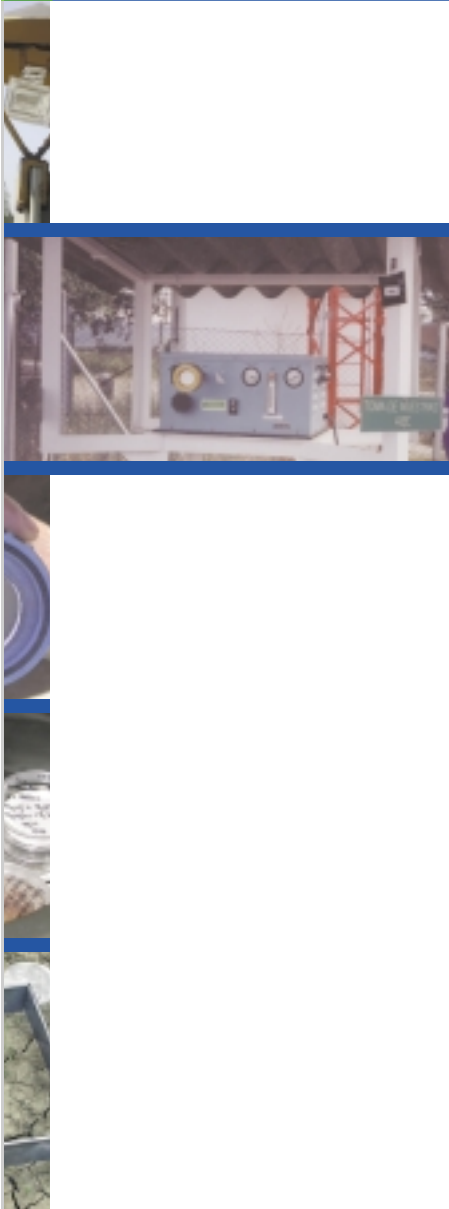


# Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental

# CSN



**Colección**  
**Informes Técnicos 11.2003**  
Serie  
Vigilancia Radiológica  
Ambiental  
**Procedimiento 1.3**

# Procedimiento para la evaluación de incertidumbres en la determinación de la radiactividad ambiental

Autores: M.L. Romero, coordinadora  
M.C. Fernández  
C. Gascó  
E. García-Toraño  
J.A. González  
M.C. Heras  
M. Montero  
R. Núñez-Lagos

Colección  
Informes Técnicos 11.2003  
Serie Vigilancia Radiológica Ambiental  
*Procedimiento 1.4*



## Índice

Prólogo	7
1. Presentación	8
2. Introducción	9
3. Medida, error e incertidumbre	11
3.1. Generalidades	11
3.2. Hipótesis previas	11
4. Clasificación y composición de incertidumbres	12
4.1. Consideraciones generales	12
4.2. La situación previa a las recomendaciones del BIPM	13
4.3. El nuevo enfoque derivado de las recomendaciones del BIPM	13
4.4. Evaluación de incertidumbres de tipo "A"	14
4.5. Evaluación de incertidumbres de tipo "B"	14
4.6. Obtención de la incertidumbre combinada	17
4.7. Incertidumbre expandida	17
4.7.1. Descripción del método y ecuaciones utilizadas para la obtención de la incertidumbre expandida	18
5. Expresión de la incertidumbre	22
6. Procedimiento paso a paso para el cálculo de la incertidumbre	23
7. Consideraciones específicas para determinaciones de radiactividad	24
Anexos. Ejemplos de aplicación práctica	25
Anexo I. Determinación de la concentración de actividad de una muestra acuosa mediante la medida con detector de GE en geometría Marinelli	29
Anexo II. Determinación del índice de actividad alfa total	37
Anexo III. Radioquímica con trazador. Determinación de $^{239+240}\text{Pu}$	52
Anexo IV. Radioquímica con portador. Determinación de $^{224}\text{Ra}$ , $^{226}\text{Ra}$	67
Bibliografía	90
Abreviaturas	91

## Prólogo

En septiembre de 1998 se organizaron las primeras Jornadas sobre Calidad en el control de la Radiactividad Ambiental, donde se analizaron las dificultades que plantea la medida de la radiactividad ambiental. Tras las reuniones periódicas de los laboratorios integrantes de los programas de vigilancia radiológica ambiental, coordinadas por el CSN, se identificó una falta de homogeneidad en las metodologías empleadas por los distintos laboratorios, y en particular en los criterios de evaluación de incertidumbres. En consecuencia se constituyó un Grupo de Trabajo sobre Incertidumbres en Vigilancia Radiológica Ambiental con objeto de elaborar una información completa con una metodología común internacionalmente aceptada para la evaluación de las incertidumbres en las determinaciones radiactivas.

El Grupo de Trabajo está integrado por ocho profesionales de distintas disciplinas (físicos, químicos e ingenieros) pertenecientes a entidades relacionadas con las medidas de radiactividad, cuyas aportaciones al estudio de incertidumbres incluyen desde el aspecto conceptual de la física, a su expresión matemática y la esencial experiencia práctica de análisis químico en el laboratorio. Por orden alfabético, los componentes del Grupo son los siguientes:

- M. Carmen Fernández      Universidad de Málaga. Departamento de Física Aplicada (Málaga)
- Catalina Gascó              Ciemat. Laboratorio de Radiactividad Medio Acuático (Madrid)
- Eduardo García-Toraño    Ciemat. Laboratorio de Metrología de Radiaciones Ionizantes (Madrid)
- J. Antonio González        E.T.S.I. de Caminos (Madrid)
- M. Carmen Heras            Ciemat. Laboratorio de Radiactividad Ambiental (Madrid)
- Marcial Montero            Cedex. Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas (Madrid)
- Rafael Núñez-Lagos        Universidad de Zaragoza, Cátedra de Física Atómica, Molecular y Nuclear (Zaragoza)
- M. Lourdes Romero        Ciemat. Laboratorio de Radiactividad Ambiental (Madrid). (Coordinadora)

El Grupo de Trabajo decidió elaborar un *documento-guía* donde se estableciera una terminología común y una metodología de cálculo que unificase los criterios para la cuantificación de la incertidumbre, de acuerdo con las recomendaciones de organismos nacionales e internacionales (BIPM, CEM, EURACHEM, ENAC, ISO, OIEA), y que finalmente proporcione a los laboratorios que realizan determinaciones radiactivas una base para comparación internacional de sus resultados. La presente Guía describe las nociones básicas sobre cálculo de incertidumbres y su aplicación específica en el campo de las determinaciones radiactivas, pero no se ocupa de cómo utilizar la incertidumbre de un resultado, una vez evaluado, para toma de decisiones u otros fines. La metodología de evaluación que presenta esta Guía es también coherente con los requisitos que establece la norma ISO 17025.

## 1. Presentación

El documento describe las reglas generales para evaluar y expresar la incertidumbre de medida, detallando su aplicación específica a las técnicas radiactivas.

El contenido de la Guía es el siguiente:

- Una parte descriptiva, donde se exponen los conceptos básicos sobre los tipos fundamentales de incertidumbre así como las reglas para combinarlas.
- Cuatro anexos donde se detalla el cálculo de incertidumbres en ejemplos de utilidad práctica en determinaciones de radiactividad.
- El documento se completa con una relación de la bibliografía relacionada con el tema y una descripción de los acrónimos empleados.

## 2. Introducción

Los resultados de determinaciones radiactivas son la base para la toma de decisiones en múltiples áreas, como vigilancia ambiental, actividades industriales o médicas, investigación, comercio, etc... La repercusión social de las actuaciones que de ellas se derivan requiere que los laboratorios que realizan los análisis garanticen elevados niveles de calidad en sus resultados, adecuados a los fines que se buscan.

En el caso de la vigilancia radiológica del medio ambiente se debe determinar niveles muy bajos de radiactividad en matrices de naturaleza diversa, para lo cual deben emplearse técnicas específicas de medida en niveles de actividad cercanos a los límites de detección de los sistemas, obteniéndose en múltiples casos resultados próximos a la AMD (actividad mínima detectable). Por tanto el resultado debe garantizar una calidad que asegure no solo la precisión analítica, sino la exactitud del método empleado por el laboratorio. Así mismo, los resultados de los distintos laboratorios, deben ser comparables entre sí, lo que requiere su trazabilidad a Patrones Nacionales y la de éstos entre sí.

La fiabilidad de un resultado viene determinada en gran medida por la calidad de la especificación de su incertidumbre asociada, ya que implícitamente indica la precisión, comparabilidad y exactitud del análisis. La expresión de un resultado sólo es completa cuando va acompañado de una especificación cuantitativa de su incertidumbre, ya que la medida sólo es una estimación del valor real del mensurando.

En el caso de determinaciones radiactivas, el proceso desde la toma de muestra hasta la obtención del resultado, incluye numerosas etapas como: desecación, ataque, análisis químico (que puede conllevar varias técnicas), calibración de los equipos de medida, o preparación final de la geometría adecuada para medida del tipo de radiación. Por tanto la evaluación de la incertidumbre del resultado final tras la totalidad del proceso, requiere considerar las distintas contribuciones asociadas a las sucesivas etapas.

A diferencia de las técnicas de análisis químicos, las determinaciones radiactivas son generalmente independientes del estado químico del elemento y no se pueden aplicar directamente para la determinación de especies químicas. Las técnicas radiactivas son asimismo muy sensibles (es posible determinar escaso número de átomos en una muestra) y específicas debido a la naturaleza de las radiaciones ionizantes y su poder de penetración en la materia; en algunos casos esa propiedad les confiere un carácter no destructivo.

Debido a la naturaleza de las técnicas radiactivas y la existencia de fondo radiactivo en el caso de medidas de baja actividad, la cuantificación de la incertidumbre para resultados cercanos al límite de detección de los sistemas de medida requiere un estudio especial.

Esta Guía pretende establecer unas recomendaciones de cómo evaluar las componentes de incertidumbre en determinaciones radiactivas, con la finalidad de establecer un método de evaluación y expresión de la incertidumbre uniforme y reproducible, de modo que las determinaciones

puedan ser comparables entre laboratorios y en el ámbito internacional. Se ha tomado como base las normas básicas definidas en las Guías EURACHEM e ISO, particularizando su aplicación específica a las técnicas radiactivas según la Guía OIEA.

Dada la imposibilidad de cubrir todas las posibles variaciones de los distintos métodos empleados para determinar la radiactividad, se presenta una selección de ejemplos de aplicación que engloban las técnicas más comunes y que contienen la mayoría de contribuciones potenciales de incertidumbre. Se describe detalladamente el caso de evaluación en una medida de índice de actividad alfa total, de una medida por espectrometría gamma, y para ilustrar procesos de análisis con separación radioquímica, se describe el caso de análisis de Plutonio (empleo de trazador) y la determinación de Ra (empleo de portador). La Guía recomienda una forma práctica y simplificada de cálculo mediante el empleo de una hoja de cálculo informática, cuyo formato se describe en el documento y se ilustra en los diferentes ejemplos. En este documento no se consideran las incertidumbres asociadas a procesos anteriores a la llegada de la muestra al laboratorio, cuyo estudio se refleja en otros documentos.

Finalmente queda señalar que esta Guía debe verse como una base sobre la que fundamentar la evaluación de la incertidumbre en determinaciones radiactivas, y como refiere la Guía CEM/ISO en su párrafo 3.4.8: *La calidad y utilidad de la incertidumbre asociada al resultado de una medición dependen en última instancia del grado de conocimiento, el análisis crítico y la integridad de aquellos que contribuyen al establecimiento de dicho valor.*



## 3. Medida, error e incertidumbre

### 3.1. Generalidades

Cuando se expresa el resultado de una medida es necesario dar una indicación de su calidad, de manera que quien utilice el valor obtenido pueda estimar su fiabilidad. La medida de esa calidad se concreta en la *incertidumbre* del resultado, la cual caracteriza la dispersión de los valores que pueden atribuirse razonablemente al mensurando, o magnitud objeto de la medida. Sin el conocimiento de la incertidumbre asociada, los resultados de las medidas carecerían de utilidad, porque no podrían compararse o combinarse con otros resultados. En el caso concreto de las medidas de radiactividad relacionadas con la vigilancia radiológica ambiental, resultaría imposible determinar si se cumplen las condiciones exigidas por las normas correspondientes a partir de un resultado cuya incertidumbre no se conociera.

Aunque sea de uso común, la palabra error no debe utilizarse como sinónimo de incertidumbre, pues refleja la diferencia entre el verdadero valor y el valor obtenido en la medida. El primero es, por su propia naturaleza, desconocido, y en cuanto a los errores que fuesen conocidos, todos deberían corregirse adecuadamente para obtener el resultado final de la magnitud medida.

### 3.2. Hipótesis previas

A continuación se describen algunas de las hipótesis básicas que subyacen en la evaluación de las incertidumbres de medida, basadas en las descritas en la Guía ISO:

- A toda medición se le puede hacer corresponder un modelo matemático que depende de la exactitud que se exija a la medida.
- Se suponen corregidos todos los efectos no aleatorios que hubiesen sido identificados como significativos.
- No existe diferencia de naturaleza entre las distintas componentes de incertidumbre independientemente de que su procedencia sea o no aleatoria.
- Se supone la validez de la ley de propagación de incertidumbres que muestra cómo se componen las varianzas o las incertidumbres de las magnitudes de entrada, dadas por las desviaciones típicas de sus distribuciones de probabilidad, para obtener la desviación típica de la distribución del mensurando.
- Las evaluaciones basadas en observaciones repetidas no son necesariamente más válidas que las obtenidas por otros medios.
- Se supone especialmente, que los experimentos y las medidas están bajo control estadístico y las varianzas relativas implicadas son lo suficientemente pequeñas como para que sus cuadrados sean despreciables.



## 4. Clasificación y composición de incertidumbres

### 4.1. Consideraciones generales

En la mayor parte de los casos, la magnitud que se desea medir o mensurando  $Y$ , no puede medirse directamente, sino que depende de un número ( $N$ ) de otras magnitudes a través de una relación funcional  $f$ :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1)$$

Donde las  $X_i$  son a su vez mensurandos.

Una estimación de  $Y$  que se representará por  $y$ , se obtiene a partir de las estimaciones de las magnitudes de entrada  $X_i$ , que se denotarán como  $x_i$ .

$$y_i = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2)$$

Existe un gran número de causas de incertidumbre que pueden afectar a los resultados de la medida; algunas son comunes a todos los procedimientos de medida y otras específicas de los métodos de análisis habitualmente utilizados en las medidas de radiactividad. Entre las primeras cabe mencionar: la definición incompleta del mensurando, la desviación o sesgo en la lectura de un instrumento, la resolución de éste, los valores asignados a los datos de referencia o parámetros usados en los cálculos y las condiciones ambientales. Entre las causas específicas hay que destacar principalmente, la naturaleza aleatoria de los procesos de desintegración radiactiva y la interacción de las partículas y fotones con la materia.

Para una estimación correcta de la incertidumbre de un resultado (estimación de  $y$ ), todas las causas relevantes deberán caracterizarse y sus contribuciones respectivas componerse adecuadamente para proporcionar el valor final de la incertidumbre que se asociará a la medida.

El primer paso en el proceso de la determinación correcta de la incertidumbre del resultado de una medida es la identificación de las causas de incertidumbre, a la que seguirá la estimación de sus contribuciones respectivas. Éstas deben combinarse para proporcionar un valor único que las incluya. Por ello se hace preciso elegir un método para combinarlas. El método ideal debería ser *universal*, es decir aplicable a todo tipo de medidas y datos experimentales y *consistente* en el sentido de que el valor numérico debe ser deducible de las componentes que contribuyen a la incertidumbre e independiente de cómo se agrupen éstas. Finalmente, el resultado obtenido debe ser *transferible*, es decir debe poder ser usado como componente en la evaluación de la incertidumbre de otra medida en la que se use el resultado de la primera. Desgraciadamente, hasta hace unos años el método más habitualmente utilizado no cumplía alguna de esas condiciones. Como aún se encuentra en la bibliografía trabajos que utilizan esa metodología obsoleta, se describirá a continuación antes de presentar el método que ha sido recomendado por las organizaciones internacionales de calibración y certificación.

## 4.2. La situación previa a las recomendaciones del BIPM

Hasta 1981, el método habitual distinguía dos tipos de *incertidumbres* distintas (frecuentemente denominadas *errores*):

- *Aleatorias*, obtenidas por métodos estadísticos a partir de un cierto número de medidas repetidas, pero también de contribuciones de factores constantes determinados previamente en la misma forma (i.e.: Factor de calibración). Caracterizadas por desviaciones típicas. Sus componentes se sumaban cuadráticamente
- *Sistemáticas*, derivadas de los efectos físicos que pueden influenciar el resultado y que no se puedan evaluar en la forma anterior y se expresaban como límites del valor medido, sin dar una indicación de la posible componente en términos de desviaciones típicas u otros parámetros que impliquen un conocimiento de la distribución de probabilidad. Algunos definían (erróneamente) el “error sistemático” como la diferencia entre el verdadero valor y el obtenido en la medida. Sus componentes se combinaban entre sí y con los del otro tipo en una gran variedad de maneras, que dependía del laboratorio, siendo habitual sumar linealmente la contribución total de la parte sistemática con la aleatoria.

La clasificación era confusa y el resultado final de la incertidumbre dependía de que ciertas componentes pudieran ser consideradas como aleatorias o sistemáticas por diferentes personas.

## 4.3. El nuevo enfoque derivado de las recomendaciones del BIPM

En 1980, y para resolver el problema del tratamiento de las incertidumbres, el Buró Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) convocó en París a un grupo de expertos de laboratorios nacionales de metrología, que elaboraron una serie de recomendaciones (BIPM 81) que elevaron al Comité Internacional de Pesas y Medidas quien las adoptó y recomendó para su uso (CIPM 86). Posteriormente, han sido aceptadas y recomendadas en una u otra forma por casi todos los organismos nacionales e internacionales de certificación y normalización (ISO, EAL, ENAC,...), organismos de carácter metrológico fundamental (EUROMET...) y por muchos otros que consideran que la calidad de las medidas implica una correcta aplicación de esas recomendaciones (OIEA, EURACHEM...).

En esencia, se establecen dos tipos de incertidumbres “**A**” y “**B**” que se diferencian solamente en la forma en que han sido evaluadas y no en las causas que han dado lugar a las incertidumbres. Estos tipos son:

- Tipo **A**, que corresponde a las incertidumbres que pueden evaluarse por métodos estadísticos y que se caracterizarán por unas varianzas  $s^2$ . (En la discusión del grupo de trabajo sobre incertidumbres, recogida en el documento BIPM 81, se dice que serán *estimadas*).
- Tipo **B**, que corresponde a las incertidumbres que se evalúan por otros medios, y que deberán caracterizarse por unas varianzas  $u^2$ . (En el documento BIPM 81 se dice que deberán ser *intuido-estimadas*<sup>1</sup>).

<sup>1</sup> Traducción de los autores del término inglés *gestimated*.

Como puede verse, el cambio fundamental consiste en que ahora *todas* las incertidumbres deben caracterizarse por varianzas, incluso cuando la información de que se disponga solo sea los límites de validez de una medida.

Se define también la incertidumbre “*combinada*”, que se obtiene por combinación de las varianzas asignadas a los componentes de incertidumbre que se hayan identificado. Como las varianzas deducidas para las componentes de tipo A y B se componen de acuerdo con la ley habitual de propagación de varianzas, el resultado es único independientemente del tipo que se haya asignado a la incertidumbre.

Se define la incertidumbre *expandida* que se obtiene al multiplicar la combinada por un *factor de cobertura*  $k$ . Su utilidad reside en que si se hace la hipótesis de una distribución conocida (normal u otra), pueden establecerse niveles de confianza en función de  $k$  en la forma tradicional.

El BIPM no recomienda el uso de ningún factor  $k$  concreto, sino que deja a los individuos u organizaciones (ISO, ...) esa recomendación. En cualquier caso se debe indicar siempre el valor  $k$  que se está aplicando. Un factor de cobertura  $k$  distinto de la unidad no añade ningún tipo de conocimiento ni varía la calidad de la medida, pero debe tenerse presente en la comparación de distintas medidas.

#### 4.4. Evaluación de incertidumbres de tipo “A”

Se lleva a cabo por medio de cualquier procedimiento estadístico válido para el tratamiento de datos experimentales, por ejemplo:

- Cálculo de la desviación típica experimental  $s(q)$  y desviación típica de la media de un conjunto de valores experimentales  $s(\bar{q})$ .

$$s^2(q) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 \quad s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q)}{n} \quad (3)$$

- Incertidumbres obtenidas en el ajuste de datos experimentales a funciones analíticas por un procedimiento de mínimos cuadrados. El cálculo se realiza a partir de la matriz de covarianzas obtenida en el propio ajuste.
- Análisis de varianzas

Siempre debe indicarse el número de grados de libertad correspondientes,  $\mathbf{v}$ , que se calculará en la forma conocida: para  $\mathbf{n}$  observaciones independientes y  $\mathbf{p}$  parámetros, el número de grados de libertad será:  $\mathbf{v} = \mathbf{n} - \mathbf{p}$ .

#### 4.5. Evaluación de incertidumbres de tipo “B”

De acuerdo con las recomendaciones mencionadas, se realizará mediante el análisis de toda la información disponible, por ejemplo:

- Datos de medidas previas
- Experiencia sobre las propiedades de los instrumentos o materiales utilizados.
- Especificaciones del fabricante del instrumento.
- Datos proporcionados por una calibración de un instrumento.
- Incertidumbres asignadas a los datos de referencia en manuales o tablas de evaluaciones de datos.

No existen reglas generales, pero a continuación se dan algunas recomendaciones para casos que corresponden a situaciones habituales en la práctica. La tabla I resume las funciones de distribución más frecuentes para cálculo de este tipo de incertidumbres y en que casos podrían ser empleadas:

- Distribución rectangular: cuando sólo se puedan estimar unos límites superior (**ls**) e inferior (**li**) para el valor de la magnitud medida, puede suponerse que la probabilidad de que el valor de  $X_i$  esté en ese intervalo es 1 y de que esté fuera de él es cero. El valor estimado será:

$$x_i = (ls + li) / 2$$

y la varianza:

$$u^2(x_i) = (ls - li)^2 / 12$$

si se denota el rango por  $2a$ , se tendrá:  $ls - li = 2a$

y la varianza:

$$u^2(x_i) = a^2 / 3 \quad (4)$$

- Cuando sea realista pensar que los valores más probables se encuentran cerca del punto central del intervalo, puede sustituirse la distribución rectangular por una trapezoidal, triangular o normal y deducir la varianza apropiada. Por ejemplo, para una distribución *triangular* la varianza sería:

$$u^2 = a^2 / 6 \quad (5)$$

- Sobre todo, se deberá indicar siempre la hipótesis que se ha realizado y el valor numérico asignado a la incertidumbre, en forma de varianza estimada.

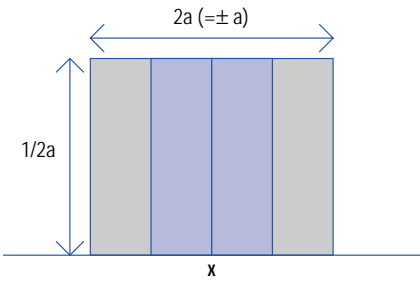
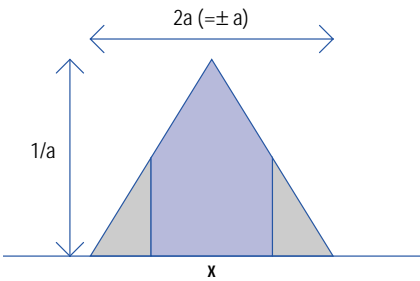
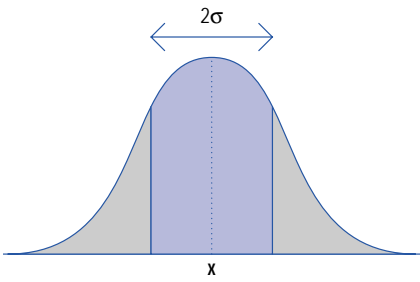
Finalmente, cuando el valor de la incertidumbre de una magnitud se tome de un certificado de calibración, de una tabla de datos de referencia u hoja de especificaciones en los que figure como un múltiplo de la desviación típica estimada, se calculará ésta por división por el factor correspondiente.

Para el cálculo del número de grados de libertad, se podrá utilizar la expresión aproximada siguiente:

$$v_i = \frac{1}{2} \left[ \frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]^{-2}$$

en la que la expresión entre paréntesis representa la incertidumbre relativa asignada a  $x_i$ .

Tabla I. Funciones de distribución más frecuentes para cálculo de incertidumbres tipo B

Distribución Rectangular		
Forma	Utilización	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se tiene un certificado o documentación que da límites sin especificar el nivel de confianza (ej.: 25ml ± 0,05ml).</li> <li>• Se realiza una estimación, asignando un rango máximo (±a) siendo desconocida la forma de la distribución.</li> </ul>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
Distribución Triangular		
Forma	Utilización	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La información disponible respecto a x es menos limitada que en una distribución rectangular y se asume que los valores más probables se encuentran cerca de x.</li> <li>• Se realiza una estimación, asignando un rango máximo (±a) descrito por una distribución simétrica.</li> </ul>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$
Distribución Normal		
Forma	Utilización	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se realiza una estimación, mediante repetidas observaciones de un proceso de variación aleatoria.</li> <li>• Se indica una incertidumbre como una desviación típica <math>s</math> o <math>\sigma</math>, una desviación típica relativa <math>s/\bar{x}</math>, o un coeficiente de varianza CV%, sin especificar el tipo de distribución.</li> <li>• Se indica una incertidumbre con intervalo de confianza, <math>x \pm I</math>, sin especificar el tipo de distribución.</li> </ul>	$u(x) = s$ $u(x) = s$ $u(x) = x \cdot (s / \bar{x})$ $u(x) = \frac{CV}{100} \cdot x$ $u(x) = I / 2 \text{ (95\%)}$ $u(x) = I / 3 \text{ (99,7\%)}$

#### 4.6. Obtención de la incertidumbre combinada

Cuando las magnitudes de entrada  $\mathbf{X}_i$  *no están correlacionadas*, la incertidumbre combinada se obtendrá de acuerdo con la expresión ya conocida:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (6)$$

donde las  $u$  representan a las incertidumbres tanto de tipo A como de tipo B calculadas según lo visto anteriormente.

Las derivadas parciales  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  se denominan *coeficientes de sensibilidad* ( $c_i$ ) y describen la forma en que el valor estimado de  $y$  varía al variar  $\{x_i\}$ .

La ecuación anterior puede escribirse en función de los coeficientes  $c_i$  como:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N (c_i u(x_i))^2 = \sum_{i=1}^N u^2(y_i) \quad (7)$$

$$\text{con } u^2(y_i) = (c_i u(x_i))^2$$

Cuando las magnitudes de entrada  $\mathbf{X}_i$  *están correlacionadas*, la incertidumbre *combinada* se obtendrá de acuerdo con la expresión:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j) \quad (8)$$

donde  $u(x_i, x_j)$  es la *covarianza* estimada de  $x_i$  y  $x_j$ , con lo que la incertidumbre combinada queda:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j) \quad (9)$$

#### 4.7. Incertidumbre expandida

La normativa de presentación de resultados, puede exigir la definición de un *intervalo*, alrededor del resultado de medida, en el que se puede esperar encontrar una fracción importante de la distribución de valores que, razonablemente, pueden ser atribuidos al mensurando.

Una vez obtenida la incertidumbre combinada  $u_c(y)$ , se denomina incertidumbre expandida  $U$  al valor que se obtiene al multiplicar  $u_c(y)$  por una constante  $k$  ó *factor de cobertura*.

$$U = k \cdot u_c(y)$$

y se suele expresar el resultado de la medida como un intervalo:  $[y-U, y+U]$

En las distribuciones estadísticas teóricas es habitual definir intervalos de confianza y niveles de confianza para definir la probabilidad asociada al intervalo. El intervalo de valores limitado por la incertidumbre expandida se denomina *Intervalo de Confianza*. La expresión de la probabilidad de que el valor de referencia, expresado en tanto por ciento (%) se encuentre dentro de ese intervalo se llama *Nivel de Confianza* y su complemento a la unidad *Nivel de Significación*. El factor  $k$  que mide en unidades de  $s$  o  $\sigma$  la anchura del intervalo de confianza se denomina *Factor de Cobertura*. Obviamente cuanto mayor sea el factor de cobertura o, en otras palabras, cuanto más extenso sea el intervalo de confianza, mayor será el nivel de confianza y menor el de significación y la probabilidad de que el resultado verdadero se encuentre dentro de él es mayor:

$$\text{Intervalo de Confianza} = \text{Factor de Cobertura} \cdot \text{Incertidumbre combinada}$$

Las medidas serán mejores, tendrán mayor precisión, cuanto mayor área, o número de resultados de medida, se encuentre en un intervalo de confianza menor, es decir una menor varianza o desviación típica, lo cual no significa, en principio, que las medidas sean exactas.

En el cálculo de incertidumbres no se conoce prácticamente nunca la distribución, pero por analogía se interpreta  $U$  como el intervalo en torno a la estimación del mensurando (resultado de la medida) que consiste en una fracción  $p$  alta (habitualmente 95 ó 99 %) de los valores de la distribución real y se dice que  $p$  es la probabilidad o nivel de confianza de dicho resultado.

El valor del factor de cobertura,  $k$ , debería elegirse de forma que proporcione un nivel de confianza especificado previamente (habitualmente 95% o 99%). En la práctica esto no es fácil y de hecho la recomendación INC-1-1980 del BIMP no especifica como hacerlo, la razón es el desconocimiento de la forma de la distribución de probabilidad. No obstante en la práctica para la mayoría de las situaciones se puede realizar la aproximación de usar  $k=2$  para  $p=95\%$  o  $k=3$  para  $p=99\%$ , en el apartado 4.7.1., se presenta una metodología, basada en los anexos G y E de la guía ISO, que describe como se puede efectuar dicha aproximación.

Debe recordarse, en cualquier caso, que multiplicar la incertidumbre combinada  $u_c$  por una constante no aporta información nueva, excepto si se conoce perfectamente la distribución del  $u_c(y)$ , lo que es prácticamente imposible.

#### 4.7.1. Descripción del método y ecuaciones utilizadas para la obtención de la incertidumbre expandida

Se aborda aquí el problema general de obtener la incertidumbre expandida,

$$U_p = k_p \cdot u_c(y)$$

donde:

$u_c(y)$  es la incertidumbre combinada de la variable aleatoria  $Y$ , que expresa la magnitud a medir y que es estimada por  $y$ .

$k_p$  es el factor de cobertura que corresponde a un nivel de confianza  $p$ .

$p$  es el nivel de confianza que expresa la probabilidad de que la fracción  $p$  de los resultados de medida esté comprendida dentro del intervalo  $y \pm U_p$ .

Dado que  $u_c(y)$  es conocida se trata de determinar  $k_p$ .

1) Hay algunos casos en los que se puede establecer la relación de  $p$  con  $k$ , o sea  $k_p$ :

- Cuando se conoce la distribución de probabilidad que caracteriza al resultado de medida los percentiles correspondientes de la variable tipificada proporcionarían  $k$ .
- Cuando se conocen las distribuciones de probabilidad de las magnitudes de entrada y el mensurando  $Y$  fuese función lineal de tales magnitudes, podría obtenerse, mediante una convolución, la distribución de  $Y$  y por tanto estaríamos en el caso a.
- Cuando se puede admitir, que el desarrollo de Taylor hasta el primer orden, en las proximidades del valor estimado de la medida es una aproximación aceptable (aunque la relación entre el mensurando y las magnitudes de entrada no fuese lineal), se puede aplicar el caso b.

En otros casos sería necesario buscar otros métodos analíticos o numéricos.

2) Si se puede suponer que la distribución de los valores del resultado de medida,  $Y$ , sigue una distribución normal, en cualquier tabla es posible encontrar los valores:

$k_p$	1	1,645	1,960	2	2,576	3
$p \%$	68,27	90	95	95,45	99	99,73

Si se admite que las distribuciones de las magnitudes de entrada son distribuciones normales y se verifica

$$Y = C_1X_1 + C_2X_2 + \dots + C_nX_n$$

se demuestra que la distribución de  $Y$  también es normal y puede por tanto aplicarse la regla anterior.

3) Cuando las distribuciones de los  $X_i$  no sean normales se puede aplicar el teorema del límite central que establece que  $Y$  tiene una distribución aproximadamente normal con

$$E(Y) = \sum_{i=1}^n C_i E(X_i)$$



y

$$\sigma^2(Y) = \sum_{i=1}^n C_i^2 \sigma^2(X_i)$$

siempre que los  $X_i$  sean independientes y no predomine ninguna  $C_i^2 \sigma^2(X_i)$ , esto es que  $\sigma^2(Y)$  sea mucho mayor que cualquiera de los  $C_i^2 \sigma^2(X_i)$ .

Por tanto siempre que pueda demostrarse que se cumplen aproximadamente las condiciones del teorema (independencia de las  $X_i$  y que no predomina ninguna de los componentes de la varianza) se puede utilizar la tabla correspondiente a la distribución normal.

- 4) Se puede obtener mejor aproximación de la que se obtiene mediante el uso de la distribución normal utilizando la distribución  $t$  de Student.

Sea  $Z$  una variable aleatoria que tiene una distribución normal con esperanza matemática  $\mu_z$  y desviación típica  $\sigma$ ; sea  $\bar{z}$  la media aritmética de  $n$  observaciones independientes y sea  $s(\bar{z})$  la desviación típica experimental de  $\bar{z}$ .

$$s(\bar{z}) = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{k=1}^n (Z_k - \bar{z})^2}$$

(recuérdese la fórmula de la desviación típica en la evaluación de incertidumbres de tipo A)

entonces se demuestra que el estadístico

$$T = \frac{\bar{z} - \mu_z}{S(\bar{z})}$$

tiene una distribución  $t$  de Student

En la obtención de intervalos de confianza usando la distribución normal, se entra en la tabla con el valor de la variable tipificada, esto es

$$\frac{z - E(z)}{\sigma(z)}$$

pero en la práctica no se conoce  $E(z)$  ni  $\sigma(z)$ , aunque se dispone de una media  $\bar{z}$  que estima a  $E(z) = \mu_z$  y  $u_c(y)$ , que es la incertidumbre típica combinada.

A no ser que  $u_c(y)$  sea evaluada a partir de la medida de una sola magnitud de entrada y además no intervenga ningún otro tipo de componentes de varianza,  $t$  no describirá exactamente la distribución de la variable de que se dispone.

$$\frac{z - \bar{z}}{u_c(z)}$$

Sin embargo se admite que es una aproximación suficiente en casi todos los casos considerar que la variable sigue una distribución **t** de Student con un número de grados de libertad  $\nu_{\text{eff}}$  obtenido mediante la fórmula de Welch-Satterthwaite y de forma que

$$k_p = t_p(\nu_{\text{eff}})$$

obteniendo  $t_p$  de la tabla correspondiente y

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(z)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(z)}{\nu_i}} \quad \left[ u_c^2(z) = \sum_{i=1}^n u_i^2(z) \right]$$

El número de grados de libertad asociado a una evaluación de tipo B no está definido. Se admite que en tal caso

$$\nu_i = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\left[ \frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)} \right]^2}$$

donde  $\frac{\Delta u(x_i)}{u(x_i)}$  es la incertidumbre relativa de la incertidumbre típica de la magnitud de entrada  $\mathbf{X}_i$ , que debe ser estimada *subjetivamente según "juicio científico basado en el conjunto de informaciones disponibles"*.

5) En muchos casos prácticos ocurre que

- Las magnitudes de entrada pueden razonablemente describirse mediante distribuciones normales, asintóticamente normales o rectangulares.
- Ninguna de las incertidumbres consideradas predomina significativamente sobre las demás.
- La aproximación lineal supuesta por la ley de propagación de incertidumbre es adecuada.
- La incertidumbre analizada es razonablemente pequeña o el número efectivo de grados de libertad es superior a 10.

En tales condiciones puede tomarse  $k=2$  y admitir que corresponde al 95% de confianza ó  $k=3$  y admitir que corresponde al 99% de confianza.

Sólo en casos muy inusuales será necesario utilizar los grados de libertad y emplear la distribución **t** de Student (la tabla puede encontrarse en casi todos los manuales de estadística y en particular en la guía ISO pag. 72).

## 5. Expresión de la incertidumbre

El resultado de una determinación o medida deberá ir acompañado de la incertidumbre expandida  $U$ , calculada utilizando un factor de cobertura  $k$ , las guías ISO y EURACHEM recomiendan el siguiente formato:

Resultado:  $(y \pm U)$  (indicando las unidades)

Siempre se debe indicar el valor de  $k$  utilizado para obtener  $U$ , y el nivel de confianza aproximado asociado al intervalo  $y \pm U$  (preferiblemente indicar también como se ha determinado).

Ejemplo:  $A = (12,42 \pm 0,24) \text{ Bq/kg}^*$

o también en la práctica, de forma simplificada:

$A = (12,42 \pm 0,24) \text{ Bq/kg}$  ( $k=2,26$ ,  $\nu=9$ ,  $CL=95\%$ )

Dependiendo de la utilización del resultado o por requerimiento, se adjuntará mayor información, o bien se hará referencia a un documento publicado que la incluya, i.e.:

- Descripción completa de la forma en que se ha definido el mensurando  $Y$ .
- Listar todas las componentes de la incertidumbre, documentando totalmente la forma en que se han evaluado.
- Presentar todas las correcciones y constantes utilizadas para el análisis, así como las fuentes utilizadas.

---

\* La incertidumbre es expandida, con un factor de cobertura  $k = 2,26$  basado en la ley de Student para  $\nu=9$  grados de libertad, definiendo un intervalo con un nivel de confianza del 95 %.

## 6. Procedimiento paso a paso para el cálculo de la incertidumbre

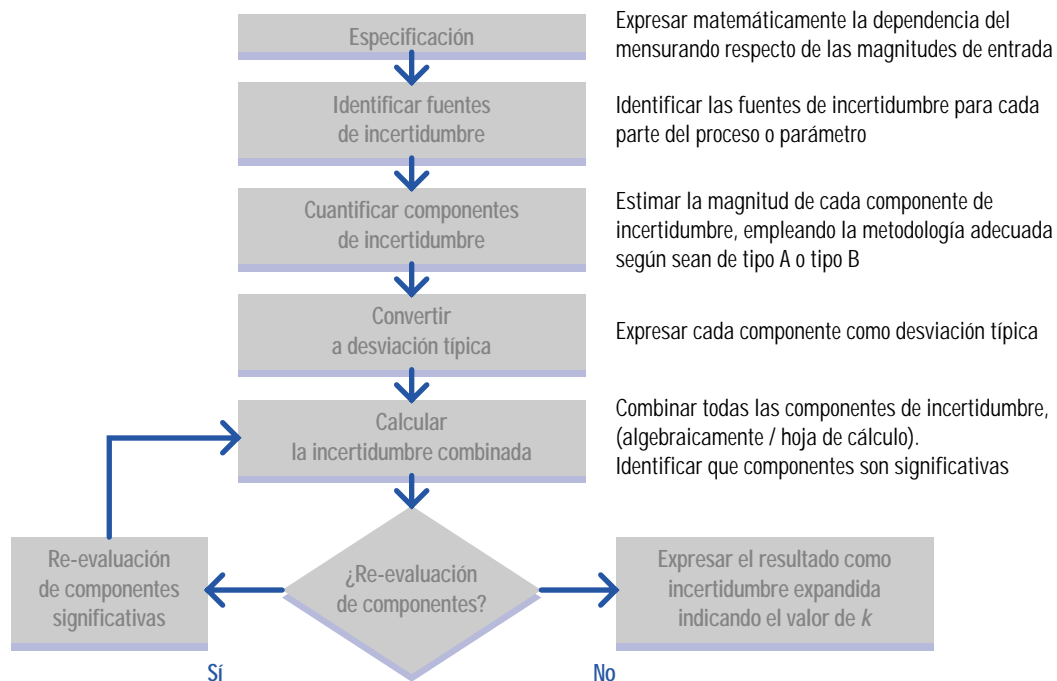
En la figura 1, se muestra un esquema donde se resumen las etapas a seguir para evaluar y expresar la incertidumbre del resultado:

1. Expresar matemáticamente la dependencia del mensurando respecto de las magnitudes de entrada
2. Identificar todas las fuentes de incertidumbre
3. Calcular las componentes debidas a incertidumbres de tipo A y de tipo B
4. Calcular la incertidumbre total combinada, considerando la contribución de cada una de las componentes de incertidumbre, y aplicando la expresión correspondiente, con o sin covarianzas, según se precise.
5. Determinar un factor de cobertura **k** y calcular la incertidumbre expandida **U** como:

$$U = k u(y)$$

6. Expresar el resultado indicando siempre el valor de **k** que se ha tomado.

Figura 1. Procedimiento para evaluación de incertidumbres



## 7. Consideraciones específicas para determinaciones de radiactividad

Para una correcta evaluación de la incertidumbre, esta Guía recomienda que el analista realice una revisión detallada de todas las posibles contribuciones a la incertidumbre del proceso, para luego determinar cuáles tienen mayor peso y cuáles pueden ser despreciables. En el caso de las determinaciones radiactivas existen diversas contribuciones que añaden complejidad a la evaluación frente a las técnicas químicas. Un proceso de análisis radioquímico tendrá una serie de componentes de incertidumbre derivadas de sus especiales características:

En primer lugar, como la radiactividad de una muestra es proporcional al número de átomos radiactivos que contiene, los resultados de actividad deben ir siempre referidos a la cantidad de materia, es decir existirá una incertidumbre asociada a ésta.

En muchas ocasiones, se utilizan isótopos del elemento de interés como trazadores para determinar el rendimiento químico del proceso. Como la actividad determinada en el análisis es función de la obtenida para el trazador, es preciso considerar las componentes de incertidumbre asociadas a éste.

Las técnicas radiactivas son, en su mayor parte, técnicas analíticas no absolutas, ya que requieren una calibración previa de los detectores mediante el uso de patrones apropiados. Por lo tanto existirán componentes de incertidumbre asociadas a los patrones utilizados y a las curvas de calibración determinadas.

La medida de la actividad presente en una muestra resulta finalmente de la acumulación de cuentas resultantes de un proceso de desintegración radiactivo por emisión de partículas y/o fotones. Esto da lugar a una componente de incertidumbre específica de las medidas de radiactividad, con lo que admitiendo que la distribución de Poisson representa adecuadamente el proceso, las incertidumbres asociadas pueden calcularse de acuerdo con procedimientos bien establecidos.

Debido al proceso de desintegración radiactiva, las cantidades medidas no son constantes en el tiempo, y los resultados deben corregirse por decaimiento.

La respuesta de los detectores a la radiación es generalmente una función no lineal de la energía y suele describirse por medio de una función analítica. La componente de incertidumbre asociada a la respuesta del detector puede incluir la contribución debida a los patrones empleados en la calibración, la curva de ajuste, y el modelo empleado para describir la función de respuesta.

Todos estos factores introducen componentes adicionales de incertidumbre frente a las existentes en las técnicas de análisis químico, cuya forma de evaluación está claramente descrita en la guía EURACHEM. Para ilustrar prácticamente como abordar el cálculo de las componentes específicas del campo radioquímico, se presentan cuatro ejemplos de aplicación que consideran la mayoría de contribuciones potenciales de incertidumbre relativas a determinaciones radiactivas.



## Anexos. Ejemplos de aplicación práctica

- Anexo I. Determinación de la concentración de actividad de una muestra acuosa mediante la medida con detector de Ge en geometría Marinelli
- Anexo II. Determinación del índice de actividad alfa total
- Anexo III. Radioquímica con trazador. Determinación de  $^{239+240}\text{Pu}$
- Anexo IV. Radioquímica con portador. Determinación de  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$

Los ejemplos que se presentan en esta sección, ilustran como aplicar las metodologías para evaluación de incertidumbres descritas en el apartado 4 de esta guía, para el caso de determinaciones radiactivas. Se han seleccionado ejemplos de diversa y creciente complejidad, donde se ha intentado incluir todas las posibles contribuciones específicas relativas a análisis y medida de radiactividad: medida de una solución líquida por espectrometría gamma (anexo I), determinación del índice alfa total (anexo II), y dos casos de análisis con separación radioquímica laboriosa previa a la medida (anexos III y IV).

Los cuatro ejemplos (anexos I, II, III y IV) siguen el procedimiento de evaluación descrito en el esquema del apartado 6. Las derivadas parciales de la función  $y$  (concentración de actividad), se han calculado empleando alguno de los dos métodos siguientes:

## Método A

Cálculo de las derivadas parciales de forma analítica.

Si la función matemática ( $y$ ) que define la concentración de actividad de una muestra viene dada por una expresión del tipo:

$$y = \frac{x_1 - x_2}{x_3 x_4 x_5 x_6}$$

Donde las variables  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$ ,  $x_5$  y  $x_6$  representan a los parámetros utilizados en la medida de la concentración de actividad: cuentas, eficiencia, masa, tiempo, probabilidad de emisión etc.

La expresión que se obtiene para la incertidumbre combinada de  $y$ , mediante aplicación de la ecuación 6 de esta guía, será:

$$u_c(y) = y \sqrt{\frac{u^2(x_1) + u^2(x_2)}{(x_1 - x_2)^2} + \frac{u^2(x_3)}{x_3^2} + \frac{u^2(x_4)}{x_4^2} + \frac{u^2(x_5)}{x_5^2} + \frac{u^2(x_6)}{x_6^2}}$$

## Método B

Cálculo de las derivadas parciales de forma numérica.

Se utiliza un método aproximado de derivación recomendado en la Guía EURACHEM que presupone una serie de condiciones que, de no cumplirse, puede dar lugar a resultados incorrectos.

La calidad de la derivada calculada por métodos numéricos dependerá del residuo de cálculo, así:

- Derivada a la derecha cuyo residuo es  $\Delta x$ :

$$(y_x)_i = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_i = \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x} + O(\Delta x)$$

- Derivada a la izquierda cuyo residuo es  $\Delta x$ :

$$(y_x)_i = \frac{y_i - y_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x)$$

- Derivada centrada cuyo residuo es  $\Delta x^2$ :

$$(y_x)_i = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2\Delta x} + O(\Delta x^2)$$

La derivada centrada, en la que se obtiene un residuo cuadrático, reduce la incertidumbre asociada al cálculo, y por tanto su utilización sería la más correcta. Sin embargo la guía EURACHEM (apéndice E2) propone realizar el cálculo mediante la derivada a la derecha; por coherencia con dicho organismo internacional en los ejemplos se presentan los cálculos utilizando la derivada a la derecha aunque implique unas premisas de linealidad que no siempre pueden ser válidas.

El cálculo se simplifica, ya que solo se requiere la ecuación utilizada para obtener el resultado final ( $y$ ) los valores numéricos de los parámetros y sus incertidumbres.

De la ecuación 6, la expresión de la incertidumbre combinada de  $y$ ,  $u(y(x_1, x_2 \dots x_n))$  es:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2}$$

Como se ha descrito en la derivada a la derecha se asume que  $y(x_1, x_2 \dots x_n)$  es lineal en  $x_i$  o  $u(x_i)$  es pequeña comparada con  $x_i$ , entonces las derivadas parciales se pueden aproximar a:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

Multiplicando por  $u(x_i)$  para obtener la incertidumbre  $u(y, x_i)$  en  $y$  debida a la incertidumbre de  $x_i$  se obtiene:

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i))) - y(x_1, x_2, x_i, \dots, x_n)$$

De manera tal que  $u(y, x_i)$  es justo la diferencia entre los valores de  $y$  calculados para  $[x_i + u(x_i)]$  y  $x_i$  respectivamente.

Se propone un sistema basado en la utilización de una hoja de cálculo informática, que simplifica los cálculos, y se describe a continuación una forma de estructurarla.

Supóngase que la función  $y$  que define la concentración de actividad tiene la forma (para mayor claridad las variables pasan a denominarse  $p, q, r, s, t$ ):

$$y = \frac{p - q}{r \cdot s \cdot t}$$



es decir,  $y = f(p, q, r, s, t)$  y la incertidumbre de cada variable es  $u(p), u(q)$ , etc....

La incertidumbre combinada de la concentración de actividad es  $u(y, x_i)$ , y se deberá expresar con el factor de cobertura  $k$  apropiado, como incertidumbre expandida.

La hoja de cálculo se debe preparar de la manera que se muestra en la tabla 1:

Tabla 1

	A	B	C	D	E	F
1		p	q	r	s	t
2		u(p)	u(q)	u(r)	u(s)	u(t)
3	p	p+u(p)	p	p	p	p
4	q	q	q+u(q)	q	q	q
5	r	r	r	r+u(r)	r	r
6	s	s	s	s	s+u(s)	s
7	t	t	t	t	t	t+u(t)
10						
11	$y=f(p, q, \dots)$	$y=f(p', \dots)$	$y=f(q', \dots)$	$y=f(r', \dots)$	$y=f(s', \dots)$	$y=f(t', \dots)$
	$\frac{p-q}{r \cdot s \cdot t}$	$\frac{p+u(p)-q}{r \cdot s \cdot t}$	$\frac{p-(q+u(q))}{r \cdot s \cdot t}$	$\frac{p-q}{(r+u(r)) \cdot s \cdot t}$	...	...
12	$u(y, x_i)$	$u(y, p)$	$u(y, q)$	$u(y, r)$	$u(y, s)$	$u(y, t)$
		$u(y, p) = \frac{p+u(p)-q}{r \cdot s \cdot t} - \frac{p-q}{r \cdot s \cdot t}$	$u(y, q) = \frac{p-(q+u(q))}{r \cdot s \cdot t} - \frac{p-q}{r \cdot s \cdot t}$	...	...	...
13		$u^2(y, p)$	$u^2(y, q)$	$u^2(y, r)$	$u^2(y, s)$	$u^2(y, t)$
14	Incertidumbre relativa en %	$\frac{u^2(y, p)}{\sum u^2(y, x_i)} 100$	$\frac{u^2(y, q)}{\sum u^2(y, x_i)} 100$	...	...	...
15	Suma cuadrados	$\sum u^2(y, x_i)$				
16	Incertidumbre combinada	$u(y, x_i) = \sqrt{\sum u^2(y, x_i)} = \sqrt{u^2(y, p) + u^2(y, q) + u^2(y, r) + u^2(y, s) + u^2(y, t)}$				
17	Resultado: Concentración de actividad	y ±	k · u(y, x <sub>i</sub> )			

## Anexo I. Determinación de la concentración de actividad de una muestra acuosa mediante la medida con detector de Ge en geometría Marinelli

### 1. Objeto de la medida y equipo utilizado

Se trata de determinar la concentración de actividad de una muestra acuosa que contiene un emisor gamma ( $^{57}\text{Co}$ ). Para ello se toma una masa nominal de un kilogramo de la muestra y se mide en una geometría envolvente, tipo Marinelli, mediante un detector de Ge. La actividad total de la muestra se deduce a partir de la tasa de emisión gamma por medio de la eficiencia de recuento, que se ha determinado previamente. La concentración de actividad se calcula a partir de este valor. El equipo utilizado es el siguiente:

- Detector de Ge y electrónica asociada.
- Blindaje de Pb y Cu.
- Contenedor tipo Marinelli de 1L.
- Balanza.

### 2. Expresión matemática de la dependencia del mensurando respecto de las magnitudes de entrada

La concentración de actividad, o actividad por unidad de masa se expresa como:

Donde:

$$C = \frac{A}{P_{\gamma} \cdot \epsilon_{\gamma} \cdot m \cdot t}$$

A	Área del fotopico, una vez descontado el fondo radiactivo
$P_{\gamma}$	Probabilidad de emisión para la línea analizada
$\epsilon_{\gamma}$	eficiencia de detección para la línea analizada
m	masa de la disolución
t	tiempo de medida

Se supone que el tiempo de medida  $t$  es suficientemente pequeño comparado con el período de semidesintegración  $T_{1/2}$  del nucleido.

Si el valor  $C$  ha de referirse a un tiempo anterior o posterior a la medida, se efectuará la corrección correspondiente a su desintegración, cuyo efecto sobre la incertidumbre solo será importante cuando la relación entre el tiempo transcurrido y el período de semidesintegración sea grande.

### 3. Identificación de las fuentes de incertidumbre

- uA    incertidumbre del área del fotopico
- uP<sub>γ</sub>    incertidumbre de la probabilidad de emisión
- ut    incertidumbre de la determinación del tiempo de medida
- uε    incertidumbre de la eficiencia de detección
- um    incertidumbre de la determinación de la masa

*Expresión de la incertidumbre combinada*

$$u^2C = \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)^2 u^2A + \left(\frac{\partial C}{\partial P_\gamma}\right)^2 u^2P_\gamma + \left(\frac{\partial C}{\partial \epsilon_\gamma}\right)^2 u^2\epsilon_\gamma + \left(\frac{\partial C}{\partial m}\right)^2 u^2m + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)^2 u^2t$$

Esta expresión es válida cuando no hay correlación entre los distintos factores, lo que es razonable suponer en este caso. Si no fuera así, debería aplicarse la expresión completa, que incluye los términos de covarianza.

### 4. Cálculo de las componentes

uA: incertidumbre del área neta del *fotopico*:

El área neta del pico se obtiene a partir de la expresión:

$$A = A_e - A_f$$

Donde:

A<sub>e</sub> = Área del pico en el espectro medido, descontada la contribución del continuo u otros picos.

A<sub>f</sub> = Área de ese mismo pico en el espectro de fondo (se supone medido durante el mismo tiempo que el anterior).

a) La primera posibilidad es determinar el área de los picos ajustando el espectro a una función analítica que depende de varios parámetros y describe también el comportamiento del fondo, por ejemplo la suma de una gaussiana y una contribución continua. El programa de cálculo debe proporcionar la incertidumbre sobre el área que incluye la influencia de todos los parámetros a través de la matriz de covarianzas del ajuste. La incertidumbre calculada así nunca deberá ser menor que la incertidumbre debida solamente al recuento. Debido a la forma en que se calcula es una incertidumbre de tipo **A**.

Valor numérico obtenido para A <sub>e</sub> en el ajuste	=11067 ± 236
Valor de A <sub>f</sub> en el espectro de fondo	=100 ± 20

El número de grados de libertad *v* se calcula a partir del número de canales (15) y el de parámetros ajustados (5):

$$v = 15 - 5 = 10$$

La incertidumbre sobre el área neta  $A = A_e - A_f$  se obtendrá por composición de sus dos componentes:

$$u^2 A = u^2 A_e + u^2 A_f$$

Si el tiempo de medida del fondo ( $t_f$ ) es distinto del tiempo de medida del espectro ( $t$ ), la componente de incertidumbre deberá tener en cuenta este efecto y será:

$$u_A = \sqrt{u_{A_e}^2 + \left(\frac{t}{t_f}\right) u_{A_f}^2}$$

En nuestro ejemplo:

$$A = 11067 - 100 = 10967; uA = (236^2 + 20^2)^{1/2} = 237$$

b) Cuando el área del fotopico se obtenga a partir de un proceso que no incluya un ajuste a una función analítica, el cálculo de incertidumbres es menos preciso porque algunas componentes, por ejemplo la debida al fondo bajo el pico, se estiman por procedimientos que incluyen una parte subjetiva importante. Un ejemplo típico es la elección del número de canales de la región de interés (ROI), a partir de la cual los algoritmos calculan un fondo bajo el pico.

Para un cálculo sencillo de este tipo, el área del pico se expresará como anteriormente:

$$A = A_e - A_f$$

En este caso,  $A_e$  se obtiene restando de la integral total de la región de interés ( $A_t$ ) la estimación del continuo ( $A_c$ ):

$$A_e = A_t - A_c \quad A = A_t - A_c - A_f$$

Y la componente de incertidumbre deberá incluir los tres factores:

$$uA = \sqrt{A_t^2 + A_c^2 + \left(\frac{t}{t_f}\right)^2 A_f^2}$$

Este cálculo es solamente aproximado. En rigor, las incertidumbres resultantes deberían incluir el efecto de la elección de los límites de integración. Ello se haría tomando varias regiones distintas para estimar el fondo y deduciendo de los diferentes resultados la varianza que caracteriza ese componente según alguna de las reglas dadas anteriormente (ver por ejemplo en el apartado 4.5, la estimación de incertidumbres de tipo B cuando se conocen los límites superior e inferior de variación del valor). La incertidumbre deducida así deberá componerse con las que se derivan del recuento de áreas.

$u P_{\gamma}$ : incertidumbre de la *probabilidad de emisión*:

La probabilidad de emisión se toma habitualmente de una tabla de datos nucleares. En ella figura con una incertidumbre determinada por diversos métodos que generalmente desconocemos. De las dos líneas que emite este nucleido se ha elegido en este caso la de energía 136,5 keV, por suponer interferida la más intensa cuya energía es 122,06 keV. Tomamos la estimación publicada, ( $P_{\gamma}=0,1067$   $uP_{\gamma}=0,0026$ ,  $k=2$ ) y para calcular la incertidumbre la dividimos por el factor  $k$  indicado en la tabla para reducirla al factor de cobertura  $k=1$ ; la tabla indica que se ha deducido como una media ponderada de 3 valores, por lo que la consideramos de tipo **A** y estimamos el número de grados de libertad  $n=2$ .

Valor numérico ( $0,1067 \pm 0,0013$ )

$uP_{\gamma}=0,0013$

Si la incertidumbre asignada a la probabilidad de emisión hubiera sido obtenida por otro procedimiento entonces se podría considerar de tipo **B** y se debería calcular la incertidumbre por medio de alguna de las recomendaciones dadas en esta guía. Como la ley de composición de incertidumbres no varía según el tipo de éstas, el resultado sería idéntico.

$u t$ : incertidumbre en la *determinación del tiempo*

Como la muestra se ha medido durante un tiempo  $t = 10000$  s, la incertidumbre correspondiente se considera despreciable pues en estas condiciones su valor relativo es inferior a 0,01%.

$u \varepsilon_{\gamma}$ : incertidumbre de la *eficiencia de detección*

a) La forma más precisa de determinar la eficiencia es medir una serie de fuentes radiactivas de actividad conocida o patrones, en las mismas condiciones que la muestra problema. Los valores de eficiencias obtenidos así se ajustan entonces a una función analítica que depende de la energía, frecuentemente un polinomio logarítmico. El valor de la incertidumbre se obtiene en el mismo proceso de ajuste tomando en consideración las incertidumbres de todos los parámetros de la función ajustada y de las fuentes medidas y propagándolos adecuadamente para conocer la incertidumbre de la función que proporciona el valor de la eficiencia. Por lo tanto, es de tipo **A**:

Los valores numéricos obtenidos en el ajuste han sido:

$$\varepsilon_{\gamma}=0,0351; u\varepsilon_{\gamma}=0,0005$$

Como se ha ajustado una curva con 4 parámetros a un conjunto de 16 medidas, el número de grados de libertad será  $\nu=12$ .

b) Si el procedimiento de cálculo de la eficiencia fuera la simple medida con una fuente patrón, se calcularía la incertidumbre de la eficiencia a partir de la expresión:

$$\varepsilon = \frac{\text{Área fotopico} / t}{\text{Actividad patrón}}$$

cuya incertidumbre viene dada por:

$$u_r^2 \varepsilon = u_r^2 A + u_r^2 P + u_r^2 t$$

siendo  $u_r$  la incertidumbre relativa correspondiente.

La incertidumbre  $uA$  que afecta al área del fotopico puede calcularse de la misma forma que se mencionó al principio de esta sección, es decir distinguiendo según el procedimiento de determinación sea mediante ajuste funcional o por integración del espectro, y teniendo en cuenta el posible fondo en la región del fotopico.

La incertidumbre  $uP$  se tomará del certificado que acompaña al patrón utilizado en la medida. Si fuera preciso manipular el patrón (ej. Disolver una alícuota en un volumen conocido...) se calculará la incertidumbre resultante (en los anexos II y III, se evalúa la incertidumbre de una dilución de un patrón con actividad certificada).

La incertidumbre  $ut$  puede considerarse despreciable.

Un término adicional de incertidumbre sobre la eficiencia viene dado por la reproducibilidad de la posición de la muestra. Para una geometría como la del ejemplo, de tipo Marinelli, un valor típico es del orden del 0,5%.

Cuando se mide un nucleido que emite varios fotones en cascada, existe la posibilidad de que varios fotones emitidos simultáneamente dentro de un mismo proceso de desintegración se registren como uno solo, fenómeno conocido como suma en coincidencia. Este efecto modifica la eficiencia de detección e introduce una fuente adicional de incertidumbre, salvo que la eficiencia de detección se haya obtenido por comparación directa con un patrón del mismo nucleido.

$um$ : incertidumbre en la *determinación de la masa m*

La masa puede determinarse por pesada mediante una balanza adecuada. Generalmente la contribución a la incertidumbre total por este efecto es despreciable. En esta medida se ha pesado una masa de 1001 g. La incertidumbre, según los datos que acompañan al certificado de calibración de la balanza es de 1 g. Del certificado se deduce también que el número de grados de libertad es  $\nu=5$ .

$$um = 1$$

Valor numérico (1001±1) g

## 5. Cálculo de las derivadas parciales o coeficientes de sensibilidad

$$\frac{\partial C}{\partial A} = \frac{1}{P_\gamma \cdot \varepsilon_\gamma \cdot m \cdot t}$$

$$\text{valor numérico} = 2,66 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{\partial C}{\partial P_\gamma} = \frac{A}{P_\gamma^2 \cdot \varepsilon_\gamma \cdot m \cdot t}$$

$$\text{valor numérico} = 2,74$$

$$\frac{\partial C}{\partial \epsilon_\gamma} = \frac{A}{\epsilon_\gamma^2 \cdot P_\gamma \cdot m \cdot t} \quad \text{valor numérico} = 8,33$$

$$\frac{\partial C}{\partial m} = \frac{A}{P_\gamma \cdot \epsilon_\gamma \cdot m^2 \cdot t} \quad \text{valor numérico} = 2,92 \cdot 10^{-4}$$

Por lo tanto tendremos:  $uC^2 = \sum(c_i u_i)^2 = 7,0 \cdot 10^{-5}$

y el valor de la *incertidumbre combinada* será  $uC=0,008$

El valor del mensurando es  $C = 0,293$  por lo que el resultado se expresará:

$$C = 0,293 \pm 0,008 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \quad (k=1)$$

En la tabla adjunta, se presenta un esquema de las contribuciones de los distintos factores de incertidumbre y su composición.

## 6. Cálculo de la incertidumbre expandida

En un *certificado de calibración* acostumbra a utilizarse el valor  $k=2$ , por lo que expresando el resultado con la *incertidumbre expandida* se tendrá:

$$C = 0,293 \pm 0,017 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \quad (k=2)$$

Y el número de grados de libertad efectivos será:  $v_{\text{eff}} = \frac{uC^4}{\sum \frac{u_i^4}{v_i}} = 22$

En una tabla que proporcione los valores de  $t_p(v)$  encontramos que para el nivel de confianza del 95%, el valor  $t_p(22) \approx 2$ , por lo que se estima que el resultado corresponde a ese nivel de confianza.

## 7. Componentes adicionales de incertidumbre

En el ejemplo anterior se discuten las componentes básicas de la incertidumbre. Sin embargo, frecuentemente se encuentran otros muchos factores que contribuyen significativamente, y que dependen en alto grado de las condiciones específicas de la medida. Se discuten a continuación algunas de ellas:

- En general, las medidas de radiactividad deben referirse a un tiempo determinado, o *tiempo de referencia*. Por lo tanto, los valores obtenidos en el análisis en un tiempo  $t_m$  deberán corregirse por decaimiento para referirlos a un tiempo  $t_0$ , mediante la conocida expresión:

$$A(t_0) = A(t_m) e^{\frac{-\ln(2) \cdot \Delta t}{T_{1/2}}}$$

Cuando el período de tiempo  $\Delta t = t_m - t_0$  es pequeño respecto del período de semidesintegración  $T_{1/2}$ , la incertidumbre sobre la corrección por decaimiento puede despreciarse en general. Sin embargo, cuando ese período es relativamente importante y la incertidumbre  $u(T_{1/2})$  lo aconseje, deberá considerarse la contribución debida a este efecto. Su cálculo a partir de la expresión anterior lleva a:

$$u_{A(tm)} = \sqrt{e^{\frac{\Delta t \ln(2)}{T_{1/2}}} \left( u_{A(t_0)}^2 + \frac{(\Delta t A(t_0) \ln(2))^2}{T_{1/2}^4} u_{T_{1/2}}^2 \right)}$$

- Para condiciones de medida distintas de la analizada en el ejemplo, la repercusión de la *posición de la muestra* puede ser considerable y deberá evaluarse por el procedimiento de realizar una serie de medidas repetidas con buena estadística para tratar de obtener una estimación de la desviación estándar de la distribución de valores resultante. Este es el caso por ejemplo de la medida de muestras que no son líquidas y cuya eficiencia de recuento dependerá de la compactación del material y la forma particular de rellenar el recipiente que contenga la muestra. Esta incertidumbre puede afectar por un lado a la eficiencia de detección, en la medida en que la atenuación de la radiación variará respecto de las condiciones de calibración del detector, y por otro al propio volumen de la muestra.
- Cuando un nucleido emite varios fotones gamma en cascada existe una probabilidad de que dos o más de ellos sean registrados como un único suceso por el detector. Este fenómeno conocido como "*suma en coincidencia*" afecta directamente a la determinación de la eficiencia de recuento y es más probable cuando la eficiencia de detección es alta, es decir en las condiciones típicas de medida de muestras ambientales en que se busca la máxima eficiencia. La magnitud de la corrección por este efecto es función de las eficiencias de fotopico y total y por lo tanto, la componente de incertidumbre asociada también será función de las respectivas incertidumbres.



Tabla I. Resumen de componentes de incertidumbre y su efecto sobre el resultado

Componente de la incertidumbre $u(x_i)$	Fuente de incertidumbre	Valor de $u(x_i)$	Coef. de sensibilidad $c_i = \partial C / \partial x_i$	$u_i =  c_i  u(x_i)$	$u_i^2$	Grados de libertad $\nu_i$
$uA$	Área del fotopico Área del pico Área del continuo Área del fondo	237	$2,67 \cdot 10^{-5}$	0,0063	$4,0 \cdot 10^{-5}$	10
$uP\gamma$	Probabilidad de emisión	0,0013	2,74	0,003	$1,3 \cdot 10^{-5}$	2
$u\epsilon$	Eficiencia de recuento Incertidumbre de los patrones Ajustes funcionales Geometría de la medida...	0,0005	8,33	0,004	$1,7 \cdot 10^{-5}$	3
$um$	Masa	1	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	5
$uC^2 = \sum u_i^2$					$7,0 \cdot 10^{-5}$	
$uC$					0,0084	

Número de grados de libertad efectivos  $\nu_{\text{eff}} = \frac{uC^4}{\sum \frac{u_i^4}{\nu_i}} = 22$

## Anexo II. Determinación del índice de actividad alfa total

### 1. Objeto de la medida y equipo utilizado

Para medir la actividad alfa total de una muestra ambiental de aire o de agua, se toma una cantidad determinada de muestra, se concentran los elementos emisores alfa y se mide la preparación en un detector de SZn(Ag) o un Detector Proporcional de bajo fondo, caracterizado por tener una superficie de detección igual o superior a 20 cm<sup>2</sup>, una eficiencia próxima al 50% y un fondo muy reducido. El tiempo empleado en la medida de la muestra y el fondo es alto, entre 100 y 1000 minutos.

### 2. Expresión matemática del mensurando

El cálculo del índice de la actividad alfa total, se obtiene con una expresión matemática que contiene los distintos factores que influyen en su medida y estos factores se obtienen por procedimientos normalizados, que se revisan y actualizan de forma periódica, empleando la fórmula:

$$A = \frac{c - f}{V \cdot R_D \cdot R_Q \cdot F_A \cdot F_H} \quad \text{Ec. 1}$$

donde

A	Actividad alfa total en Bq por unidad de volumen.
c	tasa de recuento en la muestra.
f	tasa de recuento en la muestra de fondo.
V	volumen de la muestra.
R <sub>D</sub>	eficiencia del detector.
R <sub>Q</sub>	rendimiento químico de concentración.
F <sub>A</sub>	factor de autoabsorción alfa por la muestra.
F <sub>H</sub>	factor de homogeneidad de la muestra.

### 3. Identificación de las fuentes de incertidumbre

El cálculo de la incertidumbre de la actividad alfa, **u(A)**, se obtiene evaluando las incertidumbres de todos los parámetros empleados en el cálculo de la actividad. Estas incertidumbres se evalúan de forma teórica o experimental, con procedimientos sistemáticos. En este ejemplo se pretende analizar las incertidumbres de estos parámetros y analizar su influencia en el cálculo de las incertidumbres de la actividad alfa total de una muestra de aire o de agua.

La incertidumbre combinada se obtiene combinando las incertidumbres de cada parámetro; por aplicación de la ecuación 6 de esta guía se obtiene:

$$\frac{u^2(A)}{A^2} = \frac{u^2(c) + u^2(f)}{(c-f)^2} + \frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{u^2(R_D)}{R_D^2} + \frac{u^2(R_Q)}{R_Q^2} + \frac{u^2(F_A)}{F_A^2} + \frac{u^2(F_H)}{F_H^2} \quad \text{Ec. 2}$$

### 3.1. Volumen de aire

La muestra de aire se toma con un aspirador donde se coloca un filtro normalizado. El aspirador actúa durante el tiempo de toma a presión constante y temperatura ambiental. El equipo dispone de un regulador y medidor de caudal, y en algunos equipos también de un medidor de volumen.

Cuando el equipo de aspiración tiene solo un caudalímetro, se mide el caudal y el tiempo en el momento inicial y final de la aspiración. El volumen de aire filtrado y su incertidumbre se obtienen simultáneamente con una hoja de cálculo, empleando los datos de calibración y los tomados en la aspiración.

$$V = Q \cdot T_a \cdot F_t \pm k \cdot u(V) = \frac{(Q_i + Q_f) \cdot T_a}{2} \cdot \frac{273 + t_c}{273 + t_a} \quad \text{Ec. 3}$$

$$\frac{u^2(V)}{V^2} = \frac{u^2(Q_i) + u^2(Q_f)}{(Q_i + Q_f)^2} + \frac{u^2(T_a)}{T_a^2} + \frac{u^2(t_c)}{(t_c + 273)^2} + \frac{u^2(t_a)}{(t_a + 273)^2} \quad \text{Ec. 4}$$

donde

- V volumen de aire filtrado
- Q caudal medio
- Q<sub>i</sub> caudal inicial
- Q<sub>f</sub> caudal final.
- T<sub>a</sub> tiempo de aspiración.
- t<sub>c</sub> temperatura de calibración.
- t<sub>a</sub> temperatura de aspiración.
- F<sub>t</sub> factor de corrección térmico.
- u(V) incertidumbre típica del volumen.

Volumen aspirado	Valor	Unid	Incert.	Dist.	F.C.	Incertidumbre			
Lectura caudal	V		K.u	Dist.	k	u	u/v	%	
Q <sub>i</sub> Caudal inicial	31	l/min	1.000	Rect.	1.732	0.5774	0.0186	3.2	Según certificado
Q <sub>f</sub> Caudal final	27	l/min	1.000	Rect.	1.732	0.5774	0.0214	3.7	Según certificado
Q Caudal medio	29	L/min	0.8165	Norm.	2.000	0.4082	0.0141	2.8	Q = (Q <sub>i</sub> +Q <sub>f</sub> )/2
T <sub>a</sub> Tiempo de aspiración	168	h	0.0333	Rect.	1.732	0.0192	0.0001	0.0	Incer. despreciable
t <sub>c</sub> Temp. calibración	23	°C	2.0000	Trian.	2.449	0.8165	0.0028	0,7	
t <sub>a</sub> Temp. ambiental	20	°C	10.0000	Rect.	1.732	5.7735	0.0197	3.4	
F <sub>t</sub> Factor temperatura	1.010	°C/°C	0.0402	Norm.	2.000	0.0201	0.0199	4.0	F <sub>t</sub> = (t <sub>c</sub> +273)/(t <sub>a</sub> +273)
V Volumen aspirado	295.31	m <sup>3</sup>	14.3957	Norm.	2.000	7.1979	0.0244	4.9	V = Q*T <sub>a</sub> *F <sub>t</sub>

La incertidumbre del volumen se obtiene a partir de las incertidumbres del caudal inicial, del caudal final y del cálculo de la dilatación del aire producida por la temperatura ambiental, que son del mismo orden de magnitud. La contribución de la incertidumbre de la dilatación térmica del proceso de calibración, que es cinco veces inferior, apenas modifica el resultado y la incertidumbre

asociada a la medida del tiempo de aspiración, que es despreciable, no influye en el cálculo de la incertidumbre del volumen.

Durante el tiempo de aspiración se ha supuesto que la variación del caudal es lineal y la presión de aspiración constante, pero sería necesario estudiar con más detalle esta variación y su incertidumbre.

Cuando se toma la muestra de aire con un aspirador que tiene un medidor volumétrico, se mide el volumen en el momento inicial y final de aspiración. El volumen de aire filtrado y su incertidumbre también se obtienen con una hoja de cálculo empleando los datos de calibración y los tomados en la aspiración.

$$V = (V_f - V_i) \cdot F_t \pm k \cdot u(V) = (V_f - V_i) \cdot \frac{273 + t_c}{273 + t_a} \quad \text{Ec. 5}$$

$$\frac{u^2(V)}{V^2} = \frac{u^2(V_i) + u^2(V_f)}{(V_f - V_i)^2} + \frac{u^2(V_c)}{V_c^2} + \frac{u^2(t_c)}{(t_c + 273)^2} + \frac{u^2(t_a)}{(t_a + 273)^2} \quad \text{Ec. 6}$$

donde

- $V_i$  volumen inicial
- $V_f$  volumen final.
- $V_c$  volumen de calibración.

Volumen aspirado		Valor	Unid	Incert.	Dist.	F.C.	Incertidumbre			
Lectura volumen		V		K.u	Dist.	k	u	u/v	%	
$V_i$	Volumen inicial	21334.223	m <sup>3</sup>	0.0010	Rect.	1.732	0.0006	0.0000	0.0	Redondeo lectura
$V_f$	Volumen final	21626.543	m <sup>3</sup>	0.0010	Rect.	1.732	0.0006	0.0000	0.0	Redondeo lectura
$V_a$	Difer. de volumen	292.32	m <sup>3</sup>	0.0016	Norm.	2.000	0.0008	0.0000	0.0	$V_a = V_f - V_i$
$t_c$	Temp. calibración	23	°C	2.0000	Trian.	2.449	0.8165	0.0028	0,7	
$t_a$	Temp. ambiental	20	°C	10.0000	Rect.	1.732	5.7735	0.0197	3.4	
$u(V)$	Incer. medidor	0.5	°C	0.1000	Rect.	1.732	0.0577	0.0029	0.5	Según certificado
$F_t$	Factor temperatura	1.010	°C/°C	0.0402	Norm.	2.000	0.0203	0.0201	4.0	$F_t = (t_c + 273)/(t_a + 273)$
$V$	Volumen aspirado	295.31	m <sup>3</sup>	11.8747	Norm.	2.000	5.9373	0.0201	4.0	$V = V_a \cdot F_t$

La incertidumbre del volumen se obtiene principalmente con la incertidumbre del cálculo de la dilatación del aire producida por la temperatura ambiental, y en menor medida por la incertidumbre indicada en el certificado de calibración y la de dilatación térmica del proceso de calibración. Las incertidumbres de redondeo del contador de volumen de aire son despreciables y no influyen en el cálculo de la incertidumbre del volumen. Es necesario verificar si la incertidumbre de dilatación térmica está incluida en el certificado de calibración del medidor de volumen.

Del análisis de estas incertidumbres se verifica que para evaluar el volumen de aire es mejor medir directamente el volumen de aire, que el caudal durante un tiempo determinado. El valor del parámetro de la corrección térmica del volumen por dilatación como es próximo a la unidad puede despreciarse, pero su contribución en la incertidumbre del volumen es muy importante y no se ha de despreciar. La temperatura ambiental se ha supuesto con una distribución rectangular, aunque un estudio estadístico más detallado puede mostrar otro tipo de distribución.

### 3.2. Rendimiento de concentración

Para medir la actividad de numerosas muestras es necesario concentrar por métodos físicos o químicos los elementos que tienen radiactividad. En las muestras de aire, las partículas en suspensión se concentran en un filtro de membrana con un tamaño de poro definido. En las muestras de agua la concentración de los elementos con actividad alfa se puede hacer con una sencilla evaporación a sequedad en un portamuestras, o con técnicas de coprecipitación con portadores.

La concentración de un volumen de agua requiere una evaporación inicial para reducir el volumen, evaporarlo a sequedad en el portamuestras y realizar uno o más lavados del recipiente. Concentrando 10 muestras iguales con una disolución conocida se han obtenido los resultados indicados en la hoja de cálculo.

$$\text{Rend. Concent.} = R_Q \pm k \cdot u(R_Q) = \frac{1}{n \cdot m_0} \sum m_{ci} \quad \text{Ec. 7}$$

$$u^2(R_Q) = \frac{1}{(n-1) \cdot m_0^2} \sum u^2(m_{ci}) \quad \text{Ec. 8}$$

donde

- $R_Q$  rendimiento químico de concentración
- $m_0$  peso disuelto en cada muestra
- $m_{ci}$  peso obtenido en cada muestra.
- $n$  número de muestras preparadas

Medida	Medidas de 9 muestras con 300 mg.									Media	
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	$R_Q$	$u(R_Q)/R_Q$
$m_{11}$ Peso lavado 1º (mg)	295	285	294	297	294	293	289	298	289	0.976	0.014
$m_{21}$ Peso lavado 2º (mg)	301	297	281	300	298	297	297	301	294	0.987	0.021
$m_{31}$ Peso lavado 3º (mg)	301	297	284	300	299	298	297	301	293	0.989	0.018
$C_i$ Detecciones (cuentas)	40215	42192	42050	39184	38702	42088	41205	42250	43519	0.989	0.038
Incertidumbre relativa del contaje =										0.002	
Incertidumbre relativa de concentración 3º lavado =										0.018	
Incertidumbre relativa homogeneidad =										0.033	

En estos datos se aprecia que el rendimiento de concentración con dos lavados tiene un valor estable, próximo a 1, y su incertidumbre típica es próxima al 2%. La contribución de la incertidumbre en la pesada en estos datos es despreciable.

Midiendo estas muestras iguales, su incertidumbre es debida a la incertidumbre de Poisson de la medida, a la incertidumbre del proceso de concentración y a la incertidumbre de falta homogeneidad. Por diferencias se puede obtener la contribución de la incertidumbre de homogeneidad, que en este caso es del 3,3%.

El rendimiento de concentración de los filtros de membrana y su incertidumbre normalmente están definidos por el fabricante.

### 3.3. Fondo del detector

El fondo de un detector es el número de detecciones durante un tiempo dado en una muestra igual a la muestra problema pero sin actividad alfa. Su valor depende de las emisiones alfa del entorno del detector, las producidas por los materiales del sistema de detección, del laboratorio o del soporte de la muestra, o por señales anómalas tomadas como emisiones alfa producidas por impulsos de la red eléctrica o por radiaciones cósmicas.

El fondo y su incertidumbre, se pueden evaluar con solo una medida, aunque es frecuente tomar dos o más medidas de fondo, realizadas antes y después de las medidas de las muestras. Si se supone que el fondo tiene una distribución estadística de Poisson su valor e incertidumbre se obtienen con las expresiones:

$$\text{fondo} = f \pm k \cdot u(f) = \frac{\sum F_i}{\sum T_{fi}} \tag{Ec. 9}$$

$$u(f) = \frac{\sqrt{\sum (F_i) + 1}}{\sum T_{fi}} = \frac{\sqrt{\sum F_i}}{\sum T_{fi}} \tag{Ec. 10}$$

donde

- f      tasa de la muestra de fondo
- F<sub>i</sub>    número de detecciones de fondo en la medida i
- T<sub>fi</sub>    tiempo del fondo en la medida i.
- u(f)    incertidumbre del fondo.

Fondo detector	Valor	Unid	Incert.	Dist.	F.C.	Incertidumbre			
	V					K.u	Dist.	k	u
F <sub>1</sub> Cuentas fondo 1	26	número	12.39	Pois.	2.000	5.1962	0.1999	39.97	Cuentas
T <sub>f1</sub> Tiempo fondo 1	600	min.	0.0001	Rect.	1.732	0.0001	0.0000	2E-05	Despr.
F <sub>2</sub> Cuentas fondo 2	34	número	13.83	Pois.	2.000	5.9161	0.1740	34.80	Cuentas
T <sub>f2</sub> Tiempo fondo 1	600	min.	0.0001	Rect.	1.732	0.0001	0.0000	2E-05	Despr.
f Fondo en cpm	0.050	1/min.	0.0130	Norm.	2.000	0.0065	0.1302	26.03	f = ΣF <sub>i</sub> /ΣT <sub>fi</sub>

Como se ha supuesto que el fondo tiene una distribución estadística de Poisson, la suma de dos fondos también tiene una distribución de Poisson y su incertidumbre se obtiene en una hoja de cálculo con la primera aproximación de la fórmula anterior.

La medida del fondo en la unidad de tiempo se ha de restar a todas las medidas de las muestras y la variación de su valor en cada detector define su calidad y su estado.

Para reducir el fondo, se reduce el nivel de actividad alfa del radón del laboratorio, se selecciona un portamuestras con actividad reducida y se evitan las interferencias de los transitorios de la red eléctrica en el sistema de detección, con una fuente de tensión autónoma con apantallamiento y con una toma de tierra independiente.

### 3.4. Actividad del patrón

Para calibrar el equipo de detección se puede preparar una muestra patrón a partir de una disolución inicial calibrada de Am-241, tomando un pequeño volumen con una micropipeta, diluyendo esta cantidad en un volumen superior medido con un matraz, tomando un volumen dado de la disolución secundaria con una pipeta, colocando el líquido en la superficie del portamuestras y evaporando ésta hasta la sequedad.

La actividad de la muestra patrón y su incertidumbre se calcula en una hoja de cálculo.

$$A_p = A_0 \cdot F_t \cdot V_0 \pm k \cdot u(A_p) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \cdot \frac{V_{mp} \cdot V_p}{V_m} \quad \text{Ec. 11}$$

$$\frac{u^2(A_p)}{A_p^2} = \frac{u^2(A_0)}{A_0^2} + (t \cdot u(\lambda) + \lambda \cdot u(t))^2 + \frac{u^2(V_{mp})}{V_{mp}^2} + \frac{u^2(V_p)}{V_p^2} + \frac{u^2(V_m)}{V_m^2} \quad \text{Ec. 12}$$

donde

- $A_p$  actividad de la muestra patrón
- $A_0$  actividad de la disolución calibrada.
- $F_t$  factor de corrección por desintegración.
- $t$  tiempo desde la calibración a la preparación del patrón.
- $\lambda$  constante de desintegración del patrón.
- $V_{mp}$  volumen inicial de patrón tomada con micropipeta.
- $V_m$  volumen donde se diluye el patrón en matraz.
- $V_p$  volumen tomado con pipeta de la dilución secundaria del patrón.
- $u(A_p)$  incertidumbre típica de la actividad de la muestra patrón.

Actividad patrón	Valor	Unid	Incert.	Dist.	F.C.	Incertidumbre			
	V					K.u	Dist.	k	u
$A_0$ Act. calibrada Am-241	468	Bq/ml	18.720	Norm.	2.000	9.3600	0.0200	4.00	Certificado 4%
$t$ Tie. desde calibración	100	días	1.000	Rect.	1.732	0.5774	0.0058	0.01	Incert. despreciable
$\lambda$ Const. desinteg.	5.392E-05	1/días	0.00000	Norm.	2.000	0.0000	0.0010	0.20	De referencia
$F_t$ Fact. desintegración	0.9946	día/día	0.00000	Norm.	2.000	0.0000	3.7E-05	0.00	$F_t = e^{-\lambda t}$
$V_{mp}$ Toma en micropipeta	0.1	ml	0.00050	Trian.	2.449	0.0002	0.0020	0.50	0.5% certificado
$u(V_p)$ Incert. por peso	1	Experim.	0.00500	Norm.	2.000	0.0025	0.0025	0.25	Peso de 10 medidas
$u(V_t)$ Incert. por temperatura	3	,+ -°C	0.00006	Norm.	2.000	0.0000	0.0003	0.06	$u(t) \cdot 0.00021$ Eurachen
$V_{mp}$ Vol. micropipeta	0.1	ml	0.00065	Norm.	2.000	0.0003	0.0032	0.65	Incert. total micropipeta
$V_m$ Diluye en matraz	50	ml	0.25000	Trian.	2.449	0.1021	0.0020	0.50	0.5% certificado
$u(V_p)$ Incert. por peso	1	Experim.	0.00100	Norm.	2.000	0.0005	0.0005	0.05	Peso de 10 medidas
$u(V_t)$ Incert. por temperatura	3	,+ -°C	0.03150	Norm.	2.000	0.0158	0.0003	0.06	$u(t) \cdot 0.00021$
$V_m$ Vol. matraz	50	ml	0.21251	Norm.	2.000	0.1063	0.0021	0.43	Incert. total matraz
$V_p$ Toma pipeta a plancheta	5	ml	0.02500	Trian.	2.449	0.0102	0.0020	0.50	0.5% certificado
$u(V_p)$ Incert. por peso	1	Experim.	0.00200	Norm.	2.000	0.0010	0.0010	0.10	Peso de 10 medidas
$u(V_t)$ Incert. por temperatura	3	,+ -°C	0.00315	Norm.	2.000	0.0016	0.0003	0.06	$u(t) \cdot 0.00021$
$V_p$ Vol. pipeta	5	ml	0.02295	Norm.	2.000	0.0115	0.0023	0.46	Incert. total pipeta
$V_0$ Vol. patrón	0.01	ml	0.00009	Norm.	2.000	0.0000	0.0045	0.90	$V_0 = V_{mp} \cdot V_p / V_m$
$A_p$ Actividad patrón	4.65	Bq	0.19086	Norm.	2.000	0.0954	0.0205	4.10	$A_p = A_0 \cdot F_t \cdot V_0$

La incertidumbre de la actividad de la muestra patrón se obtiene principalmente con la incertidumbre de la concentración de la actividad de la disolución inicial calibrada y en menor medida del proceso de volumetría para obtener una pequeña cantidad de alícuota.

Aunque el factor de desintegración de la muestra radiactiva desde su calibración es sencillo de evaluar, el cálculo de la incertidumbre de este factor es despreciable, tanto por la contribución de la imprecisión del tiempo, como por la imprecisión fijada para la constante de desintegración, obtenida en el certificado de calibración.

La incertidumbre asociada a los procesos de volumetría se ha realizado de forma detallada con tres equipos diferentes, micropipetas, matraces y pipetas, teniendo en cuenta la incertidumbre fijada por el fabricante, la incertidumbre obtenida con un control gravimétrico de 10 volúmenes iguales tomados por el mismo equipo y la incertidumbre debida a la dilatación de la disolución con la variación de la temperatura.

Se verifica que en volumetría es suficiente incluir la incertidumbre del equipo indicada por el fabricante, como de tipo B con distribución triangular, aunque con volúmenes pequeños tomados con micropipeta es necesario una evaluación de la incertidumbre de tipo A, con un control gravimétrico sencillo. La incertidumbre por dilatación térmica en los procesos realizados en el laboratorio es despreciable.

$$\frac{u^2(V_{mp})}{V_{mp}^2} = \frac{u^2(V_{cal})}{V_{cal}^2} + \frac{u^2(V_{gra})}{V_{gra}^2} + \frac{u^2(V_{dil})}{V_{dil}^2} \quad \text{Ec. 13}$$

donde

- $u(V_{mp})$  incertidumbre del volumen tomado con la micropipeta
- $u(V_{cal})$  incertidumbre de certificado
- $u(V_{gra})$  incertidumbre obtenida por gravimetría con 10 muestras.
- $u(V_{dil})$  incertidumbre por dilatación térmica  $u(t) \cdot 0.00021$
- $u(V_{mp})$  incertidumbre del volumen tomado con la micropipeta

Actividad patrón	Valor	Unid	Incert.	Dist.	F.C.	Incertidumbre			
	V		K.u	Dist.	k	u	u/v	%	
$A_0$ Act. calibrada Am-241	468	Bq/ml	18.720	Norm.	2.000	9.3600	0.0200	4.00	Certificado 4%
t Tie. desde calibración	100	días	1.000	Rect.	1.732	0.5774	0.0058	0.01	Incert. despreciable
$\lambda$ Const. desinteg.	5.392E-05	1/días	0.00000	Norm.	2.000	0.0000	0.0010	0.20	De referencia
$F_t$ Fact. desintegración	0.9946	día/día	0.00000	Norm.	2.000	0.0000	3.7E-05	0.00	$F_t = e^{-\lambda t}$
$V_{mp}$ Toma en micropipeta	0.1	ml	0.00050	Triang.	2.449	0.0002	0.0020	0.50	0.5% certificado
$u(V_p)$ Incert. por peso	1	Experim.	0.00500	Norm.	2.000	0.0025	0.0025	0.25	Peso de 10 medidas
$u(V_t)$ Incert. por temperatura	3	,+ -°C	0.00006	Norm.	2.000	0.0000	0.0003	0.06	$u(t) \cdot 0.00021$ Eurachen
$V_0$ Vol. patrón	0.1	ml	0.00065	Norm.	2.000	0.0003	0.0032	0.65	Incert. micropipeta
$A_p$ Actividad patrón	46.55	Bq	1.88625	Norm.	2.000	0.9431	0.0203	4.05	$A_p = A_0 \cdot F_t \cdot V_0$

Para simplificar la volumetría y reducir su incertidumbre, se reduce el número de pasos en la volumetría, los equipos empleados han de tener una incertidumbre que sea un orden de magnitud



inferior a la incertidumbre de la actividad del patrón, se complementa con la gravimetría en caso necesario y se incrementa la actividad del patrón.

### 3.5. Eficiencia del detector

La eficiencia del detector es la relación entre las detecciones en la unidad de tiempo y la actividad de la muestra. Su valor depende del tipo de muestra, del detector empleado y de la geometría entre ambos.

La eficiencia del detector y su incertidumbre se pueden calcular con una sola medida del patrón, realizada en un tiempo corto. Las expresiones matemáticas para calcular la eficiencia y su incertidumbre se reducen al despreciar las contribuciones de las incertidumbres menos significativas, como se refleja con detalle en la hoja de cálculo.

$$R_{nd} = R_D \pm k \cdot u(R_D) = \frac{(C_p / T_p) - f}{60 \cdot A_p \cdot F_h} \quad \text{Ec. 14}$$

$$\frac{u^2(R_D)}{R_D^2} = \frac{u^2(C_p)}{C_p^2} + \frac{u^2(A_p)}{A_p^2} + \frac{u^2(F_h)}{F_h^2} = \frac{1}{C_p} + \frac{u^2(A_p)}{A_p^2} + \frac{u^2(F_h)}{F_h^2} \quad \text{Ec. 15}$$

donde

- $R_D$  eficiencia del detector.
- $C_p$  número de detecciones totales en la muestra patrón.
- $T_p$  tiempo medido en la muestra patrón.
- $f$  tasa de recuento del fondo
- $A_p$  actividad del patrón en Bq.
- $F_h$  factor de homogeneidad del patrón en el portamuestras
- $u(R_D)$  incertidumbre típica de la eficiencia del detector.

Eficiencia del detector m=0	Valor	Unid	Incert.	Dist.	F.C.	Incertidumbre			
						u	u/v	%	
$C_p$ Cuentas patrón+fondo	13500	número	232.39	Pois.	2.000	116.1938	0.0086	1.72	Cuentas Poisson
$T_p$ Tiempo patrón	180	min	0.0001	Rect.	1.732	0.0001	0.0000	0.00	Despr.
$p_c$ Cpm patrón+fondo	75.000	1/min	1.2910	Norm.	2.000	0.6455	0.0086	1.72	$C_p/T_p$
$f$ Fondo en cpm	0.050	1/min	0.0130	Norm.	2.000	0.0065	0.1302	26.034	Antes y después
$p$ Cuentas patrón	74.950	1/min	1.2911	Rect.	2.000	0.6456	0.0086	1.72	$p=p_c-f$
$A_p$ Actividad patrón	4.655	Bq	0.1909	N	2.000	0.0954	0.0205	4.10	Anterior
$F_h$ Factor homogeneidad	1	ml/ml	0.0200	Rect.	1.732	0.0115	0.0115	2.00	Experimental
$R_D$ Rendimiento m=0	0.268	1/(Bq.s)	0.0134	Norm.	2.000	0.0067	0.0251	5.01	$R_D=p/(60 \cdot A_p \cdot F_h)$

La incertidumbre de la eficiencia del detector se obtiene principalmente a partir de la incertidumbre de la actividad del patrón y en menor medida con la incertidumbre de la falta de homogeneidad de la muestra en el proceso de evaporación a sequedad y de la medida de sus emisiones. El fondo apenas influye en el resultado.

Como el número total de detecciones en la muestra patrón fija la incertidumbre relativa de su medida, su valor ha de ser superior a 10.000, para que su incertidumbre sea inferior al 1%. Para que el tiempo muerto del sistema sea despreciable, la tasa de detecciones no ha de ser alta. Estos criterios permiten optimizar el tiempo total de calibración y la concentración de la actividad del patrón.

La incertidumbre asociada a la homogeneidad del patrón, es debida al proceso del vertido final del patrón en toda la superficie del portamuestras, a la temperatura de evaporación a sequedad y a la temperatura de fijación del depósito en el portamuestras. Su valor es significativo y se puede obtener experimentalmente con 10 patrones o se puede fijar como incertidumbre de tipo B. El valor del factor de homogeneidad y su incertidumbre se ha de estudiar con mas detalle.

El valor de la eficiencia del detector es muy estable y no es necesario obtenerlo con tanta frecuencia como el fondo. Como ambos valores afectan al cálculo de la actividad de todas las muestras y su variación en cada detector define su calidad y estado, es importante tener un control periódico de ambos valores.

### 3.6. Factor de autoabsorción

La eficiencia de detección, calculada como relación entre las detecciones y las emisiones, se reduce al incrementar el espesor de las muestras por la autoabsorción de las emisiones alfa en el depósito de la propia muestra. Para separar la contribución del detector, de la contribución de la muestra, la eficiencia de detección se obtiene como producto de la eficiencia del detector para muestras de espesor cero por el factor de autoabsorción, que varía con el espesor másico de la muestra. En muestras con superficie definida se sustituye el espesor másico por el peso del depósito.

El factor de autoabsorción se define y mide como la relación entre las detecciones de una muestra de un espesor determinado y las detecciones de una muestra igual pero de espesor cero.

$$\text{Fact.Autoab.Med.} = F_{Am}(m) \pm k \cdot u(F_{Am}(m)) = \frac{C_p(m) \cdot F_h(0)}{C_p(0) \cdot F_h(m)} \quad \text{Ec. 16}$$

$$\frac{u^2(F_{Am}(m))}{F_{Am}^2(m)} = \frac{u^2(F_h(m))}{F_h^2(m)} + \frac{u^2(F_h(0))}{F_h^2(0)} + \frac{1}{C_p(m)} + \frac{1}{C_p(0)} \quad \text{Ec. 17}$$

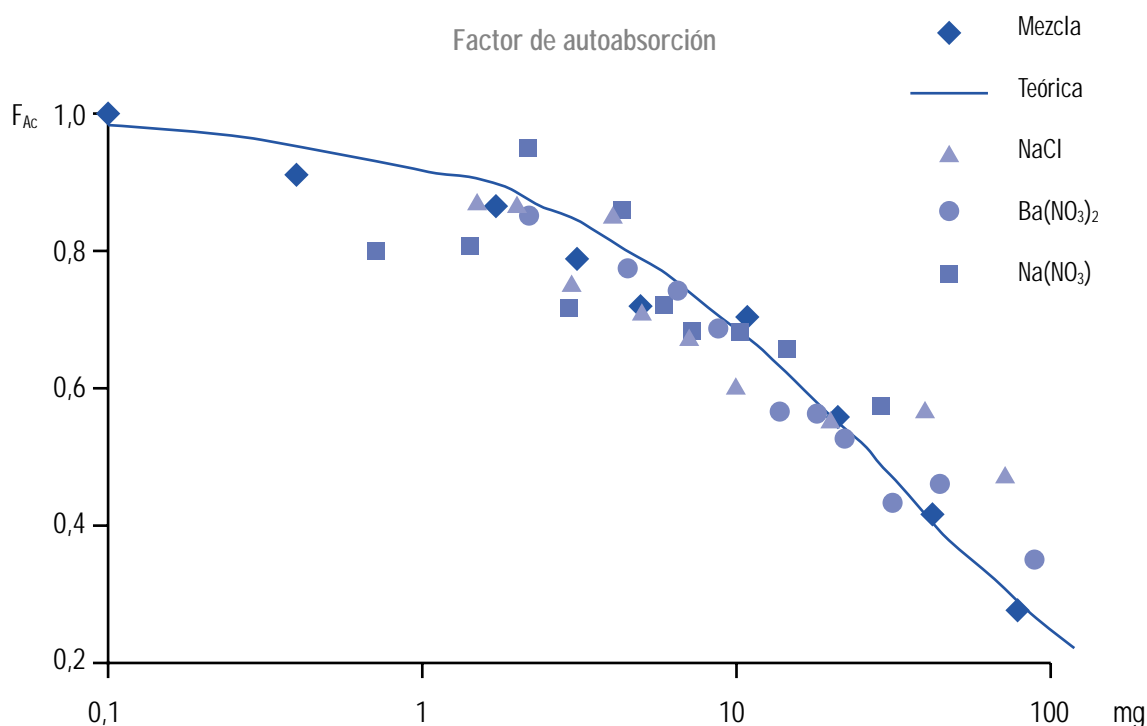
donde

- $F_{Am}(m)$  factor de autoabsorción medido para muestra de masa m.
- $F_h(m)$  factor de homogeneidad en la muestra patrón de masa m.
- $C_p(m)$  número de detecciones en la muestra patrón de masa m durante T.
- $u(F_{Am}(m))$  incertidumbre típica del factor de autoabsorción.

En este cálculo sólo se puede evaluar las incertidumbres de las dos medidas, pero no las incertidumbres asociadas a la falta de homogeneidad de los patrones, ni la incertidumbre del factor de autoabsorción.

El cálculo del factor de autoabsorción y su incertidumbre para un intervalo amplio de pesos de muestras requiere preparar y medir de 6 a 10 patrones con distinto peso.

El valor del factor de autoabsorción medido en los patrones se ajusta a una curva que permite calcular el factor de autoabsorción en función del peso del depósito de la muestra. La incertidumbre del factor de autoabsorción se calcula como la desviación típica entre los datos experimentales y los obtenidos con la función del factor de autoabsorción. La incertidumbre relativa del factor de homogeneidad se supone igual en todos los patrones y se obtiene restando la contribución de la incertidumbre de las dos medidas de la incertidumbre del factor de autoabsorción.



En la hoja de cálculo se analiza un ejemplo con 10 patrones cuya autoabsorción ha sido ajustada en función del peso del depósito. Se obtiene el valor de la autoabsorción, su incertidumbre y la incertidumbre de la homogeneidad.

$$\text{Fact.Autoab.Calculado} = F_{Ac}(m) \pm k \cdot u(F_{Ac}(m)) = \frac{1 - e^{-\mu \cdot m^\sigma}}{\mu \cdot m^\sigma} \quad \text{Ec. 18}$$

$$\frac{u^2(F_{Ac}(m))}{F_{Ac}^2(m)} = \frac{u^2(F_{Am}(m))}{F_{Am}^2(m)} = \frac{1}{n-1} \sum \frac{[F_{Am}(m) - F_{Ac}(m)]^2}{F_{Am}^2} \quad \text{Ec. 19}$$

donde

- $F_{Ac}(m)$  factor de autoabsorción calculado para la muestra de masa  $m$ .
- $\mu$  coeficiente de absorción alfa en la muestra patrón =  $0,16 \text{ mg}^{-1}$ .
- $\sigma$  parámetro de corrección másico =  $0,7$ .
- $u_{(F_{Am})}$  incertidumbre típica del factor de autoabsorción.

Factor de autoabsorción alfa con la masa en mezcla										
					$\mu=0.16$	$\sigma=0.7$				
Mues.	Vol.	Peso	Tie.	Cuentas	Autoabsorción					
Núm.	ml	mg	min	C	$F_{Am}$	$u(C_p)/C_p$	$F_{Ac}$	$u(F_A)/F_A$		
1	0.05	0.1	2000	14509	1.000	0.017	0.984	0.016		
2	0.1	0.4	2000	26424	0.911	0.014	0.959	0.053		
3	0.2	1.7	2000	50204	0.865	0.013	0.892	0.032		
4	0.3	3.1	2000	68563	0.788	0.012	0.842	0.070		
5	0.5	5	2000	104213	0.718	0.011	0.789	0.099		
6	1	11	2000	204028	0.703	0.011	0.672	0.045		
7	2	21	200	32249	0.556	0.014	0.549	0.012		
8	4	43	200	48177	0.415	0.013	0.401	0.035		
9	7	77	200	56008	0.276	0.013	0.288	0.045		
10	10	119	200	58903	0.203	0.012	0.218	0.074		
Incertidumbre relativa del conteo =								0.014		
Incertidumbre relativa de autoabsorción =								0.057		
Incertidumbre relativa homogeneidad =								0.039		

### 3.7. Detecciones en la muestra

El número de detecciones en la muestra tiene una distribución de Poisson y su valor e incertidumbre se puede evaluar con solo una o varias medidas, con las expresiones:

$$\text{detecciones} = c \pm k \cdot u(c) = \frac{\sum C_i}{\sum T_{ci}} \tag{Ec. 20}$$

$$u(c) = \frac{\sqrt{\sum (C_i) + 1}}{\sum T_{ci}} \approx \frac{\sqrt{\sum C_i}}{\sum T_{ci}} \tag{Ec. 21}$$

donde

- c      tasa de recuento en la muestra
- $C_i$     número de detecciones en la muestra en la medida i
- $T_{ci}$     tiempo de recuento en la muestra en la medida i.
- $u(c)$     incertidumbre de la tasa de recuento.

Cuentas muestra		Valor	Unid	Incert.	Dist.	F.C.	Incertidumbre			
		V		K.u	Dist.	k	u	u/v	%	
$C_{r1}$	Cuentas medida 1	158	número	27.22	Pois.	2.000	12.6095	0.0798	15.96	Cuentas Poisson
$T_{c1}$	Tiempo medida 1	600	min	0.0001	Rect.	1.732	0.0001	0.0000	2E-05	Despreciable
$C_{r2}$	Cuentas medida 2	164	número	27.69	Pois.	2.000	12.8452	0.0783	15.66	Cuentas Poisson
$T_{c2}$	Tiempo medida 2	600	min	0.0001	Rect.	1.732	0.0001	0.0000	2E-05	Despreciable
c	Detecciones en cpm	0.268	1/min	0.0300	Norm.	2.000	0.0150	0.0558	11.16	$c = \sum C_i / \sum T_{ci}$

Las detecciones de las emisiones procedentes de la muestra, o detecciones netas, se obtienen restando a la tasa de recuento de la muestra, la tasa de recuento de la muestra de fondo. Si estas medidas tienen una distribución estadística de Poisson, su diferencia también tiene una distribución de Poisson y la distribución no puede admitir valores negativos.

$$\text{detecciones netas} = n \pm k \cdot u(n) = (c - f) \quad \text{Ec. 22}$$

$$u^2(n) = \frac{c}{T_c} + \frac{f}{T_f} \quad \text{Ec. 23}$$

donde

$T_c$  tiempo total de medida en muestra  
 $T_f$  tiempo total en la medida del fondo.

La incertidumbre de las detecciones procedentes de la muestra depende de la tasa de recuento de la muestra y de la tasa de recuento de la muestra de fondo y del tiempo empleado en sus medidas.

#### 4. Incertidumbre combinada de la actividad

La incertidumbre combinada de la actividad se calcula con las incertidumbres de todos los valores que influyen en su valor. En estos cálculos se pueden separar las incertidumbres asociadas al proceso de medida, de las incertidumbres que dependen del sistema y de la técnica de detección.

En la hoja de cálculo final se incluyen las incertidumbres más importantes, los grados de libertad de cada valor y el factor de cobertura efectivo del resultado final.

$$\text{Act.} = A \pm k \cdot u(A) = \frac{(c - f)}{V \cdot R_D \cdot R_Q \cdot F_A \cdot F_H} \pm t_{\beta}(v) \cdot u(A) = \frac{n}{D} \pm t_{\beta}(v) \cdot u(A) \quad \text{Ec. 24}$$

$$u^2(n) = \frac{c}{T_c} + \frac{f}{T_f} \quad \text{Ec. 25}$$

$$\frac{u^2(D)}{D^2} = \frac{u^2(n)}{n^2} + \frac{u^2(R_D)}{R_D^2} + \frac{u^2(R_Q)}{R_Q^2} + \frac{u^2(F_A)}{F_A^2} + \frac{u^2(F_H)}{F_H^2} \quad \text{Ec. 26}$$

donde

A actividad alfa total en Bq por unidad de volumen  
 c tasa de recuento en la muestra.  
 f tasa de recuento en la muestra de fondo.  
 n tasa neta de recuento en la muestra.  
 D denominador  
 $T_c$  tiempo de medida de la muestra.  
 $T_f$  tiempo de medida del fondo.  
 $t_{\beta}(v)$  factor de cobertura para n grados de libertad.

Actividad alfa total	Valor Unid.		Valor Unid.		Incertidumbre			
					u	u/v	v	
Q <sub>i</sub> Caudal inicial y final	31	l/min	a	27	l/min	0.4082	0.0141	
T <sub>a</sub> Tiempo y temperatura+ -10	168	h	a	20	°C	5.7735	0.0197	Incert. temp. 10
V Volumen aspirado	292.32	m <sup>3</sup>				7.0791	0.0242	1
R <sub>0</sub> Concentración física	273.0	mg	de	300	mg	4.914	0.0180	Incert. exper. 0.018
R <sub>0</sub> Rend. concentración	0.910	mg/mg				0.0164	0.0180	9
F <sub>t</sub> Fondo total	60	cuentas	en	1200	min	7.7460	0.1291	
f Fondo en cpm	0.050	1/min				0.0065	0.1302	59
A <sub>0</sub> Act. calibrada Am-241	468	Bq/ml	con	0.1	ml	9.4791	0.0203	Incert. calib. 0.020
λ Const. desintegración	5.4E-05	1/días	en	100	días			Incert. volum. 0.003
C <sub>p</sub> Cuentas patrón	13500	número	en	18	min	116.19	0.0086	Poisson
R <sub>0</sub> Efici. detector	0.269	Bq/s				0.0065	0.0242	1000 Incert. homog. 0.010
F <sub>Ac</sub> Función autoabsorción	0.16	μ	y	0.7	σ		0.0570	Parámetros
m <sub>i</sub> Peso filtro	91.3	mg	a	100.4	mg			Inc. aut.+hom 0.057
F <sub>A</sub> Factor autoab.+homog.	0.703	c/c				0.0401	0.0570	7 Adimensional
C <sub>1</sub> Cuentas totales	322	número	en	1200	min	17.94	0.0557	Poisson
c Detecciones en cpm	0.268	1/min				0.0150	0.0558	321
v Detecciones netas	0.218	1/min				0.0163	0.0748	379 n=c-f
A Actividad	0.072	mBq/m <sup>3</sup>	" + -"	0.015		0.0074	0.1017	55 F. cobert. k = 2.04

## 5. Incertidumbre expandida

El número de grados de libertad de cada incertidumbre de tipo A permite evaluar el número de grados de libertad efectivos de la actividad. En las distribuciones de Poisson el número de grados de libertad es igual al número de detecciones. Los grados de libertad de las incertidumbres de tipo B se consideran infinito, y para efectos de cálculo se toma 1000.

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad \text{Ec. 27}$$

donde

v<sub>ef</sub> número de grados de libertad efectivos  
v<sub>i</sub> número de grados de libertad de la medida i

El factor de cobertura efectivo de la incertidumbre de la actividad se calcula en función del número de grados de libertad para una aproximación de la t de Student.

$$t_{\beta}(v) \approx 2 \cdot \sqrt{\frac{v}{v-2}} \quad \text{Ec. 28}$$

donde

$t_{\beta}(v)$  factor de cobertura del 95% para  $v$  grados de libertad

La *contribución o peso de las incertidumbres parciales* se obtiene calculando por métodos numéricos las derivadas parciales de cada parámetro y expresando el resultado en tantos por ciento con la fórmula:

$$\text{Peso \%} = 100 \cdot \frac{\{f[x_i - u(x_i)] - f[x_i + u(x_i)]\}^2}{[2 \cdot u(A)]^2} \quad \text{Ec. 29}$$

donde

$f[x_i - u(x_i)]$  valor de la actividad reduciendo la variable  $x_i$  el valor de su desviación típica  $u(x_i)$   
 $f[x_i + u(x_i)]$  valor de la actividad aumentando la variable  $x_i$  el valor de su desviación típica  $u(x_i)$   
 $u(A)$  valor de la desviación típica de la actividad

Actividad alfa = $(1000/60) \cdot (c-f)/(V \cdot R_D \cdot R_0 \cdot R_A) = (100/6) \cdot n/(V \cdot R_D \cdot R_0 \cdot R_A)$									
Variable	Unid.	Valor	Incert. típica		G.L.	Cálculo derivada		Peso	
$x_i$		$x_i$	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$	$v$	$f(x_i - u(x_i))$	$f(x_i + u(x_i))$	%	
c	Detecciones en cpm	1/min	0.2683	0.0150	0.0558	321	0.0675	0.0774	45.52
f	Fondo en cpm	1/min	0.0500	0.0065	0.1302	59	0.0746	0.0703	8.60
n	Detecciones netas	1/min	0.2183	0.0163	0.0748	379	0.0670	0.0779	54.11
V	Volumen aspirado	m <sup>3</sup>	292.32	7.0791	0.0242	1	0.0742	0.0707	5.68
R <sub>D</sub>	Efici. detector	1/(Bq.s)	0.2685	0.0065	0.0242	1000	0.0742	0.0707	5.66
R <sub>0</sub>	Rend. concentración	mg/mg	0.9100	0.0164	0.0180	9	0.0738	0.0712	3.14
F <sub>A</sub>	Facrt. autoab.+homog.	c/c	0.7033	0.0401	0.0570	7	0.0768	0.0685	31.63
A	Actividad	mBq/m <sup>3</sup>	0.0724	0.0074	0.1017	55			Grado lib.=55
	Actividad alfa =		0.0724	" + -"	0.0150	mBq/m <sup>3</sup>			$k_{\text{efec}}=2.036$

## 6. Analisis de resultados

El cuadro para calcular las incertidumbres de la actividad alfa total indica que hay tres grupos de incertidumbres que influyen mayoritariamente en el proceso:

1. La incertidumbre del recuento de las detecciones se calcula como en una distribución de Poisson, y su contribución a la incertidumbre de la actividad es mayoritaria, del 54%. Se reduce cuando la muestra tiene más actividad o se aumenta el tiempo de medida.
2. Las incertidumbres del proceso de la toma de la muestra, de la calibración del detector y de la concentración de la muestra son parecidas y varían del 3% al 5%, siendo su contribución total del 14%. Reducir este valor es difícil.



3. La incertidumbre producida por la diferencia en la autoabsorción de las emisiones alfa asociada a la falta de homogeneidad en el espesor de la muestra es difícil de calcular y difícil de reducir. Su valor contribuye un 32% en la incertidumbre de la actividad alfa.

El número de grados de libertad para obtener cada parámetro y el cálculo del número de grados de libertad efectivos de la actividad alfa total, apenas influye en el cálculo del factor de cobertura para un intervalo de confianza del 95%.

En este cálculo, el valor de la incertidumbre tiene asociado un número de grados de libertad efectivos de 55, cuyo factor de cobertura efectivo para un intervalo de confianza del 95%, es 2,04, valor próximo al factor de cobertura 1,96 o 2,0 cuando hay infinitos grados de libertad.



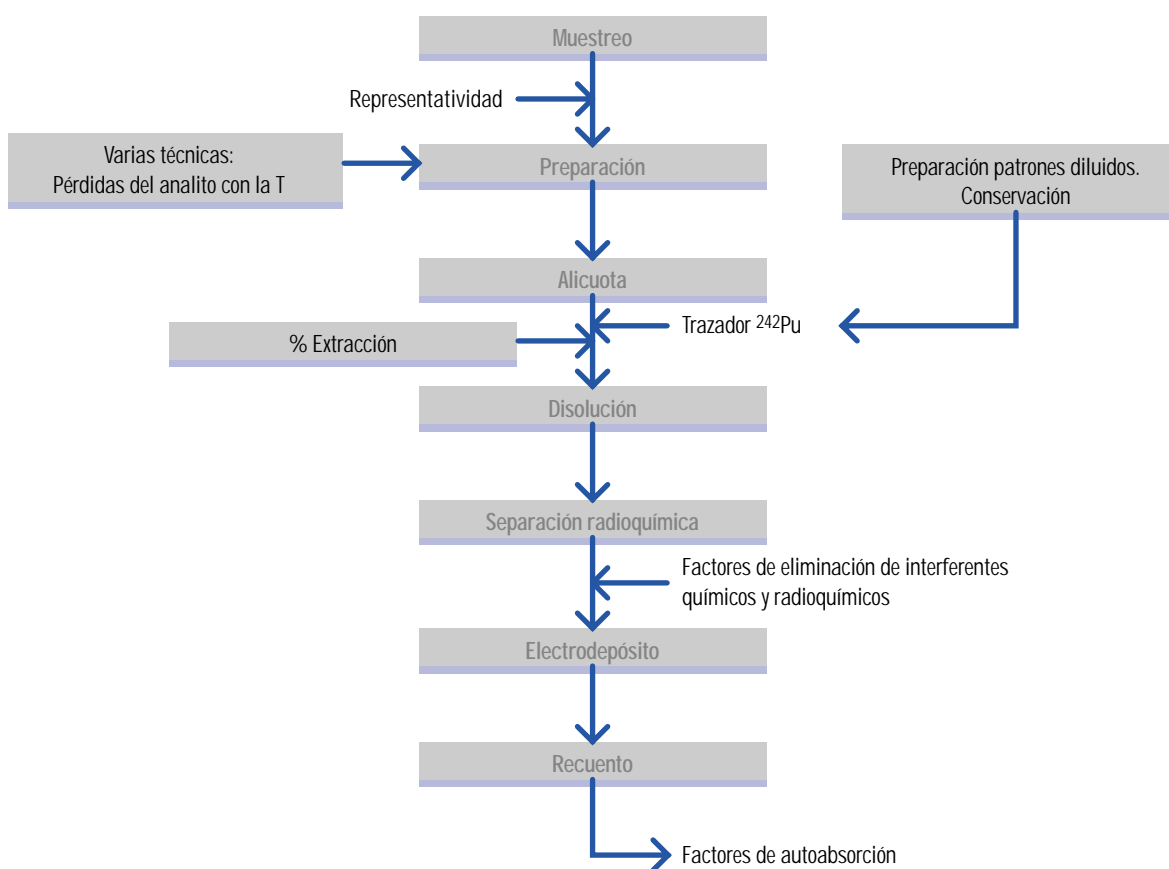
## Anexo III. Radioquímica con trazador. Determinación de $^{239+240}\text{Pu}$

### 1. Objeto de la medida y metodología utilizada

El objeto de la medida es la determinación de la concentración de actividad de una muestra ambiental utilizando trazador radiactivo.

El análisis radioquímico de una muestra ambiental empleando un trazador radiactivo es un proceso complejo. Su resultado final es una concentración de actividad que está afectada por una serie de incertidumbres, derivadas tanto del propio muestreo, como del proceso de medida, del empleo de material volumétrico, de la instrumentación, de la preparación del trazador, etc. Un esquema del proceso total se muestra en la figura.

El proponer un ejemplo práctico general de determinación de incertidumbres para este caso particular es una tarea complicada, ya que existen multitud de casos en los que se presentan analitos de químicas muy diferentes, se emplean trazadores de diversas procedencias y los cálculos de actividad se realizan o de manera manual (integración directa de los picos del analito y trazador) o mediante programas de cálculo.



La incorporación de las buenas prácticas de laboratorio a la rutina de análisis, el buen criterio y experiencia del analista son fundamentales a la hora de establecer las incertidumbres de la concentración de actividad. Hay factores que pueden influir en un análisis radioquímico como —por ejemplo— el equilibrio muestra/trazador o la extracción total del analito de la muestra, establecer su incertidumbre sería encomiable, pero no es el objeto de esta guía.

En este anexo se ha utilizado para el cálculo de la incertidumbre de la concentración de actividad, los dos métodos propuestos en esta guía práctica: el analítico y el numérico, siguiendo en ambos casos las recomendaciones de la normativa del EURACHEM. Este método engloba las incertidumbres de las variables con mayor peso en la incertidumbre combinada (un 90%): recuento del trazador y muestra, masa de la muestra analizada, volumen del trazador y preparación del trazador.

La descripción del cálculo de incertidumbre se realiza con un ejemplo tomado de un caso real procedente de un laboratorio de radioquímica que analiza una muestra ambiental. Este laboratorio ha analizado mediante una metodología estándar 5 gramos de sedimento. El analito a determinar es el  $^{239,240}\text{Pu}$  y por tanto se ha empleado una disolución diluida de un patrón cuyo certificado de concentración de actividad se encuentra disponible así como sus incertidumbres asociadas. Una vez realizado el proceso de extracción y de eliminación de interferentes químicos y radioquímicos, la muestra se electrodeposita sobre un disco de acero y se cuenta en un espectrómetro alfa. El área de los picos de interés se puede realizar de varias maneras: manual, con ajuste a una curva determinada o simplemente calculando el área bruta. El estudio de cómo cada método de recuento influye en la incertidumbre se analizará en otra ocasión.

Los datos en los que se basa el ejemplo son los siguientes:

- Peso de la muestra 5 g, pesados en una balanza de resolución:  $\pm 0,1$  g
- Volumen del trazador añadido: 50  $\mu\text{L}$  de una disolución trazable procedente del NIST con su correspondiente certificado.
- Concentración del trazador certificada:  $25,58 \pm 0,28 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$
- Volumen del matraz utilizado en la dilución del trazador patrón:  $100 \pm 0,1 \text{ mL}$
- Balanza analítica utilizada para la pesada del trazador, resolución:  $\pm 0,00001 \text{ g}$
- Recuento del pico de  $^{239,240}\text{Pu} = 309$  cuentas; Fondo = 0 cuentas
- Recuento del pico del trazador  $^{242}\text{Pu} = 1437$  cuentas; Fondo = 2 cuentas

## 2. Procedimiento de cálculo de la incertidumbre por el método A

### 2.1. Expresión matemática de la dependencia del mensurando respecto de las magnitudes de entrada

El mensurando es la concentración de actividad  $A$  del analito  $^{239,240}\text{Pu}$ . La concentración de actividad ha sido calculada empleando la siguiente fórmula:

$$A_{239,240\text{Pu}} = \frac{C_{239,240\text{Pu}} - CF_{239,240\text{Pu}}}{C_{242\text{Pu}} - CF_{242\text{Pu}}} A_{\text{trazador diluido}} \cdot v_{\text{trazador añadido}} \frac{1}{m_{\text{muestra}}}$$

Donde:

- A= Concentración de actividad del  $^{239,240}\text{Pu}$   
 C = Cuentas obtenidas por integración manual o mediante programa en el pico correspondiente bien del trazador  $^{242}\text{Pu}$  o bien del analito  $^{239,240}\text{Pu}$   
 CF= Cuentas de fondo obtenidas por integración manual o mediante programa en el pico correspondiente bien del trazador  $^{242}\text{Pu}$  o bien del analito  $^{239,240}\text{Pu}$   
 v = volumen del trazador  $^{242}\text{Pu}$   
 m = masa utilizada en el análisis

En este ejemplo concreto:

$$A_{^{239,240}\text{Pu}} = \frac{309 - 0}{1437 - 2} \cdot 0,3727 \cdot 0,05 \frac{1}{0,005} = 0,803 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

## 2.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

Para este caso particular se han considerado las siguientes:

- Incertidumbre debida al recuento del analito  $u_{C_{^{239,240}\text{Pu}}} = \sqrt{C_{^{239,240}\text{Pu}}}$
- Incertidumbre debida al recuento del fondo del analito  $u_{CF_{^{239,240}\text{Pu}}} = \sqrt{CF_{^{239,240}\text{Pu}}}$
- Incertidumbre debida al recuento del trazador  $u_{C_{^{242}\text{Pu}}} = \sqrt{C_{^{242}\text{Pu}}}$
- Incertidumbre debida al recuento del fondo del trazador  $u_{CF_{^{242}\text{Pu}}} = \sqrt{CF_{^{242}\text{Pu}}}$
- Incertidumbre debida al trazador añadido  $u_{\text{trazador añadido}}$  ( Si no se realiza dilución la incertidumbre debe ser certificada por el Organismo que preparó el patrón) =0,0046
- Incertidumbre debida a la alícuota de trazador añadida a la muestra a analizar  $u_{\text{volumen del trazador}}=0,001$
- Incertidumbre debida a la alícuota de muestra tomada para el análisis  $u_{\text{masa}}=0,00012$

Las tres últimas incertidumbres son compuestas y se deben desglosar según la guía EURACHEM para la medida de volúmenes y masas. El esquema de cómo se realiza este cálculo compuesto se muestra en la tabla 1.

## 2.3. Cálculo de las derivadas parciales o coeficientes de sensibilidad

$$\frac{\partial A_{^{239,240}\text{Pu}}}{\partial C_{^{239,240}\text{Pu}}} = \frac{A_{\text{trazador diluido}} \cdot v_{\text{trazador añadido}}}{(C_{^{242}\text{Pu}} - CF_{^{242}\text{Pu}}) \cdot m_{\text{muestra}}} \quad \text{Valor numérico}=2,59 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{\partial A_{^{239,240}\text{Pu}}}{\partial CF_{^{239,240}\text{Pu}}} = \frac{A_{\text{trazador diluido}} \cdot v_{\text{trazador añadido}}}{(C_{^{242}\text{Pu}} - CF_{^{242}\text{Pu}}) \cdot m_{\text{muestra}}} \quad \text{Valor numérico}=2,59 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial C_{242\text{Pu}}} = \frac{(C_{239,240\text{Pu}} - CF_{239,240\text{Pu}}) \cdot A_{\text{trazador diluido}} \cdot v_{\text{trazador añadido}}}{(C_{242\text{Pu}} - CF_{242\text{Pu}})^2 \cdot m_{\text{muestra}}} \quad \text{Valor numérico} = 5,59 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial CF_{242\text{Pu}}} = \frac{(C_{239,240\text{Pu}} - CF_{239,240\text{Pu}}) \cdot A_{\text{trazador diluido}} \cdot v_{\text{trazador añadido}}}{(C_{242\text{Pu}} - CF_{242\text{Pu}})^2 \cdot m_{\text{muestra}}} \quad \text{Valor numérico} = 5,59 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial A_{\text{trazador diluido}}} = \frac{(C_{239,240\text{Pu}} - CF_{239,240\text{Pu}}) \cdot v_{\text{trazador añadido}}}{(C_{242\text{Pu}} - CF_{242\text{Pu}}) \cdot m_{\text{muestra}}} \quad \text{Valor numérico} = 2,15$$

$$\frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial A_{\text{trazador añadido}}} = \frac{(C_{239,240\text{Pu}} - CF_{239,240\text{Pu}}) \cdot A_{\text{trazador diluido}}}{(C_{242\text{Pu}} - CF_{242\text{Pu}}) \cdot m_{\text{muestra}}} \quad \text{Valor numérico} = 16,05$$

$$\frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial m_{\text{muestra}}} = \frac{(C_{239,240\text{Pu}} - CF_{239,240\text{Pu}}) \cdot A_{\text{trazador diluido}} \cdot v_{\text{trazador añadido}}}{(C_{242\text{Pu}} - CF_{242\text{Pu}}) \cdot m_{\text{muestra}}^2} \quad \text{Valor numérico} = 160,5$$

#### 2.4. Cálculo de la incertidumbre combinada

La expresión que determina matemáticamente la incertidumbre de la actividad es la que a continuación se indica, siempre y cuando se considere a las variables que intervienen en el cálculo de actividad como independientes y las derivadas parciales cruzadas iguales a cero.

$$u^2 A_{239,240\text{Pu}} = \left( \frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial C_{239,240\text{Pu}}} \right)^2 u^2 C_{239,240\text{Pu}} + \left( \frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial CF_{239,240\text{Pu}}} \right)^2 u^2 CF_{239,240\text{Pu}} + \left( \frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial C_{242\text{Pu}}} \right)^2 u^2 C_{242\text{Pu}} + \left( \frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial CF_{242\text{Pu}}} \right)^2 u^2 CF_{242\text{Pu}} + \left( \frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial A_{\text{trazador diluido}}} \right)^2 u^2 A_{\text{trazador diluido}} + \left( \frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial v_{\text{trazador añadido}}} \right)^2 u^2 v_{\text{trazador añadido}} + \left( \frac{\partial A_{239,240\text{Pu}}}{\partial m_{\text{muestra}}} \right)^2 u^2 m_{\text{muestra}}$$

Realizando sus correspondientes simplificaciones:

$$u A_{239,240\text{Pu}} = A_{239,240\text{Pu}} \cdot \sqrt{\frac{(u C_{239,240\text{Pu}})^2 + (u CF_{239,240\text{Pu}})^2}{(C_{239,240\text{Pu}} - CF_{239,240\text{Pu}})^2} + \frac{(u C_{242\text{Pu}})^2 + (u CF_{242\text{Pu}})^2}{(C_{242\text{Pu}} - CF_{242\text{Pu}})^2} + \left( \frac{u A_{\text{trazador añadido}}}{A_{\text{trazador añadido}}} \right)^2 + \left( \frac{u v_{\text{trazador añadido}}}{v_{\text{trazador añadido}}} \right)^2 + \left( \frac{u m_{\text{muestra}}}{m} \right)^2}$$

La incertidumbre de esta actividad vendrá dada en función de la incertidumbre de cada variable.

$$u A_{239,240\text{Pu}} = A_{239,240\text{Pu}} \cdot \sqrt{\frac{C_{239,240\text{Pu}} + CF_{239,240\text{Pu}}}{(C_{239,240\text{Pu}} - CF_{239,240\text{Pu}})^2} + \frac{C_{242\text{Pu}} + CF_{242\text{Pu}}}{(C_{242\text{Pu}} - CF_{242\text{Pu}})^2} + \left( \frac{u A_{\text{trazador añadido}}}{A_{\text{trazador añadido}}} \right)^2 + \left( \frac{u v_{\text{trazador añadido}}}{v_{\text{trazador añadido}}} \right)^2 + \left( \frac{u m_{\text{muestra}}}{m} \right)^2}$$

Con los datos de este ejemplo y aplicando esta fórmula se obtiene:

$$u A_{239,240\text{Pu}} = \left( \frac{309 - 0}{1437 - 2} \right) \cdot 0,3727 \cdot 0,05 \cdot \frac{1}{0,005} \cdot \sqrt{\frac{309 - 0}{(309 - 0)^2} + \frac{1437 - 2}{(1437 - 2)^2} + \left( \frac{0,0046}{0,3727} \right)^2 + \left( \frac{0,001}{0,05} \right)^2 + \left( \frac{0,00012}{0,005} \right)^2} = 0,057$$

El valor de la incertidumbre combinada también puede realizarse calculando el producto de los coeficientes de sensibilidad y la incertidumbre de cada variable:

$$u^2 A_{239,240\text{Pu}} = \sum (c_i \cdot u(x_i))^2 = 0,0032 \quad \text{con lo que la incertidumbre combinada reproduce el valor anterior} \quad u A_{239,240\text{Pu}} = 0,057$$

## 2.5. Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida  $UA_{239,240Pu}$  se calcula multiplicando la incertidumbre combinada por un factor de cobertura que denominamos  $k$ , que puede tomar los valores  $k=1,2,3,4\dots$ etc dependiendo del nivel de confianza que se especifique.

Como requisito previo a la estimación del nivel de confianza se debe establecer el valor de los grados de libertad. Los grados de libertad se calculan sustrayendo del número de observaciones independientes los parámetros, según se indica en la página 9 de esta guía.

El número de grados de libertad efectivos será (tabla 1):

$$v_{\text{efectivos}} = \frac{u^4 C}{\sum \frac{u_i^4}{v_i}} = \frac{1,038 \cdot 10^{-5}}{5,09 \cdot 10^{-7}} \approx 20$$

Cuando se calcula el área de un pico en cada calibración el programa determina de 3 a 4 parámetros de forma libre usando un método no lineal de mínimos cuadrados. En este ejemplo se ha considerado que la integración se ha realizado en 15 canales y se han determinado 4 parámetros, con lo que los grados de libertad en los picos del plutonio son 11.

En la región del pico existen una serie de datos  $(x_i, y_i)$  que representan el canal y en número de cuentas por canal respectivamente. Los programas ajustan estos puntos aplicando un modelo matemático. Esto significa que existe una función  $F$  tal que  $F(x_i, \alpha_1, \alpha_2, K, \alpha_m) = y_i$ . Los  $\alpha$ 's son parámetros libres que se deben determinar del mejor ajuste al conjunto de datos.

Según los grados de libertad efectivos se busca en la tabla que para el nivel de confianza del 95% el valor  $t_p(20) \approx 2$ , por lo que se estima que el valor de la incertidumbre expandida  $UA_{239,240Pu} = 2 \cdot 0,057 = 0,114$  corresponde a ese nivel de confianza.

El valor por tanto de la medida de la concentración de actividad del plutonio con un 95% de nivel de confianza será:

$$A_{239,240Pu} = 0,803 \pm 0,114 (\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$$

## 2.6. Resumen de componentes de incertidumbre y su efecto sobre el resultado

En la tabla siguiente (tabla 1) se ha realizado un esquema de los diversos factores considerados en el cálculo numérico. La incertidumbre de la concentración de actividad se ha denominado  $uA_{239+240Pu}$  y los valores de los coeficientes de sensibilidad  $c_i$ . Las filas que se representan como sombreadas corresponden a las variables que se han considerado con mayor peso estadístico en el cálculo de la incertidumbre y en columnas se han representado sucesivamente: El símbolo de la variable, su valor, la incertidumbre típica, tipo de incertidumbre A o B, factores que se han utilizado para su conversión a incertidumbre típica, el coeficiente de sensibilidad calculado según el apartado 2.3, el valor de la incertidumbre de cada variable, los grados de libertad y el porcentaje de contribución a la incertidumbre total.

Tabla 1. Componentes de incertidumbre individuales, sus factores de sensibilidad y contribuciones al cuadrado de la incertidumbre combinada

Símbolo	Valor de la variable	Incertidumbre estándar	Tipo	Factor de conversión a incertidumbre típica	Coefficiente de sensibilidad $C_i = \partial C / \partial x_i$	Valor de $u(x_i)$	$u_i =  C_i u(x_i)$	Grados de libertad $\nu_i$	Porcentaje de contribución a $(u^2)_{A_{239+240Pu}}$
masa ( $m_{\text{muestra}}$ ):	0,005 kg	0,00012	A,B	1	160,5	0,00012	0,01926	2	11,4%
a) Peso de la tara									
b) Peso de la tara + muestra									
b.1) Fabricante		0,0001	B						
b.2) Escala del Granatario		0,0001	B	1/ $\sqrt{3}$					
b.3) Linealidad		(0,1*0,1)/1000	B						
Incertidumbre combinada		0,00012							
Concentración del trazador ( $A_{\text{trazador(diluido)}}$ )	0,3727 Bq mL <sup>-1</sup>	0,0046	A,B	1	2,15	0,0046	0,00989	5	3,0%
a) Concentración certificada	25,58 Bq g <sup>-1</sup>	0,28	A,B						
b) Peso de la alicuota tomada	1,45687 g		A,B						
b.1) Fabricante		0,00001	B						
b.2) Según escala de la balanza		(0,02/0,1)/1000	A	1/ $\sqrt{3}$					
b.3) Linealidad		(0,03/0,2)/1000	B	1/ $\sqrt{3}$					
Incertidumbre combinada		0,00025							
c) Volumen final de dilución	100 mL		A,B						
c.1) Matraz empleado (Fabricante)		0,01	B	1/ $\sqrt{3}$					
c.2) Variación del volumen con la T 10°C		0,107	B	1/ $\sqrt{3}$					
c.3) Variación de serie de llenado de matraz		0,001	A						
Incertidumbre combinada		0,59							
Volumen de trazador ( $V_{\text{matraz(transferida)}}$ )	0,05 mL	0,001	A,B	1	16,05	0,001	0,01605	2	7,9%
i) Volumen pipeteado		0,00029	B	1/ $\sqrt{3}$					
ii) Llenado y pesada		0,001	A						
iii) Variación de "10°C"		0,000054	B	1/ $\sqrt{3}$					
Incertidumbre combinada		0,001							
Recuento			A	1					77,8%
$C_{239+240Pu}$	309	$\sqrt{309}$	A			$\sqrt{309}$	0,0455	=(15-4)=11	64%
$CF_{239+240Pu}$	0	$\sqrt{0}$	A			$\sqrt{0}$	0		0%
$C_{242Pu}$	1437	$\sqrt{1437}$	A			$\sqrt{1437}$	0,02119	=(15-4)=11	13,8%
$CF_{242Pu}$	2	$\sqrt{2}$	A			$\sqrt{2}$	0,00790		0,02
						$u^2 A_{239+240Pu} = \sum u_i^2$	0,0032		
						$u A_{239+240Pu}$	0,057		

### 3. Procedimiento de cálculo de la incertidumbre por el método B

La manera de proceder para el cálculo de la incertidumbre asociada a una medida de concentración de actividad mediante hojas de cálculo, así como su fundamento teórico, se ha explicado detalladamente en la sección general de los anexos.

En este apartado se recoge la manera práctica de proceder. Se han diseñado para su mejor comprensión tablas duplicadas: una que introduce los valores numéricos y otra su expresión matemática en lenguaje “hoja de cálculo”.

Se han realizado varias tablas (2.a, 2.b, 3.a, 3.b, 4, 5, 6 y 7), en las que se recogen cada una de las incertidumbres que intervienen en la fórmula general del cálculo de actividad. La tabla 2.a recoge la hoja empleada en el cálculo de la concentración de actividad del plutonio, las sucesivas muestras cómo se realiza el cálculo de la incertidumbre de: el trazador (tablas 3.a, 3.b, 4 y 5), la medida de volumen de la pipeta con que se añade una alícuota del mismo a la muestra (tabla 6) y la medida de las diferentes masas que intervienen (tabla 7).

Las variables se han introducido en sendas filas y columnas de la hoja de cálculo ordenadas de la manera que la guía EURACHEM recomienda. Se coloca en las casillas C2, D2, E2, F2, G2, H2 e I2 los valores de las variables y en las casillas C3, D3, E3, F3, G3, H3 e I3 su incertidumbre asociada. En las casillas correspondientes a la columna B ( B5, B6, B7, B8, B9, B10 y B11) el valor de la variable empleado para el cálculo de la concentración de actividad. A continuación se realiza el cálculo de la actividad cambiando una sola de las variables y observando cómo afecta a la actividad total. Una vez se ha realizado el cálculo de:

$$(A_{239,240\text{Pu}} + u_{239,240\text{Pu}}) - A_{239,240\text{Pu}}$$

donde  $u$  es la incertidumbre obtenida por la incertidumbre de una sola de las variables, se procede al cálculo de los cuadrados y a obtener el peso en porcentaje sobre la incertidumbre total que tiene cada una de ellas.

#### 3.1. Expresión matemática de la dependencia del mensurando respecto a las magnitudes de entrada e identificación de las fuentes de incertidumbre

Se han aplicado los apartados 2.1 y 2.2 del método A en lo que se refiere a la expresión matemática del mensurando con respecto a las magnitudes de entrada y la identificación de las fuentes de incertidumbre. Se puede observar la concordancia de los valores obtenidos por ambos métodos.

#### 3.2. Cálculo de la incertidumbre combinada

Una vez desglosada la incertidumbre combinada, se obtiene las de cada variable en hojas de cálculo: Incertidumbre debida a la preparación del trazador, incertidumbre debida a la toma de la alícuota del trazador y la de la masa tomada para el análisis.

Se ha añadido para facilitar su comprensión la traducción del apéndice G de la guía EURACHEM para la determinación de las incertidumbres de pesada y de volumen. Estas indicaciones son válidas cuando no se poseen los certificados de calibración de las balanzas y del material volumétrico y se quiere determinar su incertidumbre asociada.

Tabla 2.a. Desglose de variables y sus incertidumbres asociadas en una hoja de cálculo siguiendo las recomendaciones de esta guía

A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		CPu239	CF Pu239	CPu242	CF Pu242	A(patrn)	V(patrn)	Masa(muestra)
2	Nominal	309	0	1437	2	0,3727	0,05	0,005
3	u(i)	17,58	0	37,91	1,41	0,0046	0,001	0,00012
4								
5	CPu239	309	309	309	309	309	309	309
6	CF Pu239	0	0	0	0	0	0	0
7	CPu242	1437	1437	1474,9	1437	1437	1437	1437
8	CF Pu242	2	2	2	3,41	2	2	2
9	A(patrn)	0,3727	0,3727	0,3727	0,3727	0,3773	0,3727	0,3727
10	V(patrn)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,051	0,05
11	Masa(muestra)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,00512
12								
13	A(Pu239+240)	0,8025	0,8025	0,7819	0,8033	0,8124	0,8186	0,784
14								
15	A(Pu239+u(Pu239))-A(Pu239)0,0457	0	-0,0207	0,00079	0,0099	0,0161	-0,0188	
16								
17	ld(^2)	0,0021	0	0,00043	6,27E-07	9,81E-05	0,00026	0,00035
18								
19	% de la incertidumbre t relativa64,71	0	13,24	0,019	3,05	8,00	10,98	
20								
21	Suma(^2)	0,0032						
22								
23	u(C)	0,057						
24								
25		ACTIVIDAD	=	0,803	+/-	0,057		



Tabla 2.b. Desglose de ecuaciones empleadas en la hoja de cálculo de la tabla 2.a

A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		CPu239	CF Pu239	CPu242	CF Pu242	A(patrn)	Volumen(patrn)	Masa(muestra)
2	Nominal	309	0	1437	2	0.3727	=0,05	0,005
3	u(i)	=RAIZ(C2)	=RAIZ(D2)	=RAIZ(E2)	=RAIZ(F2)	0,0046	0,001	0,00012
4								
5	CPu239	=C2+C3	=C2	=C2	=C2	=C2	=C2	=C2
6	CF Pu239	=D2	=D2+D3	=D2	=D2	=D2	=D2	=D2
7	CPu242	=E2	=E2	=E2+E3	=E2	=E2	=E2	=E2
8	CF Pu242	=F2	=F2	=F2	=F2+F3	=F2	=F2	=F2
9	A(Patron)	=G2	=G2	=G2	=G2	=G2+G3	=G2	=G2
10	v(Patron)	=H2	=H2	=H2	=H2	=H2	=H2+H3	=H2
11	Masa(muestra)	=I2	=I2	=I2	=I2	=I2	=I2	=I2+I3
12								
13	A(Pu239)	=(B5-B6)/ (B7-B8)*B9*	=(D5-D6)/ (D7-D8)*D9*	=(E5-E6)/ (E7-E8)*E9*	=(F5-F6)/ (F7-F8)*F9*	=(G5-G6)/ (G7-G8)*G9*	=(H5-H6)/ (H7-H8)*H9*	=(I5-I6)/ (I7-I8)*I9*
14		B10*(1/B11)	D10*(1/D11)	E10*(1/E11)	F10*(1/F11)	G10*(1/G11)	H10*(1/H11)	I10*(1/I11)
15	A(Pu239+u(Pu239))-A(Pu239)	=C13-B13	=D13-B13	=E13-B13	=F13-B13	=G13-B13	=H13-B13	=I13-B13
16								
17	ld(^2)	=C15^2	=D15^2	=E15^2	=F15^2	=G15^2	=H15^2	=I15^2
18								
19	% de la incertidumbre t relativa	=C17/\$C\$21*	=D17/\$C\$21*	=E17/\$C\$21*	=F17/\$C\$21*	=G17/\$C\$21*	=H17/\$C\$21*	=I17/\$C\$21*
20		100	100	100	100	100	100	100
21	suma(^2)	=SUMA(C17:I17)						
22								
23	u(C)	=RAIZ(C21)						
24								
25	ACTIVIDAD	=	=	=B13	+/-	=C23		

Incertidumbre debida a la concentración de la actividad del trazador (0,3727 Bq·mL<sup>-1</sup>)

El trazador certificado se ha diluido para añadir a la muestra una cantidad de éste que resulte similar a la concentración de actividad de la muestra. La ampolla que contiene el trazador se abre y se toma una alícuota con un picnómetro, pesándose a continuación. La actividad pesada se diluye con HNO<sub>3</sub> 4N en un matraz aforado de 100 mL. Los resultados de la concentración de actividad del trazador así obtenido se presentan en las siguientes tablas junto con su incertidumbre asociada.

Tabla 3.a. Desglose de las incertidumbres debidas a la preparación del trazador

	A	B	C	D	E
1			Actividad patrón NIST (Bq·g <sup>-1</sup> )	Peso (patrón) g	Volumen(patrón) mL
2		Nominal	25,58	1,45687	100
3		u(i)	0,28	0,00025	0,59
4					
5	Actividad patrón NIST (Bq·g <sup>-1</sup> )	25,58	25,86	25,58	25,58
6	Peso (patrón) g	1,45687	1,45687	1,45712	1,45687
7	Volumen(patrón) mL	100	100	100	100,59
8					
9	A(trazador añadida)	0,37267	0,37675	0,37273	0,37048
10					
11	A(trazador+u(trazador))-A(trazador)		0,00408	6,395E-05	-0,002186
12					
13	ld(^2)		1,66E-05	4,09E-09	4,78E-06
14					
15	Suma(^2)		2,14E-05		
16					
17	u(C)		0,0046		
18		Actividad	0,3727	+/-	0,0046

Tabla 3.b. Ecuaciones empleadas en la tabla 3.a

	A	B	C	D	E
1			Actividad patrón NIST (Bq·g <sup>-1</sup> )	Peso (patrón) g	Volumen(patrón) mL
2		Nominal	25,58	1,45687	100
3		u(i)	0,28	0,00025	0,59
4					
5	=C1	=C2	=(C2+C3)	=C2	=C2
6	=D1	=D2	=D2	=(D2+D3)	=D2
7	=E1	=E2	=E2	=E2	=(E2+E3)
8					
9	A(trazador añadida)	=((B5*B6)/B7)	=((C5*C6)/C7)	=(D5*D6)/D7)	=(E5*E6)/E7)
10					
11	A(trazador+u(trazador))-A(trazador)		=(C10-B10)	=D10-B10	=(E10-B10)
12					
13	ld(^2)		=C12^2	=D12^2	=E12^2
14					
15	Suma(^2)		=SUMA(C14:E14)		
16					
17	u (C)		=RAIZ(C16)		
18		Actividad	=B10	+/-	=C18

### Incertidumbre de la masa del patrón (1,45687 g)

La masa de este patrón tiene a su vez una incertidumbre que se determina considerando la incertidumbre del peso en la balanza dada por el propio fabricante, su linealidad y la desviación que se produce al pesar varias tandas de la misma muestra en días consecutivos.

Tabla 4. Desglose de incertidumbres de la masa del patrón

	A	B	C	D	E
1			Gramos de patrón tomados en su preparación		
2		Nominal	1,45687		
3		u(i)	0,00001	Incertidumbre dada por el fabricante	
4					
5	Desviación estándar		0,0002	Valor balanza	
6	Linealidad		0,00015	Dada por el fabricante	
7	U		6,26E-08		
8	1s		0,0002502		
9					
10					
11	Gramos pesados		1,45687	+/-	0,00025

	A	B	C	D	E
1			Gramos de patrón tomados en su preparación		
2		Nominal	1,45687		
3		u(i)	0,00001	Incertidumbre dada por el fabricante	
4					
5	Desviación estándar		= (0,02/0,1)/1000	Valor balanza	
6	Linealidad		= (0,03/0,2)/1000	Dada por el fabricante	
7	u total		= SUMA.CUADRADOS(C3:C6)		
8	1s		= RAIZ(C7)		
9					
10					
11	Gramos pesados		=C2	+/-	=C8

### Incertidumbre del volumen del patrón (100 mL)

El volumen del matraz utilizado en la preparación de la dilución del trazador tiene varias fuentes de incertidumbres: una debida a la variación del volumen del matraz con la temperatura, una determinada por el fabricante y otra que se calcula por pesada de una tanda de enrasados realizados en ese matraz.

Tabla 5. Desglose de incertidumbres del volumen del patrón

	A	B	C	D
1	Volumen	100 mL	1s	
2	Variación de una serie de alícuotas (N=10)	100 mL	0,001	
3	Variación con la temperatura (10 °C )	100 mL	0,10714286	
4	Inexactitud del matraz según fabricante	0,01 mL	0,57735027	
5			0,58720859	
6				
7	Volumen añadido	100	+/-	0,59

	A	B	C	D
1	Volumen	100 mL	1s	
2	Variación de una serie de alícuotas (N=10)	100 mL	0,001	
3	Variación con la temperatura (10 °C )	100 mL	$= (B2 * 10 * 2,1 * 0,0001) * (1/RAIZ(3))$	
4	Inexactitud del matraz según fabricante	0,01 mL	$= 0,01 * B2 * (1/RAIZ(3))$	
5			$= RAIZ(SUMA.CUADRADOS(C2:C4))$	
6				
7	Volumen añadido	100	+/-	=C5

La incertidumbre debida a la expansión del agua en ese matraz con 10°C de oscilación de temperatura se debe pasar a incertidumbre típica, así como la dada por el fabricante. La incertidumbre determinada por la variación de las alícuotas es estándar.

Incertidumbres debidas a la medida del volumen de la alícuota añadida a la muestra y del peso de la alícuota de la muestra tomada para su análisis

Las dos últimas incertidumbres son las que proceden de tomar una alícuota de la disolución patrón con una pipeta de 50 µL y de la pesada de la muestra 5g.

Las incertidumbres en la medida del volumen en una pipeta de precisión pueden englosarse en tres factores, inexactitud dada por el fabricante 1%, variación del volumen con la temperatura (suponemos una oscilación de 10°C) y la que se produce real realizada por pesada en una serie de 14 pesando el volumen con una balanza de precisión a una misma temperatura y considerando la densidad del agua a dicha temperatura.

Las dos primeras incertidumbres hay que expresarlas como incertidumbres estándar y la última no es necesario. La hoja de cálculo es la siguiente:

Tabla 6. Desglose de las incertidumbres volúmetricas

	A	B	C	D
1	Volumen	0,0500 mL	1s	
2	Variación de una serie de alícuotas (N=14)	0,05	0,001	
3	Variación con la temperatura (10 °C)	0,05	5,35714E-05	
4	Inexactitud de la pipeta según fabricante	1,00%	0,000288675	
5			0,001042211	
6				
7	Volumen añadido	0,05	+/-	0,0010

	A	B	C	D
1	Volumen	0,0500 mL	1s	
2	Variación de una serie de alícuotas (N=14)	0,05	0,001	
3	Variación con la temperatura (10 °C)	0,05	$=(B2*10*2,1*0,0001)*(1/RAIZ(3))$	
4	Inexactitud de la pipeta según fabricante	0,01	$=0,01*B2*(1/RAIZ(3))$	
5			$=RAIZ(SUMA.CUADRADOS(C2:C4))$	
6				
7	Volumen añadido	0,05	+/-	=C5

La pesada de la muestra se realiza en una balanza cuya incertidumbre es  $\pm 0.1$  g.

Tabla 7. Desglose de las incertidumbres de la determinación de masa

	A	B	C	D	E
1			kg de muestra tomados en análisis		
2		Nominal	0,005		
3		u(i)	0,0001		
4					
5	Desviación estándar		5,7735E-05	Valor Granatario	
6	Linealidad		0,00001		
7			1,3433E-08		
8	1s		0,0001159		
9					
10					
11	Gramos pesados		0,005	+/-	0,00012

	A	B	C	D	E
1			kg de muestra tomados en análisis		
2		Nominal	0,005		
3		U(i)	$=0,1/1000$		
4					
5	Desviación estándar		$=0,0001/RAIZ(3)$	Valor Granatario	
6	Linealidad		$=(0,1*0,1)/1000$		
7			$=SUMA.CUADRADOS(C3:C6)$		
8	1s		$=RAIZ(C7)$		
9					
10					
11	Gramos pesados		=C2	+/-	=C8

Establecer la linealidad y otras incertidumbres ligadas al peso es difícil cuando no se posee la documentación dada por el fabricante. Este es el caso se estudiará qué hacer cuando es imposible obtener ciertos datos.

Según el EURACHEM para calcular las incertidumbres de medida del peso en una balanza analítica se deben realizar una serie de operaciones y aplicar según el caso una incertidumbre típica o realizar una transformación multiplicando por un factor de conversión a incertidumbre típica.

Cuando se quieran utilizar magnitudes derivadas del cálculo de concentración de actividad como relaciones, porcentajes de extracción etc, se recomienda la lectura de los documentos 1 y 2 referentes a estos cálculos.

Recomendaciones de la Guía EURACHEM para el cálculo de masas y volúmenes (en el caso de no poseer especificaciones técnicas). Balanza con precisión  $\pm 0,1$  g

• Masa

Variable	Componentes de la incertidumbre	Causa	Método de determinación	Valores típicos Valor
Masa	Incertidumbre debida a la calibración de la balanza	Exactitud limitada en la calibración	Establecida en el certificado de calibración, convertida a incertidumbre típica	0,1 g
	Linealidad		a) Experimentalmente con un rango de pesas patrón certificadas b) Según la especificación del fabricante	$= \frac{1}{2}(0,1)$ Aprox.
	Legibilidad	Resolución limitada a la escala o a las cifras que muestra el dispositivo lector	Se extrae del último dígito significativo	$= \frac{1}{2}(0,1)$ $= \frac{1}{\sqrt{3}}$
	Deriva diaria (se puede medir con una tanda de muestras patrón entre calibraciones) ó entre varios días	Varios factores incluida la temperatura	Desviación estándar a largo plazo de varias calibraciones Se calcula como una desviación estándar	$= \frac{1}{2}(0,1)$ Aprox.
	Variaciones entre la pesada de una tanda el mismo día. Con una pesa patrón similar al peso de la muestra	Varios factores	Desviación estándar de una muestra medida varias veces o de una pesa patrón	$= \frac{1}{2}(0,1)$ Aprox.
	Efecto de la densidad (vacío o convencional)	No aplicable		

• Volúmen

Variable	Componentes de la incertidumbre	Causa	Método de determinación	Valores típicos	
				Ejemplo	Valor
Volumen	Incertidumbre debida a la calibración	Exactitud limitada en la calibración	Establecida en las especificaciones del fabricante $c$ , convertida a incertidumbre típica Para el vidrio clase A según la norma americana ASTM, la incertidumbre del material volumétrico, el límite es $\frac{V^{0,6}}{200}$	Matraz de 100 mL (Grado A)	$\frac{0,08}{\sqrt{3}}=0,04$
	Temperatura	Variación de la temperatura con respecto a la de calibración del matraz produce una diferencia de volumen en la temperatura estándar	La fórmula que se utiliza para el cálculo de la desviación estándar es la siguiente: $\frac{\Delta T \cdot \alpha \cdot V}{\sqrt{3}}$ Donde $\Delta T$ es el rango posible de variación de la temperatura y $\alpha$ el coeficiente de expansión de volumen del líquido. Este coeficiente es $2.1 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ para el agua y $1 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ para líquidos orgánicos	100 mL agua	$= \frac{100 \cdot 10 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0,12$  Para una variación de temperatura de 10°C con respecto a la de calibración
	Variaciones entre tandas	Varios	Desviación estándar de sucesivas pesadas de una tanda	100 mL	$S=(0,18)$ mL

## Referencias

- C. Gascó, M. P. Antón (1995) “Cálculo de la incertidumbre asociada al recuento en medidas de radiactividad ambiental y funciones basadas en ella. Procedimiento práctico” Report CIEMAT-775. ISSN 0214-087X.
- C. Gascó, M. P. Antón (1997) “Cálculo de la incertidumbre asociada al recuento en medidas de radiactividad ambiental y funciones basadas en ella. Procedimiento práctico II” Report CIEMAT-840. ISSN 1135-942.

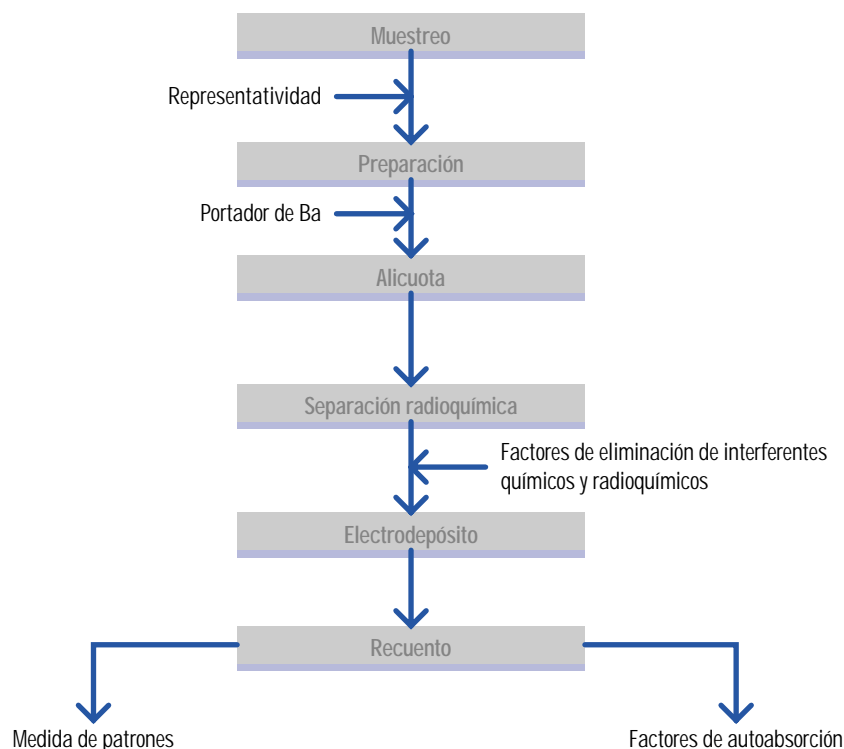
## Anexo IV. Radioquímica con portador. Determinación de $^{224}\text{Ra}$ y $^{226}\text{Ra}$

### 1. Objeto de la medida y metodología utilizada

El objeto de la medida es la determinación de la concentración de actividad de  $^{224}\text{Ra}$  y  $^{226}\text{Ra}$  en una muestra ambiental utilizando portador de Ba.

El análisis radioquímico de una muestra ambiental empleando un portador inactivo es un proceso complejo que depende tanto del método analítico empleado como de las etapas adicionales que se hayan efectuado con la muestra. La concentración de actividad calculada después del proceso analítico, viene afectada por una serie de incertidumbres derivadas de: el muestreo, el proceso analítico (determinación de pesos, medidas volumétricas, preparación del portador, etc.) la medida y la instrumentación.

Un esquema general del procedimiento seguido en un laboratorio desde la recepción de la muestra hasta su análisis con portador sería el siguiente:



En el caso concreto de este anexo, el cálculo de la concentración de actividad y su incertidumbre asociada se inicia con la toma de una alícuota representativa de la muestra y finaliza con un recuento de la misma en contador de ZnS.



El cálculo de incertidumbres se ha realizado tomando como ejemplo un caso real procedente de un laboratorio radioquímico que ha determinado la concentración de actividad en una muestra ambiental.

Este laboratorio ha analizado mediante una metodología estándar 1 litro de agua. Los analitos a determinar han sido: el  $^{224}\text{Ra}$  y el  $^{226}\text{Ra}$ , se ha empleado el Ba como portador inactivo y se han precipitado ambos radionucleidos como sulfatos después de un proceso de separación. La actividad de la muestra se ha determinado mediante dos medidas consecutivas: una realizada un día después de la precipitación de los sulfatos, y otra, una semana después. Aplicando las ecuaciones de Bateman se obtienen las concentraciones de actividad del  $^{224}\text{Ra}$  y  $^{226}\text{Ra}$ . Para el cálculo de la incertidumbre de la concentración de actividad se han aplicado los dos métodos propuestos en esta guía: el analítico y el numérico.

Los datos de partida utilizados en el ejemplo son los siguientes:

- Volumen de la muestra: 1 L
- Volumen de portador añadido: 2 mL de una disolución portadora de Ba(II) de 5,88 mg /mL
- Actividad del Am-241:  $2034 \pm 30$  dpm con su correspondiente certificado.
- Peso de  $\text{BaSO}_4$  obtenido después del proceso de separación = 19,43 mg
- Fecha y hora de la precipitación = 14/05/01 9:28
- Fecha y hora de la primera medida 15/05/01 16:30
- Fecha y hora de la segunda medida: 24/05/01 16:30
- $C(t_1)$  = Cuentas totales correspondientes al primer recuento debidas a la muestra = 529
- $T_1$  = Tiempo del primer recuento = 1000 minutos
- $C(t_2)$  = Cuentas totales correspondientes al segundo recuento debidas a la muestra = 677
- $T_2$  = Tiempo del segundo recuento = 1000 minutos
- $F(t_1)$  = Cuentas totales del fondo = 77
- Factor de autoabsorción para el precipitado obtenido = 0,6014

## 2. Procedimiento de cálculo de incertidumbre por el método A

### 2.1. Expresión matemática de la dependencia del mesurando respecto a las magnitudes de entrada

La concentración de actividad de los analitos denominadas  $A_{224\text{Ra}}$  y  $A_{226\text{Ra}}$  o actividad por unidad de volumen se calcula empleando las siguientes expresiones (ref. 1):

$$A_{224\text{Ra}} = \frac{A(t_1)F_6(t_2) - A(t_2)F_6(t_1)}{F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)}$$

$$A_{226\text{Ra}} = \frac{A(t_1) - A_{224\text{Ra}}F_4(t_1)}{F_6(t_1)}$$

Donde  $A(t_1)$  y  $A(t_2)$  son las actividades obtenidas en el primer y segundo recuento de la muestra y que han sido calculadas de la siguiente manera:

$$A(t_1) = \frac{1}{60} \frac{\frac{C(t_1)}{T_1} - \frac{CF}{T_F}}{EF_a(m)R_q V}; \quad A(t_2) = \frac{1}{60} \frac{\frac{C(t_2)}{T_2} - \frac{CF}{T_F}}{EF_a(m)R_q V}$$

- $A(t_1)$  es la concentración de actividad del precipitado de  $BaSO_4$  medido en el tiempo  $t_1$  y expresada en  $Bq/m^3$
- $C(t_1)$  = Cuentas totales de la muestra en el primer tiempo de medida  $t_1$
- $T_1$  = Tiempo de medida de la muestra en minutos en el primer recuento
- $CF$  = Cuentas totales del fondo
- $T_F$  = Tiempo de medida del fondo en minutos
- $E$  = Eficiencia de recuento alfa de detección en tanto por uno
- $F_a(m)$  = Factor de autoabsorción en el precipitado de  $BaSO_4$  de la actividad medida
- $R_q$  = Rendimiento de separación radioquímica del Ra en tanto por uno
- $V$  = Volumen de la muestra en  $m^3$
- $t_1$  = Tiempo transcurrido desde el momento de la precipitación hasta la primera medida de la actividad alfa en horas
- $A(t_2)$  es la concentración de actividad del precipitado de  $BaSO_4$  medido en el tiempo  $t_2$  y expresada en  $Bq/m^3$
- $C(t_2)$  = Cuentas totales de la muestra en el segundo tiempo de medida  $t_2$
- $T_2$  = Tiempo de medida de la muestra en minutos en el segundo recuento
- $t_2$  = Tiempo transcurrido desde el momento de la precipitación hasta la segunda medida de la actividad alfa en horas

Los coeficientes denominados F ( $F_4(t_1)$ ,  $F_4(t_2)$ ,  $F_6(t_1)$ ,  $F_6(t_2)$ ), se obtienen de las ecuaciones de equilibrio radiactivo:

Donde:

$$F_4(t_1) = 3e^{-\lambda_1 t_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_2 t_1})$$

$$F_4(t_2) = 3e^{-\lambda_1 t_2} + \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2})$$

$$F_6(t_1) = 4 - 3e^{-\lambda t_1}$$

$$F_6(t_2) = 4 - 3e^{-\lambda t_2}$$

- $t_1$  es el tiempo transcurrido desde el momento de la precipitación hasta la primera medida de la actividad alfa en horas
- $t_2$  es el tiempo transcurrido desde el momento de la precipitación hasta la segunda medida de la actividad alfa en horas
- $\lambda$  es la constante de desintegración del Rn-222;  $\lambda = \text{Ln}2 / (3,824 \cdot 24) \text{ h}^{-1}$
- $\lambda_1$  es la constante de desintegración del Ra-224;  $\lambda_1 = \text{Ln}2 / (3,62 \cdot 24) \text{ h}^{-1}$
- $\lambda_2$  es la constante de desintegración del Pb-212;  $\lambda_2 = \text{Ln}2 / (10,64) \text{ h}^{-1}$

## 2.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

Las fórmulas anteriores ponen de manifiesto la cantidad considerable de variables que intervienen, de las cuáles debe ser calculada su incertidumbre. Estas incertidumbres pueden ser valoradas independientemente, despreciándose aquellas que no se consideren de un peso estadístico elevado en la valoración de la incertidumbre combinada.

Desglose de las incertidumbres:

### A. Incertidumbres de la concentración de actividad $A(t_1)$ del primer recuento

La expresión general de la incertidumbre viene dada por la ecuación n° 6 de esta guía:

$$u^2 A(t_1) = \left[ \frac{\partial A(t_1)}{\partial C(t_1)} \right]^2 u^2 C(t_1) + \left[ \frac{\partial A(t_1)}{\partial T_1} \right]^2 u^2 T_1 + \left[ \frac{\partial A(t_1)}{\partial CF} \right]^2 u^2 CF + \left[ \frac{\partial A(t_1)}{\partial T_F} \right]^2 u^2 T_F + \left[ \frac{\partial A(t_1)}{\partial E} \right]^2 u^2 E + \left[ \frac{\partial A(t_1)}{\partial Fa(m)} \right]^2 u^2 Fa(m) + \left[ \frac{\partial A(t_1)}{\partial R_q} \right]^2 u^2 R_q + \left[ \frac{\partial A(t_1)}{\partial V} \right]^2 u^2 V$$

Haciendo cálculos y simplificando se tiene:

$$u_{A(t_1)} = A(t_1) \sqrt{\frac{\frac{u_{C(t_1)}^2}{T_1^2} + \frac{C^2(t_1)u_{T_1}^2}{T_1^4} + \frac{u_{CF}^2}{T_F^2} + \frac{CF^2 u_{T_F}^2}{T_F^4}}{\left(\frac{C(t_1)}{T_1} - \frac{CF}{T_F}\right)^2} + \left(\frac{u_E}{E}\right)^2 + \left(\frac{u_{Fa(m)}}{Fa(m)}\right)^2 + \left(\frac{u_{R_q}}{R_q}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2}$$

Debiéndose determinar cada una de las incertidumbres que aparecen en la fórmula, desglosando a su vez aquellas que tienen varias contribuciones:

- A.1. Incertidumbre del número total de cuentas  $u_{C(t_1)}$
- A.2. Incertidumbre del tiempo de medida  $u_{T_1}$
- A.3. Incertidumbre del tiempo de medida del fondo  $u_{T_F}$
- A.4. Incertidumbre del número total de cuentas del fondo  $u_F$
- A.5. Incertidumbre de la eficiencia  $u_E$
- A.6. Incertidumbre del factor de autoabsorción  $u_{Fa(m)}$
- A.7. Incertidumbre del rendimiento químico  $u_{R_q}$
- A.8. Incertidumbre del volumen de muestra que se emplea en el análisis  $u_V$

#### A.1. Incertidumbre del número total de cuentas $u_{C(t_1)}$

Se obtiene solamente un valor en término de recuento que es el número total de cuentas. Su incertidumbre asociada viene expresada como la raíz cuadrada de ese valor.

Cuentas totales del primer recuento en el tiempo  $t_1 = 529$

$$u_{C(t_1)} = \sqrt{C(t_1)}$$

$$u_{C(t_1)} = \sqrt{529} = 23$$

#### A.2. y A.3. Incertidumbre del tiempo de medida $u_T$

Se suele considerar que los tiempos de medida de la muestra y el fondo son los mismos, lo cual simplifica la expresión de sus incertidumbres. En el caso de este anexo por tanto,  $T_1 = T_F = T$

El tiempo de medida se mide en la escala que muestra la instrumentación. El tiempo de medida de este ejemplo es de 1000 minutos, y la escala de medida, tiene lectura hasta centésimas de minutos, con lo que se puede suponer que la incertidumbre del tiempo está definida por la última cifra de la escala. Las incertidumbres de todas las medidas de tiempos que aparezcan en el método será la misma.

$$u_T = 0,01 \text{ minutos}$$

#### A.4. Incertidumbre del número total de cuentas del fondo

Aplicando la misma valoración que en el apartado A.1, la incertidumbre será:

Cuentas totales de fondo = 77

$$u_F = \sqrt{CF}$$

$$u_F = \sqrt{77} = 8,77$$

#### A.5. Incertidumbre de la eficiencia de detección del equipo $u_E$

La eficiencia de detección del equipo se ha determinado midiendo una disolución de un patrón de actividad certificada depositado sobre el disco o plancheta de la misma geometría en la que se mide la muestra.

E (eficiencia de detección) viene dada por la siguiente fórmula:

$$E = \frac{\frac{C_{241Am}}{T_{241Am}}}{A_{241AmPatrón}}$$

Donde:

$C_{241Am}$ =	Son las cuentas totales del patrón obtenidas en su medida
$T_{241Am}$ =	Tiempo de recuento del patrón en minutos.
$A_{241AmPatrón}$ =	Actividad depositada en una plancheta de similar geometría a la de la medida de la muestra. Se puede tener una plancheta con la actividad certificada y su correspondiente incertidumbre o bien, como se ha explicado en el anexo III se prepara a partir de una dilución de un patrón cuya actividad está certificada. En este caso hay que desglosar cada una de las incertidumbres debidas a la determinación de la masa añadida a la plancheta.

La incertidumbre de la eficiencia vendrá dada por una expresión del tipo:

$$u_E = E \sqrt{\left(\frac{u_{C_{241Am}}}{C_{241Am}}\right)^2 + \left(\frac{u_{T_{241Am}}}{T_{241Am}}\right)^2 + \left(\frac{u_{A_{patrón}}}{A_{patrón}}\right)^2}$$

Donde:

$$u_{C_{241Am}} = \sqrt{C_{241Am}}$$

$$u_{C_{241Am}} = \sqrt{136518} = 369,48$$

$u_{C_{241Am}}$  = Incertidumbre del número de cuentas del patrón obtenidas al medirlo en el detector donde se ha medido la muestra. Al ser una medida única su valor de incertidumbre será la raíz cuadrada de su valor. La medida que nos da la lectura de la escala del equipo es: 136518 cuentas

$u_{T_{241Am}}$  = Incertidumbre del tiempo de medida del patrón, se aplica las mismas consideraciones efectuadas en el tiempo de medida de la muestra y la escala de tiempos que utiliza la instrumentación.

$u_{T_{241Am}}$  = 0,01 minutos

En nuestro caso partimos de una plancheta con el certificado en el que tenemos la actividad y la incertidumbre

$$u_{Actividad_{241Am}} = 30 \text{ dpm}$$

La actividad certificada del patrón de  $^{241}\text{Am}$  es 2034,62 dpm

El tiempo de medida de la plancheta con el patrón es de 200 minutos

Sustituyendo en la fórmula correspondiente de incertidumbre de la eficiencia se obtiene en este caso concreto:

$$E = 0,33$$

$$u_E = 0,00495$$

#### A.6. Incertidumbre del factor de autoabsorción $u_{Fa(m)}$

El factor de autoabsorción se ha calculado empleando curvas ajustadas a puntos experimentales. Estos puntos se han obtenido preparando series con una misma cantidad de patrón y espesores crecientes de una sal similar a la utilizada  $\text{BaSO}_4$ . En el ejemplo se ha empleado alícuotas de la disolución patrón Am-241 y cantidades crecientes de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . El factor de autoabsorción mide la disminución de la eficiencia de recuento por efecto de la masa depositada en las planchetas de acero. La curva se obtiene representando en ordenadas los valores de la autoabsorción y en abscisas los valores de los mg depositados en las planchetas de acero. Los puntos se ajustan a la curva mediante un programa de cálculo, obteniéndose el valor del polinomio. Para cada valor de X que es el peso de sulfato de bario-radio en la plancheta, el pro-

grama devuelve el valor de la autoabsorción y su incertidumbre asociada teniendo en cuenta los ajustes efectuados.

En el ejemplo: Un valor obtenido de 19,43 mg de BaSO<sub>4</sub> en el disco tiene una autoabsorción de:

F<sub>a</sub> = 0,601346 y su incertidumbre u<sub>F<sub>a</sub></sub> = 0,01748

#### A.7. Incertidumbre del rendimiento químico u<sub>Rq</sub>

El rendimiento químico se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_q = \frac{\text{Peso}_{\text{BaSO}_4} \text{ en disco (mg)}}{\text{Peso}_{\text{BaSO}_4} \text{ portador (19,97 mg)}}$$

El portador se ha preparado pesando 5,23 g de BaCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O y disolviendo esta cantidad en agua. La disolución resultante se ha introducido en una matraz aforado de 500 mL. En el ejemplo se tomaron 2 mL de esta disolución portadora.

Pesos moleculares utilizados en el cálculo:

BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O = 244,2 g

BaSO<sub>4</sub> = 233,2 g

$$\text{Peso}_{\text{BaSO}_4} (\text{añadido}) = \frac{5,23\text{g}}{500\text{ml}} \cdot \frac{244,2(\text{Pm})}{233,2(\text{Pm})} = 0,0428 \cdot 10^{-3} (\text{moles / ml}) \text{Ba}^{2+} \cdot 233,2(\text{Pm}) \cdot 2\text{mL} = 19,97\text{mg}$$

La ecuación que determina el peso de BaSO<sub>4</sub> añadido es:

$$\text{Peso}(\text{mgBaSO}_4) = \frac{A}{K_1 B} K_2 C$$

Donde:

A= Peso del CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Incertidumbre pesada)

B= Matraz de 500 mL (Incertidumbre volumen) expresado en mL

C= Pipeta de 2 mL (Incertidumbre volumen)

Consideramos que la incertidumbre de los pesos moleculares es despreciable frente a la de las otras variables.

K<sub>1</sub>= Peso molecular del cloruro bórico dihidratado

K<sub>2</sub>= Peso molecular del sulfato bórico anhidro

Si se introduce D= Peso de BaSO<sub>4</sub> encontrado tras el análisis,

La fórmula final del R<sub>q</sub> será una función del tipo:

$$R_q = \frac{\text{Peso}(\text{mg}_{\text{BaSO}_4}) \text{ encontrado}}{\text{Peso}(\text{mg}_{\text{BaSO}_4}) \text{ añadido}} = \frac{D(\text{g})}{\frac{A}{K_1 B} K_2 C(\text{g})} = \frac{K_1}{K_2} \frac{DB}{AC}$$

La incertidumbre del rendimiento químico vendrá dada por la expresión:

$$u_{R_q} = R_q \sqrt{\left(\frac{u_{\text{PesoBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{\text{PesoBaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{pipeta}}}{\text{Volumen}_{\text{pipeta}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{matraz}}}{\text{Volumen}_{\text{matraz}}}\right)^2 + \left(\frac{u_{\text{PesoBaSO}_4}}{\text{PesoBaSO}_4}_{\text{encontrado}}\right)^2}$$

En este caso las incertidumbres son o volumétricas o de pesada, debiendo considerar todos los factores que afectan a las mismas. En la determinación del volumen deben ser considerados los siguientes factores: calibración, repetibilidad y efecto de la temperatura (desarrollados en el Anexo III):

Volumen del matraz:

Calibración, según el fabricante:  $500 \pm 0,15$  mL. Se asume una distribución triangular:

$$\frac{0,15}{\sqrt{6}} = 0,061\text{mL}$$

Repetibilidad: realizando series de pesadas a una temperatura estándar la variabilidad obtenida para un matraz de 500 mL es de 0,02 mL.

Temperatura: el matraz está calibrado en volumen a una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , sin embargo existe una variación de la temperatura en el laboratorio de  $10^\circ\text{C}$ , y por lo tanto debe ser considerado el coeficiente de expansión del volumen para el agua es  $(2,1 \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C})$ , aplicando la fórmula del anexo III la variación de volumen de:  $\pm (500 \cdot 10 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}) = 1,05$  mL. La incertidumbre estándar se calcula teniendo en cuenta una distribución rectangular para la temperatura:

$$\frac{1,05}{\sqrt{3}} = 0,061\text{mL}$$

Se combinan las tres contribuciones dando la incertidumbre estándar  $u(v)$  del volumen  $V$

$$u(\text{Vmatraz}) = \sqrt{(0,061)^2 + (0,02)^2 + (0,61)^2} = 0,38$$

Las mismas contribuciones de la incertidumbre que se han considerado para el matraz de 500 mL se han utilizado para estimar la variabilidad en la pipeta de 2 ml con la que se extrae la alícuota: Calibración, en este caso  $2,449 \cdot 10^{-3}$ , repetibilidad  $\pm 0,002$  y temperatura  $2 \cdot 10 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} = 4,2 \cdot 10^{-3}$  mL.

Las tres contribuciones combinadas dan la incertidumbre combinada del volumen tomado con la pipeta:

$$u(\text{Vpipeta}) = \sqrt{(0,002449)^2 + (0,002)^2 + (0,0042)^2} = 0,0052$$

La incertidumbre de la determinación del peso de los precipitados es compleja. Se han aplicado las consideraciones expuestas en el Anexo III. Para una balanza que es capaz de apreciar 0,00001 g, la determinación del peso llevaría asociada una incertidumbre compuesta de varios factores:

$$\text{Repetibilidad + pesas} = 3,94 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Linealidad} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Deriva} = 3,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Sensibilidad} = 1 \cdot 10^{-5} / 2/\sqrt{3} = 2,88 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Repetibilidad} = 4,33 \cdot 10^{-5} \text{ para 17 mg aproximadamente}$$

$$u(m_{\text{plancheta}}) = \sqrt{(3,94 \cdot 10^{-5})^2 + (2,2 \cdot 10^{-5})^2 + (3,75 \cdot 10^{-5})^2 + (2,88 \cdot 10^{-6})^2 + (4,33 \cdot 10^{-5})^2} = 7,30 \cdot 10^{-5}$$

La incertidumbre debida a la determinación del peso de cloruro de bario (portador) puede ser determinada de manera análoga. Con un peso de 5,23 g se obtiene una incertidumbre estándar de  $u(\text{masa}_{\text{portador}}) = 0,00023$

Sustituyendo los valores obtenidos en la fórmula, se determina la incertidumbre asociada al rendimiento químico. En este caso:

$$R_q = 0,9725$$

$$u_{Rq} = 3,71 \cdot 10^{-3}$$

#### A.8. Incertidumbre del volumen de la muestra

La determinación de  $R_a$  se ha realizado en 1 litro de agua que ha sido medido en unas determinadas condiciones. Generalmente se utilizan probetas de vidrio. Se aplica por tanto el procedimiento de cálculo de incertidumbres para el material volumétrico.

$$V = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Se obtiene como valor de incertidumbre:

$$u_V = 1 \cdot 10^{-5}$$

Una vez finalizada la evaluación pormenorizada de las incertidumbres que afectan a la determinación de la primera actividad, se evalúa su incertidumbre asociada aplicando la fórmula general. Se obtiene para este caso el valor:

$$A(t_1) = 39,13$$

$$u_{A(t_1)} = 2,49$$

#### B. Incertidumbre de la concentración de actividad $A(t_2)$ del segundo recuento

La evaluación de la incertidumbre correspondiente a  $A(t_2)$ , se realiza siguiendo las mismas etapas que en el apartado A.



En el ejemplo:

$$A(t_2) = 51,95$$

$$u_{A(t_2)} = 3,30$$

### C. Incertidumbre de los factores $F_4$ y $F_6$

Para calcular la incertidumbre de  $F_4(t_1)$ ,  $F_4(t_2)$ ,  $F_6(t_1)$ , y  $F_6(t_2)$ , seguimos el mismo método, obteniendo las derivas parciales de las 4 expresiones respecto a  $t_1$  y  $t_2$  siendo:

$u_{t_1} = u_{t_2} = 0,01$  por las mismas razones que las incertidumbres de los tiempos utilizados anteriormente.

Para  $F_4(t_1)$ :

$$u^2 F_4(t_1) = \left[ \frac{\partial F_4(t_1)}{\partial(t_1)} \right]^2 u^2(t_1) \quad \frac{\partial F_4(t_1)}{\partial(t_1)} = -3\lambda_1 e^{-\lambda_1 t_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (-\lambda_1 e^{-\lambda_1 t_1} + \lambda_2 e^{-\lambda_2 t_1})$$

Haciendo los cálculos correspondientes tenemos:

$$F_4(t_1) = 2,64$$

$$u F_4(t_1) = 0,00019$$

Para  $F_4(t_2)$ :

$$u^2 F_4(t_2) = \left[ \frac{\partial F_4(t_2)}{\partial(t_2)} \right]^2 u^2(t_2) \quad \frac{\partial F_4(t_2)}{\partial(t_2)} = -3\lambda_1 e^{-\lambda_1 t_2} + \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (-\lambda_1 e^{-\lambda_1 t_2} + \lambda_2 e^{-\lambda_2 t_2})$$

Haciendo cálculos:

$$F_4(t_2) = 0,58$$

$$u F_4(t_2) = 0,000046$$

Para  $F_6(t_1)$ :

$$u^2 F_6(t_1) = \left[ \frac{\partial F_6(t_1)}{\partial(t_1)} \right]^2 u^2(t_1) \quad \frac{\partial F_6(t_1)}{\partial(t_1)} = 3\lambda_1 e^{-\lambda_1 t_1}$$

Haciendo cálculos:

$$F_6(t_1) = 2,02$$

$$u F_6(t_1) = 0,00015$$

Para  $F_6(t_2)$ :

$$u^2 F_6(t_2) = \left[ \frac{\partial F_6(t_2)}{\partial(t_2)} \right]^2 u^2(t_2) \quad \frac{\partial F_6(t_2)}{\partial(t_2)} = 3\lambda_1 e^{-\lambda t_2}$$

Haciendo cálculos:

$$F_6(t_2) = 3,536$$

$$u F_6(t_2) = 0,00004$$

### 2.3. Cálculo de las derivadas parciales o coeficientes de sensibilidad

#### 2.3.1. Cálculo de los coeficientes de sensibilidad en la determinación del $^{224}\text{Ra}$

$$\frac{\partial A_{224\text{Ra}}}{\partial A_{t_1}} = \frac{[F_6(t_2)]}{[F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)]} = 0,43$$

$$\frac{\partial A_{224\text{Ra}}}{\partial F_6 t_2} = \frac{A(t_1)[F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)] - F_4(t_1)[A(t_1)F_6(t_2) - A(t_2)F_6(t_1)]}{[F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)]^2} = 3,48$$

$$\frac{\partial A_{224\text{Ra}}}{\partial A t_2} = \frac{-F_6(t_1)}{[F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)]} = -0,25$$

$$\frac{\partial A_{224\text{Ra}}}{\partial F_6 t_1} = \frac{-A(t_2)[F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)] - [-F_4(t_2)]A(t_1)F_6(t_2) - A(t_2)F_6(t_1)}{[F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)]^2} = -6,67$$

$$\frac{\partial A_{224\text{Ra}}}{\partial F_4 t_1} = \frac{-F_6(t_2)[A(t_1)F_6(t_2) - A(t_2)F_6(t_1)]}{[F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)]^2} = -1,78$$

$$\frac{\partial A_{224\text{Ra}}}{\partial F_4 t_2} = \frac{F_6(t_1)[A(t_1)F_6(t_2) - A(t_2)F_6(t_1)]}{[F_4(t_1)F_6(t_2) - F_4(t_2)F_6(t_1)]^2} = 1,02$$

#### 2.3.2. Cálculo de los coeficientes de sensibilidad en la determinación del $^{226}\text{Ra}$

$$\frac{\partial A_{226\text{Ra}}}{\partial A_{t_1}} = \frac{1}{[F_6(t_1)]} = 0,49$$

$$\frac{\partial A_{226\text{Ra}}}{\partial A_{224\text{Ra}}} = \frac{-F_4(t_1)}{[F_6(t_1)]} = -1,30$$

$$\frac{\partial A_{226\text{Ra}}}{\partial F_4(t_1)} = \frac{-A_{224\text{Ra}}}{[F_6(t_1)]} = -2$$

$$\frac{\partial A_{226\text{Ra}}}{\partial F_6(t_1)} = \frac{A(t_1) - A_{224\text{Ra}}F_4(t_1)}{[F_6(t_1)]^2} = -6,99$$

## 2.4. Cálculo de la incertidumbre combinada

Las expresiones que determinan matemáticamente la incertidumbre de la actividad se describen a continuación:

### 2.4.1. Ra-224

Aplicando la ecuación 6 de esta guía se tiene finalmente:

$$u^2 A_{224Ra} = \left[ \frac{\partial A_{224Ra}}{\partial A(t_1)} \right]^2 u^2 A(t_1) + \left[ \frac{\partial A_{224Ra}}{\partial F_6(t_2)} \right]^2 u^2 F_6(t_2) + \left[ \frac{\partial A_{224Ra}}{\partial A(t_2)} \right]^2 u^2 A(t_2) + \left[ \frac{\partial A_{224Ra}}{\partial F_6(t_1)} \right]^2 u^2 F_6(t_1) + \left[ \frac{\partial A_{224Ra}}{\partial F_4(t_1)} \right]^2 u^2 F_4(t_1) + \left[ \frac{\partial A_{224Ra}}{\partial F_6(t_1)} \right]^2 u^2 F_6(t_1)$$

Haciendo los cálculos correspondientes:  $uA_{224Ra} = 1,35$

### 2.4.2. Ra-226

Aplicando la ecuación 6 de la guía para el Ra-226:

$$u^2 A_{226Ra} = \left[ \frac{\partial A_{226Ra}}{\partial A(t_1)} \right]^2 u^2 A(t_1) + \left[ \frac{\partial A_{226Ra}}{\partial A_{224Ra}} \right]^2 u^2 A_{224Ra} + \left[ \frac{\partial A_{226Ra}}{\partial F_4(t_1)} \right]^2 u^2 F_4(t_1) + \left[ \frac{\partial A_{226Ra}}{\partial F_6(t_1)} \right]^2 u^2 F_6(t_1)$$

Haciendo los cálculos correspondientes:  $uA_{226Ra} = 2,15$

## 2.5. Cálculo de la incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida se calcula multiplicando la incertidumbre combinada por un factor de cobertura que generalmente es  $k=2$ . El resultado de la medida vendrá expresado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} {}^{224}\text{Ra} &= 4,09 \pm 2,70 \text{ Bq/m}^3 & (k=2) \\ {}^{226}\text{Ra} &= 14,02 \pm 4,30 \text{ Bq/m}^3 & (k=2) \end{aligned}$$

## 3. Procedimiento de cálculo de la incertidumbre por el método B

El procedimiento para la realización del cálculo de incertidumbres mediante hojas de cálculo ha sido detallado en la introducción general de los anexos y en el anexo III. Cada una de las incertidumbres que intervienen en el cálculo se detallan en las siguientes tablas:

Tabla 1: Rendimiento químico

Tabla 2: Eficiencia de recuento

Tabla 3: Concentración de actividad de la primera medida  $A(t_1)$

Tabla 4: Concentración de actividad de la segunda medida  $A(t_2)$

Tabla 5:  $F_4(t_1)$

Tabla 6:  $F_4(t_2)$

Tabla 7:  $F_6(t_1)$

Tabla 8:  $F_6(t_2)$

Tabla 9: Incertidumbres de la concentración de actividad del  $^{224}\text{Ra}$

Tabla 10: Incertidumbres de la concentración de actividad del  $^{226}\text{Ra}$

Las 10 tablas utilizadas para el cálculo de las incertidumbres del Ra-224 y Ra-226 están agrupadas en una misma hoja de cálculo, ya que se necesitan los resultados de las 8 primeras para obtener las 2 últimas. En primer lugar se ha colocado una tabla de datos experimentales que hemos obtenido del análisis y que se une a las 10 anteriores de tal manera que para cada análisis solamente hace falta cambiar estos datos e inmediatamente aparecen en las dos últimas tablas los resultados de la actividad del Ra-224, la del Ra-226 y sus correspondientes incertidumbres.

Para expresar los resultados de la actividad de Ra-224 y Ra-226, a los valores obtenidos de sus incertidumbres en las tablas hay que multiplicarlos por el factor de cobertura que generalmente es igual a 2.

Además de las 10 tablas con los datos experimentales del ejemplo anterior, están las mismas tablas con los números de celdas, donde se detallan las ecuaciones empleadas, y se puede observar la forma en que se han construido. Se puede comprobar que los resultados de los dos métodos coinciden.

	A	B	C	D	E
1	Datos		Nominales		Incertidumbres
2	Peso plancheta		0,01943		0,000073
3	$C(t_1)$		529		23
4	Fondo F		77		8,774964387
5	Tiempo T		1000		0,01
6	$F_a(m)$		0,601346		0,01748
7	Vol. Muestra		0,001		0,00001
8	$C(t_2)$		677		26,01922366
9	$t(1)$		55,03		0,01
10	$t(2)$		247,03		0,01
11	Cuentas patrón		136518		369,4834232
12	Tiempo patrón		200		0,01
13	Actividad patrón		2034,62		30

Tabla 1. Rendimiento químico

	G	H	I	J	K	L	M	N
1								
2			K1	K2	Peso plancheta	Matraz	Peso portador	Pipeta
3		Nominal	244,2	233,2	0,01943	500	5,23	2
4		u(i)	0	0	0,000073	0,38	0,00023	0,0052
5								
6	K1	244,2	244,2	244,2	244,2	244,2	244,2	244,2
7	K2	233,2	233,2	233,2	233,2	233,2	233,2	233,2
8	Peso plancheta	0,01943	0,01943	0,01943	0,019503	0,01943	0,01943	0,01943
9	Matraz	500	500	500	500	500,38	500	500
10	Peso portador	5,23	5,23	5,23	5,23	5,23	5,23023	5,23
11	Pipeta	2	2	2	2	2	2	2,0052
12								
13	Rq	97,2586493	97,2586493	97,2586493	97,62405751	97,33256588	97,25437234	97,00643258
14								
15	(Rq+u(i))-Rq		0	0	0,365408204	0,073916573	-0,004276961	-0,252216725
16								
17	Id^2		0	0	0,133523155	0,00546366	1,82924E-05	0,063613276
18								
19	Suma^2		0,202618384					
20								
21	u(C)		0,450131518					

Tabla 2. Eficiencia de recuento

	Q	R	S	T	U
1					
2			C(patrn)	Tiempo medida	Act. Patrón
3		Nominal	136518	200	2034,62
4		u(i)	369,4834232	0,01	30
5					
6	C(patrn)	136518	136887,4834	136518	136518
7	Tiempo medida	200	200	200,01	200
8	Act. Patrón	2034,62	2034,62	2034,62	2064,62
9					
10	Eficiencia	33,54877078	33,6395699	33,54709342	33,06128973
11					
12	(Ef.+u(i))-Ef.		0,090799123	-0,001677355	-0,487481049
13					
14	Id^2		0,008244481	2,81352E-06	0,237637773
15					
16	Suma^2		0,245885067		
17					
18	u(C)		0,495867994		

Tabla 3. A(t<sub>1</sub>)

	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
1									
2			C(t1)	F	T	Eficiencia	Fa(M)	Rq	V(muestra)
3		Nominal	529	77	1000	0,335487708	0,601346	0,972586493	0,001
4		U(i)	23	8,774964387	0,01	0,00495868	0,01748	0,004501315	0,00001
5									
6	C(t1)	529	552	529	529	529	529	529	529
7	F	77	77	85,77496439	77	77	77	77	77
8	T	1000	1000	1000	1000,01	1000	1000	1000	1000
9	Eficiencia	0,335487708	0,335487708	0,335487708	0,335487708	0,340446388	0,335487708	0,335487708	0,335487708
10	Fa(M)	0,601346	0,601346	0,601346	0,601346	0,601346	0,618826	0,601346	0,601346
11	Rq	0,972586493	0,972586493	0,972586493	0,972586493	0,972586493	0,972586493	0,977087808	0,972586493
12	V(muestra)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
13									
14	A(t1)	38,39351829	40,34717077	37,64816043	38,39313436	37,83430787	37,30901522	38,2166444	38,39351829
15									
16	(A(t <sub>1</sub> )+u(i))-A(t <sub>1</sub> )		1,95365248	-0,745357867	-0,000383931	-0,559210424	-1,084503075	-0,176873895	0
17									
18	Id(^2)		3,816758011	0,555558349	1,47403E-07	0,312716299	1,176146919	0,031284375	0
19									
20	Suma(^2)		5,892464101						
21									
22	u(C)		2,427439824						

Tabla 4. A(t<sub>2</sub>)

	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP
1									
2			C(t2)	F	T	Eficiencia	Rq	Fa(M)	V(muestra)
3		Nominal	677	77	1000	0,335487708	0,972586493	0,601346	0,001
4		U(i)	26,01922366	8,774964387	0,01	0,00495868	0,004092105	0,01748	0,00001
5									
6	C(t2)	677	703,0192237	677	677	677	677	677	677
7	F	77	77	85,77496439	77	77	77	77	77
8	T	1000	1000	1000	1000,01	1000	1000	1000	1000
9	Eficiencia	0,335487708	0,335487708	0,335487708	0,335487708	0,340446388	0,335487708	0,335487708	0,335487708
10	Rq	0,972586493	0,972586493	0,972586493	0,972586493	0,972586493	0,976678598	0,972586493	0,972586493
11	Fa(M)	0,601346	0,601346	0,601346	0,601346	0,601346	0,601346	0,618826	0,601346
12	V(muestra)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00101
13									
14	A(t2)	50,96484729	53,17495689	50,21948943	50,96433765	50,22253257	50,7513139	49,52524144	50,46024484
15									
16	(A(t <sub>2</sub> )+u(i))-A(t <sub>2</sub> )		2,210109601	-0,745357867	-0,000509643	-0,742314723	-0,21353339	-1,439605852	-0,504602448
17									
18	Id(^2)		4,884584449	0,555558349	2,59736E-07	0,551031147	0,045596509	2,072465008	0,254623631
19									
20	Suma(^2)		8,363859353						
21									
22	u(C)		2,892033774						

Tabla 5.  $F_4(t_1)$

	B	C	D
27			
28		Nominal	55,03
29		U	0,01
30			
31	t1	55,03	55,04
32			
33	$F_4(t_1)$	2,64261399	2,642414903
34			
35	$(F_4(t_1)+u(i))-F_4(t_1)$		-0,000199087
36			
37	$Id(^2)$		3,96E-08
38			
39	$Suma(^2)$		3,96E-08
40			
41	$u(C)$		1,99087E-04

Tabla 6.  $F_4(t_2)$

	G	H	I
27			
28		Nominal	247,03
29		U	0,01
30			
31	t2	247,03	247,04
32			
33	$F_4(t_2)$	0,570656124	0,570610345
34			
35	$(F_4(t_2)+u(i))-F_4(t_2)$		-4,5779E-05
36			
37	$Id(^2)$		2,09572E-09
38			
39	$Suma(^2)$		2,09572E-09
40			
41	$u(C)$		4,5779E-05

Tabla 7.  $F_6(t_1)$

	L	M	N
27			
28		Nominal	55,03
29		U	0,01
30			
31	t1	55,03	55,04
32			
33	$F_6(t_1)$	2,019922889	2,02007238
34			
35	$(F_6(t_1)+u(i))-F_6(t_1)$		0,00014949
36			
37	$Id(^2)$		2,23E-08
38			
39	$Suma^2$		2,23E-08
40			
41	$u(C)$		1,49490E-04

Tabla 8.  $F_6(t_2)$

	Q	R	S
27			
28		Nominal	247,03
29		U	0,01
30			
31	t1	247,03	247,04
32			
33	$F_6(t_1)$	3,535346918	3,535381998
34			
35	$(F_6(t_2)+u(i))-F_6(t_2)$		3,508E-05
36			
37	$Id(^2)$		1,23061E-09
38			
39	$Suma^2$		1,23061E-09
40			
41	$u(C)$		3,508E-05

Tabla 9. Ra-224 (Bq/m<sup>3</sup>)

	B	C	D	E	F	G	H	I
48								
49								
50			A(t1)	F6(t2)	A(t2)	F6(t1)	F4(t1)	F4(t2)
51		Nominal	38,39351829	3,535346918	50,96484729	2,019922889	2,64261399	0,570656124
52		U(i)	2,427439824	3,508E-05	2,892033774	1,49490E-04	1,99087E-04	4,5779E-05
53								
54	A(t1)	38,39351829	40,82095812	38,39351829	38,39351829	38,39351829	38,39351829	38,39351829
55	F6(t2)	3,535346918	3,535346918	3,535381998	3,535346918	3,535346918	3,535346918	3,535346918
56	A(t2)	50,96484729	50,96484729	50,96484729	53,85688107	50,96484729	50,96484729	50,96484729
57	F6(t1)	2,019922889	2,019922889	2,019922889	2,019922889	2,02007238	2,019922889	2,019922889
58	F4(t1)	2,64261399	2,64261399	2,64261399	2,64261399	2,64261399	2,642813077	2,64261399
59	F4(t2)	0,570656124	0,570656124	0,570656124	0,570656124	0,570656124	0,570656124	0,570701903
60								
61	A4	4,00364E+00	5,05150E+00	4,00376E+00	3,29036E+00	4,00276E+00	4,00330E+00	4,00369E+00
62								
63	(A(4)+u(i))-A(4)		1,047859827	1,19133E-04	-7,13281E-01	-8,88570E-04	-3,44045E-04	4,52048E-05
64								
65	ld(^2)		1,098010218	1,41927E-08	0,508770199	7,89557E-07	1,18367E-07	2,04347E-09
66								
67	suma(^2)		1,606781341					
68								
69	u(C)		1,26759E+00					

Tabla 10. Ra-226 (Bq/m<sup>3</sup>)

	M	N	O	P	Q	R
48						
49						
50			A(t1)	A4	F4(t1)	F6(t1)
51		Nominal	38,39351829	4,003643709	2,64261399	2,019922889
52		U(i)	2,427439824	1,26758879	0,000199087	0,00014949
53						
54	A(t1)	38,39351829	40,82095812	38,39351829	38,39351829	38,39351829
55	A4	4,003643709	4,003643709	5,2712325	4,003643709	4,003643709
56	F4(t1)	2,64261399	2,64261399	2,64261399	2,642813077	2,64261399
57	F6(t1)	2,019922889	2,019922889	2,019922889	2,019922889	2,02007238
58						
59	A6	1,37696E+01	14,97130083	12,11119775	13,76915747	13,7685331
60						
61	(A(6)+u(i))-A(6)		1,201748758	-1,65835E+00	-3,94605E-04	-1,01898E-03
62						
63	ld(^2)		1,444200078	2,750139084	1,55713E-07	1,03832E-06
64						
65	Suma(^2)		4,194340356			
66						
67	u(C)		2,04801E+00			



	A	B	C	D	E
1	Datos		Nominales		Incertidumbres
2	Peso plancheta		0,01943		0,000073
3	C(t1)		529		=RAIZ(C3)
4	Fondo F		77		=(RAIZ(C4))
5	Tiempo T		1000		0,01
6	Fa(m)		0,601346		0,01748
7	Vol. Muestra		1		0,00001
8	C(t2)		677		=(RAIZ(C8))
9	t(1)		55,03		0,01
10	t(2)		247,03		0,01
11	Cuentas patrón		136518		=RAIZ(C11)
12	Tiempo patrón		200		0,01
13	Actividad patrón		2034,62		30

Tabla 1. Rendimiento químico

	G	H	I	J	K	L	M	N
1								
2			K1	K2	Peso plancheta	Matraz	Peso portador	Pipeta
3		Nominal	244,2	233,2	=(C2)	500	5,23	2
4		u(i)	0	0	=(E2)	0,38	0,00023	0,0052
5								
6	K1	=I3	=I3+I4	=I3	=I3	=I3	=I3	=I3
7	K2	=J3	=J3	=J3+J4	=J3	=J3	=J3	=J3
8	Peso plancheta	=K3	=K3	=K3	=K3+K4	=K3	=K3	=K3
9	Matraz	=L3	=L3	=L3	=L3	=L3+L4	=L3	=L3
10	Peso portador	=M3	=M3	=M3	=M3	=M3	=M3+M4	=M3
11	Pipeta	=N3	=N3	=N3	=N3	=N3	=N3	=N3+N4
12								
13	Rq	$\frac{(H6 \cdot H8 \cdot H9)}{(H7 \cdot H10 \cdot H11)} \cdot 100$	$\frac{(I6 \cdot I8 \cdot I9)}{(I7 \cdot I10 \cdot I11)} \cdot 100$	$\frac{(J6 \cdot J8 \cdot J9)}{(J7 \cdot J10 \cdot J11)} \cdot 100$	$\frac{(K6 \cdot K8 \cdot K9)}{(K7 \cdot K10 \cdot K11)} \cdot 100$	$\frac{(L6 \cdot L8 \cdot L9)}{(L7 \cdot L10 \cdot L11)} \cdot 100$	$\frac{(M6 \cdot M8 \cdot M9)}{(M7 \cdot M10 \cdot M11)} \cdot 100$	$\frac{(N6 \cdot N8 \cdot N9)}{(N7 \cdot N10 \cdot N11)} \cdot 100$
14								
15	(Rq+u(i))-Rq		=I13-H13	=J13-H13	=K13-H13	=L13-H13	=M13-H13	=N13-H13
16								
17	Id <sup>2</sup>		=I15 <sup>2</sup>	=J15 <sup>2</sup>	=K15 <sup>2</sup>	=L15 <sup>2</sup>	=M15 <sup>2</sup>	=N15 <sup>2</sup>
18								
19	Suma <sup>2</sup>		(I17+J17+K17+L17+M17+N17)					
20								
21	u(C)		=RAIZ(I19)					

Tabla 2. Eficiencia de recuento

	Q	R	S	T	U
1					
2			C(patrn)	Tiempo medida	Act. Patrón
3		Nominal	=C11	=C12	=C13
4		u(i)	=E11	=E12	=E13
5					
6	C(patrn)	=S3	=S3+S4	=S3	=S3
7	Tiempo medida	=T3	=T3	=T3+T4	=T3
8	Act. Patrón	=U3	=U3	=U3	=U3+U4
9					
10	Eficiencia	$=((R6/R7)/R8)*100$	$=((S6/S7)/S8)*100$	$=((T6/T7)/T8)*100$	$=((U6/U7)/U8)*100$
11					
12	(Ef. +u(i))-Ef.		=S10-R10	=T10-R10	=U10-R10
13					
14	Id^2		=S12^2	=T12^2	=U12^2
15					
16	Suma^2		=S14+T14+U14		
17					
18	u(C)		=RAIZ(S16)		

Tabla 3. A(t<sub>1</sub>)

	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
1									
2			C(t1)	F	T	Eficiencia	Fa(M)	Rq	V(muestra)
3		Nominal	=C3	=C4	=C5	=R10/100	=C6	=H13/100	=C7
4		U(i)	=E3	=E4	=E5	=S18/100	=E6	=I21/100	=E7
5									
6	C(t1)	=Y3	=(Y3+Y4)	=Y3	=Y3	=Y3	=Y3	=Y3	=Y3
7	F	=Z3	=Z3	=Z3+Z4	=Z3	=Z3	=Z3	=Z3	=Z3
8	T	=AA3	=AA3	=AA3	=AA3+AA4	=AA3	=AA3	=AA3	=AA3
9	Eficiencia	=AB3	=AB3	=AB3	=AB3	=AB3+AB4	=AB3	=AB3	=AB3
10	Fa(M)	=AC3	=AC3	=AC3	=AC3	=AC3	=AC3+AC4	=AC3	=AC3
11	Rq	=AD3	=AD3	=AD3	=AD3	=AD3	=AD3	=AD3+AD4	=AD3
12	V(muestra)	=AE3	=AE3	=AE3	=AE3	=AE3	=AE3	=AE3	=AE3+AE4
13									
14	A(t1)	$((X6/X8) - (X7/X8))/((X9*X10* X11*X12) *60))$	$((Y6/Y8) - (Y7/Y8))/((Y9*Y10* Y11*Y12) *60))$	$((Z6/Z8) - (Z7/Z8))/((Z9*Z10* Z11*Z12) *60))$	$((AA6/AA8) - (AA7/AA8))/((AA9*AA10* AA11*AA12) *60))$	$((AB6/AB8) - (AB7/AB8))/((AB9*AB10* AB11*AB12) *60))$	$((AC6/AC8) - (AC7/AC8))/((AC9*AC10* AC11*AC12) *60))$	$((AD6/AD8) - (AD7/AD8))/((AD9*AD10* AD11*AD12) *60))$	$((AE6/AE8) - (AE7/AE8))/((AE9*AE10* AE11*AE12) *60))$
15									
16	(A(t <sub>1</sub> )+u(i))-A(t <sub>1</sub> )		=Y14-X14	=Z14-X14	=AA14-X14	=AB14-X14	=AC14-X14	=AD14-X14	=AE14-X14
17									
18	Id(^2)		=Y16^2	=Z16^2	=AA16^2	=AB16^2	=AC16^2	=AD16^2	=AE16^2
19									
20	Suma(^2)		(Y18+Z18+AA18+ AB18+AC18+ AD18+AE18)						
21									
22	u(C)		=RAIZ(Y20)						

Tabla 4. A(t<sub>2</sub>)

	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP
1									
2			C(t <sub>2</sub> )	F	T	Eficiencia	Rq	Fa(M)	V(muestra)
3		Nominal	=(C8)	=(C4)	=(C5)	=(R10/100)	=(H13/100)	=(C6)	=(C7)
4		U(t)	=(E8)	=(E4)	=(E5)	=(S18/100)	=(I21/110)	=(E6)	=(E7)
5									
6	C(t <sub>2</sub> )	=AJ3	=AJ3+AJ4	=AJ3	=AJ3	=AJ3	=AJ3	=AJ3	=AJ3
7	F	=AK3	=AK3	=AK3+AK4	=AK3	=AK3	=AK3	=AK3	=AK3
8	T	=AL3	=AL3	=AL3	=AL3+AL4	=AL3	=AL3	=AL3	=AL3
9	Eficiencia	=AM3	=AM3	=AM3	=AM3	=AM3+AM4	=AM3	=AM3	=AM3
10	Rq	=AN3	=AN3	=AN3	=AN3	=AN3	=AN3+AN4	=AN3	=AN3
11	Fa(M)	=AO3	=AO3	=AO3	=AO3	=AO3	=AO3	=AO3+AO4	=AO3
12	V(muestra)	=AP3	=AP3	=AP3	=AP3	=AP3	=AP3	=AP3	=AP3+AP4
13									
14	A(t <sub>2</sub> )	((A16/A18) -(A17/A18)/ (A19*A110* A111*A112) *60))	((A16/A18) -(A17/A18)/ (A19*A110* AJ11*A112) *60))	((AK6/AK8) -(AK7/AK8)/ (AK9*AK10* AK11*AK12) *60))	((AL6/AL8) -(AL7/AL8)/ (AL9*AL10* AL11*AL12) *60))	((AM6/AM8) -(AM7/AM8)/ (AM9*AM10* AM11*AM12) *60))	((AN6/AN8) -(AN7/AN8)/ (AN9*AN10* AN11*AN12) *60))	((AO6/AO8) -(AO7/AO8)/ (AO9*AO10* AO11*AO12) *60))	((AP6/AP8) -(AP7/AP8)/ (AP9*AP10* AP11*AP12) *60))
15									
16	(A(t <sub>2</sub> )+u(t)))-A(t <sub>2</sub> )		=(AJ14-AI14)	=(AK14-AI14)	=(AL14-AI14)	=(AM14-AI14)	=(AN14-AI14)	=(AO14-AI14)	=(AP14-AI14)
17									
18	Id(^2)		=(AJ16)^2	=(AK16)^2	=(AL16)^2	=(AM16)^2	=(AN16)^2	=(AO16)^2	=(AP16)^2
19									
20	Suma(^2)		(AJ18+AK18+ AL18+AM18+ AN18+AO18+AP18)						
21									
22	u(C)		=RAIZ(AJ20)						

Tabla 5. F<sub>4</sub>(t<sub>1</sub>)

	B	C	D
27			
28		Nominal	=(C9)
29		U	=(E9)
30			
31	t1	=D28	=(D28+D29)
32			
33	F <sub>4</sub> (t <sub>1</sub> )	((3*EXP(-0,0080225*C31)+ 0,06514/(0,06514-0,0080225)* (EXP((-0,0080225*C31)-EXP ((-0,06514*C31))))))	((3*EXP(-0,0080225*D31)+ 0,06514/(0,06514-0,0080225)* (EXP((-0,0080225*D31) -EXP((-0,06514*D31))))))
34			
35	(F <sub>4</sub> (t <sub>1</sub> )+u(t)))-F <sub>4</sub> (t <sub>1</sub> )		=(D33-C33)
36			
37	Id(^2)		=(D35^2)
38			
39	Suma(^2)		=D37
40			
41	u(C)		=RAIZ(D39)

Tabla 6. F4(t<sub>2</sub>)

	G	H	I
27			
28		Nominal	=(C10)
29		U	=(E10)
30			
31	t2	=I28	=(I28+I29)
32			
33	F4(t2)	$((3*EXP(-0,0080225*H31)+$ $(0,06514/(0,06514-0,0080225)*$ $((EXP((-0,0080225*H31)$ $-EXP((-0,06514*H31))))))))$	$((3*EXP(-0,0080225*I31)+$ $(0,06514/(0,06514-0,0080225)*$ $((EXP((-0,0080225*I31)$ $-EXP((-0,06514*I31))))))))$
34			
35	(F <sub>4</sub> (t <sub>2</sub> )+u(i))-F <sub>4</sub> (t <sub>2</sub> )		=(I33-H33)
36			
37	Id(^2)		=(I35^2)
38			
39	Suma(^2)		=I37
40			
41	u(C)		=RAIZ(I39)

Tabla 7. F6(t<sub>1</sub>)

	L	M	N
27			
28		Nominal	=(C9)
29		U	=(E9)
30			
31	t1	=N28	=(N28+N29)
32			
33	F6(t1)	$4-3*EXP((-7,55*10^(-3))*M31)$	$4-3*EXP((-7,55*10^(-3))*N31)$
34			
35	(F <sub>6</sub> (t <sub>1</sub> )+u(i))-F <sub>6</sub> (t <sub>1</sub> )		=(N33-M33)
36			
37	Id(^2)		=(N35^2)
38			
39	Suma^2		=N37
40			
41	u(C)		=RAIZ(N39)

Tabla 8.  $F_6(t_2)$

	L	M	N
27			
28		Nominal	=(C10)
29		U	=(E10)
30			
31	t1	=S28	=(S28+S29)
32			
33	F6(t1)	$4 \cdot 3 \cdot \text{EXP}((-7,55 \cdot 10^{(-3)}) \cdot R31)$	$4 \cdot 3 \cdot \text{EXP}((-7,55 \cdot 10^{(-3)}) \cdot S31)$
34			
35	$(F_6(t_2) + u(i)) - F_6(t_2)$		=(S33-R33)
36			
37	ld(^2)		=(S35^2)
38			
39	SUMA^2		=S37
40			
41	u(C)		=RAIZ(S39)

Tabla 9. Ra-224 (Bq/m<sup>3</sup>)

	B	C	D	E	F	G	H	I
48								
49								
50			A(t1)	F6(t2)	A(t2)	F6(t1)	F4(t1)	F4(t2)
51		Nominal	=(X14)	=(R33)	=(A114)	=(M33)	=(C33)	=(H33)
52		U(i)	=(Y22)	=(S41)	=(A122)	=(N41)	=(D41)	=(I41)
53								
54	A(t1)	=D51	=(D51+D52)	=D51	=D51	=D51	=D51	=D51
55	F6(t2)	=E51	=E51	=E51+E52	=E51	=E51	=E51	=E51
56	A(t2)	=F51	=F51	=F51	=F51+F52	=F51	=F51	=F51
57	F6(t1)	=G51	=G51	=G51	=G51	=G51+G52	=G51	=G51
58	F4(t1)	=H51	=H51	=H51	=H51	=H51	=H51+H52	=H51
59	F4(t2)	=I51	=I51	=I51	=I51	=I51	=I51	=I51+I52
60								
61	A4	$((C54 \cdot C55) - (C56 \cdot C57)) / ((C58 \cdot C55) - (C59 \cdot C57))$	$((D54 \cdot D55) - (D56 \cdot D57)) / ((D58 \cdot D57) - (D59 \cdot D57))$	$((E54 \cdot E55) - (E56 \cdot E57)) / ((E58 \cdot E57) - (E59 \cdot E57))$	$((F54 \cdot F55) - (F56 \cdot F57)) / ((F58 \cdot F57) - (F59 \cdot F57))$	$((G54 \cdot G55) - (G56 \cdot G57)) / ((G58 \cdot G57) - (G59 \cdot G57))$	$((H54 \cdot H55) - (H56 \cdot H57)) / ((H58 \cdot H57) - (H59 \cdot H57))$	$((I54 \cdot I55) - (I56 \cdot I57)) / ((I58 \cdot I57) - (I59 \cdot I57))$
62								
63	$(A(4) + u(i)) - A(4)$		=(D61-C61)	=(E61-C61)	=(F61-C61)	=(G61-C61)	=(H61-C61)	=(I61-C61)
64								
65	ld(^2)		=(D63^2)	=(E63^2)	=(F63^2)	=(G63^2)	=(H63^2)	=(I63^2)
66								
67	Suma(^2)		(D65+E65+F65+G65+H65+I65)					
68								
69	u(C)		=(RAIZ(D67))					

Tabla 10. Ra-226 (Bq/m<sup>3</sup>)

	M	N	O	P	Q	R
48						
49						
50			A(t1)	A4	F4(t1)	F6(t1)
51		Nominal	=X14	=C61	=C33	=M33
52		U(i)	=Y22	=D69	=D41	=N41
53						
54	A(t1)	=O51	=O51+O52	=O51	=O51	=O51
55	A4	=P51	=P51	=P51+P52	=P51	=P51
56	F4(t1)	=Q51	=Q51	=Q51	=Q51+Q52	=Q51
57	F6(t1)	=R51	=R51	=R51	=R51	=R51+R52
58						
59	A6	$((N54-(N55^* N56))/N57)$	$((O54-(O55^* O56))/O57)$	$((P54-(P55^* P56))/P57)$	$((Q54-(Q55^* Q56))/Q57)$	$((R54-(R55^* R56))/R57)$
60						
61	$(A(6)+u(i))-A(6)$		$=(O59-N59)$	$=(P59-N59)$	$=(Q59-N59)$	$=(R59-N59)$
62						
63	ld(^2)		$=(O61^2)$	$=(P61^2)$	$=(Q61^2)$	$=(R61^2)$
64						
65	Suma(^2)		$=(O63+P63+Q63+R63)$			
66						
67	u(C)		$=(RAIZ(O65))$			

## Referencias

- J.A.Suarez et al., "Análisis radioquímico de Radio total, Radio-226 y Radio-224". Report CIE-MAT-603, ISSN 008-3397, Madrid (1987).

## Bibliografía

- BIPM 81, “Rapport du group de travail sur l’expression des incertitudes”, R. Kaarls rapporteur, Proc-Verb, Com. Int. Poids et Mésures 49 (1981) A1
- CEM 94, Vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología. Centro Español de Metrología (1994)Σ CEM/ISO 98, Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. (Versión Española de la Guía ISO). Ministerio de Fomento. Centro Español de Metrología. (1998)
- CIPM 86, Proc-Verb, Com. Int. Poids et Mésures 54,14, 35 (1986); P. Giacomo. Metrologia 24, 45-51. (1987)
- ENAC 98, “Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones”, CEA-ENAC-LC/02, Rev. 1, Madrid. (1998)
- ENAC 98, Expresión de la incertidumbre en las calibraciones. CEA-ENAC-LC02. Rev.1 (1998).
- EUR 2000, “Quantifying uncertainty in analytical measurement”, segunda edición, EURA-CHEM.(2000)
- Graben, M. Principles of Metrological Statistics. Metrologia 23, 213-219 (1986/87).
- IAEA 99, “The IAEA guide on quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements”, “Workshop on efficient methodology for the evaluation of uncertainty in analytical chemistry implementing the ISO guide”, Helsinki, Junio 1999 P.De Regge, A.Fajgelj, IAEA. (pendiente de publicación)
- ISO 3534-1, Statistics: Vocabulary and symbols. (1993)
- ISO, Guide to the expression of uncertainty in measurement. Ginebra (1993/95)
- ISO-Standards Handbook 3. Statistical Methods. 3ª Edición. (1989)
- ISO/IEC/EN 17025, ( ISO 25 y EN 45001), General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (1999)
- Müller, J. W. Some Second Thoughts on Error Statements. Nuclear Instrum. And Methods.163, 241-251. (1974)
- Müller, J. W. The Assignment of Uncertainties to the Results of Experimental Measurements. Precision Measurements and Fundamental Constants II. B.N. Taylor; W.D. Phillips, Eds. Natl. Bur. Stand. (U.S.). Spec. Publ. 617 (1984)

## Abreviaturas

- BIPM      Buró Internacional de Pesas y Medidas, París.
- CEM      Centro Español de Metrología, Madrid.
- CIEMAT      Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas, Madrid.
- CIPM      Comité Internacional de Pesas y Medidas, París.
- CSN      Consejo de Seguridad Nuclear.
- ENAC      Ente Nacional de Acreditación, Madrid.
- EA      European Co-operation for Accreditation. Organización que agrupa a los organismos de acreditación de laboratorios de calibración y ensayo en Europa.
- EURACHEM      Red de organizaciones europeas en el ámbito de la calidad de métodos analíticos, Alemania.
- EUROMET      Organización compuesta por laboratorios nacionales de metrología en Europa, Dinamarca.
- ISO      International Standard Organization, Ginebra.
- OIEA      Organismo Internacional de Energía Atómica ( en inglés IAEA), Viena.