{critico} (t_c) con el $t_{\text{calculado}}$ (t_{cal}) para un nivel de confianza deseado (95 %), considerando los $(n-1)$ grados de libertad del laboratorio (56).

$$t_{\text{cal}} = \frac{|\bar{x}_{\text{exp}} - x_{\text{ref}}|}{SD_{\text{comb}}} \quad [13]$$

\bar{x}_{exp} : valor promedio experimental obtenida a partir de las mediciones realizadas en el laboratorio, x_{ref} : valor promedio del material de referencia.

Si el valor del $t_c (0.05, n-1) \geq t_{\text{cal}}$ no hay diferencia significativa entre los promedios o medias de los resultados dados, por lo tanto, se acepta la veracidad bajo este enfoque.

5.5 LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

El límite de detección en el AANI- k_0 no se define mediante la simple relación de señal/ruido, como ocurre en las técnicas convencionales. En términos del análisis nuclear, el criterio de Currie es un método para calcular los límites de detección y cuantificación basado en la estadística de Poisson, asumiendo que el fondo sigue esa distribución (57,58).

Se han definido tres niveles de límites en la química analítica y química nuclear: El nivel crítico (L_c); es la señal neta (respuesta del instrumento) por encima del cual

una señal observada puede reconocerse de forma fiable como “detectada”. El límite de detección (L_D); es el nivel de la señal neta “verdadera” que puede conducir a la detección, con una probabilidad del 95 % ($1-\beta$), de no cometer un error tipo II (falso negativo). El límite de cuantificación (L_Q) es el nivel en el cual la precisión de la medición será satisfactoria para la determinación cuantitativa (57).

La confianza en la detección de un pico en el espectro de emisión de rayos gamma por el radionúclido de interés se considera la “señal”. Por su parte, el “ruido” no corresponde únicamente al ruido electrónico, sino que proviene de la detección de fotones del fondo ambiental, del continuo Compton debido a la interacción de rayos gamma de mayor energía y de las interferencias producidas por la radiación gamma procedentes del blanco, de los materiales de embalaje y de los picos parcialmente superpuestos (21,58). Por lo tanto, la determinación del límite de detección (L_D) de los elementos se efectúa comúnmente aplicando el criterio de Currie (21,57). Este enfoque solo es válido cuando el fondo de rayos γ (error estadístico de conteo) es la interferencia principal (21).

Se utiliza la ecuación [14] para el cálculo del límite de detección al 95 % de confianza y la ecuación [15] para el cálculo del límite de cuantificación.

$$L_D = 2.71 + 4.65 * \sqrt{B} \quad [14]$$

$$L_Q = 50 * (1 + \sqrt{1 + \frac{B}{12.5}}) \quad [15]$$

Donde:

$$\sigma_B = \sqrt{B}$$

B: Es el background o número de cuentas (cuentas continuas) del fondo bajo el pico característico.

Para ello, el procedimiento experimental debe estar definido, tomando en cuenta la magnitud de la señal de cada uno de los picos característicos de cada elemento de interés.

En la siguiente tabla se reportaron resultados de los límites de detección de elementos en el AANI (21).

Tabla 7. Límites de detección de los elementos observados en el AANI en una muestra de suelo. Condiciones experimentales: w: 200 mg, t_i: 1.5 h para 5×10^{16} n/cm² · s, t_d: 5 días, t_m: 1 h, seguido de t_a: 3 semanas y t_m: 1 h.

Elementos	Unidades	Límite de detección
K	%	0.15
Na	%	0.001
As	mg/kg	0.8
Sb	mg/kg	0.2
Cs	mg/kg	0.3
Sc	mg/kg	0.02
Zn	mg/kg	6.0
Co	mg/kg	0.3
Fe	%	0.01
Cr	mg/kg	1.0

5.6 INCERTIDUMBRE

Es un parámetro no negativo asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos a la medida (59). Para la determinación de la incertidumbre global, es necesario identificar y tratar cada fuente de incertidumbre asociada al método implementado por separado.

El proceso para la estimación de la incertidumbre se da en dos etapas: primero, se especifica el mesurando y se identifican las fuentes de incertidumbre (Anexo 9). La segunda etapa consiste en la cuantificación de las fuentes en términos de incertidumbre estándar; luego, se calcula la incertidumbre combinada según la propagación de incertidumbre y, por último, se calcula la incertidumbre expandida para cierto nivel de confianza, normalmente del 95 % ($k=2$ aproximadamente) (54).

La incertidumbre estándar se evalúa de dos formas. Tipo A: basada en observaciones tratadas estadísticamente a partir de datos experimentales, tales

como la geometría de irradiación (ϕ_{grad}) y las pérdidas por pile-up (PPU), que se realizaron experimentalmente y para las cuales se calculó su coeficiente de variación, así como la estadística de conteo obtenida del archivo RPT generado por el programa Genie 2K, que proporciona el área en cuentas y su incertidumbre. Además, la relación de flujos, $\phi_{\text{th}}/\phi_{\text{e}}$ o (f), se obtiene mediante la irradiación de monitores de flujo, cuya hoja de cálculo proporciona un coeficiente de variación experimental. Tipo B: basada en una decisión científica, especificaciones y certificados e incluye los parámetros nucleares Q_0 y k_0 obtenidos de la base de datos del OIEA, considerando un 20 % de incertidumbre para Q_0 y un 5 % para k_0 cuando no se reporta, así como la masa del comparador (w) y muestra (W) según certificado de la balanza; la pureza del comparador (P) según certificado correspondiente; los tiempos de irradiación (t_i) y decaimiento (t_d), medidos con cronómetro proporcionado por el NIST y el tiempo de medición (t_m), obtenido del archivo KOS generado a partir del programa Genie 2K. También se incluyen las eficiencias del detector (ϵ_p) y las coincidencias verdaderas (COI), valores previamente estipulados por el laboratorio, para los cuales se calculó la incertidumbre correspondiente, y el parámetro α , asignado con un valor predeterminado de 0.01 ingresado en la hoja de cálculo de Kragten.

Algunas fuentes se obtuvieron mediante mediciones directas (ϕ_{grad} y PPU), y su incertidumbre relativa (%CV) se ingresó a la hoja de cálculo de Kragten. De igual manera, para la estadística de conteo se convirtió a incertidumbre relativa y se ingresó en dicha hoja de cálculo. Todas estas variables se ingresan como incertidumbres relativas (%), y mediante la división por el factor correspondiente a su distribución de probabilidad (PDF) y multiplicación por el valor nominal, se calcula la incertidumbre estándar, con excepción de los tiempos, el f , α y las masas, que se manejan de forma particular.

Las incertidumbres estándar $u(x)$ y las incertidumbres relativas experimentales $u(x)/x$ fueron obtenidas a partir de la evaluación de las fuentes de incertidumbre tipo A y tipo B consideradas para el AANI- k_0 . Los valores correspondientes se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 8. Principales fuentes de incertidumbre en el AANI- k_0 y sus estimaciones de incertidumbre relativa experimental.

Ref.	Fuentes de incertidumbre	Tipo	$u(x)$	$u(x)/x, \%$
1. Preparación de la muestra y comparador				
1a	Masa de la muestra (W)	B	$\frac{0.07 \text{ mg}}{\sqrt{3}}$	0.016 – 0.020
1b	Masa del comparador (w)	B	$\frac{0.03 \text{ mg}}{\sqrt{3}}$	0.069 – 0.087
1c	Pureza del comparador (P)	B	$\frac{u(P) \%}{2}$	< 0.1
2. Irradiación				
2a	Geometría de irradiación (ϕ_{grad})	A	$\frac{0.5 \%}{\sqrt{3}}$	≤ 0.3
2b	Tiempo de irradiación (t_i)	B	$\frac{0.5}{\sqrt{3}}$	≤ 0.5
3. Medición				
3a	Estadística de conteo (N_p)	A	$\frac{u(N_p) \%}{1}$	0.1 a 15
3b	Pérdidas por pile-up (PPU)	A	$\frac{0.2 \%}{\sqrt{3}}$	≤ 0.12
3c	Coincidencias verdaderas (COI)	B	$\frac{u(\text{COI}) \%}{\sqrt{3}}$	≤ 1.5
3d	Tiempo de decaimiento (t_d)	B	$\frac{0.5}{\sqrt{3}}$	≤ 0.03
3e	Tiempo de conteo o medición (t_m)	B	$\frac{0.1}{\sqrt{3}}$	≤ 0.01
4. Valores de los parámetros				
4a	Factor (k_0)	B	$\frac{u(k_0) \%}{\sqrt{3}}$	< 1
4b	Parámetro (Q_0)	B	$\frac{u(Q_0) \%}{\sqrt{3}}$	< 12
4c	Parámetro (f)	A	$\frac{u(f)}{\sqrt{3}}$	≤ 0.1
4d	Parámetro (α)	B	$\frac{u(\alpha)}{\sqrt{3}}$	< 3
4e	Eficiencia del detector (ϵ_p)	B	$\frac{u(\epsilon_p)}{\sqrt{3}}$	≤ 1

Para la estimación de la incertidumbre expandida, se utilizó la hoja de cálculo de Kragten. Este proceso se basa en variar, una a una, las magnitudes de entrada dentro de su incertidumbre estándar, recalculando cada vez y generando una concentración influida por la magnitud de entrada. La diferencia entre esta concentración con la concentración nominal se llama “residuales”, y posteriormente, se combinan todas mediante la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados, suponiendo que son independientes entre sí (54,60). Finalmente, la incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre combinada por el factor de cobertura $k=2$, correspondiente a un nivel de confianza del 95 %.

5.7 ROBUSTEZ

La robustez mide la capacidad de un procedimiento analítico no se vea afectado por variaciones de las condiciones experimentales del método. Esto nos indica que el método es fiable en su procedimiento normal (36). Para estimar la robustez es necesario identificar las variables que podrían tener un efecto significativo en el método y aplicar el test de Youden & Steiner. Este test evalúa el efecto de cada una de las siete variables que pueden afectar los resultados finales del método, con ocho análisis o pruebas de ensayo de una muestra. Las variables se estudian mediante la identificación de un valor alto (A, B, C...G) y otro bajo (a, b, c...g). Una vez establecidos estos valores, se diseñan las ocho pruebas de ensayo (Tabla 9) (43). Los resultados de estas experiencias se representan con las letras desde la “s” hasta la “z”, y el promedio de los resultados (s, t, u, v) equivale a “A”, mientras que el promedio de los resultados (w, x, y, z) equivale a “a”, es decir;

$$\frac{(s+t+u+v)}{4} = \frac{4A}{4} = A \qquad \frac{(w+x+y+z)}{4} = \frac{4a}{4} = a$$

Con la diferencia de las siete comparaciones posibles (A-a,...G-g), se puede saber el efecto de cada una de las variables aplicando el criterio: $|X-x| < SD*\sqrt{2}$, que indica que el método es no sensible a la variable, por lo tanto es robusto, caso contrario, $|X-x| > SD*\sqrt{2}$, indica que la variable tiene un efecto significativo y el

método es sensible a los cambios de esa variable (61). En el AANI-ko, se identificaron y se seleccionaron las siguientes siete variables (Tabla 10).

Tabla 9. Prueba de robustez de Youden & Steiner.

Exp.	Variables							Resultados
	A/a	B/b	C/c	D/d	E/e	F/f	G/g	
1	A	B	C	D	E	F	G	s
2	A	B	c	D	e	f	g	t
3	A	b	C	d	E	f	g	u
4	A	b	c	d	e	F	G	v
5	a	B	C	d	e	F	g	w
6	a	B	c	d	E	f	G	x
7	a	b	C	D	e	f	G	y
8	a	b	c	D	E	F	g	z

Tabla 10. Variables, valores y condiciones experimentales evaluadas en el AANI-ko mediante el test de Youden & Steiner.

Variables	Valor		Condición experimental							
		(X/x)	1	2	3	4	5	6	7	8
Masa de la muestra (mg)	A/a	500/100	A	A	A	A	a	a	a	a
Masa del comparador (µg) (µL)	B/b	*45/8 (Au) +2000/500 (Zn)	B	B	b	b	B	B	b	b
Tiempo de irradiación (s)	C/c	*300/20 +1800/600	C	c	C	c	C	c	C	c
Tiempo de decaimiento de la muestra (s) (d) (d)	D/d	*120/780 •6/4 ♦10/20	D	D	d	d	d	d	D	D
Geometría de medición (mm)	E/e	*185/50 +110/43	E	e	E	e	e	E	e	E
Tiempo de medición de la muestra (s)	F/f	*900/300 •7000/5000 ♦50000/10000	F	f	f	F	F	f	f	F
Estadística del comparador (cuentas)	G/g	*20000/5000 +30000/5000	G	g	g	G	g	G	G	g

NOTA: Elaboración propia basada en la referencia (62). X: letras mayúsculas (valor alto), x: letras minúsculas (valor bajo). *Condiciones para radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, •intermedio, ♦largo y, para ambos, + intermedio y largo.

VI. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Tabla 11. Lista de materiales y equipos usados en el proceso del AANI-*k₀*.

Materiales	Detalle
Envases o canes de polietileno	Alta pureza de diámetro interno $\varnothing = 15.44$ mm, altura H = 55.70 mm
Desecador	Material de vidrio con placa de porcelana 240 mm-Boro
Guantes de plástico	Plástico azul
Espátula	Acero inoxidable
Micropipeta	Marca Eppendorf de 250 μ L
Film de plástico	Rollo
Bolsa de polietileno	Previamente lavado con HNO ₃ al 10 %
Equipos	Detalle
Balanzas Analítica	Exactitud 0.00001 mg (Mettler Toledo)
Estufa de laboratorio	Marca Memmert
Prensa hidráulica	Carga de 25 T (Specac)
Equipo pastillero	Diámetro de 13 mm (Specac)
Plancha eléctrica	Convencional recubierta con papel aluminio convencional
Lámpara infrarroja	Potencia 500 W

6.2 INSTRUMENTACIÓN

Tabla 12. Instrumentación usada en el AANI-*k₀*.

Instrumentación	Detalle	
Reactor Nuclear	RP-10 (10 MW de potencia)	
	0.2 MW	Flujo de neutrones térmicos (ϕ_{th}): $\sim 10^{11}$ n/cm ² · s Flujo de neutrones epitérmicos y rápidos (ϕ_e) y (ϕ_{fast}): $\sim 10^{10}$ n/cm ² · s
	6.0 MW	Flujo de neutrones térmicos(ϕ_{th}): $\sim 10^{13}$ n/cm ² · s Flujo de neutrones epitérmicos (ϕ_e): $\sim 10^{11}$ n/cm ² · s Flujo de neutrones rápidos (ϕ_{fast}): $\sim 10^{12}$ n/cm ² · s
Sistema de Espectrometría Gamma de Alta Resolución (Detectores)	Modelo GC4018 (“Quina 2”), eficiencia relativa: 40 %	
	Modelo GC7019 (“Gamma”), eficiencia relativa: 70 %	
	Modelo GC15022 (“Tean”), eficiencia relativa: 150%	
Sistema Neumático de Irradiación de Muestras (SNIM) y en caja de irradiación		

6.3 REACTIVOS

Tabla 13. Lista de reactivos usados en el proceso AANI-*k*₀.

Reactivos	Detalle
Nitrógeno	Líquido de grado estándar
Lámina de Molibdeno	Al 99.95 % (Alfa Aesar, USA)
Alambre de Níquel	Al 99.98 % (Reactor Experiments, INC.USA)
Alambre de Lutecio	2.7 % Lu-Al (Reactor Experiments, INC.USA)
Lámina de Cobalto	Al-0.1 % Co IRMN-527R (Bélgica)
Lámina de Aluminio-Oro	Al-0.1 % Au IRMN-530R (Bélgica)
Solución Estándar de Zinc	Concentración 10007 mg/L (NIST)
05 muestras de las pruebas de competencia de interlaboratorio (patrones internos)	WEPAL (Programa de Evaluación de Wageningen para Laboratorios Analíticos)
Material de Referencia Certificado	Montana Soil II (código NIST: 2711a)
Material de Referencia	Ohio Red Clay (USA)
Polvo Licowax C	Micropowder PM (Hoechstwax, Fluxana)
Óxido de Silicio	Muestra sólida
Fuente de calibración de energía	Europio ¹⁵² Eu (OIEA)
Solución Estándar de Cromo	10000 mg/L (MERCK)
Solución Estándar de Zinc	10000 mg/L (MERCK)
Solución Estándar de Sodio	10000 mg/L (MERCK)
Solución Estándar de Antimonio	1000 µg/mL (PlasmaCAL)
Solución Estándar de Cobalto	10000 mg/L (MERCK)
Solución Estándar de Escandio	10000 mg/L (AccuTrace)
Solución Estándar de Arsénico	10000 mg/L (MERCK)
Solución Estándar de Cesio	10000 mg/L (MERCK)
Solución Estándar de Magnesio	10000 µg/L (AccuTrace)
Solución Estándar de Manganeso	1000 µg/L (AccuTrace)
Solución Estándar de Vanadio	1000 µg/mL (EM Science General Storage)

6.4 METODOLOGÍA

6.4.1 Preparación de comparadores y monitores de flujo neutrónico

6.4.1.1 Comparador de Oro

Se pesó aproximadamente 0.025 g del alambre Al-0.1 % Au en una placa Petri. Las láminas de Au, junto con un disco de papel filtro N°40, se prensaron para formar pastillas de 13 mm de diámetro y aproximadamente 1.3 a 1.5 mm de espesor, usando el equipo pastillero y la prensa hidráulica 25 T. Finalmente, las pastillas fueron colocadas en pequeñas bolsas de polietileno y rotuladas.

6.4.1.2 Comparador de Zinc

Se tomaron alícuotas de una solución estándar de zinc de NIST de aproximadamente 1000 μL y se depositaron en discos de papel filtro N°40. Se anotó el peso. Luego, se dejaron secar bajo la lámpara infrarroja de 4 a 5 horas, o hasta que se encuentren secos. Se prensaron para formar pastillas de 13 mm de diámetro, usando el equipo pastillero y la prensa hidráulica de 25 T. Las pastillas fueron colocadas en pequeñas bolsas de polietileno y rotuladas.

6.4.1.3 Monitores de flujo neutrónico

Para obtener los parámetros de posición de irradiación α y f y monitorear los flujos de neutrones térmicos, neutrones epitérmicos y neutrones rápidos, se procedió a pesar por separado fracciones de la lámina de Al-0.1 % Au, Al-0.1 % Co, Mo, así como alambre de Lu y Ni. Los pesos aproximados fueron: 0.02-0.045 g, 0.067 g, 0.16 g, 0.0023 g y 0.13 g, respectivamente, en una placa Petri. Posteriormente, los monitores se envolvieron con un disco de papel filtro N°40, se prensaron, se sellaron en bolsas de polietileno y se rotularon. El uso de monitores en solución conllevó a depositar alícuotas de una solución mixta de Co, Lu y Au en un soporte de celulosa y, aparte,

otra solución de Mo en otro soporte de celulosa; posteriormente, fueron secadas bajo lámpara infrarroja.

6.4.2 Preparación de las muestras empleadas

6.4.2.1 Preparación previa

Las muestras (patrones internos WEPAL, materiales de referencia y spike) fueron combinadas con el aglutinante Licowax C (25 % de Licowax y 75 % de muestra). Primero se pesó el frasco de polietileno (con tapa) en la balanza analítica y se anotó el peso. Se llevó el frasco a una balanza de tres dígitos y se pesó aproximadamente 0.75 g de muestra. Este mismo frasco se volvió a pesar en la balanza analítica, obteniéndose el peso real de la muestra; este peso se anotó. Luego se procedió a realizar los mismos pasos anteriores en el mismo frasco, pero en este caso se pesó aproximadamente 0.25 g de Licowax C. Se selló el frasco de polietileno con un plástico film, se tapó, se rotuló y se colocó en el rotor homogeneizador por 5 horas aproximadamente.

6.4.2.2 Preparación de las pastillas

Se armó el equipo pastillero, se pesó aproximadamente 0.3 g de la muestra previamente preparada (Punto 6.4.2.1) y se prensó, obteniéndose una pastilla de 13 mm de diámetro y un espesor de 1.3 a 1.5 mm aproximadamente. Se pesó la pastilla en un portamuestra en la balanza analítica y se anotó el peso. Las pastillas fueron selladas en pequeñas bolsas de polietileno y rotuladas para su identificación. Las muestras destinadas a medir radionúclidos de periodo de semidesintegración intermedio y largo fueron envueltas en bolsas de polietileno, luego en papel aluminio y rotuladas.

6.4.2.3 Preparación de las muestras spike

Se pesó aproximadamente 1 g de óxido de silicio en una placa Petri de vidrio, se llevó a la estufa por 2 horas a 110 °C y luego al desecador por 30 minutos. Se colocaron alícuotas (μL) de la solución estándar del elemento, se anotó el peso del volumen agregado y se dejó secar

bajo la lámpara infrarroja hasta sequedad. Después, se traspasó la muestra a un frasco de polietileno rotulado y posteriormente se colocó en el rotor homogeneizador alrededor de 5 horas aproximadamente y se continuó con los puntos 6.4.2.1 y 6.4.2.2.

6.4.3 Acondicionamiento e irradiación

6.4.3.1 Colocación de las muestras en el can

Para las irradiaciones cortas, el comparador seguido de la muestra, fueron colocados en un solo can de polietileno, en donde se acondicionaron en disposición tipo sándwich. Para las irradiaciones largas, se llenó casi todo el contenido del can de polietileno (al menos cinco muestras y tres comparadores). Los monitores de flujo de neutrones fueron colocados en otro can de polietileno, de acuerdo al orden programado.

Los canes de polietileno se ajustaron con teflón y se sellaron con cinta adhesiva en la tapa del can; finalmente se rotularon.

6.4.3.2 Irradiación de las muestras

Las muestras, el comparador y los monitores de flujo fueron transportados al reactor mediante el Sistema Neumático de Irradiación de Muestras (SNIM) para su irradiación, realizándose irradiaciones cortas a una potencia de 0.2 MW y, para las irradiaciones largas a una potencia de 6.0 MW.

Previo a la irradiación, se completó la solicitud de irradiación para mantener el orden programado de las muestras a irradiar. En esta solicitud se registró la información de las características de las muestras y las condiciones de irradiación.

El sistema en caja también se utilizó en caso de irradiaciones largas (linealidad), usando canes de aluminio.

6.4.4 Medición espectral gamma

6.4.4.1 Calibración en energía

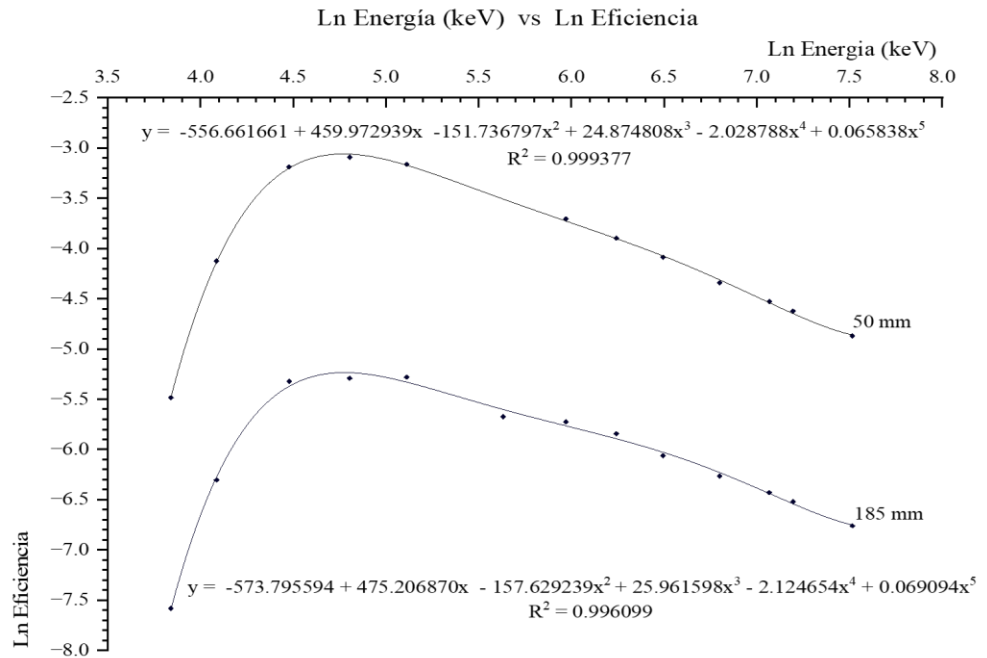
La calibración en energía permite establecer la relación entre los números de canal del analizador y la energía conocida de los fotones

(26). Para la calibración en energía de los detectores se usó una fuente patrón con diferentes líneas de emisión, como ^{152}Eu , con las siguientes energías: 121.8 keV, 344 keV, 778.9 keV y 1408.3 keV. La fuente de ^{152}Eu se midió en los sistemas de espectrometría gamma GC7019 y GC15022 a una geometría de medición de 185 mm y para el GC4018 a una geometría de medición de 110 mm.

6.4.4.2 Calibración en eficiencia

La eficiencia del detector (ϵ_p) especifica el porcentaje de fotones detectados en el pico de energía completa en relación con el número de fotones emitidos (26). La gráfica de la eficiencia se ajusta al $\text{Ln}(\text{Energía (keV)}) - \text{Ln}(\text{Eficiencia})$, ajustándose a una regresión polinomial de quinto orden en el rango de energías entre 46.5 keV y 1836 keV (Gráfica 1).

Gráfica 1. Curva de eficiencia del sistema de espectrometría gamma GC7019, en función de la energía (keV) para geometrías de 50 mm y 185 mm.



NOTA: Elaboración propia.

La calibración de la eficiencia en los sistemas de espectrometría gamma GC7019 y GC15022 se realiza a distancias de 185 mm y 50 mm, y para el GC4018 la geometría de medición de 43 mm y 110 mm, mediante la irradiación de una solución estándar multinúclida y el cálculo correspondiente al despejar la ecuación 8, relacionada con el cálculo de la actividad específica.

6.4.5 Condiciones de análisis de la técnica AANI- k_0

Tabla 14. Condiciones de análisis de la técnica AANI- k_0 .

Condiciones	Valores	
	Irradiación corta	Irradiación larga
Masa de la muestra (mg)	Entre 200 y 250	
Masa del comparador (μg)	Entre 20 y 25 (Al-0.1 % Au)	⁺ Alrededor de 1000 μL (solución estándar de Zn) ⁺ Entre 20 y 25 (Al-0.1 % Au)
Tiempo de irradiación (s)	Entre 60 y 120	⁺ Entre 600 y 1200
Tiempo de medición (s)	Entre 300 y 600	[*] 6000 y [♦] 15000
Tiempo de decaimiento	~900 (s)	[*] 5 días [♦] 15 días
Geometría de medición (mm)	185 (modelo GC7019 y GC15022)	[*] 110 y [♦] 43 (modelo GC4018) [*] 185 y ⁺ 50 (modelo GC7019 y GC15022)
Estadística de conteo del comparador (cuentas)	≥ 5000	\geq ⁺ 10000
Radionúclidos evaluados	²⁸ Al, ²⁷ Mg, ⁵⁶ Mn, ⁵² V, ⁵¹ Ti, ⁴² K y ²⁴ Na	⁷⁶ As, ¹²² Sb, ⁴² K, ²⁴ Na, ⁵¹ Cr, ¹³⁴ Cs, ⁴⁶ Sc, ⁵⁹ Fe, ⁶⁵ Zn y ⁶⁰ Co
Potencia (flujo de neutrones térmicos: $\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)	0.2 MW (10^{11})	6.0 MW (10^{13})
Tiempo muerto (DT)	< 10 % para las muestras < 5 % para los comparadores de Au y Zn	

NOTA: ⁺Condiciones para los radionúclidos de periodo de semidesintegración intermedio y largo.

^{*}Condiciones para los radionúclidos de periodo de semidesintegración intermedio.

[♦]Condiciones para los radionúclidos de periodo de semidesintegración largo.

6.4.6 Procedimiento de evaluación del AANI- k_0

Para la evaluación del método k_0 en la determinación de elementos con radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, intermedio y largo en suelos y sedimentos, se seleccionaron los parámetros de desempeño analítico considerados en esta evaluación (Tabla 15 y 16).

Tabla 15. Parámetros de desempeño usados en la evaluación (Parte I).

Parámetros	Determinación	Criterio de aceptación
Selectividad	Análisis de los materiales (interferencias por neutrones rápidos): Silicio (Si-Al), lámina Al-0.1 % Au (Al-Na y Al-Mg) y lámina Al-0.1 % Co (Co-Fe).	Carácter informativo
Linealidad	<ul style="list-style-type: none"> Medición de la concentración vs actividad específica. (N° niveles ≥ 4, por triplicado) 	$r \geq 0.999$ y $r \geq 0.99$ para trazas $r^2 \geq 0.99$
	<ul style="list-style-type: none"> ANOVA $H_0: \beta_1 = 0$; es decir, que el modelo lineal no es significativo. 	Decisión: Si $\alpha = 0.05 > p$ -valor del estadístico F, entonces se rechaza H_0
	Prueba de linealidad: <ul style="list-style-type: none"> Coefficiente de variación: %CA_{FR} Prueba de t-Student del (β_1): $H_0: \beta_1 = 0$; es decir, que la concentración no influye en la actividad específica. 	$\%CA_{FR} \leq 10 \%$ Decisión: Si p-valor (β_1) $< \alpha = 0.05$, entonces se rechaza H_0
	Prueba de proporcionalidad: <ul style="list-style-type: none"> Prueba de t-Student del (β_0) $H_0: \beta_0 = 0$; es decir, el intercepto no influye en la actividad específica. 	Decisión: Si p-valor (β_0) $> \alpha = 0.05$, entonces se acepta H_0
	Supuestos de residuos: <ul style="list-style-type: none"> Normalidad de residuos: Shapiro Wilk H_0: Los residuos provienen de una distribución Normal. Autocorrelación de residuos: Durbin y Watson 	Decisión: Si $\alpha = 0.05 < p$ -valor, entonces se acepta H_0 Cercanos a 2 (intervalo [1-3])

Tabla 16. Parámetros de desempeño usados en la evaluación (Parte II).

Parámetros	Determinación	Criterio de aceptación
Exactitud	<ul style="list-style-type: none"> • Precisión Intermedia: Se evaluó con 1 nivel: 7 réplicas, 2 analistas y 2 equipos de medición. • Repetibilidad: Se determinó identificando los $\%RSD_r$ más bajos obtenidos experimentalmente en cada combinación. • Veracidad: Se estimó con los datos reportados (4 combinaciones). 	$\%RSD_R < \%RSD_{Horwitz}$ $\%RSD_r < (0.67) \%RSD_{Horwitz}$ $t_{crítico} \geq t_{calculado}$
Límite de detección y cuantificación	Determinación del L_D y L_Q según el criterio de Currie.	Carácter informativo
Incertidumbre	Identificación y cuantificación de las fuentes de incertidumbre del método.	Carácter informativo
Robustez	Análisis del patrón interno WEPAL (ISE 2015.2): 2 réplicas por cada experimento, 8 experimentos y 7 variables.	Test de Youden & Steiner: $ X-x < SD*\sqrt{2}$, el método es robusto

VII.RESULTADOS

7.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGLUTINANTE

Las muestras se mezclaron con un aglutinante en polvo, blanco, inodoro, de gran resistencia y de naturaleza orgánica inocua, para luego ser envueltas en bolsas de polietileno. Dado que este material se incorpora durante la preparación de las pastillas, se evaluó su composición con el fin de verificar que no aporta impurezas que pudieran interferir en la cuantificación de elemento mediante el AANI- k_0 .

En la siguiente tabla muestran los valores de impurezas presentes en el aglutinante.

Tabla 17. Nivel de impurezas presentes en el aglutinante (μg), incertidumbre ($k=2$) al 95 %.

Elemento	Resultado \pm U	Elemento	Resultado \pm U
Aluminio	96.9 \pm 2.1	Bromo	0.020 \pm 0.007
Cloro	1.88 \pm 0.27	Sodio	0.99 \pm 0.07
Magnesio	27.3 \pm 2.7	Cesio	0.11 \pm 0.02
Manganeso	0.029 \pm 0.006	Zinc	2.25 \pm 0.45
Vanadio	0.007 \pm 0.003	Cobalto	0.053 \pm 0.016
Titanio	0.90 \pm 0.31	Europio	0.022 \pm 0.007

7.2 SELECTIVIDAD

Se muestran los resultados promedios de la concentración aparente o nivel de interferencia para el Al (mg Al/g Si), Na (mg Na/g Al), Mg (mg Mg/g Al) y Fe (mg Fe/g Co), obtenidos experimentalmente y mediante el uso de la ecuación [7] (Tabla 18).

Las muestras de silicio (para evaluar Si-Al, por cuadruplicado) y láminas de Al-0.1 % Au (para evaluar Al-Na, por triplicado y Al-Mg, por cuadruplicado), se pesaron aproximadamente entre 0.015 g a 0.044 g. En el caso de la interferencia de la interferencia del Fe, se pesó, por duplicado, alrededor de 0.1 g de la lámina Al-0.1% Co.

Tabla 18. Resultados del nivel de interferencia de reacciones umbral inducidas por neutrones rápidos.

Reacción Proyectada	Reacción interferente	^a Nivel de interferencia calculado (mg/g)	Nivel de interferencia experimental (mg/g)
$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	0.104	0.062
$^{26}\text{Mg}(n,\gamma)^{27}\text{Mg}$	$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	73.91	75.63
$^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$	$^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$	2.16	1.82
$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	$^{59}\text{Co}(n,p)^{59}\text{Fe}$	39.30	84.94

NOTA: ^a Interferencia calculada a través de la ecuación [7]. Se usó valores de f : 38 y α : 0.228 con una relación de flujos de neutrones: $\phi_{\text{th}}/\phi_{\text{e}}$: 38 y $\phi_{\text{th}}/\phi_{\text{fast}}$: 11.5 a potencia de 0.2 MW. Y un f : 36 y α : 0.194, con una relación de flujos de neutrones: $\phi_{\text{th}}/\phi_{\text{e}}$: 36 y $\phi_{\text{th}}/\phi_{\text{fast}}$: 7.1 a potencia de 6.0 MW.

7.3 LINEALIDAD

Para la evaluación de la linealidad se emplearon muestras con contenido multielemental, que incluye el material de referencia certificado NIST 2711a (Montana Soil II), el material de referencia Ohio Red Clay y patrones internos del programa WEPAL. Asimismo, se prepararon muestras spike y, en algunos casos, se realizaron adiciones controladas de soluciones estándar, pesadas en masa, con el fin de cubrir y evaluar el rango teórico de concentraciones de elementos de interés. Cada uno de los niveles de concentración se realizaron por triplicado, con un mínimo de cuatro puntos dentro del intervalo analizado. Las mediciones se realizaron en dos sistemas de espectrometría gamma: los detectores GC7019 y GC4018. En las siguientes tablas se detallan la evaluación del intervalo de linealidad para los elementos estudiados.

Tabla 19. Parámetros de la linealidad de los elementos de interés evaluados (Parte I).

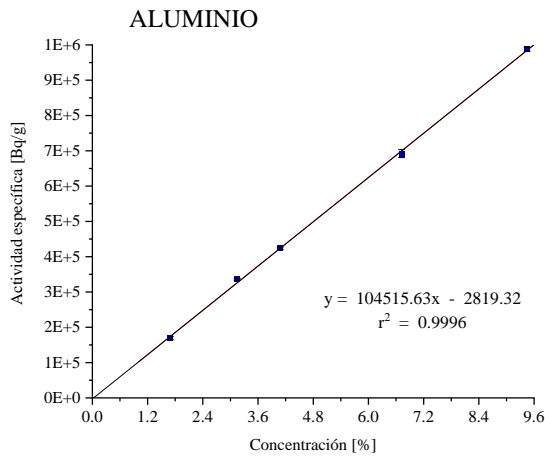
Elementos	N° de Replicas	Intercepto	Desviación estándar del término independiente	Intervalo de confianza	Pendiente	Desviación estándar de la pendiente	Intervalo de confianza	Estadístico residual	Rango experimental
		(a)	(SD _a)	$a \pm t^* SD_a$ [(n-2), $\alpha = 0.05$]	(b)	(SD _b)	$b \pm t^* SD_b$ [(n-2), $\alpha = 0.05$]	S _{y/x}	
Al (%)	3	-2819.32	7205.51	-2819.32 ± 22931.16	104515.63	1258.46	104515.63 ± 4005.00	7752.89	1.695 – 9.45
Ti (%)	3	-21.79	16.08	-21.79 ± 51.18	1212.06	43.05	1212.06 ± 137.00	16.52	0.1012 – 0.5940
V (mg/kg)	3	85.34	154.13	85.34 ± 427.93	76.47	1.48	76.47 ± 4.12	237.98	14.84 – 211
Mn (mg/kg)	3	-88.26	41.59	-88.26 ± 115.48	5.38	0.06	5.38 ± 0.17	60.12	49.45 – 1112
Mg (%)	3	16.17	1.56	16.17 ± 6.72	211.08	1.32	211.08 ± 5.68	1.78	0.3126 – 2.0326
K (%)	3	-19.86	10.95	-19.86 ± 34.85	119.93	4.88	119.93 ± 15.52	10.38	0.8384 – 3.55
Na (%)	3	-3.62	8.26	-3.62 ± 22.94	876.29	12.59	876.29 ± 34.94	10.19	0.14 – 1.2
As (mg/kg)	3	-4802.04	4541.94	-4802.04 ± 14454.49	277.08	18.33	277.08 ± 58.34	5324.33	36.04 – 395.14
Sb (mg/kg)	3	478.75	543.33	478.75 ± 1729.12	69.31	2.70	69.31 ± 8.61	435.18	80.17 – 293.31
Cs (mg/kg)	3	-0.42	0.42	-0.42 ± 1.33	1.50	0.02	1.50 ± 0.08	0.54	1.34 – 28.86
Sc (mg/kg)	3	-4.10	12.08	-4.10 ± 38.43	27.05	0.49	27.05 ± 1.56	15.14	1.70 – 42.00
Zn (mg/kg)	3	2.08	3.59	2.08 ± 11.41	0.09	0.01	0.09 ± 0.02	3.77	122 – 1047
Co (mg/kg)	3	7.37	11.87	7.37 ± 37.77	1.36	0.05	1.36 ± 0.17	14.11	32.20 – 372.85
Fe (%)	3	2.73	2.68	2.73 ± 8.54	56.17	0.80	56.17 ± 2.54	2.92	0.59 – 5.33
Cr (mg/kg)	3	-4.71	10.44	-4.71 ± 44.93	1.83	0.04	1.83 ± 0.19	11.68	52.30 – 384.14

Tabla 20. Parámetros de la linealidad de los elementos de interés evaluados (Parte II).

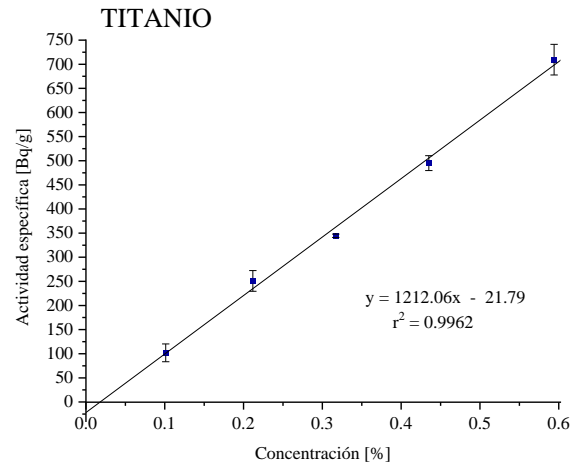
Elementos	Ecuación de la regresión	Modelo establecido	Coeficiente de correlación	Coeficiente de determinación	Prueba de proporcionalidad	Prueba de linealidad		Supuestos del Residuo	
					Nivel de significancia del intercepto (p-valor)	Nivel de significancia de la pendiente (p-valor)	Coeficiente de variación del Factor de respuesta		
			(r)	(r ²)	β_0	β_1	(%CA _{FR})	Normalidad de residuos (p-valor)	Independencia de residuos (p-valor)
Al	y= 104515.63x – 2819.32	y = 104515.63x	0.9998	0.9996	0.722	0.000	2.43	0.845	2.590
Ti	y= 1212.06x – 21.79	y = 1212.06x	0.9981	0.9962	0.268	0.000	6.88	0.713	2.331
V	y = 76.47x + 85.34	y = 76.47x	0.9992	0.9985	0.609	0.000	5.02	0.452	1.613
Mn	y = 5.38x – 88.26	y= 5.38x	0.9997	0.9995	0.101	0.000	4.77	0.339	1.763
Mg	y = 211.08x + 16.17	y = 211.08x + 16.17	1.0000	0.9999	0.009	0.000	7.85	0.788	2.857
K	y = 119.93x – 19.86	y = 119.93x	0.9975	0.9951	0.167	0.000	13.81	0.438	2.748
Na	y = 876.29x – 3.62	y = 876.29x	0.9996	0.9992	0.684	0.000	2.72	0.874	2.553
As	y = 277.08x – 4802.04	y = 277.08x	0.9935	0.9870	0.368	0.001	9.31	0.842	2.278
Sb	y = 69.31x + 478.75	y = 69.31x	0.9977	0.9955	0.443	0.000	2.91	0.053	2.235
Cs	y = 1.50x – 0.42	y = 1.50x	0.9996	0.9992	0.386	0.000	3.53	0.619	2.220
Sc	y = 27.05x – 4.10	y = 27.05x	0.9995	0.9990	0.756	0.000	3.28	0.163	2.728
Zn	y = 0.09x + 2.08	y = 0.09x	0.9951	0.9902	0.603	0.000	6.80	0.514	2.540
Co	y = 1.36x + 7.37	y = 1.36x	0.9978	0.9956	0.578	0.000	2.98	0.770	2.340
Fe	y = 56.17x + 2.73	y = 56.17x	0.9997	0.9994	0.383	0.000	3.20	0.487	2.378
Cr	y = 1.83x – 4.71	y = 1.83x	0.9994	0.9989	0.696	0.001	3.65	0.428	2.659

Los rangos lineales correspondientes a los 15 elementos (radionúclidos) de interés se observan en las siguientes gráficas

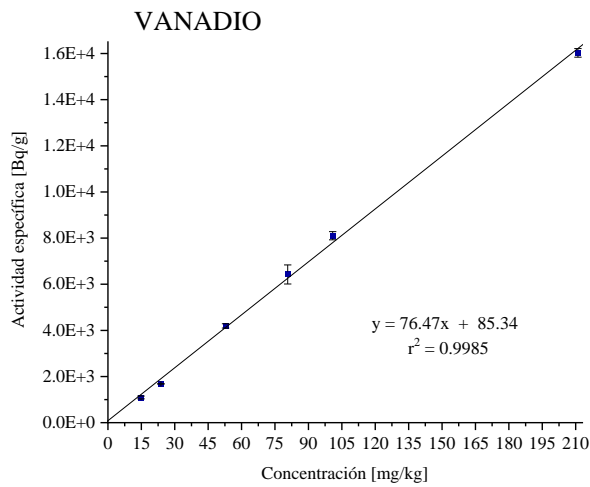
Gráfica 2. Linealidad del Aluminio (^{28}Al).



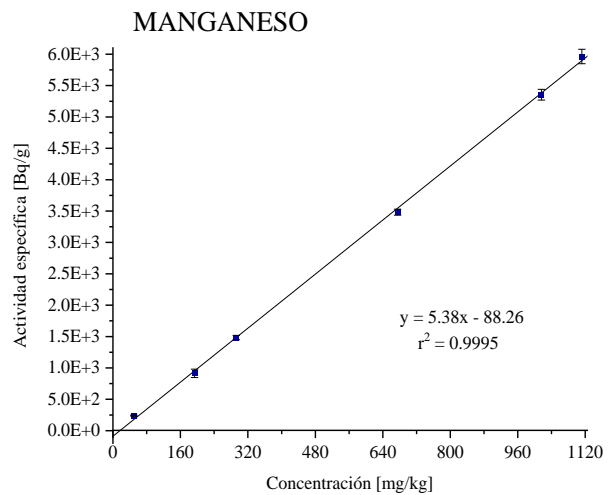
Gráfica 3. Linealidad del Titanio (^{51}Ti).



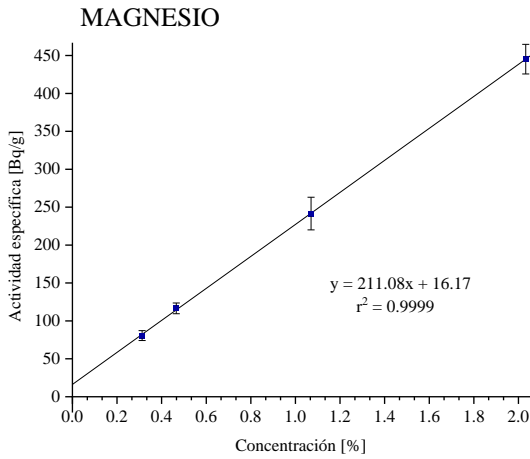
Gráfica 4. Linealidad del Vanadio (^{52}V).



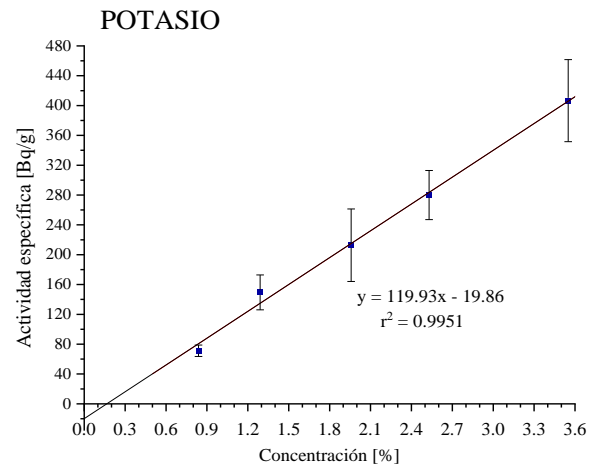
Gráfica 5. Linealidad del Manganeso (^{56}Mn).



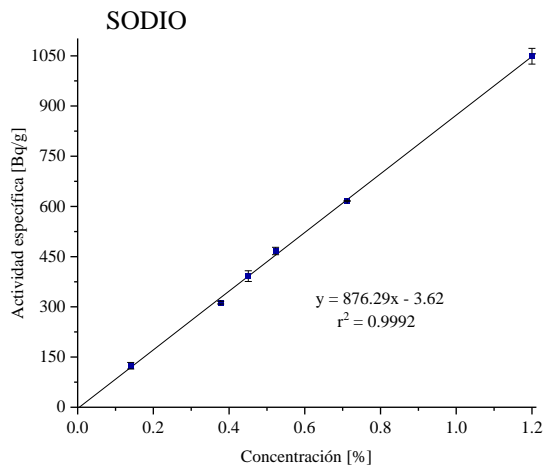
Gráfica 6. Linealidad del Magnesio (^{27}Mg).



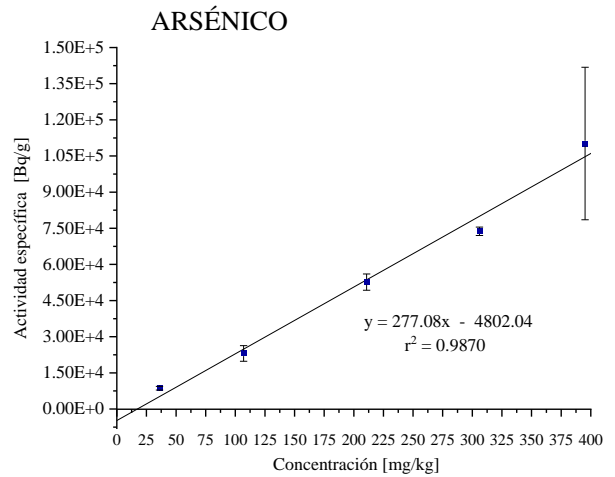
Gráfica 7. Linealidad del Potasio (^{42}K).



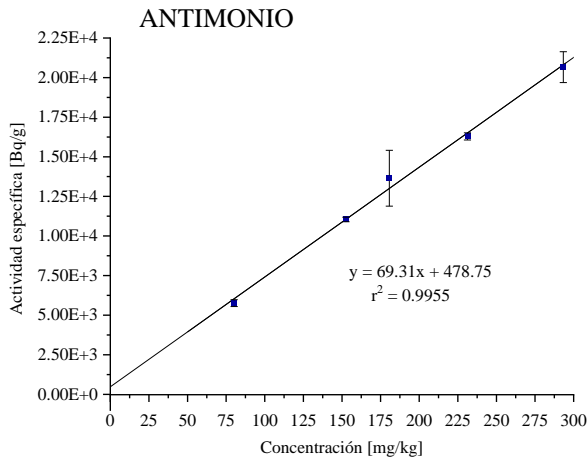
Gráfica 8. Linealidad del Sodio (^{24}Na).



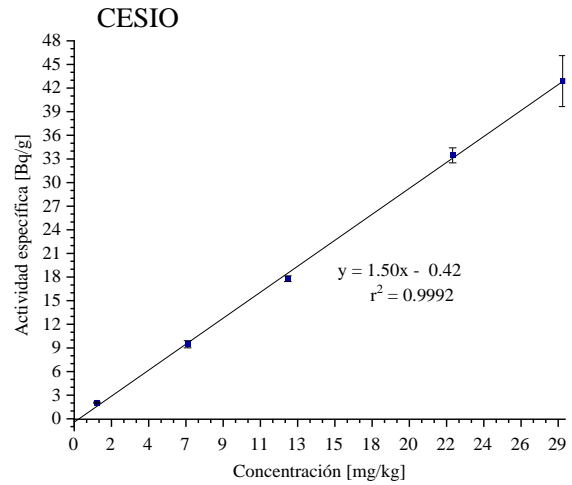
Gráfica 9. Linealidad del Arsénico (^{76}As).



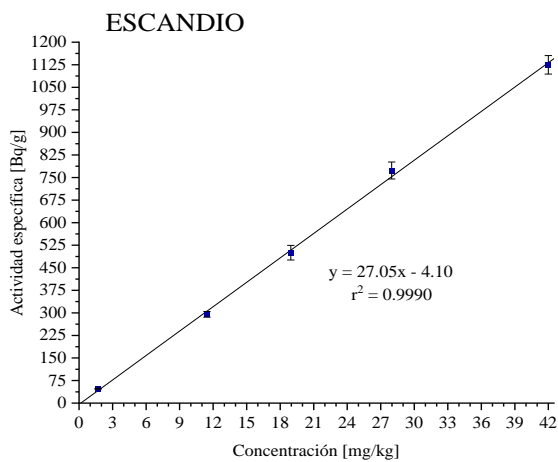
Gráfica 10. Linealidad del Antimonio (^{122}Sb).



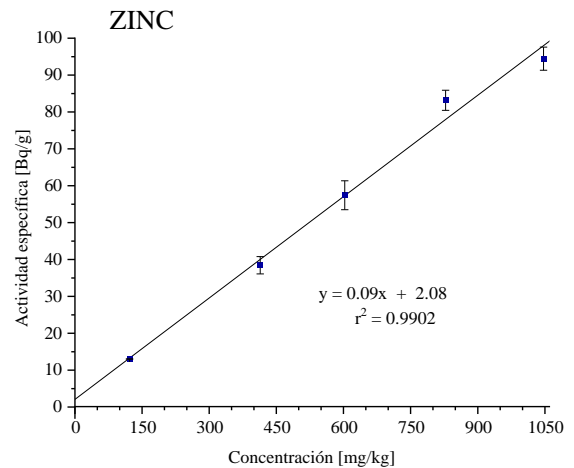
Gráfica 11. Linealidad del Cesio (^{134}Cs).



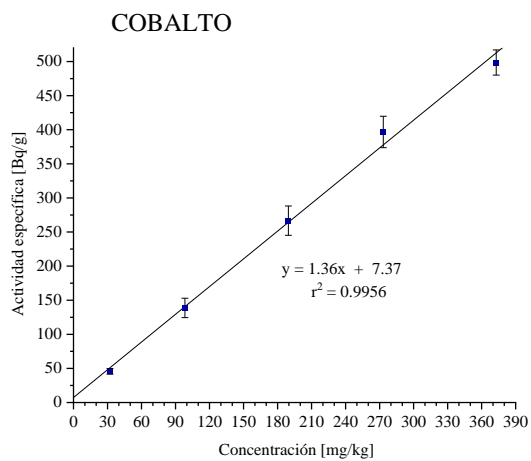
Gráfica 12. Linealidad del Escandio (^{46}Sc).



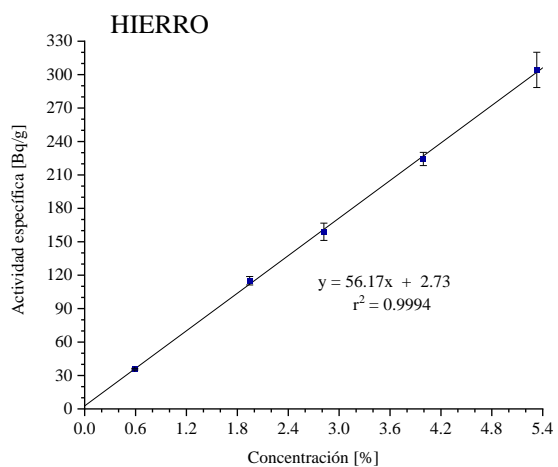
Gráfica 13. Linealidad del Zinc (^{65}Zn).



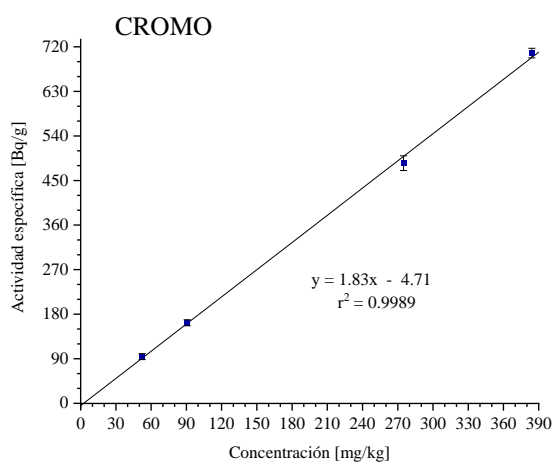
Gráfica 14. Linealidad del Cobalto (^{60}Co).



Gráfica 15. Linealidad del Hierro (^{59}Fe).



Gráfica 16. Linealidad del Cromo (^{51}Cr).



7.4 EXACTITUD

Se evaluó la normalidad de los datos obtenidos del material de referencia Ohio Red Clay, mediante la prueba de Shapiro Wilk (Tabla 21).

Tabla 21. Valores de normalidad obtenidos, mediante el programa SPSS, el valor crítico de aceptación (p-valor > 0.05).

Elementos	p-valor	Elementos	p-valor	Elementos	p-valor
Al	0.363	K	0.411	Sc	0.823
Ti	0.980	Na	0.921	Zn	0.442
V	0.260	As	0.995	Co	0.500
Mn	0.969	Sb	0.453	Fe	0.745
Mg	0.542	Cs	0.989	Cr	0.976

7.4.1 Precisión

Se muestran los resultados de la precisión del método expresado como desviación estándar relativa bajo condiciones de repetibilidad (%RSD_r).

Tabla 22. Resultados de precisión (mg/kg) en condiciones de repetibilidad (%RSD_r).

Elementos	\bar{x}_{exp}	SD _r	%RSD _r	(0.67) %RSD _{Horwitz}
Al	93248	820	0.88	1.9
Ti	6622	160	2.5	2.9
V	210.8	5.2	2.5	4.8
Mn	254.4	8.8	3.5	4.7
Mg	6470	480	7.5	2.9
K	33300	680	2.0	2.2
Na	1420	41	2.8	3.6
As	15.73	0.67	4.3	7.1
Sb	1.084	0.062	5.7	11
Cs	10.18	0.21	2.1	7.6
Sc	17.07	0.29	1.7	7.0
Zn	102.6	3.9	3.8	5.3
Co	22.00	0.35	1.6	6.7
Fe	49280	880	1.8	2.1
Cr	99.64	0.92	0.92	5.4

NOTA: \bar{x}_{exp} : Valor promedio experimental obtenida a partir de las mediciones realizadas en el laboratorio (n = 7).

Precisión intermedia del método en dos sistemas gamma: detectores modelos GC7019 y GC15022 con dos analistas y el mismo material de referencia. Los resultados se expresaron como desviación estándar relativa de la precisión intermedia (%RSD_R) (Tabla 23).

Tabla 23. Resultados de precisión (mg/kg) en condiciones de precisión intermedia (%RSD_R).

Elementos	\bar{x}_{exp}	SD _R	%RSD _R	%RSD _{Horwitz}
Al	95000	3900	4.1	2.9
Ti	6620	230	3.4	4.3
V	210.3	8.3	3.9	7.2
Mn	246.8	8.4	3.4	7.0
Mg	6840	1000	15	4.2
K	33300	3400	10	3.3
Na	1460	72	4.9	5.3
As	15.9	1.0	6.5	11
Sb	1.134	0.083	7.3	16
Cs	9.2	1.1	12	11
Sc	17.75	0.90	5.1	10
Zn	100.4	5.6	5.6	8.0
Co	22.59	0.94	4.2	10
Fe	51000	2400	4.8	3.1
Cr	99.6	3.7	3.7	8.0

NOTA: \bar{x}_{exp} : Valor promedio experimental obtenida a partir de las mediciones realizadas en el laboratorio (n = 28).

7.4.2 Veracidad

Tabla 24. Evaluación de la veracidad para los siguientes elementos.

Elementos	\bar{x}_{ref}	SD_{ref}	\bar{x}_{exp}	SD_{exp}	Δ	S_{comb}	$ \Delta $	$t_{calculado}$	$t_{crítico}$
Al (%)	9.45	0.38	9.47	0.39	0.16	0.39	0.02	0.04	2.05
Ti (%)	0.5940	0.063	0.662	0.023	11	0.06	0.07	1.08	2.05
V (mg/kg)	211	26	210.3	8.3	0.32	26	0.68	0.03	2.05
Mn (mg/kg)	253	10	246.8	8.4	2.4	10	6.2	0.61	2.05
Mg (%)	0.73	NR	0.68	0.10	6.3	*	0.73	*	2.05
K (%)	3.55	0.2	3.33	0.34	6.1	0.21	0.22	1.03	2.05
Na (%)	0.14	0.007	0.1462	0.0072	4.4	0.01	0.01	0.87	2.05
As (mg/kg)	14.1	0.9	15.90	1.03	13	0.92	1.80	1.95	2.05
Sb (mg/kg)	1.39	0.09	1.137	0.083	18	0.09	0.25	2.77	2.05
Cs (mg/kg)	10.6	0.7	9.2	1.1	13	0.73	1.42	1.94	2.05
Sc (mg/kg)	18.95	1.17	17.75	0.65	6.3	1.18	1.20	1.02	2.05
Zn (mg/kg)	101	6	100.4	5.6	0.55	6.1	0.55	0.09	2.05
Co (mg/kg)	20.2	0.6	22.59	0.94	12	0.63	2.39	3.82	2.05
Fe (%)	5.33	0.2	5.10	0.24	4.3	0.21	0.23	1.13	2.05
Cr (mg/kg)	90.7	7.4	99.6	3.7	9.8	7.4	8.9	1.19	2.05

NOTA: NR: “no reportado” y (*); “no fue posible realizar el cálculo”; \bar{x}_{ref} y SD_{ref} : valor promedio y desviación estándar del material referencia; \bar{x}_{exp} y SD_{exp} : valor promedio y desviación estándar experimental en el laboratorio (n = 28); $|\Delta|$ y Δ : sesgo en términos de valor absoluto y en porcentaje.

7.5 LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Tabla 25. Límites de detección y cuantificación de los elementos de interés.

Elementos	E_{γ} (keV)	$\bar{x}_{exp} \pm U$	L_D	L_Q
Al (%)	1778.9	9.05 \pm 0.24	0.024	0.084
Ti (%)	320.1	0.659 \pm 0.043	0.084	0.270
V (mg/kg)	1434.08	202.9 \pm 8.1	7.0	23
Mn (mg/kg)	1810.69	241 \pm 11	5.1	19
Mg (%)	1014.44	0.62 \pm 0.16	0.10	0.34
K (%)	1524.5	3.33 \pm 0.25	0.37	1.3
Na (%)	1368.5	0.1424 \pm 0.0036	0.004	0.012
As (mg/kg)	559	15.73 \pm 0.92	1.3	4.0
Sb (mg/kg)	564	1.084 \pm 0.080	0.17	0.53
Cs (mg/kg)	796	10.18 \pm 0.46	0.43	1.3
Sc (mg/kg)	889	17.07 \pm 0.31	0.033	0.10
Zn (mg/kg)	1115	102.6 \pm 4.7	7.0	22
Co (mg/kg)	1332.5	22.00 \pm 0.50	0.18	0.60
Fe (%)	1292	4.928 \pm 0.093	0.011	0.036
Cr (mg/kg)	320	99.6 \pm 2.5	3.4	10

NOTA: \bar{x}_{exp} : valor promedio experimental (n = 7), analista A, detector GC7019.

7.6 INCERTIDUMBRE

Tabla 26. Incertidumbre expandida de los elementos de interés en la muestra Ohio Red Clay, al 95 % de nivel de confianza (k=2).

Elementos	\bar{x}_{exp}	N	u(Np), %	$\bar{x}_{\text{exp}} \pm U$
Al (%)	9.05	7	0.52	9.05 \pm 0.24
Ti (%)	0.659	7	3.0	0.659 \pm 0.043
V (mg/kg)	202.9	7	1.4	202.9 \pm 8.1
Mn (mg/kg)	241	7	1.9	241 \pm 11
Mg (%)	0.62	7	15	0.62 \pm 0.16
K (%)	3.33	7	3.3	3.33 \pm 0.25
Na (%)	0.1424	7	0.99	0.1424 \pm 0.0036
As (mg/kg)	15.73	7	2.1	15.73 \pm 0.92
Sb (mg/kg)	1.084	7	3.6	1.084 \pm 0.080
Cs (mg/kg)	10.18	7	1.0	10.18 \pm 0.46
Sc (mg/kg)	17.07	7	0.11	17.07 \pm 0.31
Zn (mg/kg)	102.6	7	1.6	102.6 \pm 4.7
Co (mg/kg)	22.00	7	0.54	22.00 \pm 0.50
Fe (%)	4.928	7	0.27	4.928 \pm 0.093
Cr (mg/kg)	99.6	7	0.61	99.6 \pm 2.5

NOTA: \bar{x}_{exp} : valor promedio experimental obtenida a partir de las mediciones realizadas en el laboratorio, analista A, detector GC7019. El valor de u(Np): incertidumbre relativa de la estadística de conteo o área calculado a partir de la réplica N°6.

7.7 ROBUSTEZ

Los resultados por experimento, en términos de concentración, de un patrón interno WEPAL (ISE 2015.2, ID: 860, ID interna: 4840) de comparación interlaboratorio de suelo (Tabla 27) usando el detector GC7019 y GC4018; asimismo, se muestra la evaluación de la robustez respectiva (Tabla 28).

Tabla 27. Resultados del patrón interno WEPAL (ISE 2015.2) en concentración (mg/kg \pm U, 95 %, peso seco) según cada experimento.

Elementos	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	¹ Valor referencial teórico	² Resultados del material de referencia	³ Valor del material de referencia teórico
	s	t	u	v	w	x	y	z			
Al (%)	2.957 \pm 0.067	2.96 \pm 0.15	2.834 \pm 0.060	2.93 \pm 0.12	2.730 \pm 0.080	3.22 \pm 0.19	2.954 \pm 0.070	3.04 \pm 0.31	3.148 \pm 0.193	6.36 \pm 0.14	6.72 \pm 0.06
Ti (%)	0.197 \pm 0.013	0.209 \pm 0.018	0.209 \pm 0.012	0.214 \pm 0.012	0.206 \pm 0.007	0.241 \pm 0.083	0.219 \pm 0.011	0.26 \pm 0.12	0.2118 \pm 0.0183	0.323 \pm 0.027	0.317 \pm 0.008
V (mg/kg)	53.4 \pm 1.9	53.0 \pm 3.3	51.2 \pm 1.6	52.2 \pm 2.4	51.7 \pm 1.6	58.5 \pm 7.7	54.3 \pm 1.9	56 \pm 12	54.50 \pm 3.47	82.6 \pm 3.9	80.7 \pm 5.7
Mg (%)	0.422 \pm 0.028	0.447 \pm 0.053	0.414 \pm 0.034	0.434 \pm 0.032	0.437 \pm 0.021	0.33 \pm 0.29	0.416 \pm 0.032	0.33 \pm 0.24	0.4649 \pm 0.0573	0.948 \pm 0.092	1.07 \pm 0.06
Min (mg/kg)	260.8 \pm 4.3	254 \pm 13	256.1 \pm 5.3	275 \pm 12	267.3 \pm 7.2	284 \pm 31	268.8 \pm 5.5	269 \pm 20	292.4 \pm 21.5	639 \pm 21	675 \pm 18
As (mg/kg)	16.48 \pm 0.63	17.20 \pm 0.77	16.51 \pm 0.65	16.43 \pm 0.52	18.24 \pm 0.78	18.3 \pm 1.1	17.38 \pm 0.78	18.8 \pm 1.8	17.86 \pm 1.56	104.9 \pm 4.2	107 \pm 5
Sb (mg/kg)	2.337 \pm 0.082	2.148 \pm 0.099	2.085 \pm 0.092	2.182 \pm 0.078	1.94 \pm 0.10	2.10 \pm 0.30	2.20 \pm 0.10	2.27 \pm 0.31	2.571 \pm 0.612	21.15 \pm 0.79	23.8 \pm 1.4
K (%)	1.204 \pm 0.065	1.148 \pm 0.067	1.123 \pm 0.035	1.063 \pm 0.023	1.159 \pm 0.040	1.334 \pm 0.066	1.167 \pm 0.094	1.15 \pm 0.30	1.2903 \pm 0.0564	2.17 \pm 0.10	2.53 \pm 0.10
Na (%)	0.437 \pm 0.008	0.414 \pm 0.012	0.415 \pm 0.011	0.377 \pm 0.006	0.408 \pm 0.012	0.474 \pm 0.009	0.431 \pm 0.007	0.485 \pm 0.018	0.4647 \pm 0.0308	1.056 \pm 0.031	1.20 \pm 0.01
Cr (mg/kg)	67.8 \pm 1.5	67.1 \pm 2.7	73.5 \pm 2.8	66.6 \pm 1.4	126.3 \pm 4.2	130 \pm 14	117.8 \pm 3.4	134.6 \pm 8.5	71.3 \pm 6.69	54.9 \pm 2.0	52.3 \pm 2.9
Cs (mg/kg)	3.53 \pm 0.15	3.40 \pm 0.24	3.59 \pm 0.27	3.38 \pm 0.14	2.87 \pm 0.20	8.6 \pm 1.9	2.82 \pm 0.30	11.06 \pm 0.91	3.714 \pm 0.324	6.04 \pm 0.28	6.7 \pm 0.2
Sc (mg/kg)	4.955 \pm 0.085	5.14 \pm 0.16	5.04 \pm 0.16	5.110 \pm 0.090	5.24 \pm 0.16	5.51 \pm 0.21	5.28 \pm 0.10	5.51 \pm 0.19	5.653 \pm 0.485	8.23 \pm 0.26	8.5 \pm 0.1
Fe (%)	2.288 \pm 0.042	2.305 \pm 0.076	2.342 \pm 0.078	2.285 \pm 0.0402	2.475 \pm 0.076	2.52 \pm 0.17	2.324 \pm 0.058	2.53 \pm 0.11	2.553 \pm 0.17	2.666 \pm 0.085	2.82 \pm 0.04
Co (mg/kg)	7.11 \pm 0.17	7.32 \pm 0.34	7.21 \pm 0.35	7.03 \pm 0.17	7.42 \pm 0.28	8.5 \pm 1.7	6.82 \pm 0.36	8.38 \pm 0.77	8.069 \pm 0.715	9.16 \pm 0.34	9.89 \pm 0.18
Zn (mg/kg)	370.0 \pm 7.7	376 \pm 14	367 \pm 15	370.2 \pm 7.4	397 \pm 13	361 \pm 56	382 \pm 14	371 \pm 27	397 \pm 37.1	402 \pm 14	414 \pm 11

Nota: ¹Concentración teórica reportado en el informe del patrón interno WEPAL (ISE 2015.2). ²Concentración experimental del material de referencia certificado Montana Soil II (NIST 2711a) y ³Concentración teórica correspondiente al material de referencia certificado Montana Soil II (NIST 2711a).

Tabla 28. Evaluación de la robustez del patrón interno WEPAL (ISE 2015.2), según experimento.

Elementos / X-x	A-a	B-b	C-c	D-d	E-e	F-f	G-g	\bar{x}_{exp}	SD	Criterio (SD* $\sqrt{2}$)
Al (%)	-0.06	0.03	-0.17	0.05	0.12	-0.08	0.12	2.95	0.14	0.20
Ti (%)	-0.02	-0.01	-0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.22	0.02	0.03
V (mg/kg)	-2.67	0.71	-2.28	0.81	2.00	-0.96	1.59	53.79	2.45	3.46
Mg (%)	0.05	0.01	0.04	0.00	-0.06	0.00	-0.01	0.40	0.05	0.07
Mn (mg/kg)	-11.06	-0.88	-7.44	-7.62	1.43	2.48	10.68	267	10.12	14.32
K (%)	-0.07	0.09	-0.01	0.00	0.07	-0.05	0.05	1.17	0.08	0.11
Na (%)	-0.039	0.006	-0.015	0.023	0.045	-0.006	0.000	0.430	0.036	0.050
As (mg/kg)	-1.53	0.28	-0.54	0.09	0.22	0.14	-0.53	17.42	0.94	1.32
Sb (mg/kg)	0.06	-0.05	-0.04	0.16	0.08	0.05	0.09	2.16	0.12	0.17
Cs (mg/kg)	-2.87	-0.61	-3.41	0.58	3.59	0.60	-0.64	4.91	3.13	4.42
Sc (mg/kg)	-0.32	-0.02	-0.19	-0.01	0.07	-0.04	-0.02	5.22	0.20	0.29
Zn (mg/kg)	-6.82	3.65	9.62	0.56	-13.95	5.65	-7.13	374.3	11.08	15.67
Co (mg/kg)	-0.61	0.23	-0.67	-0.13	0.66	0.02	-0.22	7.48	0.63	0.89
Fe (%)	-0.16	0.03	-0.05	-0.04	0.07	0.02	-0.06	2.38	0.11	0.15
Cr (mg/kg)	-58.37	-0.40	-3.15	-2.25	6.97	1.79	-4.88	97.94	31.61	44.71

VIII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La medición de las muestras de estudio se realizó en los sistemas de espectrometría gamma de alta resolución, específicamente haciendo uso de los detectores de Ge (Hp) modelos GC7019 (“Gamma”), GC4018 (“Quina 2”) y GC15022 (“Tea”). Estos equipos cuentan con el software Genie 2K (Canberra), empleado para controlar las mediciones y evaluar los espectros gamma. Para el procesamiento de los resultados se utilizó una aplicación informática desarrollada internamente en el laboratorio, basada en la hoja de cálculo MACRO Excel, escrita en la herramienta Visual Basic for Application (VBA) de Microsoft (63).

Durante la caracterización del aglutinante empleado en la preparación de las muestras se determinó una impureza significativa de aluminio (Al), lo que implica una contribución de 96.9 μg (Tabla 17) en las muestras procesadas. Esta contribución representa un sesgo importante si no se corrige; por lo tanto, se incorporó dicha contribución en la MACRO Excel. De esta manera, el sistema realiza automáticamente la corrección del aglutinante en cada procesamiento.

Se evaluaron todos los parámetros de desempeño analítico, destacando aquellos elementos que presentaron dificultad en su análisis, así como la importancia de las fuentes de incertidumbre de mayor contribución.

8.1 SELECTIVIDAD

Se ha logrado la identificación y cuantificación de aquellos elementos que interfieren con el análisis de los elementos de interés, producto de las reacciones umbral inducidas por neutrones rápidos, aplicando la ecuación [7] (Tabla 18) para los casos de Na, Mg, Al y Fe.

Los valores calculados mediante dicha ecuación fueron 0.104, 73.91, 2.16 y 39.30 mg/g, respectivamente. Estos resultados son, en su mayoría, más cercanos a los valores reportados en la Tabla 4 (0.110, 83, 2.3 y 35 mg/g) que los obtenidos experimentalmente (0.062, 75.63, 1.82 y 84.94 mg/g). Las diferencias observadas entre los valores experimentales y teóricos pueden estar asociadas a diversos

factores, tales como los tiempos de irradiación, decaimiento y medición, el tiempo muerto del sistema de detección, la variabilidad del flujo neutrónico y la contribución de las fuentes externas.

El nivel de interferencia ($p'e$) depende del flujo de neutrones rápidos y de las secciones transversales de absorción de neutrones de las reacciones nucleares involucradas (35), y permanece constante siempre y cuando el espectro neutrónico de la posición de irradiación no varíe. No obstante, el impacto real de estas interferencias sí depende de la masa o de las proporciones (21) del elemento a ser determinado y del interferente. Esto quiere decir que lo que cambia es la cantidad que se activa, pero el nivel de interferencia o contribución aparente no varía.

Los resultados obtenidos confirman la utilidad y validez de la ecuación [7] para el cálculo del nivel de interferencia, permitiendo introducir datos nucleares de activación, desintegración y parámetros de la posición de irradiación (f y α), así como el flujo de neutrones rápidos ϕ_{fast} . Además, se aprovecharon las diferencias de los periodos de semidesintegración de los radionúclidos y/o información de otros radionúclidos para aplicar la corrección correspondiente a este tipo de interferencias durante la evaluación de los otros parámetros de desempeño analítico.

Finalmente, se presenta el espectro de la lámina de Al-0.1 % Au (Anexo, Figura 10), donde se observa el pico característico del aluminio junto con los dos picos asociados al magnesio generado por la reacción interferente, permitiendo corroborar de manera experimental la ocurrencia de las interferencias consideradas.

8.2 LINEALIDAD

La evaluación de la linealidad se realizó para los 15 elementos presentes en matrices de suelos y sedimentos, utilizando tres réplicas por nivel. Los resultados obtenidos demuestran que el AANI- k_0 presenta un comportamiento lineal adecuado dentro del rango de concentraciones evaluado.

En primer lugar, los intervalos de confianza del intercepto fueron amplios y, en casi todos los casos incluyeron el cero, lo que sugiere que no existe evidencia de error sistemático en el proceso de medición. La única excepción fue el magnesio, cuyo intervalo de confianza no incluye el cero. Este resultado coincide con lo observado en el ANOVA, donde el p-valor del intercepto fue menor que $\alpha = 0.05$. No obstante, la magnitud del intercepto en Mg es pequeña respecto a la pendiente, por lo que su efecto es mínimo y no afecta la proporcionalidad de la concentración y la actividad específica dentro del rango estudiado.

Las pendientes obtenidas muestran consistencia y desviaciones estándar bajas en comparación con su magnitud. Los valores del estadístico residual ($S_{y/x}$) mostraron que la mayor dispersión de los datos alrededor del modelo lineal se presentó en As, Sb y Zn, lo cual indica menor precisión en la estimación de los parámetros del modelo lineal (Tabla 19).

Las pruebas estadísticas de verificación de supuestos confirmaron el ajuste adecuado del modelo. La prueba de Shapiro-Wilk arrojó p-valores mayores al nivel de significancia ($\alpha = 0.05$), comprobando que no existe suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula, concluyéndose que los residuos siguen una distribución normal. Por otro lado, los valores de la prueba de Durbin-Watson, fueron cercanos a 2, lo que indica independencia entre los residuos. En ambas pruebas, se cumplieron los criterios establecidos para los 15 elementos evaluados (Tabla 20).

Se obtuvieron coeficientes de correlación $r \geq 0.999$ para los elementos Al, Mg, Na, Fe, V, Mn, Cs, Sc y Cr y $r \geq 0.99$ para K, Ti, As, Sb, Zn y Co, lo cual confirma una correlación positiva muy fuerte, entre la concentración y la actividad específica,

tanto para los elementos mayoritarios como trazas en muestras de suelos. No obstante, en el caso del K y Ti, siendo elementos mayoritarios, se esperaba obtener un coeficiente de correlación aun mayor ($r \geq 0.999$). Con respecto al coeficiente de determinación resultó aceptable para los catorce elementos; sin embargo, para el As presentó un valor de $r^2 = 0.9870$, lo cual, aunque menor, sigue indicando que el modelo explica el 98.7 % de la variabilidad observada.

El análisis ANOVA (Tabla 20), corroboró que el $\alpha = 0.05 > p$ -valor del F, por lo que se rechaza H_0 , interpretándose de que el modelo de regresión lineal es estadísticamente significativo. Por lo tanto, existe correlación entre la concentración (x) y la actividad específica (y), de forma que se justifica la validez del modelo. El contraste de los coeficientes de regresión con la prueba de t-Student, permitió analizar la significancia de la pendiente (β_1) y del intercepto (β_0). Para la pendiente (β_1), el p-valor resultó inferior al $\alpha = 0.05$ en todos los elementos, confirmando que la concentración influye directamente en la actividad específica. Así mismo, el coeficiente de variación del factor de respuesta resultó, para la mayoría de elementos inferior al 10%. No obstante, para el K presentó un valor más alto (13.81 %), lo que sugiere una baja precisión y que la señal de respuesta no refleja adecuadamente la concentración. En cuanto al intercepto, en todos los casos el p-valor para el intercepto (β_0) fue mayor a $\alpha = 0.05$, lo que indica que el intercepto no influye en la actividad específica. La excepción fue el Mg, cuyo intercepto resultó significativo estadísticamente.

Las gráficas de linealidad (Gráficas 2 a 16) muestran que los 15 elementos siguen una tendencia lineal clara. El rango experimental (Tabla 19) se definió según los materiales disponibles en el laboratorio y con respecto a la literatura (Tabla 5). En todos los casos, el valor o punto más bajo de la gráfica se ubicó por encima del límite de detección calculado; en algunos casos, cercano al límite de cuantificación y, en otros, como en el Ti y Na, el rango cubrió el punto mínimo de la referencia, dejando una brecha de concentración no evaluada.

Finalmente, en la evaluación de la linealidad para los radionúclidos de periodo corto se trabajó en estas condiciones: con breves tiempos de decaimiento (600~900 s en la mayoría de los casos), y tiempos de medición reducidos (300 s), generando tiempos muertos entre 5 % y 10 %. Los radionúclidos de K y Na ($T_{1/2}$: 12.36 h y 14.9 h, respectivamente), en estas condiciones, tienen una actividad elevada, ya que casi no han comenzado a decaer significativamente. Sin embargo, estos tiempos cortos de decaimiento y de medición pueden afectar la definición de los picos característicos y la estadística de conteo, lo que explica en parte la dispersión observada en K. Aun así, se logró la medición de ambos radionúclidos como del resto de elementos analizados en dichas condiciones experimentales.

8.3 EXACTITUD

En la exactitud se usó el material de referencia Ohio Red Clay a una sola concentración. Los análisis se llevaron a cabo en dos sistemas de espectrometría gamma (detectores GC7019 Gamma y GC15022) y por dos analistas (A y B).

Con el objetivo de estimar el potencial del método bajo condiciones de repetibilidad, se seleccionaron datos representativos con bajos coeficientes de variación correspondientes a la combinación con menor dispersión. De este modo, los resultados presentados reflejan la capacidad del método bajo condiciones controladas. La evaluación de la repetibilidad mostró que la desviación estándar relativa o coeficiente de variación (%RSD_r o %CV) fue inferior al criterio de Horwitz (0.67 %RSD_{Horwitz}) en casi todos los casos (Tabla 22), excepto para el Mg.

Al analizar en mayor detalle los resultados por el tipo de radionúclido, se observó que para los de periodo de semidesintegración corto, el analista B usando el detector GC7019, obtuvo los menores %CV para la mayoría de este grupo (Al, Mn y V); este comportamiento fue consistente al compararlo con el criterio de Horwitz. En el caso del Ti, se reportaron %CV cercanos al 3.5 %, en las cuatro combinaciones; sin embargo, aun con estos valores, solo la combinación del analista B con el detector GC15022 (2.5 %), demostró repetibilidad frente al criterio de Horwitz. Para el Mg, los coeficientes de variación fueron altos en todas las combinaciones:

9.2 % y 7.5 % (Analista A y B / GC7019); 13 %, 18 % (Analista A y B / GC15022), siendo el valor más bajo (7.5 %) muy superior al criterio de Horwitz (2.9 %). Esto indica falta de repetibilidad para este elemento. En el caso de los radionúclidos de periodo de semidesintegración intermedio y largo, el analista A con el detector GC7019, presentó bajos %CV, mostrando consistencia de repetibilidad, en comparación con el analista B y el resto de combinaciones. Para el K, se obtuvieron %CV entre 2 y 3 %; sin embargo, solo la combinación del analista A en el detector GC7019 (2.0 %) cumplió con el criterio. En contraste, el analista B en el detector GC7019, presentó un %CV del 20 %, lo que afecta la precisión intermedia.

Para evaluar la precisión intermedia (reproducibilidad intermedia), se consideraron los %CV o %RSD_R obtenidos de todas las combinaciones. En general, los valores de %RSD_R fueron inferiores al %RSD_{Horwitz}, salvo para los elementos Al, Mg, K, Cs y Fe, cuyos %RSD_R (4.1, 15, 10, 12 y 4.8 %) superaron el criterio de Horwitz (2.9, 4.2, 3.3, 11 y 3.1 %, respectivamente) (Tabla 23).

En el caso del Al, aunque todas las combinaciones tuvieron %CV < 3 %, márgenes aceptables, se evidenció una variabilidad ligeramente elevada y diferencias entre detectores y analistas. Para el Mg, la diferencia entre detectores fue considerable, lo que sugiere una influencia significativa, mientras que el efecto del analista fue menos marcado. En el K, el tipo de detector parece tener un efecto notable. Para el Cs y Fe, se observó que el detector tiene una influencia marcada, mientras que el efecto del analista fue mínimo. Estas variaciones podrían explicar por qué el %RSD_R de los elementos superó el %RSD_{Horwitz}. En resumen, tanto el tipo de detector como el analista probablemente influyen en la precisión para los radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, mientras que para los de periodo de desintegración intermedio y largo, la influencia más significativa podría provenir del detector. A pesar de ello, el método es reproducible y estable. La visualización detallada de las combinaciones se presenta en el Anexo 7.

Los resultados globales indican que el método analítico es preciso, con niveles aceptables de repetibilidad y precisión intermedia para al menos de 10

radionúclidos. La precisión intermedia del método se encuentra en rangos de %RSD_R inferiores al 5 % (Al, Ti, V, Mn, Na, Co, Fe y Cr), inferiores al 10 % (As, Sb, Sc y Zn) y menores o iguales al 15 % (Mg, K y Cs), estos valores son coherentes con lo reportado por AOAC con respecto al coeficiente de variación del 11 %, para una fracción másica de 10⁻⁶ (Tabla 6) para la mayoría de los elementos y con lo reportado en la referencia (5), en el cual indican coeficientes de variación inferiores al 6 % en general, y en la referencia (7), donde se menciona que las desviaciones estándar relativas de la totalidad de los elementos estuvieron en el rango de ±10 % mostrando buena reproducibilidad de los valores medidos.

Para evaluar la veracidad del método se emplearon todos los resultados obtenidos de las cuatro combinaciones analista/detector, con el fin de realizar una evaluación global. Se aplicó la prueba de t-Student para determinar la concordancia entre el valor promedio obtenido de las mediciones experimentales del laboratorio y el valor de referencia. Los resultados mostraron que 12 elementos (Al, Ti, V, Mn, K, Na, As, Cs, Sc, Zn, Fe y Cr) cumplieron con el criterio de aceptación $t_{\text{crítico}}(0.05, n-1) \geq t_{\text{calculado}}$, lo cual indica que no hay diferencia significativa entre el valor de referencia y el valor promedio obtenido de las mediciones experimentales del laboratorio. Esto corrobora que el método es veraz, bajo este enfoque. Sin embargo, los elementos Sb y Co no cumplieron con este criterio, por lo que se consideran afectados por errores sistemáticos. En el caso del Mg, no fue posible evaluar la veracidad debido a que el material de referencia no reporta la desviación estándar (Tabla 24), lo que impide aplicar la prueba t-Student de forma adecuada.

Los resultados del sesgo, en términos de porcentaje, mostraron valores inferiores al 5 % para el Al, V, Zn, Mn, Fe y Na; inferiores al 10 % para K, Mg, Sc y Cr; inferiores al 15 % para Ti, Co, As y Cs; y superiores al 15 % en el caso del Sb. Estos resultados se alinean con la literatura (5), que indica valores cercanos al 5 % para elementos como Al, Br, Cu, K, Mg, Mn, Na, Sb y Zn, y alrededor del 10 % para Ti y V. No obstante, para elementos como As y Cl se reporta que aún deben estudiarse. Por otro lado, en el estudio (7) también se menciona que los resultados

globales para la mayoría de los elementos mostraron una desviación de $\pm 15\%$ respecto a los valores certificados, y unos pocos elementos superaron el $\pm 20\%$.

8.4 LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Se determinaron los límites de detección (L_D) con un nivel de confianza del 95 %, complementados con los límites de cuantificación (L_Q). El límite de detección (L_D) es un aspecto crítico en el caso del AANI- k_0 , debido a que la técnica opera en niveles de trazas; por ello, el límite de detección es el parámetro más relevante para evaluar la capacidad del método. En este estudio, el principal interés recae en el límite de detección.

Los L_D y L_Q fueron calculados para cada uno de los elementos analizados en el material de referencia Ohio Red Clay (Tabla 25), empleando una sola combinación analista A (seleccionado por su mayor experiencia en el método) y detector GC7019 (más empleado en el laboratorio), bajo condiciones controladas de repetibilidad.

Los valores obtenidos para los elementos como el Na 0.004 (%), Sb 0.17 (mg/kg), Cs 0.43 (mg/kg), Sc 0.033 (mg/kg), Zn 7.0 (mg/kg) y Fe 0.011 (%) resultaron similares a los reportados en la literatura (Tabla 7) cuyos valores de referencia son 0.001 (%), 0.2 (mg/kg), 0.3 (mg/kg), 0.02 (mg/kg), 6.0 (mg/kg) y 0.01 (%), respectivamente. Estas referencias provienen de un estudio semejante, bajo condiciones de análisis como una muestra de suelo con masa de 200 mg, así como tiempos similares de decaimiento y medición. Asimismo, se observa que todos los elementos cuantificados presentan valores por encima de su L_D , asegurando la confiabilidad de la detección.

Cabe señalar que la determinación del límite de detección depende de las condiciones del proceso de análisis, debido a que diversos factores pueden afectar significativamente los resultados. Entre ellos se incluyen la masa de la muestra, características de encapsulación, el flujo de neutrones, las condiciones de irradiación y medición (tiempo y geometría de medición, tratamiento de la señal, efecto Compton de los rayos gamma de mayor energía, interferencia en el espectro

y tamaño del detector). Es por ello que el L_D puede ser diferente para cada tipo de material y para las condiciones de análisis (21).

En esta investigación, se observó que, para los 15 elementos, los límites de detección fueron suficientemente bajos, incluso alcanzando niveles de trazas (cercaos al 0.01 %), lo cual pone de manifiesto la alta sensibilidad del método analítico AANI- k_0 .

8.5 INCERTIDUMBRE

En la evaluación de la incertidumbre para AANI- k_0 se identificaron y describieron las fuentes de incertidumbre de mayor relevancia, la forma de calcular la incertidumbre estándar y la estimación de la incertidumbre relativa experimental (Tabla 8).

Como análisis descriptivo, para la mayoría de los elementos, la incertidumbre relativa experimental asociada a la estadística de conteo resultó inferior al 5 %. Sin embargo, para el Mg, dicha incertidumbre alcanzó un valor elevado (15 %), en la réplica N°6, evidenciando una mayor inestabilidad en la medición de este elemento. En contraste, la incertidumbre relativa experimental para el comparador de oro (Au) fue menor al 1 %. Según el enfoque de De Corte (64), la incertidumbre global de los resultados de análisis proviene del cálculo de la raíz cuadrada de la suma cuadrática del error de la estadística de conteo y de la incertidumbre sistemática.

Posteriormente, se estimó la incertidumbre expandida al 95 % de nivel de confianza ($k=2$) mediante el uso de la hoja de cálculo de Kragten (Tabla 26). El uso de esta herramienta nos permitió recalcular la concentración de cada elemento considerando la incertidumbre estándar de cada variable de entrada. Aunque en este estudio el método de Kragten se utilizó únicamente para estimar la incertidumbre expandida del resultado final, de manera complementaria se podría incluir una gráfica de contribución relativa para ilustrar cómo cada variable influye en la incertidumbre total. De esta manera, la incertidumbre relativa experimental representa los valores observados de cada variable de análisis, mientras que la

contribución relativa calculada por el método de Kragten refleja el impacto de cada variable sobre la incertidumbre total del resultado.

Asimismo, es importante considerar el efecto del COI (coincidencias verdaderas), especialmente cuando se emplean menores geometrías de medición o distancias muestra-detector, como fue el caso de elementos como Cs, As, Co y Sc. Por lo tanto, si no se corrige adecuadamente, podría producir pérdidas en la estadística de conteo (26), incrementando la incertidumbre total.

Además, se identificaron otras fuentes de incertidumbre, como la pureza del comparador y la masa del comparador y de la muestra. Estas variables afectan a todas las mediciones de manera similar, ya que no cambian entre elementos ni réplicas, por lo que su contribución es común a todos los elementos irradiados o medidos bajo las mismas condiciones experimentales.

Las condiciones experimentales implementadas en este estudio contribuyeron significativamente a minimizar diversas fuentes de incertidumbre. Se utilizaron materiales y procedimientos que reducen el riesgo de contaminación cruzada, como las bolsas y cápsulas de polietileno (ultra limpia). Además, se aseguró la forma y tamaño similar de la muestra y del comparador irradiadas conjuntamente. La irradiación se realizó en una posición fija del reactor, previamente caracterizada por un gradiente de flujo de neutrones térmicos favorable para las reacciones tipo (n,γ) . Los flujos térmicos, epitérmico y rápido fueron caracterizados mediante monitores específicos. Las mediciones se efectuaron en detectores de Ge (Hp) con eficiencias relativas de 40, 70 y 150 %, bajo geometrías de medición definidas, y los espectros se evaluaron utilizando el software Genie 2K.

En resumen, la incertidumbre expandida total ($k=2$) obtenida para los elementos analizados fue inferior al 8 %, con la única excepción del Mg, cuyo valor superó ese umbral debido principalmente a su elevada incertidumbre en la estadística de conteo. Del mismo modo que el límite de detección, la incertidumbre se estimó con un solo analista y detector (analista A, detector GC7019).

En el Anexo 10 se presenta la hoja de cálculo de Kragten empleada para la estimación de la incertidumbre expandida del cobalto.

8.6 ROBUSTEZ

Los resultados obtenidos en los ocho experimentos del estudio de robustez se presentan en las Tablas 27 y 28. Los valores de concentración están expresados en base a peso seco y acompañados de su incertidumbre expandida ($k=2$, al 95 % de confianza). Se calcularon las diferencias entre los pares ($X-x$), sus promedios, desviaciones estándar y el criterio de aceptación, $SD*\sqrt{2}$, utilizado para evaluar la sensibilidad del método frente a variaciones controladas de sus parámetros críticos.

En la Tabla 28, los resultados de la mayoría de elementos evaluados (Al, Ti, V, Mn, Mg, K, Na, Sb, Cs, Co y Zn) cumplen con el criterio de aceptación, lo cual indica que las variables modificadas no introducen un efecto significativo sobre los resultados. No obstante, se observó que los valores absolutos de la diferencia para algunos elementos como As (1.53), Cr (58.37), Sc (0.32) y Fe (0.16), superaron el umbral de aceptación (1.32, 44.71, 0.29 y 0.15 respectivamente). Estos resultados sugieren que dichos elementos son particularmente sensibles a la masa de la muestra, por lo que se recomienda no modificar esta variable y mantenerla en su valor nominal para asegurar la validez y fiabilidad del método.

En la Tabla 27 se identificó que, en los experimentos 3, 5 y 7, correspondientes a la evaluación de los elementos con radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, las mediciones presentaron tiempos muertos superiores al 10 % (16.3 %, 15.42 % y 13.38 %, respectivamente). Esta condición afecta negativamente la precisión de los resultados debido a las pérdidas significativas de la estadística de conteo (65). Dichos experimentos se realizaron bajo condiciones de irradiación prolongadas (300 s), con tiempos de decaimiento de 780, 780 y 1200 s, y medidos a una geometría de 185, 50 y 50 mm, respectivamente. En contraste, para los experimentos 2, 4, 6 y 8, se emplearon tiempos de irradiación bajos (20 s) y los tiempos muertos fueron inferiores al 10 %.

Para los radionúclidos de periodo de semidesintegración intermedio y largo, los tiempos muertos fueron inferiores al 10 % e incluso menores al 1 %, lo que garantiza una adecuada calidad en la estadística de conteo.

Cabe destacar que los experimentos 6 y 8 presentaron incertidumbres significativamente elevadas en comparación con el resto de ensayos para todos los elementos evaluados. Particularmente, el experimento 8 combinó las condiciones experimentales desfavorables (Tabla 10): baja masa de la muestra y del comparador, menor tiempo de irradiación y menor estadística de conteo del comparador, junto con un largo tiempo de decaimiento, gran distancia detector-muestra y tiempos de medición extensos. Estas condiciones resultaron en una pobre estadística de conteo del radionúclido, identificada como la principal fuente de incertidumbre. En este contexto, los elementos como Mg, Ti y K resultaron cercanos al límite de cuantificación 0.33 ± 0.24 mg/kg (LQ: 0.34), 0.26 ± 0.12 mg/kg (LQ: 0.270) y 1.15 ± 0.30 mg/kg (LQ: 1.3), aunque se mantuvieron por encima del límite de detección (0.10, 0.084 y 0.37 mg/kg, respectivamente).

Por otro lado, el Mn mostró concentraciones sistemáticamente subestimadas en todos los experimentos, 20 mg/kg por debajo del valor esperado del patrón interno. Asimismo, se observó una elevada concentración aparente para el Cr en los experimentos 5 a 8, especialmente en el experimento 8. Este comportamiento se correlaciona con el uso de masas reducidas (100 mg) de la muestra. En el caso del Cs, este efecto fue especialmente evidente en los experimentos 6 y 8.

Finalmente, la evaluación de los comparadores (Au y Zn) mostró buena estabilidad analítica, con %CV inferiores al 5 % en todos los experimentos, lo que respalda la consistencia del procedimiento de irradiación y medición bajo condiciones controladas.

IX. LIMITACIONES DEL ESTUDIO

A pesar de que el AANI- k_0 ha demostrado un desempeño analítico adecuado para la determinación multielemental en matrices de suelos y sedimentos, es importante reconocer ciertas limitaciones inherentes a la técnica como al diseño experimental desarrollado en este estudio.

- La aplicación del AANI- k_0 requiere de una fuente de neutrones térmicos, disponibles únicamente en reactores nucleares de investigación. Por lo tanto, el método no es replicable completamente en laboratorios convencionales.
- La disponibilidad de comparadores, detectores y otros equipos especializados es limitada; además, su mantenimiento o reposición puede resultar costoso y demandar largos periodos de espera, lo que constituye una restricción práctica.
- Las incertidumbres asociadas a los parámetros nucleares fundamentales del método (k_0 , Q_0 y E_r) no siempre se encuentran reportadas, por lo que deben adoptarse valores estimados de incertidumbre estándar relativa del 5 %, 20 % o incluso 50 %.
- El tiempo total de análisis para radionúclidos de periodo de semidesintegración largo puede extenderse por días o semanas, reduciendo la competitividad del método frente a otras técnicas multielementales más rápidas.
- Algunos materiales de referencia, como Ohio Red Clay, no presentan información completa para ciertos elementos (por ejemplo, Mg), lo que limita la evaluación de veracidad en estos casos.

X. CONCLUSIONES

- Se evaluaron 15 elementos, logrando su identificación y cuantificación hasta niveles de trazas mediante el análisis de sus diferencias en $T_{1/2}$, E_{γ} (keV) y N_p . Durante el estudio, se observó que los elementos como Mg, Ti y K presentaron afectaciones en la medición bajo condiciones extremas de análisis, especialmente cuando se emplearon masas reducidas de muestra y comparador, tiempos cortos de irradiación y baja estadística de conteo, combinadas con tiempos de decaimiento prolongados, geometrías elevadas y tiempos extensos de medición.
- La evaluación experimental del desempeño analítico del AANI- k_0 confirmó la corrección de las interferencias por reacciones umbrales y la existencia de una relación lineal significativa entre los rangos de concentración de los elementos y la actividad específica evidenciando que esta responde directamente a la concentración del analito. La exactitud fue satisfactoria en la mayoría de elementos, aunque se observaron desviaciones en K y Mg. La precisión intermedia se mantuvo con %RSD inferiores al 5 % (Al, Ti, V, Mn, Na, Co, Fe y Cr), inferiores al 10 % (As, Sb, Sc y Zn) y menores o iguales al 15 % (Mg, K y Cs). La veracidad mostró concordancia con los valores de referencia, excepto para Sb y Co. Los límites de detección obtenidos fueron adecuados para la determinación a nivel de trazas, y la principal fuente de incertidumbre fue la estadística de conteo de los radionúclidos, especialmente en el caso del Mg. Finalmente, se demostró una adecuada robustez del método, aunque As, Cr, Sc y Fe mostraron diferencias significativas asociadas a la variable de la masa de la muestra.
- En conjunto, la metodología implementada mostró un alto grado de exactitud, linealidad y robustez, así como buena selectividad, presentando bajos límites de detección e incertidumbres aceptables. Por lo tanto, el AANI- k_0 puede ser implementado con confianza en el laboratorio, bajo la norma ISO/IEC 17025:2017, para la determinación multielemental en matrices de suelos y sedimentos.

XI. RECOMENDACIONES

- Explorar la ampliación de los rangos de concentración cercanos al límite de cuantificación, especialmente para el Ti.
- Por razones prácticas, considerar que los radionúclidos provenientes de elementos como K y Na se midan en etapas posteriores, es decir, en condiciones similares a las empleadas para el grupo de radionúclidos de periodo de semidesintegración intermedio, con el fin de optimizar la estadística de conteo, reducir el tiempo muerto y la saturación del equipo.
- Contar con materiales de referencia más completos para evaluar la precisión analítica y la veracidad, especialmente para los elementos que mayormente son analizados, como el Mg.

XII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Análisis por activación neutrónica (OIEA). [Internet]. [citado 7 de enero de 2024]. Disponible en:<https://www.iaea.org/es/temas/analisis-por-activacion-neutronica>
2. International Atomic Energy Agency (IAEA). Quality Assurance and Quality Control in Neutron Activation Analysis: A Guide to Practical Approaches [Internet]. IAEA; 2022 [citado 7 de enero de 2024] p. 1-51. Disponible en: <https://www.iaea.org/publications/14677/quality-assurance-and-quality-control-in-neutron-activation-analysis-a-guide-to-practical-approaches>
3. Acuerdo Regional de Cooperación para la Promoción de la Ciencia y Tecnología Nucleares en América Latina y el Caribe. Boletín RIAL N°1 “Reactores Nucleares de Investigación en América Latina y El Caribe”. 2023; [internet], [citado 7 de enero de 2024]. Disponible en: <https://www.gob.pe/institucion/ipen/informes-publicaciones/4489413-boletin-n-1-riale?fbclid=IwAR3B8kRXsDhqFNgb87Uv2JDyNAjvnXlInEV2PREvoXOGaBZQiXvLSFAlmvY>
4. Sierra Arias OA, Alonso Contreras DL, Parrado Lozano GA, Herrera DC, Porras Ríos AF, Peña ML. Determinación de la fracción de masa de lantano (La) en suelos mediante análisis por activación neutrónica. Revista de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares. [internet].2020; [citado el 24 de enero de 2024]; (4):5-15, Disponible en: <https://www.researchgate.net/doi:10.32685/2590-7468/invapnuclear.4.2020.516>
5. Montoya Rossi EH. Evaluación y estandarización del análisis por activación neutrónica según el método del k-sub cero en el reactor nuclear RP-10: Estudio preliminar empleando irradiaciones cortas [tesis de maestría en Internet]. Lima: Universidad Peruana Cayetano Heredia, 1995. 103p. Disponible en: <https://repositorio.ipen.gob.pe/handle/20.500.13054/121>
6. Montoya E, Bedregal P, Mendoza P, Ubillús M, Torres B, Cohen IM. The development of the k0 method in Peru: Past, present and future perspectives. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect Accel Spectrometers Detect Assoc Equip

- [Internet].2010; [citado 23 de enero de 2024];622(2):381-4. Disponible en:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/doi:10.1016/j.nima.2010.04.005>
7. Boon Siong W, Shamsiah Abdul R, MD Suhaimi E, Nazaratul Ashifa SA. *ko*-Instrumental Neutron Activation Analysis Method Validation for Trace Element Determination using Environmental Reference Materials. *Borneo Journal of Resource Science and Technology* [Internet].2019; [citado 23 de enero de 2024]; 9(2):107-114 Disponible en:
<https://www.researchgate.net/doi:10.33736/bjrst.1609.2019>
 8. Brookman B, Mann I. Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes. 3rd ed. Guildford (UK): Eurachem Guide; 2021. [citado 19 de noviembre de 2025]. Disponible en:
https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/EPT_2021_P1_EN.pdf
 9. Aqisman Asare E, Kofi Klutse C, Yaw Acquaye F. Validation of *ko*-Standardization Procedure of Instrumental Neutron Activation Analysis at Ghana Research Reactor-1 Facility for the Determination of Rare Earth Elements. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications* [Internet].2022; [citado 24 de enero de 2024]; XX(X):1-15. Disponible en:
<https://www.researchgate.net/doi:10.21608/ajnsa.2021.91014.1504>
 10. Mendoza P. Validacion Analitica de Elementos Lantanicos Determinados por Activación Neutrónica Instrumental en fragmentos cerámicos arqueológicos para estudios de procedencia [tesis de licenciatura]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 2009; 97p. Disponible en:
http://biblioteca.unmsm.edu.pe/cat_isis/alertas/2010/tesis/tesis_quimica.pdf
 11. Montoya E, Mendoza P, Bedregal P, Baltuano O, Cohen I. A combined method of neutron activation analysis and radiometric measurements for U-234 and U-238 determination in soil samples of low uranium concentration. [Internet]. Lima: IPEN; 2011 [citado 12 de enero de 2024]; Informe Científico Tecnológico. Disponible en:
<https://repositorio.ipen.gob.pe/handle/20.500.13054/622>
 12. Torres B, Montoya E, Mendoza P, Bedregal P, Ubillús M, Olivera P. Determination of gold and silver in copper concentrates, using *ko* based neutron activation analysis.

- J Radioanal Nucl Chem [Internet].2003 [citado 5 de febrero de 2024]; 257(3): 597-601.Disponible en: <https://link.springer.com/article/doi:10.1023/A:1025452901690>
13. Bedregal PS, Mendoza PA, Ubillús MS, Yépez W, Jennings J, Montoya EH. Wari influence in southern Peru: provenance study of middle horizon pottery from the archaeological site of La Real using *ko*-INAA. J Radioanal Nucl Chem. [Internet].2015; [citado 15 de febrero de 2024]; 306(3):729-36. Disponible en: <https://link.springer.com/article/doi:10.1007/s10967-015-4128-z>
 14. Bedregal P, Mendoza P, Ubillús M, Montoya E. Caracterización química de la cerámica arqueológica de Cotahuasi mediante análisis por activación neutrónica. Informe Científico Tecnológico [Internet]. IPEN;2009 [citado 17 de enero de 2024]. Disponible en: <https://repositorio.ipen.gob.pe/entities/publication/608f3082-abfb-499b-b3cd-64f4fa44e62a>
 15. López A, Valencia J, Bedregal P. Análisis por activación neutrónica y difracción electrónica de fragmentos del meteorito de Carancas, Puno. Informe Científico Tecnológico. [Internet]. IPEN;2010. [citado 15 de enero de 2024]. Disponible en: <https://repositorio.ipen.gob.pe/handle/20.500.13054/576>
 16. Torres B, Bedregal P, Mendoza P, Ubillus M, Montoya E. Importancia de la técnica de activación neutrónica para el análisis de elementos traza en materiales biológicos. Repositorio Institucional IPEN [Internet].2008. [citado 15 de enero de 2024];. Disponible en: <https://repositorio.ipen.gob.pe/entities/publication/f36876a6-c413-46b1-9eb7-28d5690472fa>
 17. Bedregal PS, Ubillús MS, Mendoza PA. *ko*-INAA as a contributor in nutrition and health: multielemental determination in *Stevia rebaudiana* Bertoni, leaves and stevioside product. J Radioanal Nucl Chem. [Internet]. 2018; [citado 16 de enero de 2024];315(2):309-14. Disponible en: <https://link.springer.com/article/doi:10.1007/s10967-017-5684-1>
 18. Bedregal P, Ubillus M, Cáceres-Rivero C, Olivera P, Garay R, Rojas J, et al. Determination of atmospheric aerosol components in an urban area to evaluate the air quality and identify the sources of contamination. J Radioanal Nucl Chem.

- [Internet].2023; [citado el 23 de enero de 2024];332(8):3507-14. Disponible en: <https://link.springer.com/article/doi:10.1007/s10967-023-08805-8>
19. International Atomic Energy Agency-Nuclear Data Section. This is the web site of the k₀-international scientific committee [Internet], [citado 06 de enero de 2024]. Disponible en: <https://www.kayzero.com/k0naa/k0naaorg/k0-ISC.html>
 20. Agency IAE. Use of Research Reactors for Neutron Activation Analysis [Internet]. Use of Research Reactors for Neutron Activation Analysis. International Atomic Energy Agency; 2001 [citado 28 de setiembre de 2025] p. 1-104. Disponible en: <https://www.iaea.org/publications/6171/use-of-research-reactors-for-neutron-activation-analysis>
 21. Greenberg RR, Bode P, De Nadai Fernandes EA. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy [Internet].2011 [citado 24 de marzo de 2024]; 66(3):193-241. Disponible en:<https://www.sciencedirect.com/science/article/doi:10.1016/j.sab.2010.12.011>
 22. Munita CS, Glascock MD, Hazenfratz R. Neutron Activation Analysis: An Overview. En: Atta-ur-Rahman, Sibel A. Ozkan. Recent Advances in Analytical Techniques. Vol.3. Sharjah, UAE. Bentham Science Publishers LTD; 2019.p.79-227. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/doi:10.2174/9781681085722119030007>
 23. Hamidatou L, Slamene H, Akhal T, Zouranen B. Concepts, Instrumentation and Techniques of Neutron Activation Analysis.En: Faycal Kharfi.Imaging and Radioanalytical Techniques in Interdisciplinary Research.2013.p. 141-178. Disponible en: <https://www.intechopen.com/chapters/doi:10.5772/53686>
 24. De Corte F. 'The k₀-standardization Method. A Move to the Optimization of Neutron Activation Analysis'. [Habilitation thesis], Belgium: The University of Gent, 1987. [Internet].1987.481p. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/265690110_'The_k0-standardization_Method_A_Move_to_the_Optimization_of_Neutron_Activation_Analysis'
 25. Erdtman G, Petri H. Nuclear Activation Analysis Fundamentals and Techniques. Second Edition. Vol. 14. New York: Copyright; 1986.512-519.

26. International Organization for Standardization. Measurement of radioactivity in the environment -Soil-Part 3: Test method of gamma-emitting radionuclides using gamma-ray spectrometry. En: (ISO) 18589-3:2015.Geneva: ISO: 2015.
27. Bedregal P, Mendoza P, Ubillús M, Montoya E. k_0 -INAA method accuracy using Zn as comparator. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect Accel Spectrometers Detect Assoc Equip [Internet]. 11 de octubre de 2010 [citado 19 de noviembre de 2025];622(2):419-24. Disponible en:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900210001117>
28. Sposito G. Geochemistry in Soil Science. En: Chesworth W, editor. Encyclopedia of Soil Science [Internet]. Dordrecht: Springer Netherlands; 2008 [citado 26 de marzo de 2024]. 283-288 p. Disponible en: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3995-9_243
29. Baird C. Química ambiental. [Internet]. 2^{da} ed. Barcelona: Reverté; 2014. [citado 20 de marzo de 2024] 719-727 p. Disponible en:
<https://www.geogpsperu.com/2019/09/libro-de-quimica-ambiental-colin-baird.html>
30. WEPAL Programmes. International Soil-Analytical Exchange. Quarterly Report 2015.1. 2015.
31. WEPAL Programmes. International Soil-Analytical Exchange. Quarterly Report 2015.2. 2015.
32. Kuleff I, Djingova R. Mean concentration of elements determined in Ohio Red Clay. J Radioanal Nucl Chem [Internet].1998; [citado el 24 de agosto de 2024];237(1):3-6. Disponible en: <https://link.springer.com/article/doi:10.1007/BF02386652>
33. National Institute of Standards and Technology (NIST). Standard Reference Material 2711a. [Internet]. USA; 2018. Disponible en:
<https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2711a.pdf>

34. Norma Técnica Peruana. ISO/IEC 17025: 2017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. ISO/IEC[Internet].3ra edición, Lima. 2017. Disponible en:
https://transparencia.produce.gob.pe/images/stories/Repositorio/transparencia/proyectos-de-inversion/niveles-de-servicio/2021/ITP/NC/NTP_ISO_IEC_17025_2017.pdf
35. International Atomic Energy Agency. Neutron Activation Analysis Using Short Half-life Radionuclides [Internet]. International Atomic Energy Agency; 2024 [citado 12 de noviembre de 2025] p. 1-100. Disponible en:
<https://www.iaea.org/publications/15672/neutron-activation-analysis-using-short-half-life-radionuclides>
36. Codexalimentarius FAO/WHO. CAC/GL 72-2009. 2009 [Internet]. [citado 22 de abril de 2024]. Directrices sobre la Terminología Analítica. Disponible en:
<https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/guidelines/es/>
37. Gold V, McNaught A, The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), editores. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book [Internet]. 5.^a ed. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); 2025 [citado 13 de noviembre de 2025]. Disponible en: <https://goldbook.iupac.org/>
38. International Atomic Energy Agency. Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory. IAEA-TECDOC No. 564. Vienna: IAEA; 1990. [citado 13 de noviembre de 2025]. Disponible en:
https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_564_web.pdf
39. Xilei L, Van Renterghem D, De Corte F, Cornelis R. Correction for neutron induced reaction interferences in the NAA *k₀*-standardization method. J Radioanal Nucl Chemy. [Internet].1989; [citado el 24 de abril de 2024];133(1):153-65. Disponible en: <https://link.springer.com/article/doi:10.1007/BF02039972>
40. Waters Corporation : The Science of What's Possible [Internet]. [citado 4 de abril de 2024]. Disponible en: <https://www.waters.com/nextgen/gb/en.html>

41. Sanz Tanarro A, Onrubia Tanarro A. Diccionario sobre Tecnología Nuclear. [Internet]. 2da ed. Madrid,2008 [citado 8 de noviembre de 2024]. 548p. Disponible en:<https://www.foronuclear.org/wp-content/uploads/2020/05/diccionario-tecnologia-nuclear-2a-edicion.pdf?x97260>
42. Walpole R. E, Myers R.H, Myers S. L, Ye K. Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Ciencias. [Internet]. 9^{na} ed. México: Pearson Educación; 2012 [citado 8 de agosto de 2024]. 389-442p. Disponible en:
<https://bibliotecadigital.uce.edu.ec/s/L-D/item/890#?c=&m=&s=&cv=>
43. Instituto de Salud Pública de Chile. Guía Técnica N°1 Validación de Métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. Chile.2010.
44. Miller JN, Miller JC. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Pearson Educación; 2002. 111-151 p.
45. Tapia CEF, Cevallos KLF. Pruebas para comprobar la normalidad de datos en procesos productivos: Anderson-Darling, Ryan-Joiner, Shapiro-Wilk y Kolmogórov-Smirnov. Societas. [Internet].2021; [citado el 15 de agosto de 2024];23(2):83-106. Disponible en:
<https://revistas.up.ac.pa/index.php/societas/article/view/2302>
46. Environmental Protection Agency. Guide to Method Flexibility and Approval of EPA Water Methods. [Internet]. Washington, DC; 1996. [citado 15 de junio 2024]. Disponible en:
<https://www.epa.gov/cwa-methods/guide-method-flexibility-and-approval-epa-water-methods>
47. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). 200:2008(E)-Start [Internet]. ISO.org. [citado 13 de junio de 2024]. Disponible en:
https://www.iso.org/sites/JCGM/VIM/JCGM_200e_FILES/MAIN_JCGM_200e/Start_e.html
48. International Organization for Standardization. Accuracy (trueness and precision) - of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions. En (ISO) 5725-1:2023. Edition 2, [Internet]; 2023. [citado 18 de agosto de 2024]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/69418.html>

49. Ahumada AD, Paredes C, Abrella J, Gonzalez I. Validación de métodos en análisis químico cuantitativo. Instituto Nacional de Metrología de Colombia [Internet]. 1er ed. Colombia; 2023. [citado 08 de octubre de 2024].
Disponible en: https://hub.unido.org/sites/default/files/publications/Validacion-de-metodos-en-analisis-quimico-cuantitativo_compressed.pdf
50. Rivera C, Rodríguez R, Pimentel SC. Horwitz equation as quality benchmark in ISO/IEC 17025-Testing Laboratory; Mexico; p. 1-7.2011.
51. Nageswara Rao T. Validation of Analytical Methods. En: Stauffer M. Calibration and Validation of Analytical Methods: A Sampling of Current Approaches [Internet]; Chapter 7. 2018. 131-140 p. Disponible en:
<https://www.intechopen.com/books/6379>
- 52 Centro Nacional de Metrología. Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico. México; 2008; [citado el 20 de enero de 2025]. Disponible en:
https://www.researchgate.net/publication/305489415_Guia_para_la_validacion_y_la_verificacion_de_los_procedimientos_de_examen_cuantitativos_empleados_por_el_laboratorio_clinico
53. Cantwell H. The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics [Internet], 3rd ed. Teddington: Eurachem; 2025 [citado 11 de junio de 2025].
Disponible en: <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>
54. Ellison SLR, Williams A. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. [Internet]. 3rd ed. Teddington: Eurachem; 2012[citado 11 de junio de 2025].
Disponible en: <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam>
55. International Organization for Standardization. ISO 21748:2017. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation [Internet]. Geneva: ISO; 2017.
Disponible en: <https://www.iso.org/standard/71615.html>

56. Boqué R, Maroto A, Riu J, Rius FX. Validation of analytical methods. *Grasas Aceites* [Internet]. 30 de marzo de 2002 [citado 1 de junio de 2025];53(1):128-43. Disponible en:
<https://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/295>
57. Currie LA. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *American Chemical Society* [Internet]. 1968; [citado 8 de septiembre de 2024];40(3), 586–593 Disponible en: <https://pubs.acs.org> doi:10.1021/ac60259a007
58. Detection limits should be a thing of the past in gamma-ray spectrometry in general as well as in neutron activation analysis | *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [Internet]. [citado 21 de noviembre de 2025]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/doi:10.1007/s10967-016-4843-0>
59. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). Evaluación de datos de medición. Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida. [Internet]. Edición digital. Madrid: Centro Español de Metrología; 2008. NIPO: 706-10-001-0 [citado 3 de febrero de 2024]. Disponible en:
<http://www.cem.es/es/divulgacion/documentos/evaluacion-datos-medicion-guia-expresion-incertidumbre-medida-edicion>
60. International Atomic Energy Agency (IAEA). Quantifying Uncertainty in Nuclear Analytical Measurements. [Internet] Vienna: IAEA-TECDOC-1401; 2004 [citado 21 de marzo de 2024] p. 1-256. Disponible en:
<https://www.iaea.org/publications/7002/quantifying-uncertainty-in-nuclear-analytical-measurements>
61. Codex Alimentarius FAO/WHO.CX/MAS 06273-Add.2. Procedimiento Youden y Steiner para la evaluación de la robustez de un Método Químico Analítico. [Internet], Hungría; 2006.
62. Bedregal P, Torres B, Ubillús M, Mendoza P, Montoya E. Robustness in NAA evaluated by the Youden and Steiner test. *J Radioanal Nucl Chem.* [Internet]. 2008; [citado 25 de julio de 2024]; 278(3):801-6 Disponible en: <https://link.springer.com/article> doi: 10.1007/s10967-008-1704-5

63. Montoya E, Pardo J, Mendoza P, Ubillús M, Bedregal P, Torres B. k0-based instrumental neutron activation analysis using MS-Excel and Canberra Genie-2000. Informe Científico Tecnológico. 2008;8(1):75-8.
64. Kubešová M, Kučera J. How to calculate uncertainties of neutron flux parameters and uncertainties of analysis results in k0-NAA? J Radioanal Nucl Chem. 2012; [citado el 23 de enero de 2025]; 293(1):87-94.
Disponible en: <https://link.springer.com/article/doi:10.1007/s10967-012-1698-x>
65. Kennedy G. A dead-time correction method for short-lived radioisotopes using measured peak areas. Nucl Instrum Methods Phys Res.[Internet].1984;[citado el 23 de enero de 2025];224(1):207-10. Disponible en:
[https://www.sciencedirect.com/science/article/doi:10.1016/0167-5087\(84\)90468-X](https://www.sciencedirect.com/science/article/doi:10.1016/0167-5087(84)90468-X)

ANEXOS

ANEXO 1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

ANEXO 2. COMPARADORES Y MONITORES.

ANEXO 3. CANAL DE IRRADIACIÓN: SISTEMA NEUMÁTICO DE IRRADIACIÓN DE MUESTRAS.

ANEXO 4. MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS EN LOS DETECTORES GAMMA.

ANEXO 5. SELECTIVIDAD.

ANEXO 6. PRUEBAS ESTADÍSTICAS DE LA LINEALIDAD REALIZADAS A LAS MUESTRAS EMPLEADAS.

ANEXO 7. RESULTADOS DE LA EXACTITUD.

ANEXO 8. CÁLCULO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.

ANEXO 9. DIAGRAMA DE CAUSA-EFECTO DE LA EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEL AANI-*ko*.

ANEXO 10. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE.

ANEXO 11. DATOS COMPLEMENTARIOS.

ANEXO 12. MATERIALES DE REFERENCIA Y CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN.

ANEXO 1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.



Figura 4. Muestras empleadas en el AANI-ko. (A) Patrones internos WEPAL y (B) envase derecho: material de referencia Ohio Red Clay y envase izquierdo: material de referencia certificado Montana Soil II.

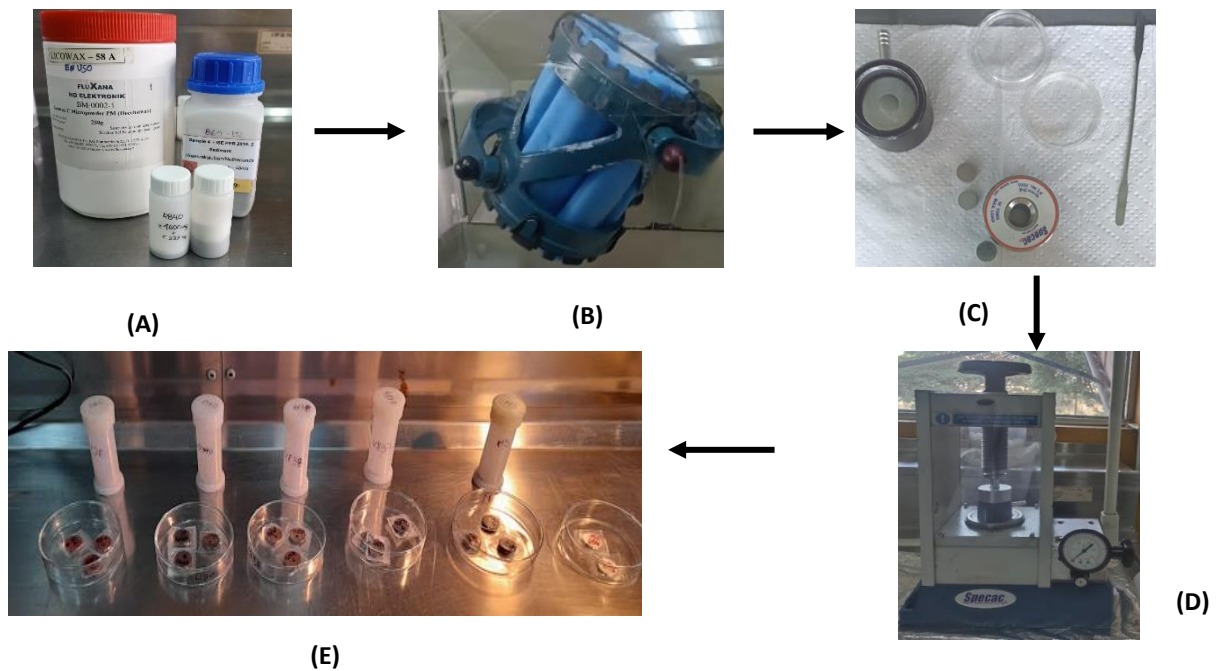


Figura 5. Preparación de las muestras. (A) Las muestras fueron combinadas con el Licowax y pesadas en frascos pequeños de polietileno. (B) Los frascos fueron colocados en el rotador homogeneizador por 5 horas aproximadamente. (C y D) De la mezcla homogénea se extrajeron aproximadamente cantidades de 0.3 g, se pesaron y luego fueron prensadas obteniendo así la forma de pastilla. (E) Finalmente, las pastillas fueron embolsadas, rotuladas y colocadas en el can de polietileno junto con su comparador para su posterior irradiación.

ANEXO 2. COMPARADORES Y MONITORES.

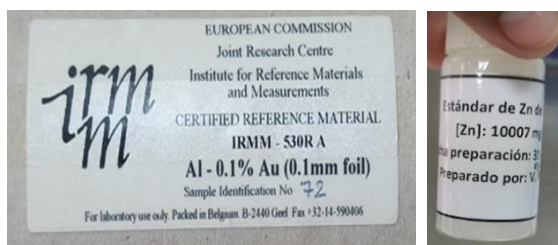


Figura 6. Comparadores utilizados. Lámina de Al-0.1 % Au y solución estándar de Zinc.



Figura 7. Monitores de flujo neutrónico. (A) Monitores en lámina: Co, Mo y Au y en alambre: Lu (B) Monitores en solución mixta: Co, Lu y Au (no se dispone de la imagen del Mo en solución).

ANEXO 3. CANAL DE IRRADIACIÓN: SISTEMA NEUMÁTICO DE IRRADIACIÓN DE MUESTRAS.

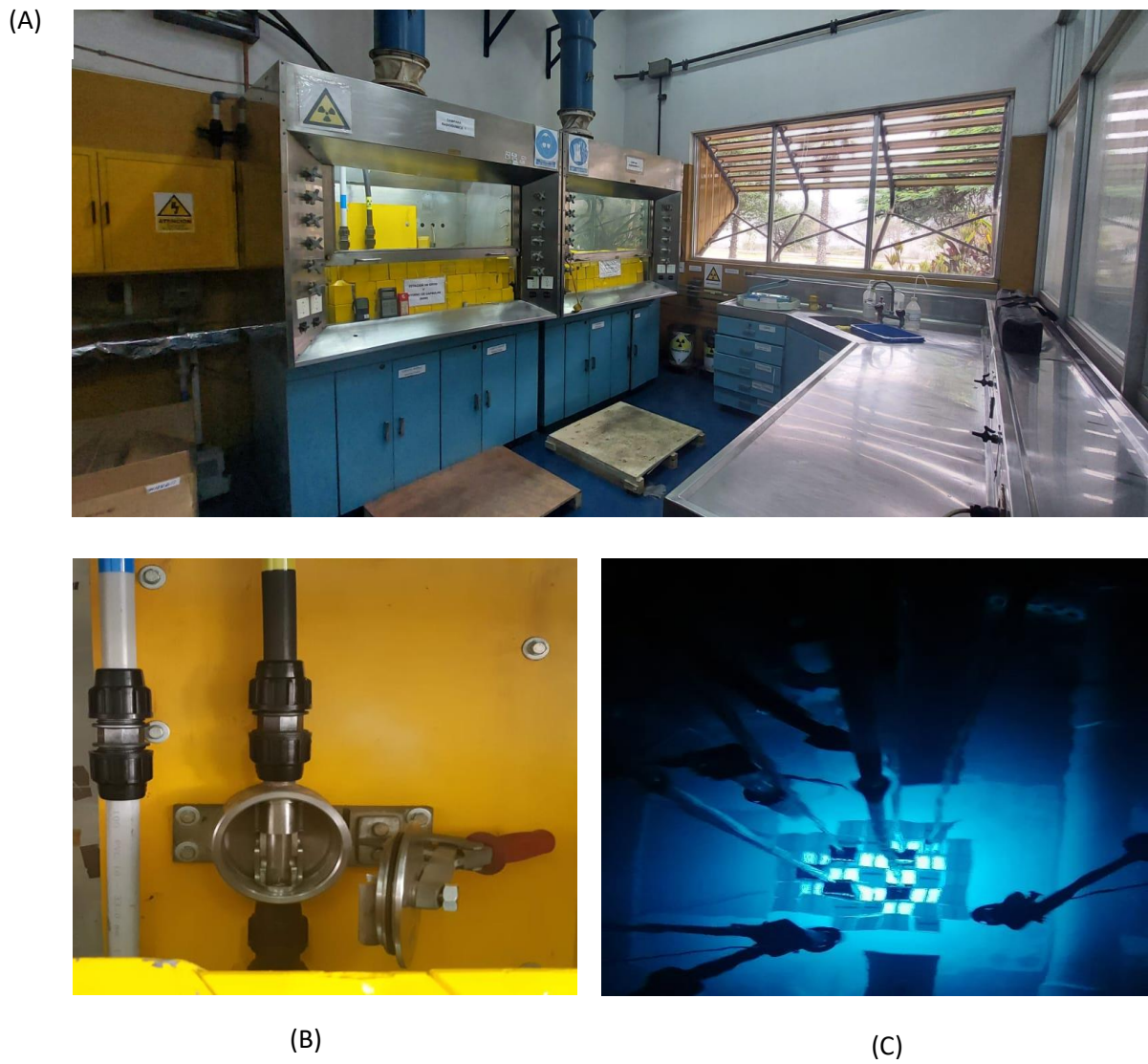


Figura 8. Proceso de envío de los canes de polietileno al núcleo del reactor. (A) Sistema Neumático de Irradiación de Muestras. (B) Estación de envío del can de polietileno en el interior del Sistema Neumático de Irradiación de Muestras (C) Interior del núcleo del reactor RP-10.

ANEXO 4. MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS EN LOS DETECTORES GAMMA.



(A)



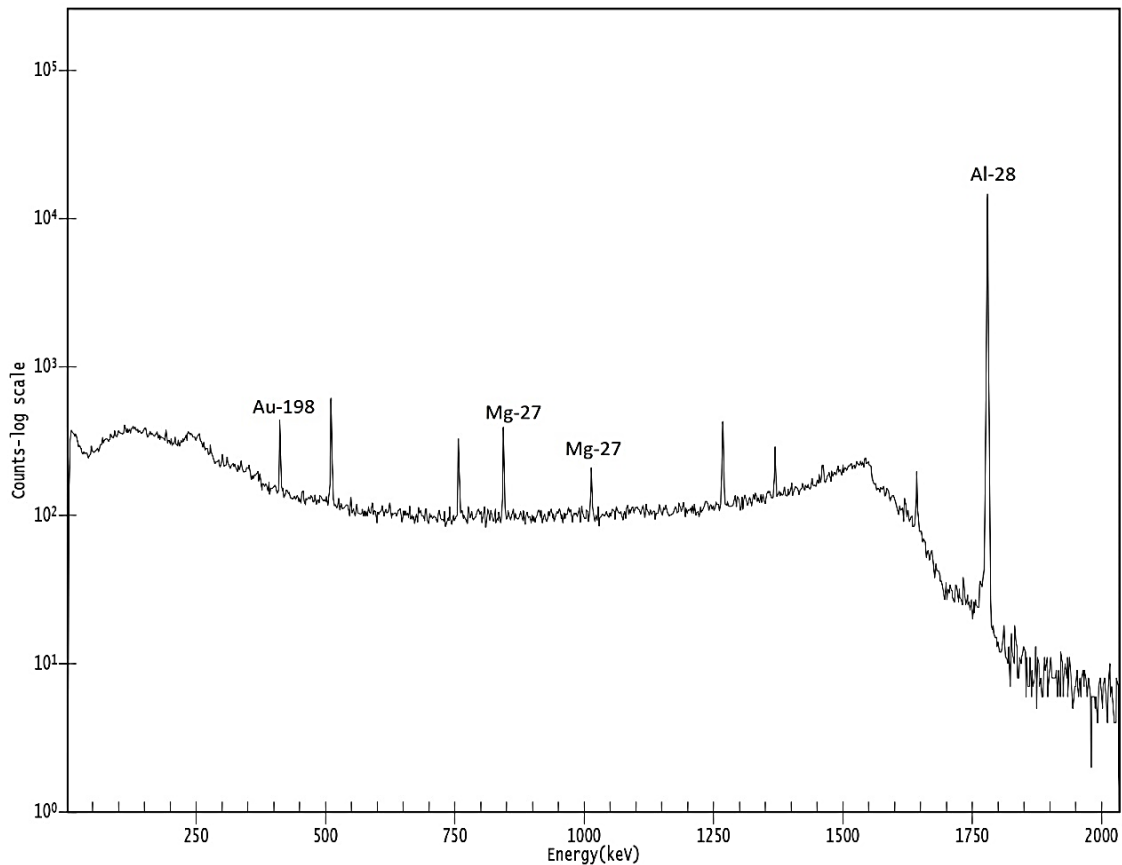
(B)

Figura 9. Sistemas de Espectrometría Gamma de Alta Resolución. (A) Detector “Gamma” (modelo GC7019, 70 % eficiencia relativa) con geometrías de medición de 185 y 50 mm. (B) Detector “Quina 2” (modelo GC4018, 40 % eficiencia relativa) con geometrías de medición de 110 y 43 mm. (C) Detector “Tean” (modelo GC15022, 150 % eficiencia relativa) con geometrías de medición de 185 y 50 mm.

ANEXO 5. SELECTIVIDAD.

Este anexo muestra el espectro y el procedimiento para calcular la interferencia de ^{27}Al sobre ^{27}Mg , utilizada para corregir los valores de los elementos interferidos.

Figura 10. Espectro gamma de la lámina de Al-0.1 % Au. En este espectro se observa la interferencia generada por la reacción umbral inducida por neutrones rápidos, $^{27}\text{Al} (n,p)^{27}\text{Mg}$, evidenciada por la presencia de los dos picos característicos de ^{27}Mg a 843.76 keV y 1014.43 keV.



Cálculo del nivel de interferencia Al-Mg, mediante la ecuación [7].

El esquema de la interferencia sería el siguiente: $^{26}\text{Mg} (n,\gamma)^{27}\text{Mg}$ (reacción proyectada), interferida por $^{27}\text{Al} (n,p)^{27}\text{Mg}$.

Datos:

Potencia	0.2 MW	ϕ_{th}	5.82×10^{11}	ϕ_e	1.53×10^{10}	ϕ_{fast}	5.05×10^{10}
α	0.228	f	38	$\bar{\sigma} \text{ } ^{27}\text{Al} (n,p)^{27}\text{Mg}$ barn		0.004	

Isótopo proyectado: $^{26}\text{Mg} \rightarrow ^{27}\text{Mg}$	
$T_{1/2}$ (min)	9.46
$T_{1/2}$ (s)	567.72
E_γ (keV)	843.76 / 1014.43
M	24.31
Θ (%)	11.01
I_0	0.024
σ_0	0.038
Q_0	0.640
\overline{E}_r o \widehat{E}_r^α	2.57×10^5

Isótopo Interferente: ^{27}Al	
M	26.98
Θ (%)	100
σ_0	0.23

Resultado del cálculo:

$Q_0(\alpha)$	0.35
---------------	------

$p'e$ (Al \rightarrow Mg)	74.06
-----------------------------	--------------

Por lo tanto: Por 1 g de Al se generan 74.06 mg de Mg (aparente).

Para obtener el contenido correcto del elemento a determinar, la concentración aparente obtenida se multiplica por el contenido del elemento interferente y posteriormente se resta del contenido incorrecto del elemento determinado (39).

ANEXO 6. PRUEBAS ESTADÍSTICAS DE LA LINEALIDAD REALIZADAS A LAS MUESTRAS EMPLEADAS.

A partir de las variables se establece un primer modelo (28Al)

y: Actividad específica (Bq/g)

x: Concentración (mg/kg o %)

Modelo teórico: $y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i$

Modelo estimado: $\hat{y}_i = b_0 + b_1 x$

Ecuación de regresión: $y = 104515.63x - 2819.32$

Tabla 29. Resumen del modelo.

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado ajustado	Error estándar de la estimación	Durbin-Watson
1	0.9998	0.9996	0.9994	7752.885586	2.590

Coeficiente de Determinación obtenido por IBM STADISTIC SPSS: 99.96 %. Lo que quiere decir es que el 99.96 % de la variabilidad total de los datos está siendo explicado por el modelo.

¿El modelo es significativo?

Contraste de Hipótesis: $H_0: \beta_1 = 0$ (El modelo lineal no es significativo)

Tabla 30. Análisis de varianza del modelo.

Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	
1	Regresión	414578880328.398	1	414578880328.398	6897.321	0.000 ^b
	Residuo	180321704.715	3	60107234.905		
	Total	414759202033.112	4			

NOTA: b. Predictores: (Constante), Concentración (%)

Decisión: $\alpha = 0.05 > \text{Sig. o p-valor del } F = 0$, entonces se rechaza H_0

La interpretación es que el modelo postulado es SIGNIFICATIVO.

Contraste de Hipótesis de los estimadores o coeficientes de regresión:

$H_0: \beta_0 = 0$; es decir, el intercepto no influye en la actividad específica.

$H_i: \beta_0 \neq 0$; es decir, el intercepto influye en la actividad específica.

$H_0: \beta_1 = 0$; es decir, que la concentración no influye en la actividad específica.

$H_i: \beta_1 \neq 0$; es decir, que la concentración influye en la actividad específica.

Tabla 31. Determinación del p-valor para cada coeficiente del modelo.

Modelo		Coeficientes no estandarizados		t	Sig.
		B	Desv. Error		
1	(Constante)	-2819.316	7205.515	-0.391	0.722
	Concentración (%)	104515.631	1258.465	83.050	0.000

Tabla 32. Contraste de hipótesis para cada coeficiente del modelo.

$H_0: \beta_i = 0$	α	Sig. o p-valor	Decisión
$H_0: \beta_0 = 0$	$0.05 <$	0.722	Acepta $H_0: \beta_0 = 0$ entonces, el intercepto, no es significativo, no se queda en el modelo, no influye en la actividad específica.
$H_0: \beta_1 = 0$	$0.05 >$	0.000	Rechaza $H_0: \beta_1 = 0$ entonces, x es significativo, por lo tanto, se queda en el modelo, la concentración influye en la actividad específica.

El modelo establecido: $y = 104515.63x$

Comprobación de los supuestos de los residuos:

-Normalidad de residuos (Test de Shapiro - Wilk)

H_0 : Los residuos provienen de una distribución Normal.

H_i : Los residuos no provienen de una distribución Normal.

Tabla 33. Prueba de normalidad de los residuos.

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Unstandardized Residual	0.178	5	0.200*	0.965	5	0.845

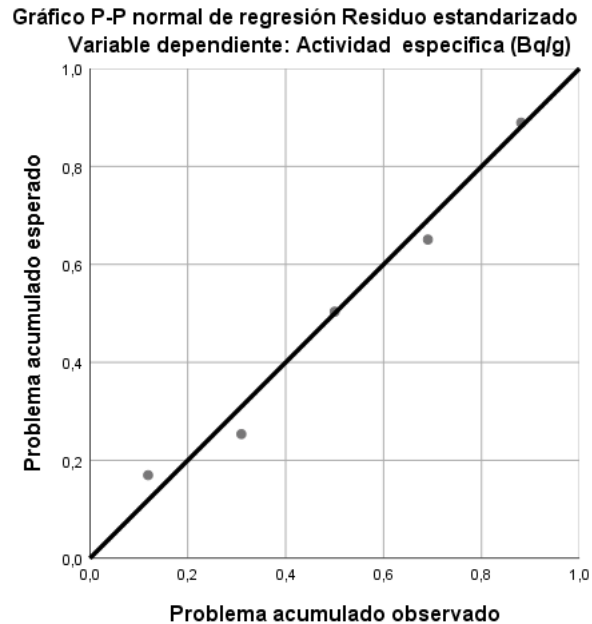
NOTA: *. Esto es un límite inferior de la significación verdadera.

a. Corrección de significación de Lilliefors

Decisión: $\alpha = 0.05 < \text{Sig. o p-valor} = 0.845$, entonces, acepta H_0

La interpretación es que los residuos siguen una distribución normal.

Gráfica 17. Normalidad de los residuos del modelo establecido.



Independencia de residuos (Test de Durbin-Watson - DW)

Estadístico de Durbin-Watson = 2.590 \in [1,3]

Los residuos no están autocorrelacionados, es decir son independientes.

ANEXO 7. RESULTADOS DE LA EXACTITUD.

Se muestran los resultados complementarios correspondientes a la evaluación de la precisión (repetibilidad y precisión intermedia) de los radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, intermedio y largo. Se incluyen figuras comparativas de la repetibilidad y precisión intermedia, así como las tablas de los valores experimentales correspondientes a cada combinación analista-detector.

Adicionalmente, se presentó la evaluación de posibles valores atípicos mediante la prueba de Grubbs, técnica empleada para detectar valores aberrantes en un conjunto de datos.

En este estudio, los valores de G_{\min} y G_{\max} fueron inferiores al valor crítico de la tabla (V_{critico}), para $\alpha = 5\%$ (2.02) y $\alpha = 1\%$ (2.14), con un número de observaciones $n = 7$, lo que indica que no se detectaron valores atípicos.

Figura 11. Evaluación de la precisión (repetibilidad y precisión intermedia) de los radionúclidos de periodo de semidesintegración corto.

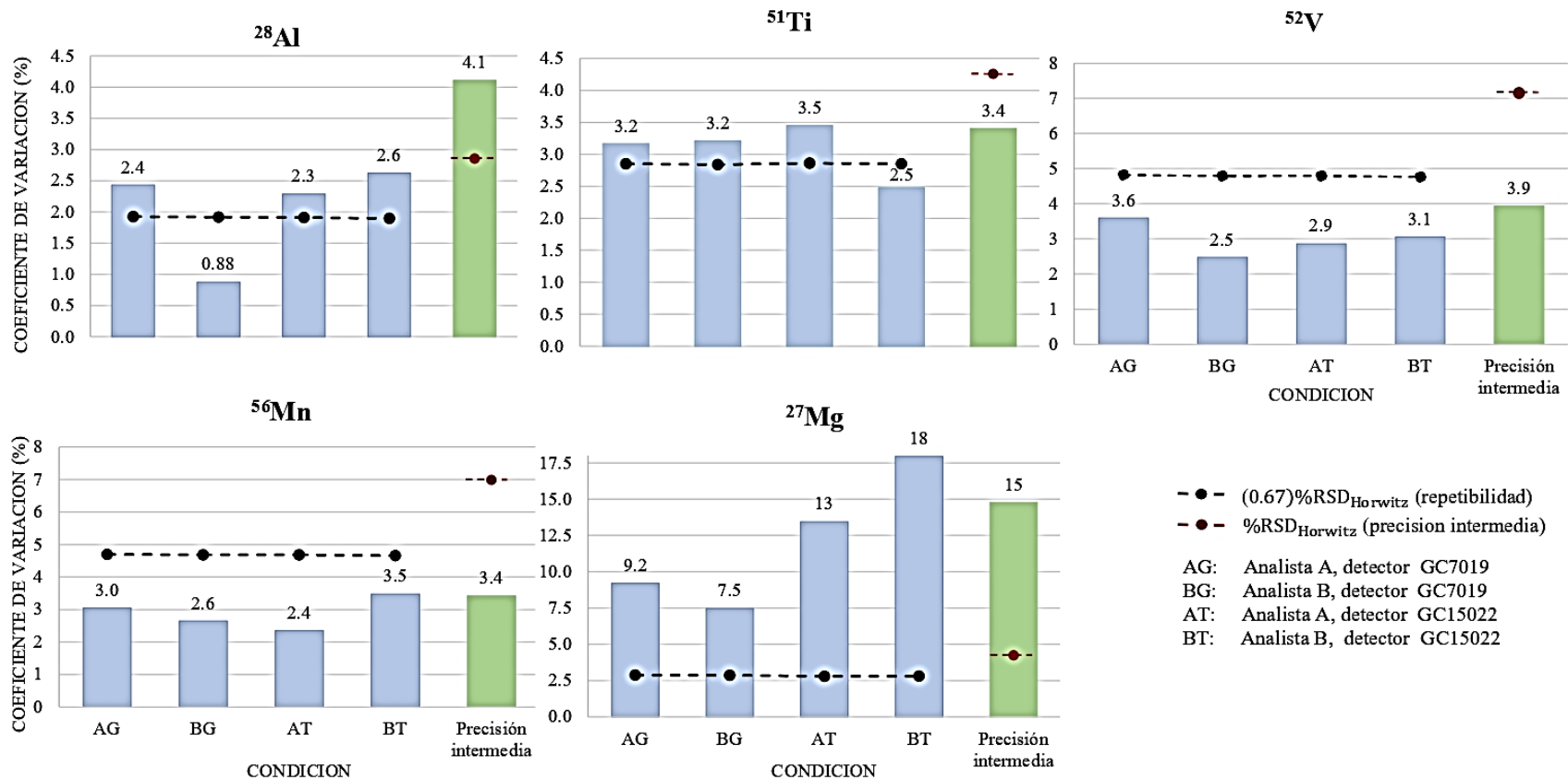


Figura 12. Evaluación de la precisión (repetibilidad y precisión intermedia) de los radionúclidos de periodo de semidesintegración intermedio.

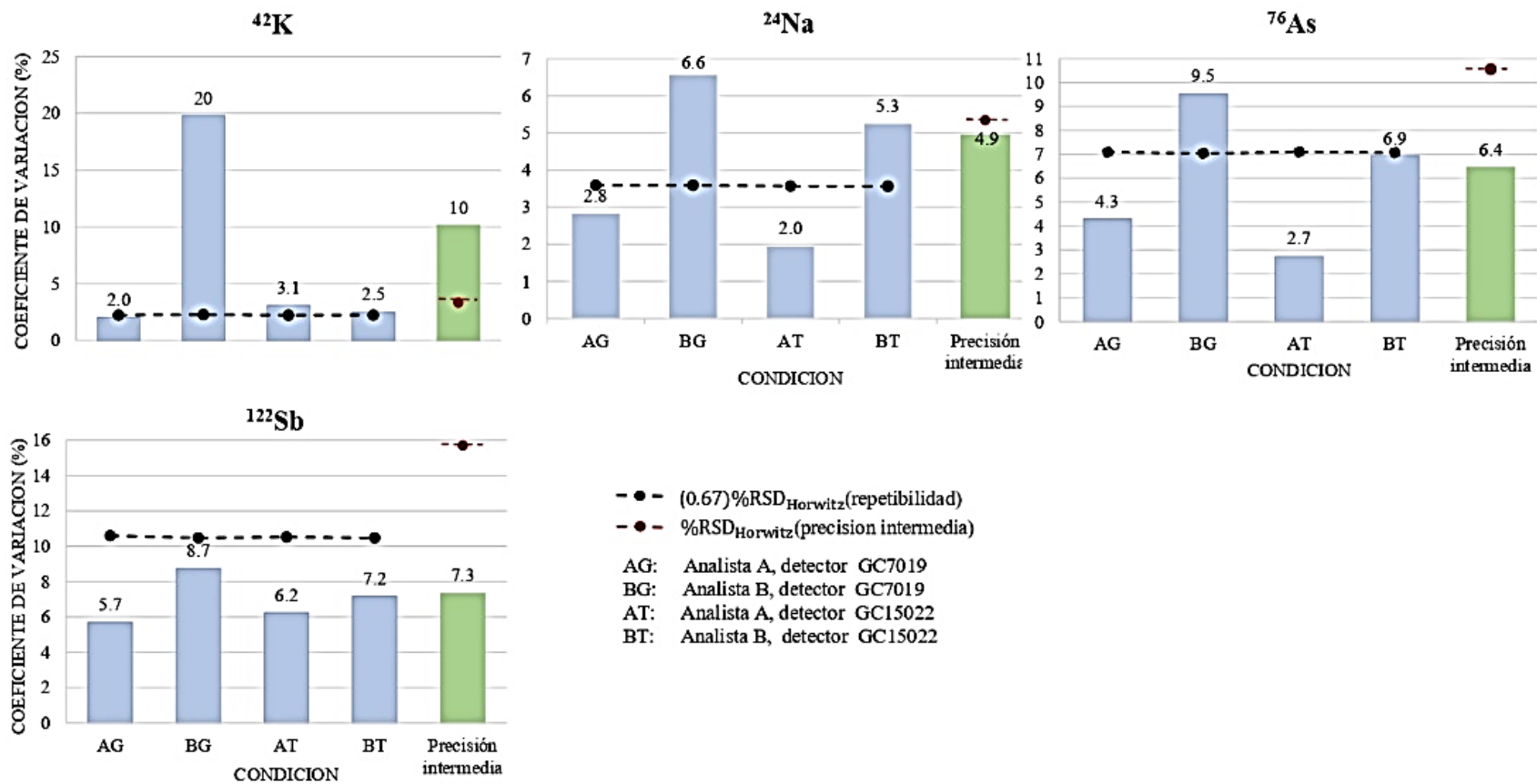


Figura 13. Evaluación de la precisión (repetibilidad y precisión intermedia) de los radionúclidos de periodo de semidesintegración largo.

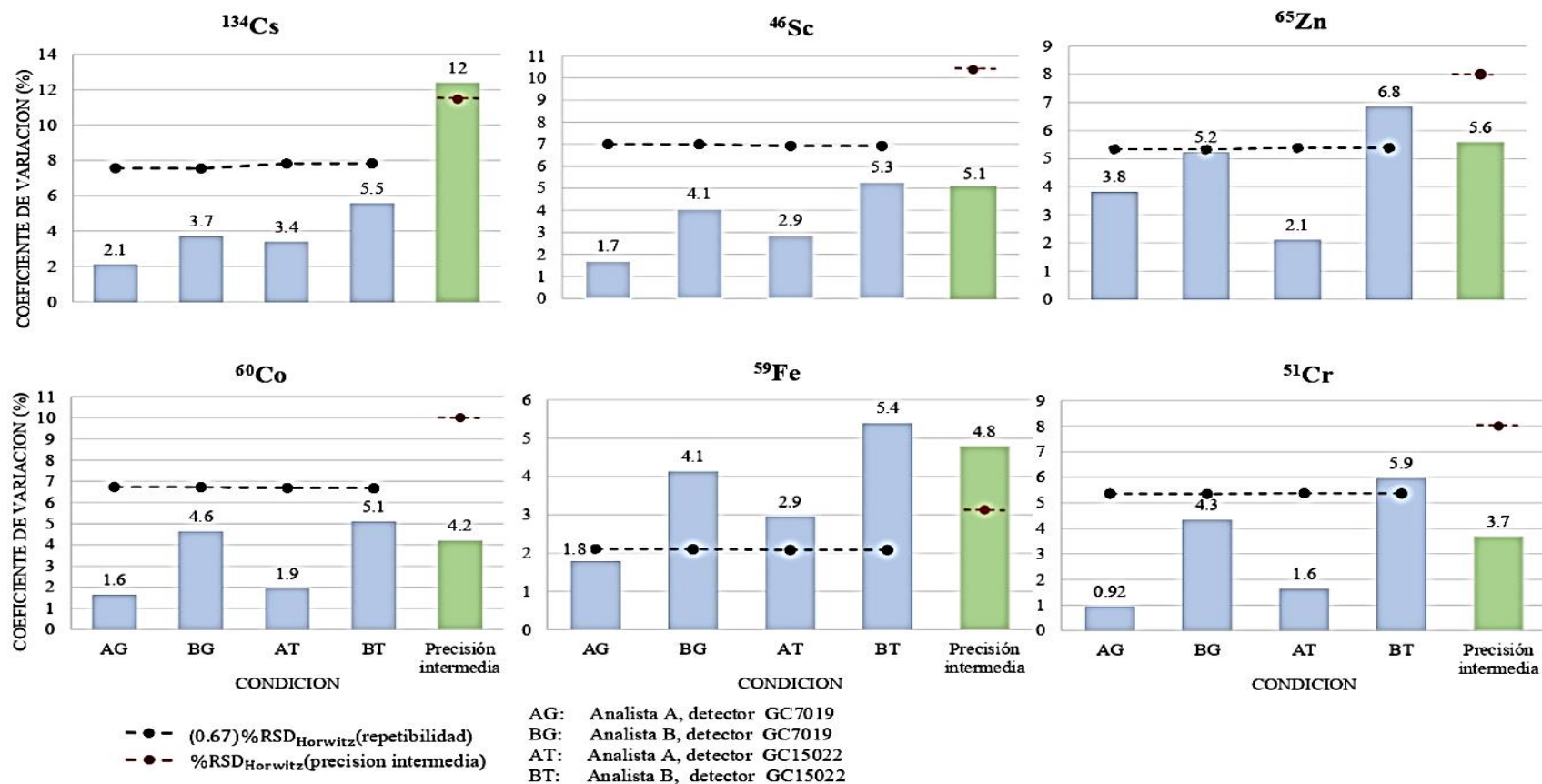


Tabla 34. Resultados de la concentración (mg/kg) de los elementos determinados mediante radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, intermedio y largo, analizados por dos analistas (A y B) utilizando un detector (GC7019).

Elementos	Analista/N° de repeticiones	1	2	3	4	5	6	7	\bar{x}	SD _r	%CV	G _{min}	G _{max}
Al	A	87863.16	90637.72	87580.24	89575.21	92690.95	91898.39	92923.28	90452.71	2197.14	2.43	1.31	1.12
	B	92124.4	94280.92	92471.04	94013.62	93673.56	93451.79	92721.85	93248.17	818.4	0.88	1.37	1.26
Ti	A	6286.52	6915.21	6484.22	6442.61	6582.75	6705.72	6721.77	6591.26	208.79	3.17	1.46	1.55
	B	6881.5	6604.51	6723.65	6886.74	6885.22	6462.29	7125.94	6795.69	218.18	3.21	1.53	1.51
V	A	200.51	200.18	195.55	197.22	207.93	202.41	216.81	202.95	7.29	3.59	1.01	1.90
	B	210.72	207.04	208.35	212.57	212.52	220.44	204.19	210.84	5.21	2.47	1.27	1.84
Mn	A	239.28	236.52	228.65	240.12	243.24	252.23	244.81	240.69	7.32	3.04	1.65	1.58
	B	255.05	249.76	238.58	240.28	250.85	250.08	240.36	246.42	6.51	2.64	1.20	1.32
Mg	A	5983.76	6859.64	5813.64	5987.69	6388.55	5308.48	6857.05	6171.26	567.53	9.2	1.52	1.21
	B	6592.48	7099.54	6455.86	5804.17	6719.19	5847.13	6782.27	6471.52	483.46	7.47	1.38	1.30
K	A	33500.13	33953.56	32652.35	34035.62	32311.59	32776.19	33566.86	33256.61	675.42	2.03	1.40	1.15
	B	33903.96	30670.21	31144.44	33167.83	40828.56	21012.69	26809.48	31076.74	6152.62	19.8	1.64	1.58
Na	A	1487.59	1425.22	1458.32	1428.6	1368.29	1385.9	1417.31	1424.46	40.5	2.84	1.39	1.56
	B	1305.48	1330.6	1386.89	1470.62	1500.05	1444.09	1567.88	1429.37	93.99	6.58	1.32	1.47
As	A	16.22	16.78	15.56	14.77	15.75	15.11	15.94	15.73	0.67	4.29	1.43	1.55
	B	15.16	19.12	17.95	15.7	16.02	14.85	15.91	16.39	1.56	9.51	0.99	1.75
Sb	A	1.17	1.11	1.04	1.05	1.16	1	1.06	1.08	0.06	5.69	1.33	1.36
	B	1.06	1.21	1.08	1.03	1.23	1.25	1.28	1.16	0.1	8.74	1.28	1.11
Cs	A	10.49	10.01	10.36	10.27	9.88	10.07	10.2	10.18	0.21	2.08	1.44	1.46
	B	10.13	9.7	10.05	10.86	10.54	10.45	10.42	10.31	0.38	3.67	1.61	1.45
Sc	A	17.57	16.95	17.3	17.11	16.93	16.67	16.99	17.07	0.29	1.7	1.40	1.71
	B	16.77	16.03	16.75	17.86	17.95	17.15	17.61	17.16	0.7	4.06	1.62	1.13
Zn	A	108.92	101.59	106.88	102.43	100.15	97.95	100.51	102.63	3.9	3.8	1.20	1.61
	B	106.27	97.64	97.59	111.14	109.1	102.27	107.62	104.52	5.44	5.21	1.27	1.22
Co	A	22.23	22.25	22.09	22.46	21.8	21.54	21.59	22	0.35	1.61	1.29	1.31
	B	21.38	20.48	22.53	23.42	23.17	21.85	22.34	22.17	1.02	4.61	1.65	1.22
Fe	A	50760.52	49233.92	49594.58	49599.65	48924.73	47867.23	48944.67	49275.04	878.41	1.78	1.60	1.69
	B	48391.95	46358.68	48195.18	51788.3	51767.01	49668.52	50858.23	49575.41	2041.54	4.12	1.58	1.08
Cr	A	100.92	100.16	98.28	100.36	98.82	99.65	99.32	99.64	0.92	0.92	1.49	1.39
	B	102.68	94.43	96.2	102.5	106.63	100.34	104.18	100.99	4.35	4.31	1.51	1.30

Tabla 35. Resultados de la concentración (mg/kg) de los elementos determinados mediante radionúclidos de periodo de semidesintegración corto, intermedio y largo, analizados por dos analistas (A y B) utilizando un detector (GC15022).

Elementos	Analista/Nº de repeticiones	1	2	3	4	5	6	7	\bar{x}	SD _r	%CV	G _{min}	G _{max}
Al	A	93486.38	91878.39	95076.72	95265.84	97720.02	96846.64	97624.28	95414.04	2183.55	2.29	1.62	1.06
	B	100399.94	98156.92	96944	95701.54	101040.31	102866.38	101384.11	99499.03	2608.64	2.62	1.46	1.29
Ti	A	6187.34	6196.28	6609.62	6483.84	6507.87	6536	6815.84	6476.68	223.45	3.45	1.29	1.52
	B	6584.53	6611.74	6622.05	6372.76	6755.33	6887.06	6522.16	6622.23	164.13	2.48	1.52	1.61
V	A	200.26	202.8	205.8	210.09	213.85	213.77	215.51	208.87	5.98	2.86	1.44	1.11
	B	221.51	220.12	217.19	208	219.75	229.61	214.15	218.62	6.68	3.05	1.59	1.65
Mn	A	238.79	240.81	244.46	242.12	253.5	252.58	248.19	245.78	5.78	2.35	1.21	1.34
	B	257.01	257.98	247.88	249.96	259.47	267.73	240.84	254.41	8.84	3.48	1.53	1.51
Mg	A	7172.66	7028.23	6278.09	7908.55	9226.69	8127.45	6654.66	7485.19	1006.47	13.45	1.20	1.73
	B	6656.42	6735.2	8250.01	6818.72	9626.33	6806.26	5688.99	7225.99	1296.14	17.94	1.19	1.85
K	A	36757.33	35944.06	36472.47	34756.29	33932.98	34357.46	35830.64	35435.89	1089.22	3.07	1.38	1.21
	B	32270.46	34065.54	34433.4	33474.84	33840.95	34388.35	32749.19	33603.25	826.44	2.46	1.61	1.00
Na	A	1542.68	1493.2	1515.18	1478.88	1474.22	1455.09	1479.86	1491.3	29.16	1.96	1.24	1.76
	B	1469.17	1400.07	1411.89	1608.58	1546.83	1521.15	1567.39	1503.58	79.14	5.26	1.31	1.33
As	A	15.72	16.18	15.91	15.07	15.06	15.61	15.33	15.55	0.42	2.72	1.17	1.48
	B	14.87	16.77	17.32	15.25	17.08	14.73	15.39	15.92	1.1	6.93	1.08	1.28
Sb	A	1.22	1.15	1.11	1.21	1.03	1.13	1.08	1.13	0.07	6.24	1.49	1.29
	B	1.08	1.12	1.05	1.26	1.24	1.17	1.23	1.16	0.08	7.16	1.33	1.19
Cs	A	8.58	7.92	8.49	7.97	8	7.94	8.13	8.15	0.27	3.36	0.82	1.58
	B	7.78	7.37	7.8	8.59	8.49	8.09	8.38	8.07	0.45	5.54	1.58	1.16
Sc	A	19.27	17.88	18.93	18.2	18.25	17.93	18.14	18.37	0.52	2.85	0.93	1.72
	B	17.8	16.94	17.75	19.48	19.53	18.32	18.93	18.39	0.97	5.27	1.50	1.17
Zn	A	100.6	98.68	97.42	97.46	96.09	94.12	96.6	97.28	2.04	2.09	1.55	1.63
	B	93.03	89.66	90.67	107.91	99.52	98.32	102.41	97.36	6.65	6.83	1.16	1.59
Co	A	23.73	22.93	23.28	23.24	22.59	22.6	22.57	22.99	0.44	1.93	0.95	1.66
	B	22.09	21.34	23.31	24.78	24.16	23.13	23.66	23.21	1.18	5.07	1.58	1.33
Fe	A	55208.78	51058.01	54198.02	51921.77	52201.79	51250.27	52123.17	52565.97	1549.02	2.95	0.97	1.71
	B	50561.68	48572.74	50374.68	55528.99	55942.86	52499.15	54287.89	52538.28	2825.83	5.38	1.40	1.20
Cr	A	100.55	96.82	100.49	99.21	97.83	96.74	98.93	98.65	1.58	1.61	1.21	1.20
	B	98.04	91.37	95.27	102.72	108.08	94.54	103.21	99.03	5.87	5.93	1.30	1.54

ANEXO 8. CÁLCULO DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.

En este anexo se muestra un ejemplo del cálculo de los límites de detección (L_D) y cuantificación (L_Q) para el cobalto (^{60}Co) en el material de referencia Ohio Red Clay, medido el detector GC7019 y su comparador de oro (Au), replica N°2.

- B: Fondo (background o cuentas continuas)
- σ_B : Desviación estándar del fondo, calculada como: $\sigma_B = \sqrt{B} = \sqrt{u_B}$
- N_p : Estadística de conteo, el área neta del pico de ^{60}Co (E_γ : 1332. 50 keV)

Se aplica las ecuaciones descritas en el marco teórico [14.15].

- $L_D = 2.71 + 4.65 * \sqrt{B}$
- $L_Q = 50 * (1 + \sqrt{1 + \frac{B}{12.5}})$

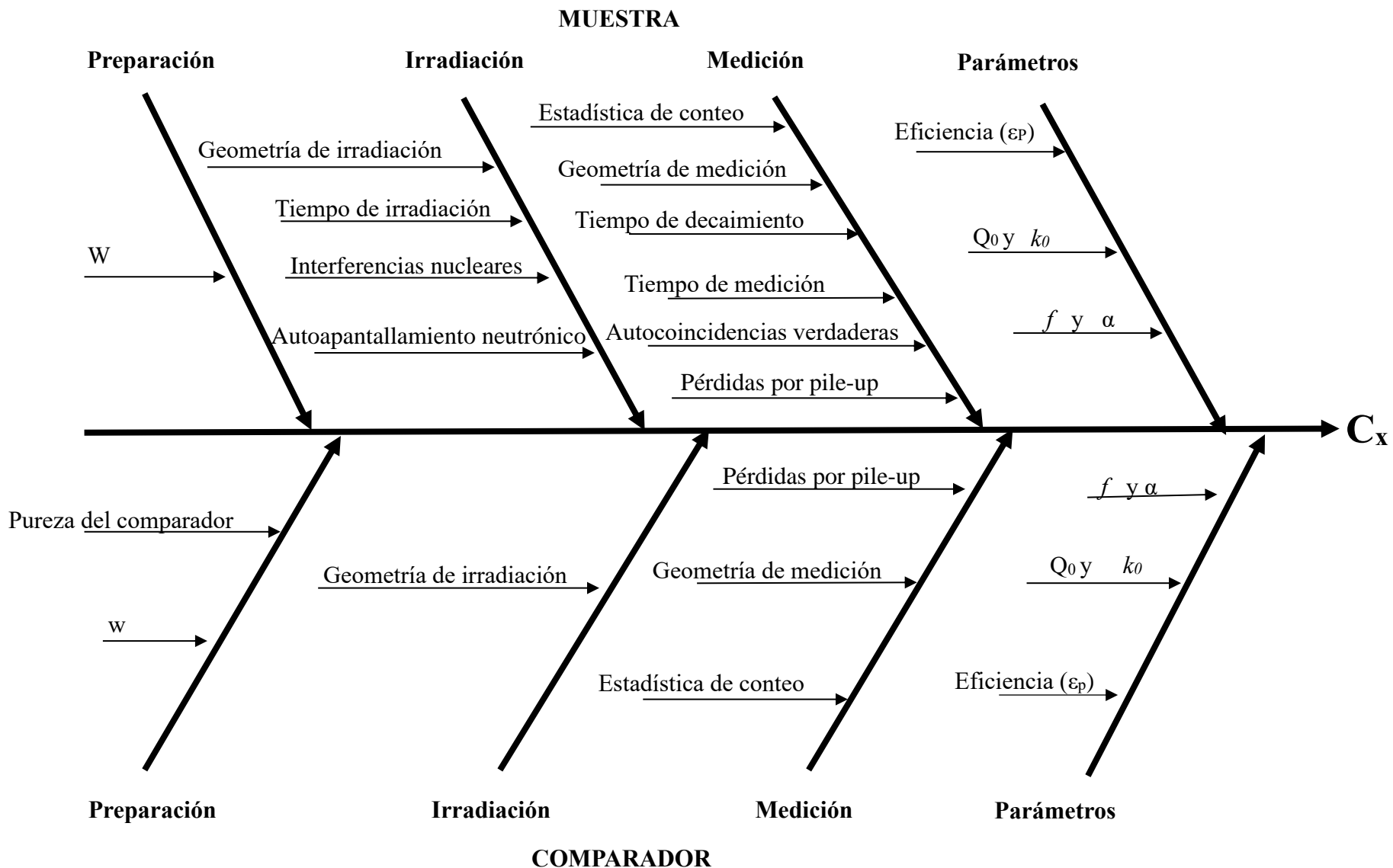
Tabla 36. Ejemplo del cálculo del L_D y L_Q para ^{60}Co

N_p (cuentas)	B (cuentas)	σ_B (cuentas)	L_D (cuentas)	L_Q (cuentas)	Concentración obtenida (mg/kg)	L_D (mg/kg)	L_Q (mg/kg)
20677.5	1543.70	39.29	185.41	607.89	22.25	0.200	0.654

NOTA: La estadística de conteo y el fondo (cuentas continuas) del ^{60}Co , se encuentran en la Figura 18.

Para obtener el límite de detección y cuantificación en concentración (mg/kg), se divide el L_D o L_Q (cuentas) entre la estadística de conteo (cuentas) y se multiplica por la concentración obtenida (mg/kg) del material de referencia.

ANEXO 9. DIAGRAMA DE CAUSA-EFECTO DE LA EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEL AANI- k_0 .



ANEXO 10. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE.

En este anexo se muestra un ejemplo del cálculo de incertidumbre para el cobalto (^{60}Co) en el material de referencia Ohio Red Clay, medido el detector GC7019 y su comparador de oro (Au), replica N°2 (Codificación interna: AI42_G_50p).

1. Estimación de la incertidumbre de la masa de la muestra y el comparador de Au (Al 0.1% Au)

Incertidumbre de la masa		muestra	comparador
Peso	g	0.22586	0.02694
Incertidumbre estándar de la calibración			
Incertidumbre expandida, $U(c_i)$	mg	0.12	0.05
Incertidumbre estándar asociada a corrección (c^2_i)	mg	0.06	0.02
u (calibración)	mg	0.07	0.03
Incertidumbre estándar de la medida			
Desviación estándar de medida, $s(\overline{m}_i)^2$	mg	0.02	0.01
Resolución de la balanza digital, res	mg	0.01	0.01
u (medida)	mg	0.02	0.01
incertidumbre estándar por deriva de la balanza			
Incertidumbre por deriva-tiempo, $u(d_{cal})$	mg	-0.006	-0.006
Incertidumbre por deriva-temperatura, $u(d_T)$	mg	1.23×10^{-4} (~despreciable)	1.80×10^{-6} (~despreciable)
u (deriva)	mg	0.006	0.006
Incertidumbre estándar de la masa			
u (masa)	mg	0.07	0.03

$u(\text{calibración}) = \sqrt{\left(\frac{U(c_i)}{2}\right)^2 + c_i^2}$

$u(\text{medida}) = \sqrt{s(\overline{m}_i)^2 + \frac{res^2}{12}}$

$u(\text{deriva}) = \sqrt{u(d_{cal})^2 + u(d_T)^2}$

$u(m) = \sqrt{u_{\text{calibración}}^2 + u_{\text{medida}}^2 + u_{\text{deriva}}^2}$

2. Cálculo de la incertidumbre en la hoja de cálculo de Kragten:

Para cada una de las variables involucradas en la ecuación del AANI- k_0 , se ingresó el valor nominal, su incertidumbre estimada, el tipo de distribución (PDF) y el divisor correspondiente para obtener la incertidumbre estándar. En la Tabla 8 se describe la forma de cálculo de las principales fuentes de incertidumbre: masa de la muestra y del comparador, tiempos de irradiación, decaimiento y medición; estadística de conteo; eficiencia; COI; y los valores de los parámetros: (k_0 , Q_0) y de posición de irradiación (f

y α). Posteriormente, la hoja de cálculo de Kragten permitió calcular la incertidumbre expandida U ($k=2$, al 95 %) del resultado final y evaluar como cada incertidumbre contribuye a la incertidumbre total a través de la contribución relativa (dividiendo el valor del “cuadrado residual” entre el valor total de la “suma de cuadrados”) (60).

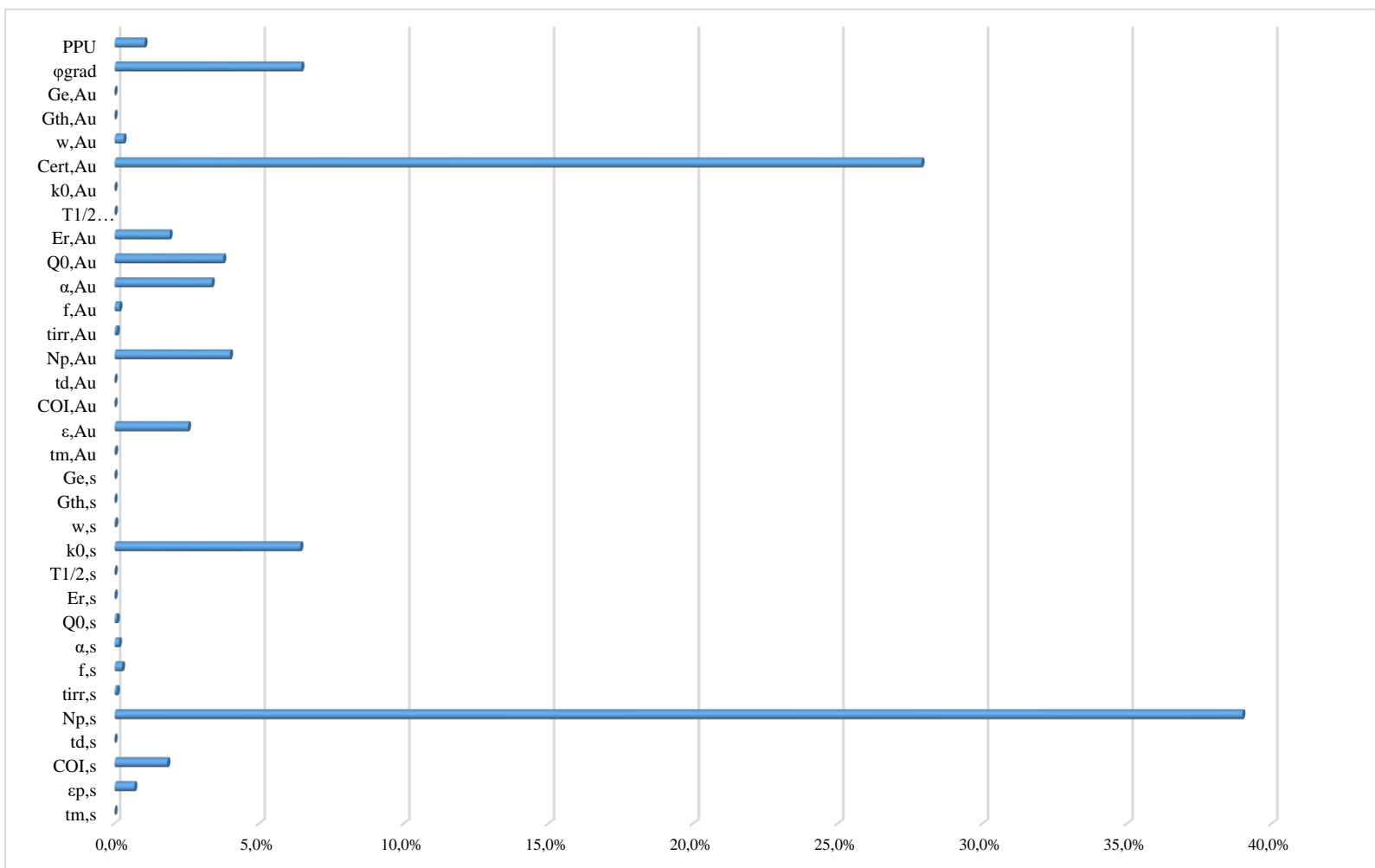
A continuación, se muestra las secciones de la hoja de cálculo de Kragten (Figura 14, 15 y 16).

Figura 15. Ingreso de los datos en la hoja de cálculo de Kragten para el comparador de oro (Au). En la figura se muestran los valores nominales correspondientes al comparador, junto con sus incertidumbres estimadas, el tipo de distribución de probabilidad (PDF) y la incertidumbre estándar asociada a cada variable. En la parte inferior se presenta, asimismo, el resultado final calculado para la concentración del elemento analizado (en este caso, cobalto), obtenido mediante la ecuación del método k_0 que integra los parámetros tanto del comparador de Au como de la muestra.

Au-monitor			
Order			
Acquisition	Measurement start		2023/09/06 11:30:32
	Measurement time (s)	$t_{m,Au}$	400
	Detector		GAMMA
	Position		.
	Geometry		Au-monitor 50p
	Efficiency	$\epsilon_{p,Au}$	0.022719065
	Coincidence factor	COI,Au	1
	Decay time (s)	$t_{1/2,Au}$	956192.0
	Net area	$N_{r,Au}$	192814.5
	Counting statistics		438.46 0.23%
Irradiation	Channel		C2 #10
	Irradiation Start		2023/08/26 9:39:00
	Irradiation Finish		2023/08/26 9:54:00
	Irradiation time (s)	t_{irr}	900.0
	Thermal to Epithermal flux ratio	f	42
	Epi neutron shape factor	α	0.19
Nuclear Data	Element		Au-monitor
	Nuclide		Au-198
	Energy (keV)		411
	Resonance to 2200 ms ⁻¹ cross-section	$Q_{0,Au}$	15.7
	$Q_0(\alpha)$	$Q_0(\alpha),Au$	11.3378
	E _r	$E_{r,Au}$	5.65
	Half life	$T_{1/2}(s),Au$	232848
	$k_{1,Au}$	$k_{1,Au}$	1
Au-monitor	Code		PLA63060923_G_50p
	Certified Value	Cert,Au	0.001
	Weight (g)	$w_{r,Au}$	0.02694
	Thermal Self-Shielding	$G_{th,Au}$	1
	Epithermal Self-Shielding	$G_{e,Au}$	1
Others			
	Flux gradient correction	ϕ_{grad}	1.003
	Pulse Pile-up	PPU	0.980
	Concentration (ppm)	ρ	22.592

	0.1	s	Rectangular	1.73	0.06
	0.31%	%	Rectangular	1.73	4.1E-05
	0%	%	Rectangular	1.73	0
	0.5	s	Rectangular	1.73	0.29
	0.23%	%	Poisson	1	438.46
	0.5	s	Rectangular	1.73	0.29
	0.04	%	Rectangular	1.73	0.02
	0.01	%	Rectangular	1.73	0.01
	1.8%	%	Rectangular	1.73	0.16
	7.1%	%	Rectangular	1.73	0.23
	18.144	s	Rectangular	1.73	10.48
	0	%	Rectangular	1.73	0
	1.2%	%	Gaussian	2	6.0E-06
	0.00003	g	Rectangular	1.73	1.7E-05
	0%	%	Rectangular	1.73	0
	0%	%	Rectangular	1.73	0
	0.5%	%	Rectangular	1.73	2.9E-03
	0.2%	%	Rectangular	1.73	1.132E-03

Figura 17. Contribución relativa de cada variable a la incertidumbre expandida del Cobalto (^{60}Co) estimada mediante la hoja de cálculo de Kragten.



ANEXO 11. DATOS COMPLEMENTARIOS.

Figura 18. Espectro gamma del material de referencia Ohio Red Clay (replica N°2, codificación interna: AI42_G_50p). Condiciones de análisis: tiempo de irradiación t_i : 900 s, tiempo de medición t_m : 20000 s, tiempo de decaimiento t_d : 17 días.



Figura 19. Datos de conteo del material de referencia Ohio Red Clay (réplica N°2).

Archivos KOS Y RPT mostrando los datos correspondientes al ^{60}Co .

AI42_G_50p.k0s: Bloc de notas		AI42_G_50p.RPT: Bloc de notas		
Archivo	Edición	Formato	Ver	Ayuda
§SPEC_ID:				
\$DATE_MEA:				
09/11/2023	16:05:05			
\$MEAS_TIM:				
19867.7	20000.0	Peak No.	ROI start end	Peak Energy centroid (keV)
		m 84	2347- 2385	2366.35 1172.73
		F 95	2675- 2697	2687.62 1331.96
				Net Peak Area
				Net Area Uncert.
				Continuum Counts
				Tentative Nuclide
				2004.4 CO-60
				1543.7 CO-60

Figura 20. Parámetros de posición de irradiación (f y α) empleados en el cálculo de concentración en el material de referencia Ohio Red Clay.

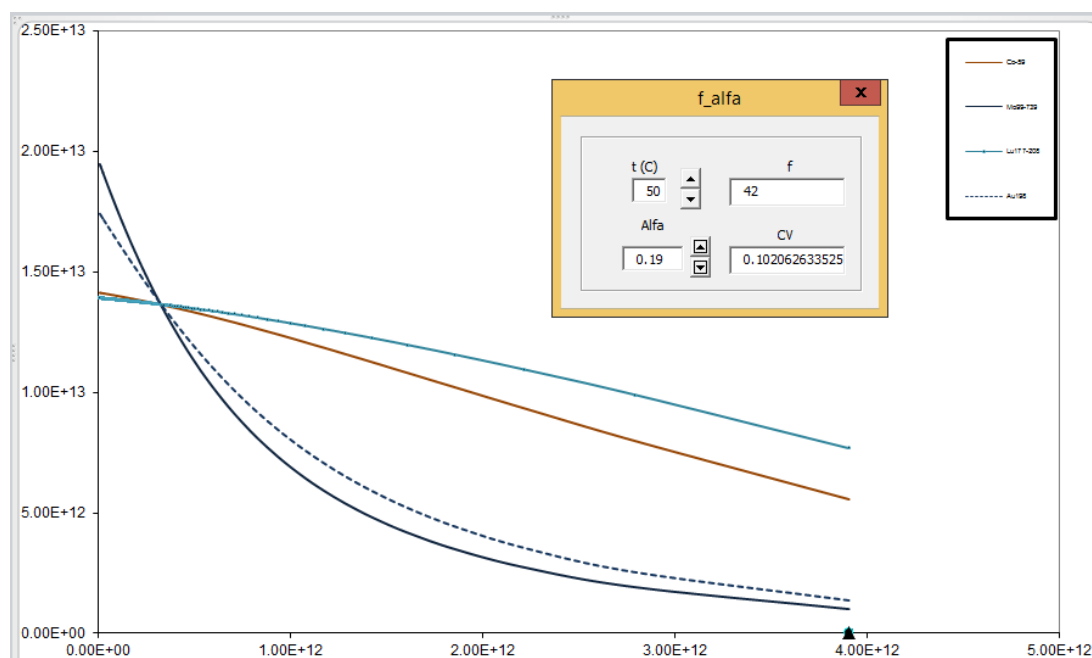


Tabla 37. Valores nominales del COI y fracción de incertidumbre para los radionúclidos analizados en el detector GC7019 a una geometría de medición de 50 mm.

Radionúclido	E_{γ} (keV)	COI GC7019	Fracción de incertidumbre
^{76}As	559.08	0.9251	0.0075
^{60}Co	1332.50	0.9734	0.0027
^{134}Cs	795.87	0.808	0.019
^{59}Fe	1291.60	1.0005	0.0001
^{42}K	1524.58	0.9994	0.0001
^{27}Mg	1014.43	1.0007	0.0001
^{56}Mn	1810.72	0.9722	0.0028
^{24}Na	1368.60	0.9770	0.0023
^{122}Sb	564.37	0.9985	0.0001
^{46}Sc	889.25	0.9732	0.0027

Tabla 38. Valores nominales del COI y fracción de incertidumbre para los radionúclidos analizados en los detectores GC15022 y GC4018 a una geometría de medición de 50 mm y 43 mm respectivamente.

Radionúclido	E_{γ} (keV)	COI GC15022	Fracción de incertidumbre	COI GC4018	Fracción de incertidumbre
⁷⁶ As	559.08	0.9940	0.0006	0.9595	0.0040
⁶⁰ Co	1332.50	0.9726	0.0027	0.9691	0.0031
⁵⁹ Fe	1291.60	1.0105	0.0010	1.0090	0.0009
⁴² K	1524.58	1.0080	0.0008	1.0315	0.0032
²⁴ Na	1368.60	0.9145	0.0086	1.0300	0.0030
¹²² Sb	564.37	1.0080	0.0008	0.9914	0.0009
⁴⁶ Sc	889.25	0.9195	0.0081	0.9551	0.0045

NOTA: La fracción de incertidumbre en ambas tablas se calculó mediante la expresión $(1-\text{COI}) * 0.1$. En esta tabla se incluyen únicamente los radionúclidos cuyo COI difiere de 1 para el detector GC7019 y GC15022 a 50 mm y para el detector GC4018 a 43 mm. Los elementos restantes presentan COI igual a 1 tanto en esta como a 185mm, por lo que no se incluye en esta tabla.

Tabla 39. Factor de corrección promedio de la geometría de irradiación (ϕ_{grad}) determinados a partir de tres posiciones de pastillas de oro intercaladas con la muestra en el can de polietileno.

ϕ_{grad}	SD	%CV
1.003	0.005	0.5

Tabla 40. Factor de corrección promedio de las pérdidas por pile-up (PPU). Se utilizó como fuente de referencia ⁶⁰Co y como fuente activa ²⁴Na, con tiempos muertos < 10 %.

PPU	SD	%CV
0.980	0.002	0.20

Tabla 41. Valores de eficiencia (ϵ_p) y su incertidumbre relativa en los detectores GC7019 y GC15022, a geometrías de medición de 185 mm y 50 mm, y en el detector GC4018, a geometrías de 110 mm y 43 mm.

Radionúclido	E_γ (keV)	GC7019				GC15022				GC4018			
		ϵ_p 185 ($\times 10^{-3}$)	$u(x)/x$, %	ϵ_p 50	$u(x)/x$, %	ϵ_p 185 ($\times 10^{-3}$)	$u(x)/x$, %	ϵ_p 50 ($\times 10^{-2}$)	$u(x)/x$, %	ϵ_p 110 ($\times 10^{-3}$)	$u(x)/x$, %	ϵ_p 43	$u(x)/x$, %
^{28}Al	1778.99	1.19	0.37	8.19×10^{-3}	0.26	2.31	0.45	1.42	0.23	1.54	0.37	4.98×10^{-3}	0.36
^{76}As	559.08	2.64	0.38	1.91×10^{-2}	0.24	4.07	0.52	2.95	0.19	3.70	0.37	1.30×10^{-2}	0.34
^{198}Au	411.80	3.06	0.59	2.27×10^{-2}	0.31	4.66	0.64	3.34	0.27	4.66	0.46	1.68×10^{-2}	0.39
^{60}Co	1173.24	1.60	0.24	1.13×10^{-2}	0.15	2.87	0.32	1.83	0.12	2.10	0.26	7.02×10^{-3}	0.24
^{60}Co	1332.50	1.44	0.26	1.02×10^{-2}	0.16	2.69	0.32	1.67	0.13	1.91	0.27	6.34×10^{-3}	0.25
^{51}Cr	320.08	3.45	0.82	2.63×10^{-2}	0.36	5.14	0.76	3.69	0.33	5.58	0.54	2.06×10^{-2}	0.43
^{134}Cs	795.87	2.15	0.26	1.53×10^{-2}	0.18	3.46	0.39	2.43	0.13	2.82	0.30	9.64×10^{-3}	0.27
^{59}Fe	1099.25	1.69	0.24	1.19×10^{-2}	0.15	2.96	0.32	1.93	0.12	2.21	0.26	7.40×10^{-3}	0.24
^{59}Fe	1291.60	1.48	0.25	1.04×10^{-2}	0.16	2.74	0.32	1.70	0.13	1.96	0.26	6.50×10^{-3}	0.25
^{42}K	1524.58	1.31	0.30	9.13×10^{-3}	0.19	2.51	0.35	1.52	0.16	1.73	0.29	5.67×10^{-3}	0.28
^{27}Mg	843.76	2.06	0.25	1.46×10^{-2}	0.17	3.36	0.37	2.34	0.13	2.70	0.29	9.18×10^{-3}	0.27
^{27}Mg	1014.43	1.80	0.23	1.27×10^{-2}	0.15	3.08	0.33	2.05	0.12	2.34	0.27	7.90×10^{-3}	0.25
^{56}Mn	846.81	2.06	0.25	1.46×10^{-2}	0.17	3.36	0.37	2.34	0.13	2.69	0.29	9.16×10^{-3}	0.26
^{56}Mn	1810.72	1.18	0.38	8.11×10^{-3}	0.28	2.28	0.47	1.41	0.25	1.52	0.38	4.90×10^{-3}	0.38
^{24}Na	1368.60	1.41	0.27	9.95×10^{-3}	0.17	2.66	0.32	1.63	0.13	1.87	0.27	6.20×10^{-3}	0.25
^{122}Sb	564.37	2.63	0.38	1.90×10^{-2}	0.24	4.06	0.51	2.94	0.19	3.67	0.37	1.29×10^{-2}	0.34
^{46}Sc	889.25	1.98	0.24	1.41×10^{-2}	0.16	3.28	0.36	2.26	0.12	2.59	0.28	8.80×10^{-3}	0.26
^{51}Ti	320.10	3.45	0.82	2.63×10^{-2}	0.36	5.14	0.76	3.69	0.33	5.58	0.54	2.06×10^{-2}	0.43
^{52}V	1434.08	1.36	0.28	9.58×10^{-3}	0.18	2.59	0.33	1.58	0.14	1.81	0.28	5.97×10^{-3}	0.26
^{65}Zn	1115.52	1.67	0.24	1.18×10^{-2}	0.15	2.94	0.32	1.91	0.12	2.18	0.26	7.32×10^{-3}	0.24

NOTA: $u(x)/x$ representa la incertidumbre relativa del valor medido.

Tabla 42. Datos nucleares relevantes del método proporcionados por la Sección de Datos Nucleares del OIEA.

Elemento Objetivo	Radionúclido Formado	E_γ (keV)	$T_{1/2}$ (s)	Θ (%)	I_0 (b)	σ_0 (b)	Q_0 (u(x)/x, %)	\bar{E}_r (eV) (u(x)/x, %)	$h \circ \gamma$ (%)	Factor- $k_{0, Au}$ (u(x)/x, %)
²⁷ Al	²⁸ Al	1778.99	1.34×10^2	100	0.16	0.23	0.71	$1.18 \times 10^4(5.9)$	100	1.8×10^{-2} (0.8)
⁷⁵ As	⁷⁶ As	559.08	9.45×10^4	100	52.4	3.85	13.6	106 (34)	45	4.8×10^{-2} (1.6)
¹⁹⁷ Au	¹⁹⁸ Au	411.80	2.33×10^5	100	1550	98.7	15.7 (1.8)	5.65 (34)	95.56	1
⁵⁹ Co	⁶⁰ Co	1173.24	1.66×10^8	100	73.90	37.13	1.99 (3)	136 (5.1)	99.90	1.32 (0.4)
⁵⁹ Co	⁶⁰ Co	1332.50	1.66×10^8	100	73.90	37.13	1.99 (3)	136 (5.1)	99.98	1.32 (0.5)
⁵⁰ Cr	⁵¹ Cr	320.08	2.39×10^6	4.3	8.0	15.1	0.53	$7.53 \times 10^3(11)$	$10.08 / 9.85^a$	2.6×10^{-3} (0.5)
¹³³ Cs	¹³⁴ Cs	795.87	6.51×10^7	100	437	30.3	$12.7^a / 15.1^a$ (3)	$9.27^a / 9.97$	85.44	$0.415^a / 0.407$ (1.1)
¹⁵¹ Eu	¹⁵² Eu	1408	4.27×10^8	47.86	8459	6767	1.25	0.448	20.85	9.36 (0.6)
⁵⁸ Fe	⁵⁹ Fe	1099.25	3.84×10^6	0.28	$1.28^a / 1.25$	$1.31^a / 1.28$	0.98 (1)	637 (24)	56.1	7.77×10^{-5} (0.5)
⁵⁸ Fe	⁵⁹ Fe	1291.60	3.84×10^6	0.28	$1.28^a / 1.25$	$1.31^a / 1.28$	0.98 (1)	637 (24)	43.6	5.93×10^{-5} (0.4)
⁴¹ K	⁴² K	1524.58	4.45×10^4	6.73	1.34	1.39	$0.97^a / 0.87$ (3)	$2.96 \times 10^3(7.1)$	17.9	9.46×10^{-4} (0.6)
²⁶ Mg	²⁷ Mg	843.76	5.68×10^2	11.01	0.024	0.038	0.64	$2.57 \times 10^5(13)$	71.8	2.53×10^{-4} (0.5)
²⁶ Mg	²⁷ Mg	1014.43	5.68×10^2	11.01	0.024	0.038	0.64	$2.57 \times 10^5(13)$	28	9.80×10^{-5} (0.2)
⁵⁵ Mn	⁵⁶ Mn	846.81	9.28×10^3	100	13.9	13.2	1.05(3)	468 (11)	98.87	4.96×10^{-1} (0.6)
⁵⁵ Mn	⁵⁶ Mn	1810.72	9.28×10^3	100	13.9	13.2	1.05(3)	468 (11)	27.2	1.35×10^{-1} (0.4)
²³ Na	²⁴ Na	1368.60	5.39×10^4	100	0.302	0.512	0.59	$3.38 \times 10^3(11)$	99.99	4.7×10^{-2} (0.6)
²³ Na	²⁴ Na	2753.99	5.39×10^4	100	0.302	0.512	0.59	$3.38 \times 10^3(11)$	99.88	4.6×10^{-2} (0.9)
²³⁸ U	²³⁹ Np	277.60	2.04×10^5	99.27 ^a	284 ^a	2.75 ^a	$103.4^a(1.3)$	$16.9^a(1.2)$	14.2	3.4×10^{-3} (0.8) ^a
¹²¹ Sb	¹²² Sb	564.37	2.35×10^5	57.3	208	6.31	33(3.5)	13.1 (3.8)	70.55	4.4×10^{-2} (1.5)
⁴⁵ Sc	⁴⁶ Sc	889.25	7.24×10^6	100	11.3	26.3	0.43	5.13×10^3 (17)	99.98	1.22 (1.1)
³⁰ Si	³¹ Si	1266.17	9.44×10^3	3.1	0.1	0.09	1.11(6)	2.28×10^3 (0.4)	0.07	1.45×10^{-7} (0.7)
⁵⁰ Ti	⁵¹ Ti	320.10	3.46×10^2	5.2	0.117	0.174	0.67	6.32×10^4 (4)	93.1	3.74×10^{-4} (1)
⁵¹ V	⁵² V	1434.08	2.25×10^2	99.75	2.63	4.79	0.55	7.23×10^3 (4)	100	1.96×10^{-1} (1.2)
⁶⁴ Zn	⁶⁵ Zn	1115.52	2.11×10^7	48.6	1.39	0.728	1.908 (5)	2.56×10^3 (10)	50.7	5.7×10^{-3} (0.4)

NOTA: Los datos recopilados fueron tomados de la referencia (19), la cual se mencionan incertidumbres expresadas en %. Los parámetros que no reportan incertidumbres, se recomienda utilizar una incertidumbre estándar relativa del 5 % para el factor- $k_{0, Au}$, 20 % para Q_0 , 50 % para la \bar{E}_r y 0.5 % para el $T_{1/2}$, según el Comité de Datos Nucleares k_0 de De Corte and Simonits^a.

ANEXO 12. MATERIALES DE REFERENCIA Y CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN.

Figura 21. Extracto del certificado del MRC NIST 2711a (Montana Soil II).

Table 1. Certified Values^(a,b) (Dry-Mass Basis) for Elements in SRM 2711a

Element	Mass Fraction (%)	Coverage Factor, <i>k</i>	Element	Mass Fraction (mg/kg)	Coverage Factor, <i>k</i>
Aluminum (Al)	6.72 ± 0.06	2.10	Antimony (Sb)	23.8 ± 1.4	2.06
Calcium (Ca)	2.42 ± 0.06	2.10	Arsenic (As)	107 ± 5	2.18
Iron (Fe)	2.82 ± 0.04	2.36	Barium (Ba)	730 ± 15	2.26
Lead (Pb)	0.140 ± 0.001	2	Cadmium (Cd)	54.1 ± 0.5	2
Magnesium (Mg)	1.07 ± 0.06	2.23	Chromium (Cr)	52.3 ± 2.9	2.31
Potassium (K)	2.53 ± 0.10	2.36	Cobalt (Co)	9.89 ± 0.18	2.07
Silicon (Si)	31.4 ± 0.7	2.57	Copper (Cu)	140 ± 2	2.09
Sodium (Na)	1.20 ± 0.01	2.07	Manganese (Mn)	675 ± 18	2.06
Titanium (Ti)	0.317 ± 0.008	2.26	Mercury (Hg)	7.42 ± 0.18	2
			Nickel (Ni)	21.7 ± 0.7	2.16
			Phosphorus (P)	842 ± 11	2.09
			Samarium (Sm)	5.93 ± 0.28	2.78
			Strontium (Sr)	242 ± 10	2.45
			Uranium (U)	3.01 ± 0.12	2.10
			Vanadium (V)	80.7 ± 5.7	2.18
			Zinc (Zn)	414 ± 11	2.05

^(a) Certified values for all elements except cadmium, lead, and mercury are the equally weighted means of results from two or three analytical methods. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean. The expanded uncertainty is calculated as $U = k u_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of between-method and within-method components of uncertainty, following the ISO/JCGM Guide [3,4]. A component for material heterogeneity is incorporated into the uncertainties for antimony, manganese, and zinc. The coverage factor, k is determined from the Student's t -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and approximately 95 % confidence for each analyte.

^(b) The certified values for cadmium, lead, and mercury are each results from a single NIST method (see Table 4) for which a complete evaluation of all sources of uncertainty has been performed. The uncertainty provided is an expanded uncertainty about the mean to cover the measurand with approximately 95 % confidence, consistent with the ISO/JCGM Guide [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = k u_c$, where u_c is the combined uncertainty that incorporates within-method uncertainty and Type B uncertainty components related to the analysis, and k is the coverage factor corresponding to approximately 95 % confidence for each analyte.

Table 2. Reference Values^(a) (Dry-Mass Basis) for Elements in SRM 2711a

Element	Mass Fraction (mg/kg)
Cesium (Cs)	6.7 ± 0.2
Europium (Eu)	1.1 ± 0.2
Hafnium (Hf)	9.2 ± 0.2
Lanthanum (La)	38 ± 1
Neodymium (Nd)	29 ± 2
Rubidium (Rb)	120 ± 3
Scandium (Sc)	8.5 ± 0.1
Thorium (Th)	15 ± 1

^(a) Reference values are based on results from one analytical method at NIST (see Table 4). Uncertainty values represent the expanded uncertainties about the mean to cover the measurand with approximately 95 % confidence, consistent with the ISO/JCGM Guide [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = k u_c$, where u_c is the combined uncertainty that incorporates within-method uncertainty and type B uncertainty components related to the analysis, and k is the coverage factor ($k=2$) corresponding to approximately 95 % confidence for each analyte.

Figura 22. Extracto de la literatura donde se reportan los valores de referencia del material Ohio Red Clay.


Element	Number of labs	Number detm*	Mean	s.d.	r.s.d., %	Confidence limits
Al, %	5 (5)**	29 (29)**	9.45	0.38	4.0	8.98–9.92
As	6 (6)	28 (28)	14.1	0.9	6.2	13.2–15.0
Au	2 (1)	9(6)	(0.013)***	–	–	–
Ba	10 (10)	42 (42)	668	43	6.4	635–701
Ca, %	6 (5)	30 (27)	0.45	0.07	15.1	0.35–0.55
Ce	10 (10)	42 (42)	109.7	6.5	5.9	105.1–114.3
Co	10 (10)	42 (42)	20.2	0.6	3.2	19.8–20.6
Cr	10 (10)	42 (42)	90.7	7.4	8.1	85.4–96.0
Cs	7 (7)	37 (37)	10.6	0.7	7.1	9.9–11.3
Cu	3 (2)	(6)	(36)	–	–	–
Dy	5 (4)	22 (19)	7.4	1.4	19.0	4.4–10.4
Eu	10 (10)	42 (42)	1.54	0.14	8.9	1.44–1.64
Fe, %	10 (10)	42 (42)	5.33	0.20	3.8	5.19–5.47
Ga	1	(3)	(26)	–	–	–
Hf	9 (9)	39 (39)	7.16	0.54	7.6	6.74–7.58
Ir	1	(3)	(0.27)	–	–	–
K, %	8 (8)	40 (40)	3.55	0.20	5.6	3.38–3.72
La	10 (10)	42 (42)	50.9	3.1	6.1	48.7–53.1
Li	1	(3)	(139)	–	–	–
Lu	9 (9)	39 (39)	0.64	0.09	13.8	0.57–0.71
Mg, %	3 (2)	(6)	0.73	–	–	–
Mn	8 (8)	33 (33)	253	10	4.1	245–261
Mo	1	(3)	(2.2)	–	–	–
Na, %	10 (10)	42 (42)	0.140	0.007	5.1	0.135–0.145
Nd	7 (7)	31 (31)	42.3	2.8	6.7	39.7–44.9
Ni	2 (2)	12 (12)	75.9	–	–	–
Rb	10 (10)	42 (42)	184	16	8.5	173–195
Sb	7 (7)	33 (33)	1.39	0.09	6.4	1.30–1.48
Sc	10 (10)	42 (42)	18.95	1.17	5.9	18.00–19.91
Si, %	1	(6)	(30.9)	–	–	–
Sm	10 (10)	42 (42)	8.0	0.6	7.5	7.6–8.4
Sr	3 (3)	15 (15)	66	14	20.6	32–100
Ta	9 (9)	39 (39)	1.65	0.21	12.8	1.49–1.81
Tb	5 (4)	20 (17)	1.06	0.04	3.3	1.00–1.12
Th	9 (9)	39 (39)	15.1	0.8	5.4	14.5–15.7
Ti	5 (5)	22 (22)	5940	630	10.6	5160–6720
U	5 (5)	20 (20)	2.96	0.34	11.6	2.54–3.38
V	5 (5)	22 (22)	211	26	12.4	179–243
W	1	(3)	(5.7)	–	–	–
Yb	10 (10)	42 (42)	4.27	0.16	3.7	4.16–4.38
Zn	7 (7)	25 (25)	101	6	6.2	95–107
Zr	3 (2)	13 (10)	170	–	–	–

* Number of determinations.

** Number of accepted values.

*** Information value.

Figura 23. Extracto del certificado de calibración de la balanza utilizada para pesar las muestras.

LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR
EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN
INACAL 

ENSAYO DE PESAJE

Dirección	: Av. José Saco km 13 - Carabayllo									
OBJETO DE CALIBRACIÓN	: BALANZA									
Marca	: METTLER TOLEDO									
Modelo	: XP205DR									
Serie	: 1129420235									
Procedencia	: SUIZA									
Identificación	: NO INDICA									
Capacidad Máxima	: 81 g / 220 g									
División de escala (d)	: 0,00001 g / 0,0001 g									
División de verificación (e)	: 0,001 g									
Tipo	: ELECTRÓNICA									

Carga [g]	CARGA CRECIENTE				CARGA DECRECIENTE				emp
	I [g]	ΔL [mg]	E [mg]	Ec [mg]	I [g]	ΔL [mg]	E [mg]	Ec [mg]	
0,00000	0,00000	0	0,00						
0,00100	0,00099	0	-0,01	-0,01	0,00101	0	0,01	0,01	1,00
1,00000	0,99999	0	-0,01	-0,01	0,99999	0	-0,01	-0,01	1,00
10,00000	9,99998	0	-0,02	-0,02	9,99999	0	-0,01	-0,01	1,00
50,00003	50,00001	0	-0,02	-0,02	49,99998	0	-0,05	-0,05	2,00
80,00005	80,00003	0	-0,02	-0,02	79,99998	0	-0,07	-0,07	2,00
100,00000	99,99999	0	-0,1	-0,1	99,99999	0	-0,1	-0,1	2,0
120,00000	119,99999	0	-0,1	-0,1	119,99998	0	-0,2	-0,2	2,0
150,00000	149,99999	0	-0,1	-0,1	149,99998	0	-0,2	-0,2	2,0
200,00000	199,99999	0	-0,1	-0,1	199,99999	0	-0,1	-0,1	2,0
220,00000	220,00001	0	0,1	0,1	220,00001	0	0,1	0,1	3,0

emp Error Máximo Permitido I Indicación del instrumento E Error encontrado
Ec Error Corregido ΔL Carga Agregada

LECTURA CORREGIDA E INCERTIDUMBRE DE LA BALANZA


Lectura corregida = $R + 0,00000033 \times R$

Incertidumbre Expandida (U1) = $2 \times \sqrt{0,0000000035 \text{ g}^2 + 0,000000000028 \times R^2}$

Incertidumbre Expandida (U2) = $2 \times \sqrt{0,0000000045 \text{ g}^2 + 0,000000000021 \times R^2}$

R Lectura, cualquier indicación obtenida después de la calibración
U1 Incertidumbre Expandida correspondiente al intervalo de 0 g a 81 g
U2 Incertidumbre Expandida correspondiente al intervalo de 81 g a 220 g

Figura 24. Extracto del certificado de calibración de la balanza utilizada para pesar los comparadores y monitores de flujo neutrónico.

LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR
EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN
INACAL 

ENSAYO DE PESAJE

Dirección	: Av. José Saco km 13 - Carabayllo									
OBJETO DE CALIBRACIÓN	: BALANZA									
Marca	: METTLER TOLEDO									
Modelo	: XPR205									
Serie	: C118679992									
Procedencia	: SUIZA									
Identificación	: NO INDICA									
Capacidad Máxima	: 220 g									
División de escala (d)	: 0,00001 g									
División de verificación (e)	: 0,001 g									
Tipo	: ELECTRÓNICA									

Carga [g]	CARGA CRECIENTE				CARGA DECRECIENTE				emp
	I [g]	ΔL [mg]	E [mg]	Ec [mg]	I [g]	ΔL [mg]	E [mg]	Ec [mg]	
0,00000	0,00000	0	0,00						
0,00100	0,00099	0	-0,01	-0,01	0,00097	0	-0,03	-0,03	1,00
0,01000	0,01000	0	0,00	0,00	0,00997	0	-0,03	-0,03	1,00
0,10000	0,09999	0	-0,01	-0,01	0,09998	0	-0,02	-0,02	1,00
0,99999	0,99998	0	-0,01	-0,01	0,99995	0	-0,04	-0,04	1,00
19,99996	19,99996	0	0,02	0,02	19,99994	0	-0,02	-0,02	1,00
49,99998	50,00003	0	0,05	0,05	49,99999	0	0,01	0,01	1,00
100,00000	100,00006	0	0,06	0,06	100,00000	0	0,00	0,00	2,00
149,99998	150,00003	0	0,05	0,05	150,00001	0	0,03	0,03	2,00
199,99995	200,00001	0	0,06	0,06	200,00001	0	0,06	0,06	2,00
219,99991	220,00000	0	0,09	0,09	220,00000	0	0,09	0,09	3,00

emp Error Máximo Permitido I Indicación del instrumento E Error encontrado
Ec Error Corregido ΔL Carga Agregada

LECTURA CORREGIDA E INCERTIDUMBRE DE LA BALANZA

Lectura corregida = $R - 0,00000048 \times R$

Incertidumbre Expandida = $2 \times \sqrt{0,0000000054 \text{ g}^2 + 0,000000000014 \times R^2}$

R Lectura, cualquier indicación obtenida después de la calibración.

Figura 25. Extracto del certificado de la lamina Al-0.1 % Au (Instituto de Materiales de Referencia y Medidas de Referencia).



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements



IRM
Institute for Reference
Materials and Measurements

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
IRMM-530R

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Al-0.1 % Au ALLOY		
Mass fraction		
	Certified value ¹⁾ [g/kg]	Uncertainty ²⁾ [g/kg]
Au	1.003	0.012

¹⁾ Unweighted mean value of the means of 5 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to the International System of Units (SI).

²⁾ The certified uncertainty is the expanded uncertainty estimated in accordance with the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) with a coverage factor $k = 2$, corresponding to a level of confidence of about 95 %.